# Die Thermoelektricität.

(Erster Theil.)

Thermoströme können entstehen 1) zwischen Metallen, 2) zwischen Metallen und Elektrolyten und 3) zwischen Elektrolyten.

In vorliegender Abhandlung findet man eine geschichtliche Darstellung der Thermoelektricität der Metalle (Elektromotoren erster Klasse). Die Thermoketten aus einem Metall und einem Elektrolyten und aus zwei Elektrolyten (Elektromotoren zweiter Klasse), so wie die Maaßbestimmungen aller drei Arten von Thermoströmen bleiben einer späteren Mittheilung vorbehalten, da die mir gegebene Zeit zur Bearbeitung des Ganzen nicht ausreichte.

Bei den Citaten habe ich diejenigen Werke eingeklammert, welche ich nicht selbst nachsehen konnte.

## Thermoelektricität der Elektromotoren erster Klasse.

Bald nach der Entdeckung des Galvanismus (1791) zeigte Alexander Volta, daß die neue Elektricität der Berührung heterogener Metalle ihre Entstehung verdanke, und lenkte durch den Scharfsinn in der Deduktion der von ihm beobachteten Thatsachen den Galvanismus aus dem Gebiete der thierischen Elektricität in das der Contaktelektricität hinüber. Dem neuen Jahrhundert schenkte er die nach ihm benannte Säule. Der große Aufschwung, welchen die Elektricitätslehre hierdurch erhalten, verlor sich allmählich in den beiden folgenden Jahrzehnten; bis Oersted's Entdeckung des Elektromagnetismus ihr einen neuen Impuls gab, und Schweigger in Halle durch den galvanischen Multiplicator (1820) die Physiker in den Stand setzte, die geringsten elektrodynamischen Wirkungen zu erkennen und zu messen. — Oersted's Ablenkung der Magnetnadel durch den galvanischen Strom war von solcher Wichtigkeit, daß sich gleich nach dem Bekanntwerden dieser Entdeckung, alle Physiker Europas mit ihr beschäftigten. In der Hand des Professor Thomas Johann Seebeck in Berlin wurde sie 1821 das Mittel für die Entdeckung eines neuen Zweiges der Elektricität, nämlich der Thermoelektricität, die den Namen ihres Entdeckers unsterblich gemacht hat.



Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Seebecks Fund war kein zufälliger, sondern die Folge reiflicher Ueberlegung und angestrengten Nachdenkens, wie aus seinen eignen Worten, die ich den Denkschriften der Berliner Akademie entnehme, hervorgeht. Seebeck sagt darin:

„Aus meinen Untersuchungen über den Magnetismus der galvanischen Ketten hatte sich ergeben, daß die Intensität des Magnetismus dieser Ketten in geradem Verhältniß zu der Energie der durch den feuchten Leiter begründeten chemischen Aktion stehe, mit dieser steige und falle; ferner, daß wenn auch in den gewöhnlich angewendeten und manchen andern galvanischen Ketten ein festes und gleiches Verhältniß zwischen der magnetischen und elektrischen Polarisation besteht, — die letztere, den herrschenden elektrochemischen und elektromagnetischen Theorien zufolge, als von dem Berührungspunkte der Metalle mit einander ausgehend angenommen, — dieses Verhältniß dennoch nicht unveränderlich sei, sondern daß der feuchte Leiter auch auf die Lage der Metalle gegen die magnetischen Pole der Ketten, einen entschiedenen Einfluß habe, und nicht selten gerade die entgegengesetzte Lage derselben von der, welche man als normal angesehen hatte, veranlasse.

