

8. *Thermoelectricität chemisch reiner Metalle;* *von K. Noll;*

(Hierzu Taf. IX Fig. 5—7.)

Die vorliegende Arbeit besteht aus zwei Theilen. Der erste Theil beschäftigt sich mit der Bestimmung thermoelectromotorischer Kräfte in absolutem Maass zwischen den Temperaturen 0° und 100° , der zweite befasst sich mit der Abhängigkeit der thermoelectrischen Kräfte von der Temperatur der Löthstellen.

I. Theil.

I. Die Angaben, welche von verschiedenen Beobachtern über die Grösse der thermoelectromotorischen Kräfte zwischen Metallen gemacht sind, zeigen vielfach eine nur geringe Uebereinstimmung. So findet man z. B. für Wismuthkupferelemente folgende Zahlen:

Wheatstone	— 0,0084 Daniell ¹⁾
Neumann	— 0,0039 „
Régnauld	— 0,00286 „
Becquerel	— 0,003909 „

für 100° Temperaturdifferenz. In ähnlicher Weise differiren die Resultate, die bei Platin-, Nickel-, Kobalt-, Antimon-, Eisen-, Zinkelementen erhalten wurden. Dies dürfte hauptsächlich auf folgende Punkte zurückzuführen sein:

1. Oft veranlassen geringe Verunreinigungen schon bedeutende Aenderungen in der electromotorischen Kraft. In hohem Maasse scheint dies bei Platin der Fall zu sein. So fand Becquerel²⁾ für zwei verschiedene Platindrähte die electromotorische Kraft gegen denselben Kupferdraht zwischen den Temperaturen $0-100^{\circ}$ —0,000090 Dan. bzw. 0,000378 Dan. Aehnliche Resultate erhielten Thomson u. Tait sowie viele andere Beobachter. Beim Golde hat Gaugain gefunden, dass eine Verunreinigung von 0,2—0,3 Proc. genügt, um dasselbe negativ gegen Silber erscheinen zu lassen, während das voll-

1) Müller-Ponillet, Physik. **3.** p. 933.

2) Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. [4] **8.** p. 415.

kommen reine Gold gegen dasselbe Silber positiv war. Ebenso wird die electromotorische Kraft des Nickels, des Kobalts, des Eisens und des Antimons durch geringe Verunreinigungen in hohem Grade modificirt.

2. Die thermoelectromotorischen Kräfte sind den Temperaturdifferenzen nicht proportional. Es lassen sich deshalb die Angaben der verschiedenen Beobachter, weil dieselben fast alle zwischen verschiedenen Temperaturgrenzen gearbeitet haben, streng genommen gar nicht miteinander vergleichen.

3. Bei vielen Metallen ist die Structur von hohem Einfluss. Am bedeutendsten ist dies wohl bei Wismuth und Antimon der Fall, was von Gaugain¹⁾ näher ausgeführt wird. Aber auch bei Zink und Silber macht sie sich, wie die folgenden Tabellen zeigen werden, sehr bemerkbar. Bei den übrigen von mir untersuchten Metallen tritt der Einfluss des Härtezustandes mehr zurück.

4. Die früheren Beobachter, welchen man thermoelectrische Tabellen zu verdanken hat, verglichen gewöhnlich ihre Thermoelemente mit einem Wismuthkupferelement. Die electromotorische Kraft dieses Vergleichselementes wurde dann in Daniell ausgedrückt. Der Werth eines Daniell schwankt aber, wie durch neuere Untersuchungen mehrfach festgestellt ist, zwischen ziemlich weiten Grenzen und es sind deshalb, da auf die Zusammensetzung des Elementes meistens keine grosse Sorgfalt verwendet worden, die gewonnenen Zahlen mit einer nicht unbeträchtlichen Unsicherheit behaftet.

Nachdem nun das Volt allgemeine Annahme gefunden und man durch die Clarkelemente, die von der technischen Reichsanstalt in Berlin geprüft werden können, in den Besitz einer constanten und genau bekannten electromotorischen Kraft gekommen ist, nachdem ferner durch die bedeutenden Fortschritte der Technik in den letzten Jahren es gelungen ist, die Metalle in einem hohen Grade der Reinheit darzustellen, erschien es wünschenswerth, die Bestimmung der thermoelectrischen Constanten von neuem zu versuchen. Um hierbei den Einfluss der Structurverschiedenheiten nach Möglichkeit zu eliminiren resp. für jedes einzelne Metall besser hervortreten zu lassen, wurden alle Metalle mit Quecksilber com-

1) Gaugain, Ann. de chim. et de phys. 1862.

binirt, da letzteres das einzige Metall ist, das in allen seinen Theilen gleichmässige Structur besitzt. Als Beweis hierfür dürfen die Versuche von Matteucci, Magnus u. Des Coudres gelten, welche keine electromotorische Kraft zwischen kaltem und heissem Quecksilber finden konnten. Ausserdem hat das Quecksilber noch den Vortheil, jederzeit leicht in völliger Reinheit sich darstellen zu lassen. Wenn man also verschiedene Elemente miteinander vergleicht, so kann man sicher sein, dass das eine Metall immer in derselben Beschaffenheit vorhanden ist, Verschiedenheiten in dem Verhalten der Thermo-elemente dann also auf das jeweils mit dem Quecksilber combinirte Metall zurückzuführen sind.

Hinsichtlich der Temperaturen habe ich mich zunächst darauf beschränkt, die Löthstellen der verschiedenen Elemente immer auf dieselben Temperaturen zu bringen, nämlich auf die des schmelzenden Eises und die des siedenden Wassers.

Besonderer Werth wurde noch darauf gelegt, die Metalle in einem hohen Zustande der Reinheit zu erhalten. Durch die Liebenswürdigkeit der Firma Merck in Darmstadt erhielt ich Blei, Zink, Zinn, Kadmium, Wismuth und Antimon, welche nur Spuren von Beimischung enthielten, während Hr. Heräus in Hanau mir reines Platin, Silber und Gold lieferte, wofür ich genannten Firmen mich zu besonderem Danke verpflichtet fühle.

II. Nach der in der „Zeitschrift für Instrumentenkunde“ 1892 veröffentlichten Vorschrift construirte ich mir am 2. Febr. 1893 neun Clarkelemente. Die electromotorischen Kräfte derselben wurden nach der von Du Bois-Reymond modificirten Poggen-dorff'schen Compensationsmethode verglichen. Zwei Widerstandskasten, *AB* und *DF* von denen der eine von Siemens 10000 und der andere von Hartmann Braun 11111 Ohm enthält, wurden miteinander verbunden. Von den Polen eines Accumulators *E* gingen Drähte nach *A* und *F*. Die Pole des Clarkelementes *Cl* waren mit *A* und dem Stöpsel *S* verbunden, mit welchem in dem Hartmann'schen Kasten beliebige Widerstände abgesteckt werden konnten. In diesem letzteren Zweige lag noch ein astatisches Spiegelgalvanometer von Du Bois und Rubens mit vorgeschaltetem Commutator. Das Galvanometer enthielt vier Drahtrollen von je 2000 Ohm, die parallel ge-

schaltet waren, sodass ihr Gesamtwiderstand 500 Ohm betrug. Bezeichnet man die Widerstände von A bis S mit a , und von S bis F mit b , und mit W den Widerstand des Accumulators und der Zuleitungsdrähte, so hat man, wenn das Galvanometer stromlos ist, die Gleichung:

$$\frac{Cl}{E} = \frac{a}{a + b + W}.$$

Da E während der kurzen Dauer der Vergleichung constant blieb, und ebenso der Nenner $a + b + W$ constant gehalten wurde, so verhielten sich die electromotorischen Kräfte der verschiedenen bei Cl eingeschalteten Clarkelemente direct wie die verschiedenen a . Häufig ausgeführte Vergleichen der Elemente ergaben, dass dieselben sehr gut miteinander übereinstimmten und dass ihr Verhältniss vollkommen ungeändert blieb bis zum Mai. Hier begannen vier Elemente sich zu ändern und zeigten schliesslich grössere Differenzen sowohl untereinander als auch gegen die übrigen fünf. In

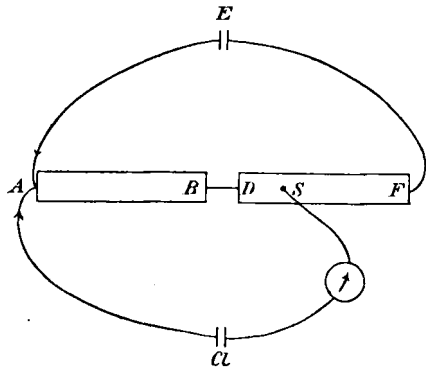


Fig. 1.

der folgenden Tabelle gibt die erste Columnne die Nummer der Elemente, die zweite die Werte von a , welche im Februar, die dritte diejenigen, welche im Mai gefunden waren. Die Temperatur des Beobachtungsraumes, welche sich nur sehr wenig während mehreren Stunden ändert, betrug im Februar 14, im Mai 16°C. Der Widerstand $a + b$ betrug in der ersten Versuchsreihe 19470, in der zweiten 19510 Ohm. W war so klein hiergegen, dass etwaige Aenderungen mit der Temperatur nicht in betracht kamen.

Wie man sieht, stimmten im Mai die Elemente 1, 3, 4, 8, 9 noch gut überein, während die electromotorische Kraft der übrigen grösser war. Bei der Betrachtung dieser Elemente zeigte es sich, dass keine Zinksulfatkrystalle mehr vorhanden waren, dass also die Lösung nicht mehr concentrirt genug

war. Diese Elemente wurden deshalb geöffnet und mit neuen Krystallen beschickt. Sie stimmten jetzt wieder mit den übrigen Elementen genügend überein. Fünf dieser Elemente sind indessen im Anfang Juni, wo ihre Temperatur bis über 22° C. stieg, zu Grunde gegangen. Der Schenkel, in dem sich das Zinkamalgame befand, war am Boden geplatzt. Die übrigen Clarks wurden vor diesem Schicksal dadurch behütet, dass mit einer Nadel in die Verschlüsse feine Löcher gestochen wurden.