Bei Fortsetzung der Untersuchungen über das gegenseitige Verhalten der elektrischen, chemischen und magnetischen Thätigkeiten in den galvanischen Ketten, stieß ich auf Erscheinungen, welche mir anzudeuten schienen, daß auch zwei Metalle für sich, kreisförmig mit einander verbunden, ohne Mitwirkung irgend eines feuchten Leiters magnetisch werden möchten. Auch noch andere Gründe schienen dafür zu sprechen. Denn aus mehreren Thatsachen schien hervorzugehen, daß nicht sowohl die Aktion an dem Berührungspunkte der Metalle mit einander, als vielmehr die Ungleichheit der Aktionen an den beiden Berührungspunkten der Metalle mit dem feuchten Leiter die magnetische Polarisation der ganzen geschlossenen Kette begründe; auch war wohl nicht zu bezweifeln, daß selbst dann, wenn der Aktion am zuerst genannten Berührungspunkte ein Antheil an der Erregung des Magnetismus zugestanden werden müßte, doch schon das Uebergewicht der Aktion an einem der Berührungspunkte über die an den anderen beiden Berührungspunkten eine magnetische Spannung veranlassen könne; und dieses, glaubte ich, berechtige wohl zu der Erwartung, daß bei irgend einem eintretenden Mißverhältniß in dem Zustande der Berührungspunkte zweier kreisförmig mit einander verbundenen Metalle eine magnetische Polarisation hervortreten könne.

Zu den ersten in diesem Sinne unternommenen Versuchen wählte ich zwei Metalle, welche ich als Glieder in den gewöhnlichen galvanischen Ketten mit Kupfer verbunden in manchen Stücken abweichend und veränderlich gefunden hatte. Wismuth und Antimon. Durch beide sah ich meine Erwartung erfüllt, doch war ihre Wirkung verschieden." *)

Die ersten Versuche Seebecks waren nun folgende. Als Galvanometer diente ihm eine Boussole, um welche, parallel der Magnetnadel, eine Kupferspirale von 40 Fuß Länge und 2½ Linien Breite, oder auch einfache Kupferstreifen von verschiedenen Dimensionen gelegt waren. Zwischen die freien Enden der Spirale oder Streifen wurden bei den ersten Versuchen zwei auf einander liegende, dann jedoch nur eine Metallscheibe gebracht. Als nun der Kreis durch Niederdrücken des oberen Endes der Kupferspirale geschlossen wurde, zeigte sich eine entgegengesetzte Deklination der Magnetnadel, je nachdem Wismuth oder Antimon den Kreis schloß, keine jedoch bei Anwendung von Zink, Silber oder Kupfer. Das Schließen der Kette war bei diesen

*) Abhandlungen der Berliner Akademie. Aus den Jahren 1822 und 1823. Im Druck erschienen 1825. Auch in Poggendorff's Annalen. B. 6.

Um diese Abhandlung nicht zu oft citiren zu müssen, sei ein- für allemal gesagt, daß sie alle Beobachtungen Seebecks enthält, und daß dieselben, mit wenigen Ausnahmen vom Juli 1821 bis Februar 1822 gemacht sind.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Versuchen durch Niederdrücken des oberen Endes der Spirale mit der Hand geschehen. Seebeck legte sich deshalb die Frage vor, ob hier nicht die Hand die Stelle eines feuchten Leiters vertrete und die magnetische Wirkung nur die Folge eines galvanischen Stromes von bekannter Entstehung sei; wogegen jedoch zunächst die Wirkungslosigkeit der Zinkscheibe sprach. Als ferner das Ende des Multiplicators mittelst einer mit Wasser benetzten Pappscheibe niedergedrückt wurde, blieb die Wirkung aus, und die Abweichung der Nadel änderte bei Wismuth ihr Vorzeichen, als die Pappe mit Salzwasser benetzt war. Daß die bloße Berührung mit der trocknen Hand nicht Ursache der Elektricität sein könne, wurde endlich dadurch festgestellt, daß Seebeck eine dünne Glasscheibe auf das Spiralende legte und nun beim Niederdrücken mit der Hand dieselben, wenn auch schwächeren Deklinationen erhielt wie oben. Nun befestigte Seebeck das obere Ende der Spirale auf der Wismuthscheibe, und drückte das untere Ende an die untere Fläche dieser Scheibe mit der Hand an, es erfolgte eine der früheren entgegengesetzte Deklination; wurden aber beide Enden der Spirale zugleich mit den Fingern an die Wismuthscheibe gedrückt, so zeigte sich keine Abweichung der Magnetnadel. Antimon verhielt sich auch hier entgegengesetzt wie Wismuth. Von vielen anderen Metallen und auch Erzen zeigten einige das Verhalten des Wismuth, andere die des Antimon, und die Uebrigen verhielten sich indifferent.