Nr.	α_1	α_1
	Februar	Mai
Cl ₂	13998	13998
Cl ₃	14000	13990
Cl ₈	13999,1	14000
Cl ₇	13999,6	13985
Cl ₁	14000	13970
Cl ₃	13999,3	13965
Cl ₄	13999,7	13968
Cl ₆	14000	13971
Cl ₉	13999	13966

Im Juni erhielt ich von Fuess in Charlottenburg ein von der technischen Reichsanstalt geprüftes Normalclark. Meine noch erhaltenen Clarks wichen von diesem weniger als $\frac{1}{4}$ Proc. ab. Alle Angaben im Folgenden sind auf dieses Normal-element bezogen.

III. Die Einrichtung der Thermolemente und die Anordnung bei der Bestimmung ihrer electromotorischen Kraft bzw. ihrer Vergleichung mit dem Clark war die folgende: Ein zweimal rechtwinkelig umgebogenes Glasrohr, dessen verticale Schenkel je 30 cm lang waren und dessen horizontale Ausdehnung 60 cm betrug, wurde mit Quecksilber, das zuvor mit Salpetersäure gereinigt und dann destillirt war, gefüllt. Den einen Schenkel des Glasrohres umgab ein Dampfmantel, während der andere in einer weiten oben abgesprengten Glasflasche steckte, die mit Eis gefüllt war. Sollte dieser Schenkel auf Temperaturen über 0° gebracht werden, so trat an die Stelle der Flasche ein trichterförmiges Gefäß mit zwei Ansätzen für Zu- und Ableitung von fließendem Wasser.

Von den zu untersuchenden Metallen wurde ein Drahtstück von genügender Länge in der Mitte durchschnitten;

über die beiden neu gewonnenen Enden wurden ganz dünnwandige enge Glasröhrchen von ungefähr 20 cm Länge geschoben, sodass die Schnittfläche und der Draht etwa 1 cm daraus hervorragte. Diese freien Enden wurden dann in die offenen mit Quecksilber gefüllten Schenkel der Glasröhre soweit eingetaucht, dass die Schnittfläche in der Mitte des von Dampf- resp. Eis umgebenen Raumes lag. Durch Vorversuche, bei denen die eine Löthstelle eines Thermoelementes $Cu - Fe$ an die betreffende Stelle des Quecksilberrohres gebracht wurde, die andere direct in das schmelzende Eis resp. den benutzten Dampf, hatte ich mich überzeugt, dass an jener Stelle des mit Quecksilber gefüllten Glasrohres in der That die Temperatur des schmelzenden Eises resp. des siedenden Wassers vorhanden war. Die freien Enden der Versuchsdrähte tauchten in zwei von dem Dampfmantel resp. dem Eisgefässe hinlänglich entfernten, dicht nebeneinander stehende grosse Quecksilbernäpfe, von denen aus durch Kupferdrähte dann die Verbindung mit den übrigen Apparaten vermittelt war.

Das zu untersuchende Thermoelement stand in einem Raume für sich. Die Clarks, Widerstandskasten, Galvanometer etc. in einem zweiten Raume, sodass Erwärmung der letzteren durch Strahlung vollkommen ausgeschlossen war.

Die Versuchsanordnung war wieder die oben angegebene Compensationsmethode. Würde man aber jetzt zuerst das Clark Cl (Fig. 1) compensiren, durch Stöpseln von a_0 , also die Beziehung nehmen:

$$\frac{Cl}{E} = \frac{a_0}{a_0 + b_0 + W},$$

dann das Clark durch das Thermoelement T ersetzen und wieder zu compensiren versuchen, sodass

$$\frac{T}{E} = \frac{a_1}{a_1 + b_1 + W},$$

wo

$$a_1 + b_1 + W = a_0 + b_0 + W,$$

so würde a_1 im Verhältniss zu a_0 sehr klein sein, z. B. bei $Cu - Hg$ $a_1 = 7,1$, $a_0 = 14000$, und das Verhältniss $T/Cl = a_1/a_0$ nur mit geringer Genauigkeit gefunden werden können. Es

wurde deshalb so verfahren, dass man zuerst das Clark mit dem Accumulator verglich, also die Beziehung suchte:

$$\frac{Cl}{E_1} = \frac{a_0}{a_0 + b_0 + W};$$

dann aber das Thermoelement nur mit einem Bruchtheile der electromotorischen Kraft des Accumulators verglich, d. h. eine Beziehung von der Form:

$$\frac{T}{E_1} \frac{m}{n} = \frac{a_1}{a_1 + b_1 + W}$$

aufsuchte. Daraus ergab sich dann

$$\frac{T}{Cl} = \frac{m}{n} \cdot \frac{a_1}{a_0},$$

vorausgesetzt, dass wieder

$$a_1 + b_1 + W = a_0 + b_0 + W.$$

Um die eben angeführte Vergleichung vornehmen zu können, wurde folgende Anordnung benutzt: Der Accumulator wurde durch einen Widerstand R geschlossen und die Leitung, welche bisher direct von den Punkten A und F zum Accumulator geführt hatte (Fig. 1), wurde an zwei Punkten P und N des Widerstand R angelegt, zwischen denen der Widerstand z betrug. Ist durch Versetzen des Stöpsels S erreicht, dass das Galvanometer keinen Strom anzeigt, so gilt nach den Kirchhoff'schen Regeln die Gleichung:

$$\frac{T}{E_1} = \frac{a_1 \cdot \frac{z}{R}}{a_1 + b_1 + W + z \left(1 - \frac{z}{R}\right)}.$$

War diese Beziehung gefunden, so wurde das Thermoelement vertauscht mit dem Clark, die Leitung von A und F wieder direct an den Accumulator gelegt und S wieder so lange versetzt, bis kein Ausschlag am Galvanometer eintrat. Dann ist

$$\frac{Cl}{E_1} = \frac{a_0}{a_0 + b_0 + W}.$$

Hat man nun gleichzeitig dafür gesorgt, dass

$$a_0 + b_0 + W = a_1 + b_1 + W + z \left(1 - \frac{z}{R}\right),$$

so wird:

$$\frac{T}{Cl} = \frac{a_1}{a_0} \cdot \frac{z}{R}.$$

Der Widerstand R bestand aus bifilar gewickelten Rollen von Nickel, die in Kaiseröl lagen und betrug bei 20°C . 20788 Ohm; z war bei 20°C . = 435,715 Ohm. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass diese Widerstände wiederholt auf das Sorgfältigste bestimmt wurden, sowie, dass die benutzten Widerstandskasten nach der Methode von Dorn sorgfältig calibriert wurden. Ausserdem wurde aber das Verhältniss z/R , weil es in alle Messungen eingeht, noch auf ganz anderem Wege ermittelt.

Es wurde nämlich die electromotorische Kraft eines Ni—Fe-Elementes einmal mit Hülfe der oben besprochenen Anordnung bestimmt, sodann direct genau in derselben Weise wie das Clark, d. h. es wurde bei der Anordnung der Fig. 1 zuerst das Clark compensirt, dann dieses, ohne etwas an der Leitung zu ändern, durch das Thermoelement Ni—Fe ersetzt und wieder compensirt. Die electromotorische Kraft des Ni—Fe-Elementes bei 100° Temperaturdifferenz betrug 3276 Mikrovolt und konnte deshalb mit genügender Sicherheit mit dem Clark verglichen werden. Aus diesen beiden Bestimmungen des Ni—Fe-Elementes konnte das Verhältniss z/R berechnet werden. Der gefundene Werth wich noch nicht um 0,01 Proc. von dem durch die Widerstandsmessungen ermittelten ab. Der Uebergang von der Schaltung Fig. 1 in die von Fig. 2 konnte schnell und bequem durch passende Stromwender hergestellt werden. Bei diesen war die Isolation überall durch Paraffin und Siegellack erzielt. Das Galvanometer von du Bois und Rubens, dessen Magnetsystem an einem feinen Quarzfaden aufgehängt war, bewährte sich sehr gut. Die Empfindlichkeit war so regulirt, dass einer Stromstärke von $3 \cdot 10^{-10}$ Amp. ein Ausschlag von 1 mm entsprach.

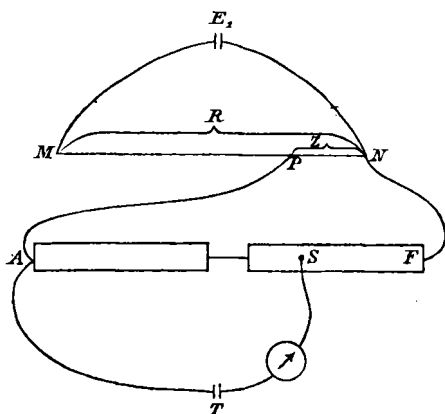


Fig. 2.

Sollte ein Versuch angestellt werden, so wurden zunächst alle Elemente aus der Leitung ausgeschaltet, diese in sich geschlossen und nachgesehen, ob beim Niederdrücken des Commutators ein Ausschlag erfolgte. Anfangs erhielt ich hierbei Ausschläge von mehreren Scalentheilen. Nachdem ich aber die Widerstandskasten in Kisten mit Watte verpackt, den Widerstand R in Kaiseröl gelegt und dafür gesorgt hatte, dass zwischen den Versuchen die ganze Leitung mit dem Galvanometer immer in sich geschlossen blieb, sowie, dass ich nie irgend welche Metalltheile der Leitung mit der Hand berührte oder ihnen auch nur nahe kam, verschwanden diese Ausschläge fast vollständig, und es wurde nur dann ein Versuch ausgeführt, wenn diese Bedingung erfüllt war.

Wenn man das Thermoelement zusammenstellt, indem man die zu untersuchenden Drähte in das Quecksilber der eingangs erwähnten U-förmigen Röhre eintaucht, so bildet sich bei den meisten Metallen eine Amalgamschicht. Dieses Amalgam vertritt dann gewissermaassen die Stelle des Loths bei den verlötheten Metalldrähten. Es wurde dies schon in der oben erwähnten Abhandlung von Gaugain beobachtet, der unter anderem anführt, dass Kupferdrähte, die bei einer ähnlichen Anordnung, wie die vorstehend beschriebene, länger als eine Woche in das Quecksilber getaucht blieben, nach Verlauf dieser Zeit, wo sie vollständig amalgamirt waren, doch genau dieselbe electromotorische Kraft zeigten wie zu Anfang. Es gilt dies indessen nicht für alle Metalle. Bei denjenigen, welche wie Cadmium, Magnesium, Zinn, Blei stark und schnell von dem Quecksilber angefressen werden, breitet sich das Amalgam allmählich in der Quecksilberröhre aus, und man kann Unregelmässigkeiten in den Werthen der electromotorischen Kräfte beobachten. Es wurden deshalb alle Metalle nur so lange mit dem Quecksilber in Berührung gelassen, wie unbedingt erforderlich, und es wurde nach jeder Versuchsreihe die Glasröhre mit reinem Quecksilber neu gefüllt. Um aber jede Unsicherheit nach dieser Richtung hin auszuschliessen, wurden für die leicht angreifbaren Metalle Controllversuche in der Weise angestellt, dass zuerst die electromotorischen Kräfte bestimmt wurden, z. B. für $\text{Hg}-\text{Cu}$ und $\text{Hg}-\text{Cd}$, dann die von $\text{Cu}-\text{Cd}$. Wie die später mitzutheilenden Tabellen

lehren, war das Amalgam ohne jeden Einfluss bei meinen Versuchen.

IV. Bei jedem Versuche wurde, wie schon erwähnt, zunächst constatirt, dass die in sich geschlossene Leitung keinen Ausschlag am Galvanometer ergab. Dann wurden bei den im Vorhergehenden beschriebenen Versuchsanordnungen (Fig. 1 u. 2) wiederholt das Clark und das Thermoelement in abwechselnder Reihenfolge compensirt. Die Metalldrähte wurden zuerst so untersucht, wie ich sie von den betreffenden Firmen erhalten hatten. Dann wurden sie durch eine Accumulatorenbatterie ausgeglüht und in diesem Zustande untersucht. Schliesslich wurden die Drähte mit Hülfe eines Zieheisens wieder hart gemacht und abermals untersucht.

In den folgenden Tabellen bedeutet s das specifische Gewicht, a_1 der zur Compensation des Thermoelementes nöthige Widerstand in der Formel

$$\frac{T}{Cl} = \frac{a_1}{a_0} \cdot \frac{x}{R},$$

t_1 und t_2 die Temperaturen der Contactstellen,

t_0 die des Clarkelementes,

E die beobachtete electromotorische Kraft des Thermoelementes in Mikrovolt,

E_{100} die hieraus für eine Temperaturdifferenz von 100° berechnete electromotorische Kraft (vorausgesetzt Proportionalität zwischen Temperaturdifferenz und electromotorischer Kraft),

z/R den Werth des in obiger Formel eingehenden Widerstandsverhältnisses. a_0 in derselben Formel war bei allen Versuchen 14000 Kasteneinheiten.

Das positive (+) Zeichen in den Tabellen deutet an, dass der Strom in der heissen Löthstelle vom Quecksilber zum Metall geht, das negative Zeichen (—) besagt, dass der Strom in der heissen Löthstelle vom Metall zum Quecksilber fliesst.

Gold +.

In Drahtform von Heräus in Hanau als chem. rein bezogen.

$$s = 19,35; \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
Febr.	11,7	0	99,89	330,5	712,43	713,21	hart	713,35
"	11,7	0	99,89	316,2	712,5	713,29	"	
23. Juni	18,5	0	99,18	329,1	706,55	712,40	weich	
25. "	18,5	0	99,4	330,8	710,2	714,48	"	

Bei dem zweiten Versuch war $(z/R) = 0,02187$. Ein Unterschied zwischen hart und weich hat sich nicht constatiren lassen.

Silber +.

In Drahtform von Heräus in Hanau als chem. rein bezogen.

$$s = 10,39; \quad \frac{z}{R} = 9,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
Febr.	11,7	0	99,89	329,1	709,41	710,2	sehr hart	710,23
"	11,7	0	99,89	315,1	709,51	710,4	"	
8. Juli	21	0	99,5	323	692,47	695,95	hart	695,85
9. "	20	0	99,6	323	692,97	695,75	"	
23. Juni	19	0	99,18	316,5	679,49	685,11	schw. geh.	685,97
25. "	18,5	0	99,4	318	682,71	686,83	"	
9. Juli	21	0	99,61	312	668,88	671,5	weich	671,51
10. "	22	0	99,60	312,2	668,85	671,53	"	

Aus dieser Tabelle geht sehr deutlich der Einfluss des Härtezustandes auf die electromotorische Kraft hervor. Je härter, desto grösser E . Jedoch bleibt das erreichte Maximum 710,3 Mikrovolt immer noch kleiner wie das entsprechende E_{100} des Goldes 713,35.

Kupfer₍₁₎ +.

In Drahtform von Hesse in Hedderheim als chemisch rein erhalten. Ist jedenfalls eisenfrei.

$$s = 8,962; \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
Febr.	12	0	99,88	336,2	724,8	725,7	hart	725,58
"	12	0	99,88	331,7	724,5	725,4	"	
25. Juni	18	0	99,4	336,1	721,9	726,2	"	
8. Juli	21	0	99,5	336,8	722,05	725,68	weich	725,64
10. "	21	0	99,63	337,2	722,92	725,60	"	

Ein deutlicher Unterschied zwischen hart und weich hat sich nicht erkennen lassen.

$$\frac{z}{R} \text{ im zweiten Versuch} = 0,02187.$$

Kupfer₍₂₎ +.

In Drahtform von Hesse in Heddernheim als rein erhalten.

$$s = 8,960; \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
Febr.	12	0	99,88	335,2	722,4	723,4	hart	} 723,3
„	12	0	99,88	320,9	722,3	723,2	„	

Die electromotorische Kraft gegen Quecksilber ist etwas kleiner wie die des ganz reinen Cu gegen Hg.

$$\frac{z}{R} \text{ im zweiten Versuch} = 0,02187.$$

Kupfer₍₃₎ +.

In Drahtform von Hesse in Heddernheim als rein erhalten.

$$s = 8,960; \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
Febr.	12	0	99,88	334,4	721,1	722,2	hart	} 722,4
„	12	0	99,88	320,3	721,2	722,1	„	
26. Juni	19	0	99,56	335,6	720,0	723,2	„	

$$\frac{z}{R} \text{ im zweiten Versuch} = 0,02187.$$

Kupfer₍₄₎ +.

In Drahtform von Hesse in Heddernheim als rein erhalten.

$$s = 8,959; \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
Febr.	12	0	99,88	329,1	709,5	710,3	hart	} 710,15
„	12	0	99,88	315	709,7	710,5	„	
21. Juli	18,8	0	99,52	329,1	705,9	709,8	„	
21. „	18,9	0	99,52	329,2	706	710,0	„	

z/R war im zweiten Versuche 0,02187. Dieser Draht weicht also in seiner thermoelectrischen Kraft mit Quecksilber bedeutend von den anderen reinen Kupferdrähten ab. Er unterschied sich äusserlich von ihnen durch einen grösseren Durchmesser.

Kupfer₍₆₎ +.

Unreines Kupfer des Handels in Drahtform.

$$s = 8,765; \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
Febr.	12	0	99,88	320,2	690,2	691,05	hart	} 691,5
	12	0	99,88	306,7	691,0	691,8	"	
8. Juli	21	0	99,5	321	688,2	691,67	"	} 684,29
8. "	21	0	99,63	318	681,75	684,3	weich	
9. "	21	0	99,6	317,9	681,33	684,28	"	

z/R war im zweiten Versuche 0,02187. Bei diesem unreinen Kupfer macht sich deutlich der Einfluss der Härte geltend, was bei dem reinen Kupfer nicht der Fall war.

Kupfer₍₆₎ +.

Altes unreines Kupfer des Handels. Schon durch seine dunkle Färbung von dem reinen Kupfer zu unterscheiden.

$$s = 8,763; \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.
Anf. März	13,5	0	99,59	255	549,15	551,4	hart
März	14	0	99,59	250,2	538,81	541,03	weich

Bei diesem sehr unreinen Kupfer ist der Unterschied zwischen hart und weich noch grösser als bei Cu₍₆₎.

Clavierdraht +.

Gewöhnlicher Clavierdraht des Handels.

$$s = 7,21; \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
8. Juli	21	0	99,5	804	1723,7	1732,4	hart	} 1732,3
10. "	22	0	99,4	803	1720,4	1730,7	"	
19. "	20	0	99,52	804,2	1725,3	1733,6	"	
29. "	22	0	99,57	803,9	1722,3	1729,7	weich	} 1729,4
28. "	21	0	99,63	803,5	1722,6	1729,0	"	

Auch hier ist wieder die electromotorische Kraft des harten Drahtes gegen Quecksilber grösser als die des weichen.

Eisen +.

Sogenannter „Blumendraht des Handels.

$$s = 7,70; \quad \frac{z}{R} = 0,02905.$$

Datum	t_0	t_0	t_2	α_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
8. Juli	21	0	99,5	744	1595,0	1603,1	hart	1601,4
9. „	21	0	99,63	743,4	1593,7	1599,7	„	
9. „	21	0	99,63	735,7	1577,3	1583,1	„	
26. „	19	0	99,59	735	1578,0	1584,5	„	1583,1
27. „	19	0	99,52	733,5	1574,8	1582,3	„	
21. „	19	0	99,54	733,7	1575,2	1582,4	„	
2. Aug.	18,8	0	99,56	396,6	857,5	861,38	„	Fe mit Cu comb.

Die electromotorische Kraft des harten Drahtes ist grösser als die des ausgeglühten. Der letzte Versuch gibt die electromotorische Kraft des Eisens mit reinem Cu combinirt. Nach dem Gesetz der Zwischenmetalle muss $\text{Fe}|\text{Cu} + \text{Cu}|\text{Hg} = \text{Fe}|\text{Hg}$ sein. Es ist $861,38 + 715,58 = 1586,96$, was mit dem direct gefundenen Werthe 1583,1 genügend übereinstimmt.