Ueberall war die Wirkung am Stärksten, wenn der metallische Kreis durch unmittelbares Auflegen der Hand geschlossen wurde, sie ward schwächer, wenn ein dünner Zwischenkörper die Hand davon trennte und hörte ganz auf, wenn zum Niederdrücken des Spiralendes eine zwei Fuß lange Stange von Holz, Glas oder Metall diente. Doch zeigte sich auch in diesem Falle bald eine Bewegung der Magnetnadel, wenn die Hand an das untere Ende der Metallstangen, nahe dem Punkte wo sie den Bogen berührten, gelegt wurde und wenn sie dort einige Zeit verweilte. Nach diesen Erfahrungen mußte sich der Gedanke aufdrängen, daß nur die Wärme, welche sich von der Hand dem einen Berühruugspunkte der Metalle stärker mittheilt als dem anderen, die Ursache des Magnetismus in diesen zweigliedrigen Ketten sein möchte. Vielfache Versuche bestätigten dies und die Entdeckung des Thermomagnetismus, oder wie es später richtiger hieß, der Thermoelektricität stand als vollendete Thatsache da.

Das Hauptresultat aus Seebecks zahlreichen Beobachtungen ist folgendes:

Wenn irgend zwei heterogene Metalle zu einem durch Löthung oder Berührung geschlossenen Kreise verbunden werden, und die beiden Verbindungsstellen durch Abkühlung, oder Erwärmung, oder durch Beides verschiedene Temperatur erhalten, so durchläuft diesen Metallkreis ein galvanischer Strom, der so lange dauert, als die Temperaturdifferenz anhält, und dessen Gegenwart und Richtung die Magnetnadel anzeigt.

Seebeck bezeichnet jedoch die Aktion, welche ich hier elektrisch genannt habe, stets als eine magnetische, wie er sich in der obengenannten Abhandlung denn überhaupt gegen die Identität und Wechselwirkung von Elektricität und Magnetismus ausspricht; seine Bezeichnung fand aber nicht überall Beifall.

Die Theorie der hydroelektrischen Kette lehrt, daß zwei heterogene Körper, die in zwei Punkten sich berühren, und so zu einem geschlossenen Kreise verbunden sind, sich deshalb elektrisch unwirksam zeigen, weil die an den beiden Verbindungsstellen allerdings entstehenden Spannungen einander entgegengesetzt und gleich sind, sich also aufheben müssen. Seebecks Versuche zeigen nun, daß die Erwärmung oder Abkühlung einer dieser Stellen die Gleichheit der Spannungen stört (wenigstens bei einem metallischen Kreise), und die Folge ist das Auftreten des elektrischen Stromes, der nach der Ursache seiner Erregung, und zum Unterschiede von



Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

anderen elektrischen Strömen, durch Oersted und Fourier*) den Namen thermoelektrischer Strom erhalten hat.

Die Erwärmung der Berührungsstelle zweier Metalle bringt nun aber elektrische Strömungen hervor, welche sich keineswegs aus der Stellung der benutzten Metalle in der voltaischen Spannungsreihe ableiten lassen, es fordert vielmehr die Richtung und Stärke der Thermoströme der verschiedenen Metallcombinationen die Aufstellung einer eignen thermoelektrischen Spannungsreihe, welche schon Seebeck mit großer Vollständigkeit ausführte. Antimon und Wismuth nehmen die äußersten Stellen in derselben ein und zwar steht Antimon am positiven, Wismuth am negativen Ende. Jedes Metall dieser Reihe ist negativ gegen ein anderes, welches dem Antimon näher steht, positiv gegen die dem Wismuth näher stehenden. Der positive elektrische Strom geht nach dem herrschenden Sprachgebrauche durch die erwärmte Berührungsstelle vom Wismuth zum Antimon und so bei allen anderen Metallen von — zu +. Wird die Berührungsstelle durch Eis, Aether u. s. w. abgekühlt, so hat der Strom entgegengesetzte Richtung an derselben.