Nickel₍₁₎ -.

In Drahtform aus dem westfälischen Nickelwalzwerk in Schwerte erhalten. Es soll nur geringe Verunreinigungen enthalten.

$$s = 8,680; \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	α_1	E	E_{100}	Bem.
26. Juni	18,8	0	99,52	771,3	1656,2	1664,2	hart
27. Juli	19	0	99,59	772	1657,3	1664,2	„
25. Juni	18,5	0	99,4	766	1644,08	1654,0	„
8. Juli	21	0	99,5	768,3	1646,43	1654,7	„

Die electromotorische Kraft des harten Ni-Drahtes ist grösser als die des weichen.

Nickel₍₂₎ -.

In Drahtform aus Schwerte erhalten. Kommt unter dem Namen „reines Nickel“ in den Handel.

$$s = 8,78; \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	α_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
7. Juli	21	0	99,5	654,8	1403,8	1410,9	hart	1410,85
8. „	21	0	99,5	654,7	1403,7	1410,8	„	
9. „	21	0	99,63	644	1380,7	1385,8	weich	
9. „	21	0	99,63	644,1	1380,9	1386,0	„	1385,9

Hier ist der Unterschied zwischen hart und weich noch grösser als bei $\text{Ni}_{(v)}$.

Nickel_(s) —,

In Bandform aus Schwerte bezogen.

Datum	t_0	t_1	t_2	α_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
8. Juli	21	0	99,63	744	1595,0	1001,0	weich	} 1001,3
9. „	21	0	99,62	744,2	1595,5	1601,6	„	

Kobalt —.

In Bandform aus dem westfälischen Nickelwalzwerk in Schwerte bezogen. Soll keine grossen Verunreinigungen enthalten.

$$s = 8,91; \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	α_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
8. Juli	21	0	99,63	709	1520,0	1525,7	weich	} 1522,2
26. Juni	21	0	99,56	704,2	1512,0	1518,6	„	

Wismuth =.

In Form von Stücken von Merck in Darmstadt bezogen. In einer 5 mm weiten Glasröhre wurde das geschmolzene Metall mit der Wasserluftpumpe aufgesaugt. Die Länge des so erhaltenen Stabes betrug 25 cm. Nur von den Enden des Stabes wurde das Glas entfernt. Die Untersuchung mit Quecksilber zeigte sich wegen des raschen Amalgamirens an der heissen Contactstelle schwierig. Es wurde deshalb mit dem chemisch reinen Kupferdraht, dessen electromotorische Kraft gegen Quecksilber genau bekannt war, zu einem Element verlöthet.

$$s = 9,87; \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	α_1	E	E_{100}	Mittel	auf Hg bezogen
28. Juli	19	0	99,7	3450	7407	7429,0	7431	6705,42
29. „	18,8	0	99,79	3455	7419,1	7433,1	—	6707,52

Antimon +.

Von Merck in Darmstadt in Stücken erhalten. Es wurde in einer 5 mm weiten und 15 cm langen Glasröhre geschmolzen

und aus demselben Grunde wie Wismuth mit dem chemisch reinen Kupfer zu einem Elemente combinirt.

$$s = 6,71; \quad \frac{\pi}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}
4. Aug.	19	0	99,5	1230	2640,7	2654

Platin_(n).

Ein von Heräus in Hanau erhaltener chemisch reiner Draht. Die electromotorische Kraft zwischen Platin und Quecksilber ist so gering, dass das Platin mit dem chemisch reinen Kupfer zu einem Element verbunden wurde. Ausgeglühtes Platin ist gegen Quecksilber schwach negativ, hart gezogenes Platin schwach positiv.

$$s = 21,462; \quad \frac{\pi}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel	auf Hg bezogen
19. Juni	20	0	99,63	2,2	4,7199	4,7375	hart	721,19	4,7375
9. Juli	21	0	99,57	335	718,19	721,28	„		4,30
12. „	21	0	99,3	334	716,07	721,10	weich	731,55	4,48
14. „	21	0	99,57	339,5	727,85	730,98			5,40
13. „	21	0	99,3	329,1	727,00	732,11			6,53

Der erste Versuch ist mit Quecksilber gemacht, alle übrigen mit dem reinen Kupfer. Ausgeglühtes Platin hat mit Cu eine grössere electromotorische Kraft, als hartgezogenes Platin mit demselben Kupfer.

Platin_(n) +.

Unbekannter Provenienz. Da dieser 3 m lange Draht in dem physikalischen Institut noch zu anderen Zwecken benutzt wird, durfte er nicht entzwei geschnitten und konnte also auch nicht wie die übrigen Drähte untersucht werden. Es wurde daher folgendermaassen verfahren. Das eine Ende des Drahtes befand sich in der eingangs erwähnten U-förmigen Röhre, welche von dem Dampfmantel umhüllt war. Das andere Ende steckte in einem ungefähr 20 cm langem, dünnem Glasrohr, aus dem 1 cm Draht herausragte. Dieses Ende führte in eine mit Quecksilber gefüllte Glasröhre, die sich in dem schon

beschriebenen trichterförmigen Gefäss befand, dessen beide Ansätze ständigen Wasserzu- und Abfluss vermittelten. Dieses Gefäss konnte auch zur Aufnahme des Eises dienen. Der andere Schenkel der U-förmigen Quecksilberröhre befand sich genau auf derselben Temperatur, wie die des Quecksilbers in dem trichterförmigen Gefäss. Durch Cu-Drähte, die in diesen letzten Schenkel der Quecksilberröhre und in das Quecksilber der Glasröhre des trichterförmigen Gefässes tauchten, wurde die Fortführung des Stromes hergestellt. Diese Anordnung war nicht bequem, auch war a_1 sehr klein und deshalb wurde in den meisten Versuchen das Platin mit dem chemisch reinen Cu zu einem Thermoelement verbunden.

$$s = 21,237; \quad \frac{\pi}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel	auf Hg bezogen
• Aug.	19	0	99,52	37	79,436	79,818	hart		79,818
12. Juli	21	0	99,3	298,5	639,94	644,45	„	644,56	81,13
12. „	21	0	99,3	298,6	640,16	644,67	„		80,91
13. „	20	0	99,3	300	643,61	648,16	weich	648,51	77,42
14. „	20,3	0	99,35	300,5	644,64	648,86	„		76,72

In dem ersten Versuche war das Platin mit Quecksilber combinirt, in allen übrigen mit dem chemisch reinen Cu. Gemäss dem Gesetz der Zwischenmetalle muss die Summe des E_{100} des ersten Versuches und des E_{100} des zweiten oder dritten Versuches die electromotorische Kraft des Cu|Hg für 100° Temperaturdifferenz geben. In der That ist

$$79,818 + 644,56 = 724,38$$

angenähert gleich dem direct beobachteten Werth für Cu|H 725,58. Auch hier hat wieder das ausgeglühte Platin mit Cu. eine grössere electromotorische Kraft, als hartgezogenes Platin mit demselben Cu.

Platin_(s) +.

Unbekannter Herkunft. Ein 1 m langer Draht, der nach derselben Anordnung wie der Platindraht der vorigen Tabelle untersucht wurde. In den meisten Versuchen war indessen auch hier der Platindraht mit dem chemisch reinen Cu combinirt.

$$s = 21,086; \quad \frac{\pi}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	auf Hg bezogen
Aug.	19	0	99,52	275	500,39	593,24	weich	593,24
12. Juli	20	0	99,3	61,9	132,71	133,64	hart	591,94
13. „	20	0	99,3	61	130,87	131,79	weich	593,71
27. „	19	0	99,5	61	130,96	131,62	„	593,96

In dem ersten Versuche war Platin mit Quecksilber combinirt, in allen übrigen mit dem chemisch reinen Cu. Der Unterschied zwischen hart und weich ist hier gering und umgekehrt wie bei $Pl_{(1)}$ und $Pl_{(2)}$. Der Einfluss der Verunreinigungen auf die electromotorische Kraft ist hier ein starker.

Kohlenstab +.

Ein Kohlenstab von 30 cm Länge, durch die Firma Siemens in Charlottenburg erhalten. Soll die reinste der für Bogenlampen verwendeten Kohlsorten sein.

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}
19. Juni	20	14,4	99,63	262,5	564,97	662,88
18. „	19	14,1	99,82	264	568,53	662,97
8. Juli	21	16	99,62	257,5	553,59	661,96

Kohlenfaden +.

Ein feiner Kohlenfaden, wie er in Glühlampen Verwendung findet. Durch die Allgemeine Electricitäts-Gesellschaft in Berlin bezogen.

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}
1. Juli	19	15	99,7	574	1232,3	1453,9
21. „	18,8	18	99,56	551	1183,1	1450,6

Blei₍₁₎ +.

In Drahtform untersucht. Chemisch rein von Merck in Darmstadt als Pulver erhalten.

$$s = 11,36; \quad \frac{\pi}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Mittel
Febr.	12	0	99,88	186,5	402,92	402,5	} 402,5
23. Juni	19	0	99,18	186	399,32	402,63	
22. Juli	20	0	99,6	186,8	400,76	404,37	

Es wurden noch bei den Temperaturen des ersten Versuches die Combinationen Cu|Pb und Cu|Hg untersucht. Das a_1 der ersten Combination betrug 159,5, das der zweiten 336,2; die Differenz dieser beiden a_1 , welche gleich 186,7 ist, stimmt mit dem direct beobachteten a_1 des Pb—Hg innerhalb der Versuchsfehler überein.

Blei₍₂₎ +.

Dieses Blei wird zu den Tudoraccumulatoren angewandt und stammt von Hagen in Westfalen. Es wurde in Drahtform untersucht.

$$s = 11,36; \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Mittel
26. Juni	14	0	99,55	136,1	399,54	401,31	} 401,31
8 Juli	21	0	99,5	136,1	399,54	401,55	
21. „	20	0	99,6	136,2	399,47	401,08	

Zinn₍₁₎ +.