Da die Metalle im Allgemeinen desto stärkere Ströme geben, je weiter sie in der Spannungsreihe von einander entfernt stehen, so war es ein sehr glücklicher Griff von Seebeck, daß er zu seinen ersten Versuchen Kupfer mit Antimon oder Wismuth verband, denn mit Zink und Silber vermochte er die Magnetnadel nicht abzulenken, wenn sie mit Kupfer verbunden waren; was ihm allerdings später, als er in der Wärme das wirkende Agens entdeckt hatte, durch Anwendung stärkerer Hitze leicht gelang.

Die Ströme, welche durch Verbindung zweier heterogenen Metalle zum Kreise und Erwärmung der einen Berührungsstelle erhalten werden, bieten nicht die einzige oder einfachste Form thermoelektrischer Erscheinungen dar; Seebeck bemerkte sehr bald, daß ein Kreis aus zwei homogenen Metallstücken ebenfalls Thermoströme gebe, ja er fand dieselben bei partieller Erhitzung eines Kreises aus einem einzigen Stücke.

Es wäre daher wohl möglich, daß die Ströme, welche bei Berührung zweier verschiedenen Metalle entstehen, nur die Resultante der beiden Ströme wären, welche in jedem einzelnen Metalle durch die Erwärmung erzeugt werden**), und es erscheint deshalb angemessen, mit den letzteren zu beginnen.

## I. Thermoelektrische Ketten aus einem einzigen Metalle.

Wie viele Physiker sich auch mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, so wurden doch die ersten ihn betreffenden Beobachtungen (die von Seebeck und Yelin) während etwa 30 Jahre wenig gefördert. Ja es herrscht in dieser Zeit sogar in Betreff der Stromrichtung eine solche Verwirrung in den verschiedenen Angaben, daß man glauben sollte, jeder Beobachter habe mit anderen Metallen operirt, und es ist das auch in gewissem Sinne richtig, da keine, oder doch nicht genügende, Rücksicht genommen wurde auf chemische Reinheit, Beschaffenheit der Oberfläche, Härte, Art der Erwärmung und Höhe der Temperatur, welche den entscheidentsten Einfluß auf Intensität und Richtung des Stromes haben.

Was zunächst Seebeck betrifft, so sagt derselbe in seiner oben citirten Abhandlung §. 45. über diese Ketten:

„Am Stärksten wurde die magnetische Polarität in den einfachen Metallkreisen gefunden, wenn

*) Schweigger, Journal für Physik und Chemie. 41. 49.
**) Magnus in Pogg. Ann. 83. 473.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

ein Theil derselben sich in fließendem oder glühendem Zustande befand und wenn die Enden des die Boussole umschließenden gleichartigen Metallbogens wechselsweise in den fließenden Theil eingetaucht wurden, oder wenn das eine Ende eines nicht oxydirbaren Metallbogens glühend mit dem andern kalten Ende desselben in Berührung gebracht wurde."

Bei Anwendung dieser hohen Temperatur-Grade erhielt er folgende Resultate:

Der positive Strom ging an der Berührungsstelle

a) vom warmen zum kalten Ende bei: Wismuth, Nickel, Legirung aus 2 Thl. Kupfer und 1 Thl. Nickel, Palladium, Platin N. 1., Kupfer N. 1., Platin N. 3. und Kupfer N. 2.;

b) vom kalten zum warmen Ende bei: Gold N. 2., Silber, Zink, Kadmium, Stahl und Stabeisen;

c) erst vom warmen zum kalten Ende, stärker erhitzt umgekehrt bei: Gold N. 1. und Messing N. 2.;

d) bald vom warmen zum kalten Ende, bald umgekehrt bei: Antimon.

e) Gar kein Strom wurde beobachtet bei: Zinn, Blei und Platin N. 4.