In Drahtform untersucht. Chemisch rein von Merck in Darmstadt erhalten.

$$s = 7,280, \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Mittel
26. Juni	19	0	99,56	183,5	394,10	395,84	} 396,03
27. „	19	0	99,57	183,55	394,48	396,22	

Zinn₍₂₎ +.

Noch im Institut vorhanden gewesen, vor 5 Jahren als chemisch rein von Merck bezogen.

$$s = 7,285; \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Mittel
Febr.	12	0	99,88	179,	385,85	386,32	} 396,85
9. Juli	22	0	99,57	179,8	385,20	386,86	
11. „	22	0	99,5	179,7	384,99	386,93	
22. „	20	0	99,6	178,8	385,75	387,29	

Magnesium +,

In Drahtform chemisch rein von Merck in Darmstadt erhalten.

$$s = 1,75; \quad \frac{\pi}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Mittel
26. Juni	19	0	99,56	182	390,47	392,2	} 391,84
8. Juli	21	0	99,50	181,9	389,72	391,68	
13. „	20	0	99,3	154,7	331,99	334,23	

In dem letzten Versuche war das Magnesium mit dem reinen Cu combinirt. Es muss daher die Summe dieses E_{100} und des E_{100} aus einem der beiden ersten Versuche die electromotorische Kraft für Cu|Hg für 100° Temperaturdifferenz geben. Es ist aber $391,84 + 334,23 = 726,07$, was mit dem direct beobachteten Werth 725,58 gut übereinstimmt.

Cadmium₍₁₎ +.

Von Merck in Darmstadt als chemisch rein bezogen. In Drahtform untersucht.

$$s = 8,65; \quad \frac{\pi}{A} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Mittel
26. Juni	19	0	99,56	406,5	872,58	876,44	} 875,09
9. Juli	22	0	99,57	406,1	870,02	873,75	

Cadmium₍₂₎ +.

Wurde vor 5 Jahren von Merck in Darmstadt bezogen. In Drahtform untersucht.

$$s = 8,640; \quad \frac{\pi}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Mittel
25. Juni	18,5	0	99,4	398,5	855,82	860,98	} 859,74
9. Juli	22	0	99,57	399	854,82	858,50	

Zink +.

Von Merck in Drahtform erhalten. In Drahtform untersucht.

$$s = 7,18; \quad \frac{\pi}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
9. Juli	21	0	99,5	321,5	689,25	692,71	hart	692,71
10. „	22	0	99,4	321,4	688,58	692,71	„	
25. „	18,5	0	99,4	340,5	731,37	735,68	weich	735,21
8. Juli	21	0	99,5	341	731,05	734,73	„	

Bei Zink ist der Unterschied zwischen dem harten und dem ausgeglühten Draht bedeutend und zwar ist die electromotorische Kraft des harten Drahtes kleiner als die des weichen. In dieser Beziehung steht Zink von allen untersuchten Metallen vereinzelt da.

Aluminium +.

Als chemisch rein von der Aluminiumfabrik in Hemelingen bei Bremen erhalten. In Drahtform untersucht.

$$s = 2,58; \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Mittel
23. Juni	19	0	99,18	167,4	359,15	362,12	362,4
26. „	19	0	99,56	168,3	361,08	362,68	

Messing +.

Gewöhnlicher Messingdraht des Handels.

$$s = 8,407; \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.
7. Aug.	19	0	99,77	206	442,26	443,31	hart
27. Juli	19	0	99,59	202	433,67	435,45	weich

Die electromotorische Kraft des harten Drahtes ist grösser als die des weichen.

Neusilber -.

Draht des Handels.

$$s = 8,646; \quad \frac{z}{R} = 0,02095.$$

Datum	t_0	t_1	t_2	a_1	E	E_{100}	Bem.	Mittel
27. Juli	19	0	99,59	503,1	1080,1	1084,5	hart	1085,2
28. „	19	0	99,65	504	1082,0	1085,8	„	
19. „	18	0	99,52	493,2	1059,5	1064,6	weich	

Die electromotorische Kraft des harten Drahtes ist grösser als die des weichen.

In dem Folgenden gebe ich eine Tabelle, welche die aus den vorliegenden Versuchen gewonnenen electromotorischen Kräfte der Combinationen Metall|Quecksilber zwischen den Temperaturen 0—100° C. enthält. Da, wo zwei Zahlen stehen, bezieht sich die erstere auf den Fall, dass der Draht des betreffenden Metalls hart gezogen war, die zweite darauf, dass er ausgeglüht war. Die Reihenfolge ist derart gewählt, dass jedes folgende Metall positiv ist.

Wismuth	— 6705,4	Platin ^(a)	+ 591,94; 593,88
Nickel	— 1664,2; 1654,3	Kohlenstab	+ 662,83
Nickelband	— 1601,3	Kupfer ^(a)	+ 691,5; 684,29
Nickel ^(a)	— 1410,85; 1385,9	Silber	+ 710,25; 671,51
Kobalt	— 1522,2	Gold	+ 713,35
Neusilber	— 1085,2; 1064,6	Kupfer ^(a)	+ 710,15
Platin ^(a)	+ 4,59; — 5,97	Kupfer ^(a)	+ 722,4
Quecksilber	0	Kupfer ^(a)	+ 723,3
Platin ^(a)	+ 81,02; + 77,07	Kupfer ^(a) rein	+ 725,58; 725,64
Aluminium	+ 362,4	Zink	+ 692,71; 735,21
Zinn ^(a)	+ 386,85	Cadmium ^(a)	+ 859,74
Magnesium	+ 391,84	Cadmium ^(a)	+ 875,09
Zinn ^(a)	+ 396,03	Kohlenfaden	+ 1452
Blei ^(a)	+ 401,31	Eisen	+ 1601,4; 1583,1
Blei ^(a)	+ 402,5	Clavierdraht	+ 1732,3; 1729,4
Messing	+ 443,31; 435,45	Antimon	+ 3379,6
Kupfer ^(a)	+ 551,4; 541,03		

Die Versuche, die gemacht wurden, um diese Zahlen in Beziehung zu anderen physikalischen Constanten zu setzen, führten zu keinem Resultat. Nur das eine scheint aus den gewonnenen Zahlen hervorzugehen, dass die chemisch nahe miteinander verwandten Elemente ungefähr gleiche thermoelectrische Kräfte haben. Solche Gruppen sind:

Zinn und Blei; — Kupfer, Gold, Silber; — Nickel und Kobalt; Zink und Cadmium. Auch die beiden Leichtmetalle Aluminium und Magnesium haben nahezu dieselben electromotorischen Kräfte. In derselben Weise stehen sich die Schwermetalle Platin und Quecksilber sehr nahe. Durchgängige Relationen der thermoelectromotorischen Kräfte mit den specifischen Gewichten bestehen aber keineswegs.

II. Theil.

In dem zweiten Theil werden die thermoelectromotorischen Kräfte der Metalle bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die eine Löthstelle wurde hierbei entweder auf 0 oder auf 100° C gehalten, während die andere auf die Temperatur des fließenden Wassers der Wasserleitung, des siedenden Acetons, Xylols, Anilins und o-Toluidins gebracht wurde. Die Temperatur des fließenden Wassers wurde an einem in zehntel Grade getheilten Thermometer mit bekanntem Nullpunkt abgelesen. Die Temperatur, welche bei Anwendung des Acetondampfes herrscht, wurde mit einem in zehntel Grad getheilten Normalthermometer mit bekannter Calibercorrection und Nullpunkt bestimmt. Zur Bestimmung der übrigen Temperaturen wurde ein Beckmann'sches Thermometer verwandt, das dann mit einem Luftthermometer verglichen wurde. Alle Temperaturangaben sind auf das Luftthermometer bezogen. In den Versuchen, bei denen sich die eine Contactstelle auf der Temperatur des fließenden Wassers befand, waren die Metalle noch mit Quecksilber combinirt, in den übrigen Versuchen trat in den meisten Fällen an die Stelle des Quecksilbers ein chemisch reiner Kupferdraht, theils weil bei den höheren Temperaturen der Process der Amalgamirung störend wirkte, theils weil die Versuchsanordnung mit Kupfer bequemer war.

Beschreibung der Versuchsanordnung.

Bei den Combinationen mit Kupfer wurde folgendermaassen verfahren. Der betreffende Draht, der mit Cu combinirt werden sollte, wurde an jedem Ende durch ein dünnes 17 cm langes Glasrohr gezogen. Anfänglich wurde das ungefähr 1 cm aus dem Glasrohr hervorragende Drahtstück mit dem Kupferdraht verlöthet, als es sich jedoch später zeigte, dass eine einfache feste Umwicklung des Cu um das andere Metall genügte, wurde von der Verlöthung Abstand genommen. Die so beschaffenen Enden ruhten in etwas kürzeren, weiteren und unten zugeschmolzenen Glasröhren. Um die Communication der äusseren kalten Luft mit den erwärmten Löthstellen zu verhindern, waren die Glasröhren am oberen offenem Ende mit Watte verstopft. Bei den Combinationen der Elemente

mit Quecksilber konnte das im ersten Theil beschriebene U-förmige mit Quecksilber gefüllte Glasrohr wegen der so gleich zu beschreibenden Einrichtung des Dampfraumes nicht beibehalten werden. An seine Stelle trat ein mit Quecksilber gefülltes Glasrohr mit einem horizontalen Theile von 40 cm und einem senkrecht aufwärts- und abwärtsgehenden Schenkel von je 18 cm. In den nach unten gehenden geschlossenen Schenkel führte ein Platindraht, dessen anderes Ende ebenfalls in ein mit Quecksilber gefülltes Glasrohr eingeschmolzen war. Der vertical nach oben gehende Schenkel führte in ein Blechgefäß, das von Dampf durchströmt wurde, während die durch den Platindraht verbundenen Glasröhren durch Oeffnungen eines Korkes in einen unten geschlossenen Kupfercylinder ge-

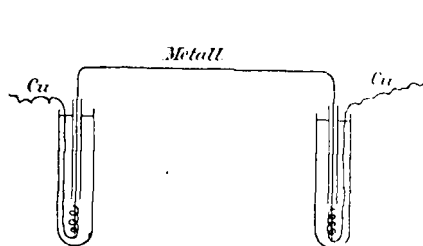


Fig. 3.

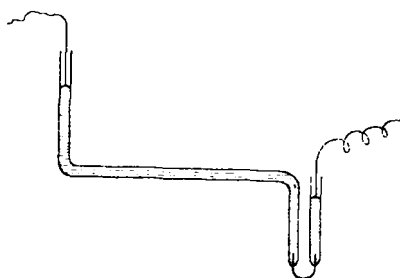


Fig. 4.

langten. Dieser Cylinder hatte eine innere Weite von 6 cm und eine Länge von 16 cm. Er sass in einem weiten Kupfercylinder von 16 cm Oeffnung und 28 cm Tiefe. In diesem grösseren Cylinder befand sich die Flüssigkeit, welche zum Sieden erhitzt werden sollte. Durch einen auf das Siedefäss aufgesetzten Liebig'schen Kühler wurden die Dämpfe immer wieder verdichtet.

Im Folgenden theile ich nicht mehr wie im I. Theile alle Versuche und Versuchsdaten mit, sondern beschränke mich auf die Resultate. ϵ ist in Folgendem stets in Mikrovolt gegeben. Die untersuchten Metalle sind dieselben wie im I. Theil.

Gold.

In dem Gesetz der successiven Temperaturen, welches verlangt, dass wenn man die electromotorische Kraft einer Combination bei den Temperaturen t_0 und t_1 mit ϵ_{01} , und

zwischen den Temperaturen t_0 und t_2 mit ε_{02} , und ebenso zwischen t_1 und t_2 mit ε_{12} bezeichnet, (wobei $t_1 > t_0 < t_2$) die Gleichung besteht: $\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_{01} + \varepsilon_{02}$ hat man ein Mittel die Versuche zu controlliren. Die Summe der Zahlen 92,16 (2. Versuch) und 632,7 (3. Versuch) = 724,86 gibt die electromotorische Kraft für die Temperaturdifferenz $99,78 - 13,2 + 15,2^\circ = 101,78^\circ$. Rechnet man die so erhaltene electromotorische Kraft 724,86 Mikrovolt um auf 100° Temperaturdifferenz (Proportionalität zwischen electromotorischer Kraft und Temperaturdifferenz in diesem kleinen Intervall voraussetzend), so erhält man 712,18 Mikrovolt, was mit der directen Beobachtung 713,35 genügend übereinstimmt. Die Summe $369,08 + 337,80$ (5. und 6. Versuch) = 706,88 gibt die electromotorische Kraft für die Temperaturdifferenz $99,56 - 56,43 + 56,4^\circ = 99,53^\circ$. Rechnet man wieder auf 100° Differenz um, so ergibt sich 710,20; also eine genügende Uebereinstimmung.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1.	Au-Hg	0	100	713,35
2.	"	0	15,2	92,16
3.	"	13,2	99,78	632,7
4.	"	20,6	99,63	577,1
5.	"	0	56,4	369,08
6.	"	56,43	99,56	337,80
7.	"	79,05	137,45	335,84
8.	"	99,3	-180,0	758,1
9.	"	99,9	198,35	950,02
10.	Au-Cu	0	198,35	32,538
11.	Au-Hg	0	215,9	1933,8

Silber, ausgeglüht.

Aus Versuch 3 und 4 berechnet sich $\text{Ag-Hg}_{(0-100)} = 673,87$, direct beob.: 671,51.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1.	Ag-Hg	0	100	671,51
2.	"	0	15,3	85,29
3.	"	0	56,4	350,12
4.	"	56,43	99,58	320,73
5.	"	99,22	137,62	325,60
6.	"	99,3	180,05	727,6
7.	"	99,74	197,78	907,83
8.	"	0	216	1761,8

Kupfer₍₁₎, chemisch rein.

Aus Versuch 2 und 4 folgt $\text{Cu}-\text{Hg}_{0-100} = 726,65$, direct beob.: 725,58. Aus Versuch 6 und 7 folgt $\text{Cu}-\text{Hg}_{0-100} = 722,46$. Aus Versuch 11 und 13 folgt $\text{Cu}-\text{Hg}_{0-100} = 72,12$. Aus Versuch 1 und 8 folgt $\text{Cu}-\text{Hg}_{(0-137,65)} = 1062,1$, direct beob.: 1064,5.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1.	Cu-Hg	0	100	725,58
2.	"	0	15,2	92,38
3.	"	11,57	99,46	652,25
4.	"	13,15	99,78	644,51
5.	"	19,7	99,6	593,9
6.	"	0	56,4	374,9
7.	"	56,43	99,58	344,8
8.	"	99,05	137,45	341,95
8.	"	99,3	179,85	769,5
10.	"	99,72	197,74	960,85
11.	"	99,7	215,8	1164,2
12.	"	99,7	215,1	1160,9
13.	"	0	216,1	1885,4
14.	"	0	137,65	1064,5

Kupfer₆, unrein.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1.	Cu-Hg	0	100	541,03
2.	"	19,2	99,82	562,2

Eisen.

Aus Versuch 4 und 5 folgt $\text{Fe}-\text{Cu}_{(0-100)} = 863,92$, direct beob.: 857,52.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1.	Fe-Hg	0	100	1583,1
2.	"	0	14,5	237,9
3.	Fe-Cu	27,5	99,52	584,4
4.	"	0	57,1	537,9
5.	"	56,43	99,58	327,06
6.	"	0	137,7	1090,8
7.	"	0	198,2	1336,4
8.	"	0	217,4	1376,1
9.	"	99,49	182,1	423,00

Nickel⁽¹⁾

Aus Versuch 5 u. 6 folgt Ni—Cu₍₀₋₁₀₀₎ 2383,4, direct beob.: 2379,93. Aus Versuch 10 u. 11 folgt Ni—Cu₍₀₋₁₀₀₎ 2377,76. Aus Versuch 2 u. 3 folgt Ni—Hg₍₀₋₁₀₀₎ 1664,3, direct beob.: 1654,35.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1.	Ni—Hg	0	100	1654,35
2.	„	0	15,3	233,1
3.	„	15	99,75	1432,0
4.	Ni—Cu	0	15,2	326,0
5.	„	0	57,66	1317,9
6.	„	56,43	99,58	1085,0
7.	„	0	137,8	3379,2
8.	„	0	181,5	4583,6
9.	„	0	198,14	5059,6
10.	„	0	216,6	5528,6
11.	„	99,74	216,6	3152,9

Kobalt.

Aus Versuch 3 u. 4 folgt Co—Hg₍₀₋₁₀₀₎ 1516, direct beob.: 1522.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1.	Co—Hg	0	100	1522,2
2.	„	12,85	99,74	1359,0
3.	„	0	56,4	789,54
4.	„	56,43	99,58	719,70
5.	„	0	137,65	2256,8
6.	„	99,3	180,7	1648,0
7.	„	0	215,9	3934,7

Platin₍₁₎, rein.

Aus Versuch 9 und 10 folgt Pt—Cu₍₀₋₁₀₀₎ 729,6, direct beob.: 731,55. Aus Versuch 6 und 7 folgt Pt—Cu₍₀₋₁₀₀₎ 730,24. Aus Versuch 3 und 4 folgt Pt—Cu₍₀₋₁₀₀₎ 734,2.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Pt—Cu	0	100	731,55
2	„	18,5	99,56	616,47
3	„	18,4	99,52	616,24
4	„	0	57,0	380,1
5	„	56,43	99,58	355,2
6	„	96,05	137,5	357,00
7	„	0	137,7	1081,8
8	„	99,61	182,1	828,26
9	„	99,74	197,78	1004,0
10	„	0	216,75	1954,6
11	„	99,29	216,95	1231,4

Platin₍₂₎.

Aus Versuch 3 und 4 folgt Pt—Cu_(0–100) 649,6, direct
beob.: 648,51. Aus Versuch 5 und 6 folgt Pt—Cu_(0–100) 664,7.
Aus Versuch 9 und 10 folgt Pt—Cu_(0–100) 650,1.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Pt—Cu	0	100	648,51
2	"	18,5	99,52	550,1
3	"	0	57,1	332,32
4	"	56,43	99,59	318,97
5	"	0	137,7	965,3
6	"	99,05	137,55	323,7
7	"	99,61	182,1	745,05
8	"	99,74	197,78	927,58
9	"	0	216,4	1766,4
10	"	99,68	216,1	1118,3

Platin₍₃₎.

Aus Versuch 6 und 7 folgt Pt—Cu_(0–100) 135,5, direct
beob.: 131,7.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Pt—Cu	0	100	131,7
2	"	18,7	99,56	122,80
3	"	18,6	99,52	122,59
4	"	18,7	99,5	122,38
5	"	99,8	197,64	381,56
6	"	99,85	197,91	380,1
7	"	0	197,91	515,3

Blei₍₁₎.

Aus Versuch 4 und 5 folgt Pb—Cu_(0–100) 322,2, direct
beob.: 323,08. Aus Versuch 10 und 11 folgt Pb—Cu_(0–100) 320,7.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Pb—Hg	0	100	402,5
2	"	13,5	99,78	359,91
3	"	19,7	99,6	330,45
4	"	0	57,1	174,3
5	"	56,43	99,58	149,67
6	"	0	57,66	175,92
7	"	0	137,61	462,97
8	"	99,65	186,1	323,68
9	"	99,72	197,74	573,7
10	"	0	216	796,00
11	"	99,72	216,7	476,83

Zinn₍₁₎ +.