Die veränderlichen oder ungleichen Ströme der unter c) und d) angeführten Metalle veranlaßten eine weitere Prüfung. Ringe oder rechteckige Rahmen aus den krystallinischen Metallen Antimon, Wismuth und einer Legirung aus 8 Thl. Antimon und 3 Thl. Zinn in einem Stücke gegossen, zeigten bei lokaler Erwärmung elektrische Ströme. Dieselben waren bei Erwärmung gewisser Stellen am Stärksten, bei Erwärmung anderer am Schwächsten oder sie fehlten auch gänzlich. Beim Zerbrechen des Antimonringes bemerkte Seebeck in den Theilen, welche sich elektrisch verschieden gegen einander verhalten hatten, auch eine auffallende Verschiedenheit in ihrem krystallinischen Gefüge, die von dem rascheren oder langsameren Erkalten der einzelnen Theile nach dem Gusse herrührte. Auch gerade Antimonstangen zeigten dies verschiedene Krystallgefüge am oberen und unteren Ende, und verhielten sich zu einander wie zwei verschiedene Metalle, wenn man das obere Ende der einen mit dem unteren der anderen combinirte und dann die Berührungsstelle erwärmte.

Die nicht krystallinischen Metalle: Messing, Gold N. 2., Silber und Kupfer N. 2. lieferten Seebeck keine Spur von Thermoströmen, wenn ihr Kreis vor der Temperatur-Veränderung geschlossen war.

Die späte Veröffentlichung von Seebecks Untersuchungen machte, daß der Akademiker Julius v. Yelin in München, der durch Oersted Nachrichten von Seebecks Thermoketten aus zwei verschiedenen Metallen erhielt, die thermoelektrischen Ströme in Bogen aus einerlei Metall unabhängig von ihm entdeckte und ihre Existenz auch bei nicht krystallisirten Metallen nachwies. Er las die Abhandlung, welche seine Entdeckung enthielt, am 12. April 1823.

Mit einer empfindlicheren Boussole versehen als Seebeck fand Yelin*), „daß alle Metalle ohne Ausnahme, sobald sie an zwei Stellen ungleichen Temperaturgraden ausgesetzt sind, zu Magnetomotoren werden und zwar verhältnißmäßig um so stärker, je größer in beiden Stellen ihre Wärme-Differenz ist." Yelin operirte mit Metallstücken von verschiedenen Dimensionen, die er lokal erhitzte und abkühlte. Unter die Magnetnadel geschoben, wurde dieselbe von ihnen abgelenkt. Der Stärke ihrer Wirksamkeit nach, ordnete er die Metalle in folgende Reihe:

Wismuth, Antimon, Zink, Silber, Kupfer, Platin, Messing, Gold, Zinn, Blei.

Die Richtung des Stromes hat Yelin nicht bestimmt und es hat das seine Schwierigkeiten bei

*) Gilberts Annalen. 73. 415.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Anwendung von Stangen, in derem Innern der Strom cirkulirt. Die Abhängigkeit des Stromes von der Krystallisation, wo dieselbe vorhanden, hat auch er erkannt.

Eine wesentliche Bedingung, unter welcher Thermoströme in gleichartigen Metallen entstehen und welche vorher den Beobachtern entgangen war, fand Sturgeon*) in der Härte. Von einem hufeisenförmigen Stahlstücke war ein Schenkel gehärtet, der andere nicht; wenn die Biegung erwärmt wurde während die an den Enden umgebogenen Schenkel in Quecksilbernäpfchen tauchten, die mit dem Galvanometer in Verbindung standen, so ging der Strom vom harten zum weichen Theile. Beim Kupfer hatte derselbe eine entgegengesetzte Richtung. Magnetisirung des Stahls hat nach Sturgeon keinen Einfluß auf dessen Thermoströme. Derselbe experimentirte ferner mit rechteckigen Rahmen, Ringen, Stangen und Kegeln aus Antimon und Wismuth und bestätigte die bereits bekannte Abhängigkeit der bei lokaler Erwärmung entstehenden Ströme von der Krystallisation.