Aus Versuch 4 und 5 folgt Sn—Cu₍₀₋₁₀₀₎ 328,82, direct
beob.: 329,55. Aus Versuch 9 und 10 folgt Sn—Cu₍₁₋₁₀₀₎ 329,5.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Sn—Hg	0	100	396,03
2	"	13,5	99,78	350,18
3	"	14,8	99,8	345,89
4	Sn—Cu	0	56,76	178,33
5	"	56,43	99,78	150,85
6	"	0	137,75	468,19
7	"	0	200	725,3
8	"	99,65	181,85	320,07
9	"	0	216,28	793,86
10	"	99,57	216,28	465,76

Magnesium.

Aus Versuch 4 und 5 folgt Mg—Cu₍₀₋₁₀₀₎ 333,04, direct
beob.: 333,74. Aus Versuch 9 und 10 folgt Mg—Cu₍₀₋₁₀₀₎ 334,4.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Mg—Hg	0	100	391,84
2	"	13,5	99,78	345,90
3	"	15,8	99,8	337,30
4	Mg—Cu	0	57,56	183,4
5	"	56,43	99,58	151,99
6	"	0	137,8	482,02
7	"	0	198,95	743,37
8	"	99,56	182,4	330,1
9	"	0	217,2	824,58
10	"	99,15	217,2	492,5

Aluminium.

Aus Versuch 4 und 5 folgt Al—Cu₍₀₋₁₀₀₎ 361,65, direct
beob.: 363,18. Aus Versuch 9 und 10 folgt Al—Cu₍₀₋₁₀₀₎ 363,2.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Al—Hg	0	100	362,4
2	"	13,4	99,78	324,2
3	"	14,8	99,8	319,67
4	Al—Cu	0	57,76	203,24
5	"	56,43	99,58	163,31
6	"	0	137,8	518,52
7	"	99,56	182,3	345,03
8	"	99,74	197,99	420,3
9	"	0	216,2	863,78
10	"	99,57	215,95	501,27

Cadmium.

Aus Versuch 3 und 4 folgt $\text{Cd}-\text{Cu}_{(0-100)}$ 149,37, direct beob.: 149,51.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Cd-Hg	0	100	875,09
2	"	13,5	99,78	791,02
3	Cd-Cu	0	56,68	50,97
4	"	56,43	99,58	98,10
5	"	0	137,8	273,16
6	"	0	182,4	469,58
7	"	0	216,8	656,29
8	"	0	198,32	554,76

Zink.

Aus Versuch 5 und 6 folgt $\text{Al}-\text{Hg}_{(0-137,65)} = 545,27$, da $\text{Cu}-\text{Hg}_{(0-137,65)} = 1064,5$ und $\text{Al}-\text{Hg}_{(0-137,65)} = 518,0$ beob. wurde, so folgt $\text{Al}-\text{Hg}_{(0-137,65)} = 546,5$.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	Zn-Hg	0	100	735,21
2	"	14,8	99,8	642,37
3	"	14,4	99,65	646,00
4	"	0	57,1	377,3
5	"	0	137,65	1099,8
6	Zn-Al	0	137,65	554,53
7	Zn-Hg	99,30	182,4	1596,0
8	"	99,65	197,90	1066,4
9	"	99,7	215,1	1268,4
10	"	99,7	215,2	1271,3

Messing.

Aus Versuch 4 und 5 folgt $\text{Mss}-\text{Cu}_{(0-100)}$ 283,25; direct beob.: 282,27. Aus Versuch 8 und 9 folgt $\text{Mss}-\text{Cu}_{(0-100)}$ 283,41.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	M-Hg	0	100	443,31
2	"	19	99,59	362,83
3	"	19,6	99,82	449,73
4	M-Cu	0	57,76	158,8
5	"	56,43	99,58	127,05
6	"	0	137,7	397,86
7	"	99,49	180,9	252,80
8	"	0	216,8	647,53
9	"	99,72	216,85	365,05
10	"	99,6	197,51	301,11

Neusilber.

Aus Versuch 4 und 5 folgt $\text{Ni}-\text{Cu}_{(1)-(100)}$ 1786,30, direct beob.: 1790,18. Aus Versuch 9 und 10 folgt $\text{Ni}-\text{Cu}_{(1)-(100)}$ 1790,7.

Nr.	Comb.	t_1	t_2	E
1	N-Hg	0	100	1064,6
2	"	19,6	99,82	876,7
3	"	18,1	99,7	892,8
4	N-Cu	0	57,76	990,3
5	"	56,43	99,58	812,08
6	"	0	137,65	2564,9
7	"	99,33	180,3	1758,0
8	N-Hg	99,56	197,81	1167,3
9	N-Cu	0	215,9	4319,4
10	"	99,72	216,0	2536,8

Die Messungen der thermoelectrischen Kräfte vieler Metallcombinationen durch Gaugain¹⁾, Avenarius²⁾ u. a. ergaben, dass ϵ in den meisten Fällen durch eine Quadratfunction der Temperaturen der Löthstellen sich darstellt; nach Avenarius ist:

$$\epsilon = (t_1 - t_2)\{b \pm c(t_1 + t_2)\}.$$

Daher wird $\epsilon = 0$ für $t_1 = t_2$ und für $t_1 + t_2 = \pm (b/c)$.

Es erreicht ϵ ein Maximum, wenn man bei constantem t_2 die Temperatur t_1 zunehmen lässt bis $\pm b/2c$. Diese Temperatur $\pm (b/2c) = T$ nennt man die neutrale Temperatur. Nach dieser Formel stellt sich ϵ dar als eine Parabel, deren Scheitel über der Abscisse T liegt.

Im Folgenden gebe ich nun die Constanten b und c für die einzelnen Combinationen wie sie sich aus meinen Versuchen berechnen. In den Tabellen stehen in den beiden ersten Spalten die Temperaturen der Löthstellen, in der dritten die diesen Temperaturen entsprechende electromotorische Kraft, wie sie sich aus den Constanten berechnet, und in der vierten Colonne sind die beobachteten Werthe für $\epsilon_{t_1-t_2}$ angegeben.

1) Gaugain, Ann. Chim. Phys. (3) **65**. 1862.

2) Avenarius, Pogg. Ann. **119**. 1863.

Gold-Quecksilber.

$c = 0,01177$
 $b = 5,9565$

{ Gewonnen aus der Beobachtung der electro-
 motorischen Kräfte zwischen den Tempera-
 turen 0 — 100 und 0 — 215,9°.

t_1	t_2	ber. Werth	beob. Werth
0	180	1452,5	1466,95
0	137,45	1040,49	1041,64
0	56,4	373,29	369,08
56,43	99,56	336,01	337,80
0	15,2	93,25	92,38
20,6	99,78	582,25	577,1
0	198,35	1644,6	1662,66

Silber-Quecksilber.

$c = 0,01243$
 $b = 5,472$

{ Gewonnen aus ε_{0-100} und ε_{0-216} .

t_1	t_2	ber. Werth	beob. Werth
0	200	1591,6	1594,1
0	180,05	1388,15	1394,1
0	137,62	988,45	991,87
0	56,4	348,15	350,12
56,43	99,56	319,76	320,73
0	15,3	86,63	85,29

Kupfer-Quecksilber.

$c = 0,012655$
 $b = 5,9903$

{ Gewonnen aus ε_{0-100} und $\varepsilon_{0-216,1}$.

t_1	t_2	ber.	beob.
0	179,85	1486,69	1490,01
0	137,65	1064,33	1064,5
0	56,4	376,7	374,9
56,43	99,58	343,67	344,8
0	15,2	92,24	92,38
19,7	99,6	593,25	593,9
0	197,74	1679,31	1684,4

Eisen - Kupfer.

$$\left. \begin{array}{l} c = -0,019297 \\ b = 10,5435 \end{array} \right\} \text{Gewonnen aus } \varepsilon_{0-100} \text{ und } \varepsilon_{0-182,1}.$$

t_1	t_2	ber.	beob.
0	217,4	1380,0	1376,1
0	198,2	1331,5	1336,4
0	137,7	1085,9	1090,8
0	57,1	538,26	537,9
0	14,5	148,82	149,8
27,5	99,52	582,8	584,4
56,43	99,58	325,06	327,06

Nickel - Kupfer.

$$\left. \begin{array}{l} c = 0,019121 \\ b = 21,8872 \end{array} \right\} \text{Gewonnen aus } \varepsilon_{0-100} \text{ und } \varepsilon_{0-137,8}.$$

t_1	t_2	ber.	beob.
0	216,6	5637,9	5528,6
0	181,5	4602,4	4583,6
0	198,15	5087,6	5059,6
0	57,66	1325,57	1317,9
0	15,2	337,1	326,0

Kobalt - Quecksilber.

$$\left. \begin{array}{l} c = 0,028054 \\ b = 12,417 \end{array} \right\} \text{Gewonnen aus } \varepsilon_{0-100} \text{ und } \varepsilon_{0-180,7}.$$

t_1	t_2	ber.	beob.
0	214,9	3965,5	3934,7
0	200	3605,5	3590,4
0	137,65	2240,7	2256,8
0	56,4	789,57	789,54
12,85	99,74	1353,2	1359,0

Platin_(u) - Kupfer.

$$\left. \begin{array}{l} c = 0,01454 \\ b = 5,862 \end{array} \right\} \text{Gewonnen aus } \varepsilon_{0-100} \text{ und } \varepsilon_{0-216,75}.$$

t_1	t_2	ber.	beob.
0	197,78	1728,2	1733,4
0	182,1	1558,35	1556,9
0	137,7	1082,9	1081,8
0	57	381,37	380,1
18,5	99,56	614,3	616,47

Platin₍₂₎ - Kupfer.

$$\left. \begin{array}{l} c = 0,01475 \\ b = 5,005 \end{array} \right\} \text{Gewonnen aus } \varepsilon_0-100 \text{ und } \varepsilon_0-181,1.$$

t_1	t_2	ber.	beob.
0	216,4	1771,35	1766,4
0	200	1589,2	1594,4
0	137,7	967,0	965,3
0	57,1	333,52	332,32
18,5	99,52	545,92	550,1

Blei - Kupfer.

$$\left. \begin{array}{l} c = 0,0040103 \\ b = 2,82 \end{array} \right\} \text{Gewonnen aus } \varepsilon_0-100 \text{ und } \varepsilon_0-216.$$

t_1	t_2	ber.	beob.
0	200	724,4	724,0
0	181,6	644,37	645,63
0	137,61	464,00	442,97
0	57,1	174,1	174,3
13,15	99,78	282,63	284,6

Zinn - Cu.

$$\left. \begin{array}{l} c = 0,0030738 \\ b = 2,988 \end{array} \right\} \text{Gewonnen aus } \varepsilon_0-100 \text{ und } \varepsilon_0-137,75.$$

t_1	t_2	ber.	beob.
0	216,28	790,04	793,86
0	181,85	645,01	648,46
0	200	720,5	725,3
0	56,76	179,50	178,33
56,43	99,78	149,63	150,85
13,5	99,78	287,85	290,33

Magnesium - Cu.

$$\left. \begin{array}{l} c = 0,0030452 \\ b = 2,940 \end{array} \right\} \text{Gewonnen aus } \varepsilon_0-100 \text{ und } \varepsilon_0-217,2.$$

t_1	t_2	ber.	beob.
0	200	745,8	747,1
0	182,4	667,51	662,37
0	137,8	480,05	482,02
0	57,56	182,3	183,4
13,5	99,78	292,13	295,61

Messing – Kupfer.

$$\left. \begin{array}{l} c = 0,0014268 \\ b = 2,6800 \end{array} \right\} \text{Gewonnen aus } \varepsilon_{0-100} \text{ und } \varepsilon_{0-180,7}.$$

t_1	t_2	ber.	beob.
0	200	593,6	597,4
0	180,9	531,5	533,4
0	137,7	396,1	397,86
0	57,76	159,56	158,8
19,6	99,82	228,65	230,75

Neusilber – Kupfer.

$$\left. \begin{array}{l} c = 0,01782 \\ b = 16,1198 \end{array} \right\} \text{Gewonnen aus } \varepsilon_{0-100} \text{ und } \varepsilon_{0-215,9}.$$

t_1	t_2	ber.	beob.
0,	200	3936,8	3958,7
0,	180,3	3530,9	3536
0,	137,65	2556,54	2564,9
0,	57,76	990,56	990,3
19,6	99,82	874,68	876,70

Aluminium – Kupfer.

$$\left. \begin{array}{l} c = 0,003143 \\ b = 3,3160 \end{array} \right\} \text{Gewonnen aus } \varepsilon_{0-100} \text{ und } \varepsilon_{0-216,2}.$$

t_1	t_2	ber.	beob.
0	200	788,92	790,83
0	182,3	708,95	706,62
0	137,8	516,62	518,52
0	57,76	202,01	203,24
13,4	99,78	317,15	318,4

Cadmium – Kupfer.

$$\left. \begin{array}{l} c = 0,012943 \\ b = 0,2008 \end{array} \right\} \text{Gewonnen aus } \varepsilon_{0-100} \text{ und } \varepsilon_{0-137,8}.$$

t_1	t_2	ber.	beob.
0	216,8	651,29	656,29
0	200	557,88	557,33
0	182,4	466,82	469,58
0	56,66	52,93	50,97
13,5	99,78	143,83	146,5

Zink – Quecksilber.

$$\left. \begin{array}{l} c = 0,01723 \\ b = 5,629 \end{array} \right\} \text{Gewonnen aus } \epsilon_{(1-100)} \text{ und } \epsilon_{(0-215,1)}.$$

t_1	t_2	ber.	beob.
0	200	1815,0	1820,27
0	182,4	1586,9	1596,0
0	137,65	1101,28	1099,8
0	57,1	377,6	377,3
14,8	99,8	646,3	642,37

Aus diesen Tabellen ersieht man, dass in dem untersuchten Temperaturintervall die Formel des Avenarius für die meisten Metallcombinationen genügt. Die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung beim Golde rührt vielleicht daher, dass bei der sehr schnellen Amalgamirung des Goldes bei höheren Temperaturen die Untersuchungen dieser Combination rascher und daher weniger sorgfältig wie die der übrigen gemacht wurden. Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen beim Cadmium können vielleicht darin begründet sein, dass in den einzelnen Versuchen leider nicht derselbe Cadmiumdraht verwandt war. Die Unterschiede hingegen, die man bei höheren Temperaturen bei dem Nickel findet, sind auch von anderen Beobachtern, so z. B. von Tait, gefunden wurden. (Siehe das Tait'sche Diagramm.)

Thermoelectrisches Diagramm.

Aus der Gleichung von Avenarius folgt die thermoelectrische Kraft:¹⁾

$$\frac{d\epsilon}{dt_1} = b \pm 2c t_1 = b + (k_2 - k_1) t_1.$$

Das Glied $2c t_1$ gibt die Abweichung der electromotorischen Kraft von der Proportionalität mit der Temperatur an. Man hat es als die Differenz zweier Glieder k_1 und k_2 , von denen sich jedes auf das eine der beiden Metalle des Thermoelementes bezieht, aufzufassen. Nach den Versuchen von Le Roux²⁾

1) Der Ausdruck $d\epsilon/dt$ ist von Thomson, thermoelectrische Kraft genannt werden.

2) Le Roux, Ann. de chim. et de phys. (4). 10. 1867.

ist k im Blei annäherungsweise gleich 0. Werden nun die Werthe von $d\varepsilon/dt$ als Ordinaten in einem Coordinatensystem verzeichnet, dessen Abscissen die Temperaturen angeben, und bezieht man dieselben alle auf die Combinationen der verschiedenen Metalle mit Blei, so sind die Curven $d\varepsilon/dt$ gerade Linien, von denen die für das Blei mit der Abscissenaxe zusammenfällt. (Thermoelectrisches Diagramm.) Die Abscisse des Schnittpunktes zweier solcher gerader Linien ist die Temperatur des neutralen Punktes P .

Zu dem so construirten Diagramm ist zu bemerken, dass die Linie für $Pt_{(3)}$ und $Cu_{(6)}$ gestrichelt ist, deswegen, weil ihrer Zeichnung nur wenige Beobachtungen zu Grunde liegen, ihre Genauigkeit also nicht die der anderen beanspruchen kann. Für einige Combinationen ist der neutrale Punkt direct beobachtet worden. Er ergab sich für $Cu-Zn$ bei $36,9^\circ$, was mit der Angabe des Diagramms übereinstimmt. Das Maximum für $Fe-Cd$ liegt in dem Diagramm bei 161° , beobachtet wurde es bei 162° . Das Maximum für $Fe-Ag$ ward durch Beobachtung gefunden bei 280° , in dem Diagramm liegt es bei 295° .

Zur Vergleichung lege ich noch das von Tait gezeichnete Diagramm bei, sowie das von W. H. Steele¹⁾ veröffentlichte.

Mit Ausnahme des Zinks stimmt das Diagramm von Steele mit dem meinigen überein. Die Neigung der Zn -Linie gegen die Abscissenaxe ist bei Steele und mir indessen angenähert dieselbe. Die Abweichung kann darin möglicherweise ihren Grund haben, dass Steele das Zn in geschmolzenem Zustand untersuchte, während mein Zn in Drahtform untersucht wurde.

Das Tait'sche Diagramm, das vom Verfasser nur als eine erste Annäherung bezeichnet wird, unterscheidet sich von meinem in mehreren Punkten. Der Hauptgrund mag in der Verschiedenheit der Metallindividuen liegen. So folgen bei Tait bei 0° der Reihe nach Au , Ag , Cu aufeinander, während das Steele'sche und mein reines Cu über dem Golde stehen. Mein unreines $Cu_{(6)}$ entspricht dem Tait'schen verhältnissmässig gut. Gross sind auch noch die Abweichungen bei Mg und Sn . Auf alle die Einzelheiten weiter einzugehen, dürfte indessen wenig Werth haben.

1) W. H. Steele, Phil. Mag. (5) 37. p. 218. 1894.

Zu weiteren Vergleichen dienen noch folgende Tabellen. Die erste von ihnen ist nach den Versuchen von Tait berechnet unter der Annahme, dass das zum Vergleichselement gewählte Grove'sche Element 1,95 Volt betrug. Die zweite Tabelle ist aus den Messungen von Ed. Becquerel berechnet unter der Annahme, dass das von ihm verwandte Kupfersulfatelement 1,07 Volt hatte. Die dritte Tabelle ist von Steele und die vierte endlich meinen Versuchen entnommen.

Thermoelectrische Kräfte in Mikrovolt bei 50°
auf Pb bezogen.

Körper	Tait	Ed. Becquerel	Steele	Noll
Kadmium	+ 4,75	{ +2,45 (Cd geg.) }	+ 4,79	+ 4,71
Zink	+ 3,51	{ +1,51 +1,71 (Zn geg.) }	+ 1,775 (Zn geg.) }	+ 3,318
Silber	+ 2,86	+2,18	+ 3,07	+ 2,68
Gold	+ 3,30	—	+ 3,19	+ 3,10
Kupfer	+ 1,81	+ 1,9	+ 3,37	{ +3,22 (rein) +1,3758 Cu ₀
Zinn	— 0,16	+ 0,33	— 0,091	— 0,067
Aluminium	— 0,56	—	— 0,42	— 0,41
Platin	— 1,15 (hämmerbar)	+ 0,38 — 2,14	—	{ +1,90 (Pt ₃), — 3,25 (Pt ₂), — 4,09 (Pt r.)
Magnesium	+ 1,75	—	—	— 0,113
Eisen	+ 14,74	+ 9,1, + 12,1	—	+ 11,835
Neusilber	— 14,47	— 12,7	—	— 14,68
Nickel	24,23	— 15,5	—	— 20,58
Quecksilber	—	— 3,3	—	— 4,03

Nach Braun ist die thermoelectrische Kraft für Pb—Hg
bei 50° = — 3,93.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Professor Dr. Himstedt für die freundliche Bereitwilligkeit mit der er mir die Mittel des Instituts zur Verfügung stellte, sowie insbesondere für seinen Rath und Beistand meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Giessen, Physik. Institut der Universität.

1) Braun, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1885.