Sehr vielfach hat sich Becquerel**) vor und nach Sturgeon mit Thermoströmen und auch mit denen gleichartiger Metalle befaßt. Er bediente sich des Galvanometers, dessen Multiplikator er anfangs aus einem Drahte des zu untersuchenden Metalles verfertigte, während er später an die Enden des Multiplikators hinreichend lange Drahtenden befestigte, die er dann prüfte. Becquerel drehte die Zuleitungsdrähte des Galvanometers zu flachen Spiralen auf, erhitzte eine derselben zum Glühen und legte sie dann auf einander, der Strom durchlief sofort den geschlossenen Kreis. Er bog die Spitzen der Zuleitungsdrähte zu Häkchen um, welche er dann vereinigte, wurde nun der Draht rechts oder links von diesem Vereinigungspunkte erhitzt, so entstand auch dann ein Strom. Ferner schürzte er in einen Draht einen Knoten, oder wickelte einen Theil des Drahtes zur Spirale auf und verband die Enden eines solchen Drahtes mit den Multiplikatordrähten, wenn er dann die Temperatur des Drahtes unmittelbar neben dem Knoten oder der Spirale erhöhte, so entstand auch in diesem Falle ein Thermostrom. Becquerel schreibt die Entstehung des Stromes in diesen Versuchen dem Umstande zu, daß eine Verschiedenheit stattfinde in der Fortpflanzung oder Bewegung der Wärme nach rechts und links vom Erwärmungspunkte aus, in Folge der Anwesenheit des Knotens oder der Spirale***). Dasselbe finde statt bei krystallinischen Metallen.

L. Nobili zu Reggio studirte dieselben Erscheinungen†). Er befestigte an die Zuleitungsdrähte des Galvanometers zwei gleiche Drähte von solcher Länge, daß wenn das freie Ende des einen erhitzt wurde, die Wärme sich dem Galvanometerdrathe nicht mittheilen konnte. Wurden nun die freien ungleich warmen Enden in Berührung gesetzt, so ging der Strom von warm zu kalt bei: Wismuth, Platin, Gold, Silber, Blei und Zinn; von kalt zu warm bei Antimon, Eisen und Zink.

Ganz andere Resultate erhielt der Amerikaner Emmet††). Nach ihm zerfallen die Metalle in folgende zwei Klassen:

1) solche, bei denen der positive Strom mit der Wärme nach derselben Richtung geht: Platin, Gold, Silber, Kupfer, Nickel;

---

*) Gehler. 6. 720. und 9. 774. (Philos. Magaz. July 1831. und Bibl. univ. Août. 1831.)

**) Schweigg. Journ. 39. 448. und 57. 306. (Annal. de Chim. et de Phys. 23. 135. und 41. 357.)

***) Traité d'électricité et de magnétisme. 1855. I. 155.

†) Schweigger, Journal. 53. 265.

††) Dove, Repertorium. I. 344.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

2) solche, bei denen der positive Strom eine dem Gange der Wärme entgegengesetzte Richtung hat: Zinn, Blei, Zink, Eisen, Quecksilber, Arsenik, Antimon, Wismuth.

Emmet bemerkte nicht, daß dies Verhalten der Metalle sich bei hohen Temperaturen änderte, wie es oft bei Berührung ungleichartiger Metalle der Fall ist. Die verschiedene elektrische Tendenz jeder dieser beiden Gruppen giebt nach ihm zugleich den Grund für ihr verschiedenes chemisches Verhalten gegen die Wärme an. Da nämlich die Metalle der ersten Gruppe bei steigender Wärme positive El. abgeben, so werden sie dadurch elektronegativer, ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff wird verändert, sie oxydiren schwer, ihre Oxyde sind durch Wärme reducirbar; die der zweiten werden durch Wärme positiver, oxydiren leicht, ihre Oxyde sind schwer durch Hitze zu reduciren. Da indessen die Resultate von Emmet's Versuchen im Allgemeinen nicht bestätigt sind, so mögen auch seine Schlüsse auf sich beruhen.

Matteucci*) und Vorsselman de Heer**) schrieben über denselben Gegenstand, ohne daß sie ihn wesentlich förderten. Es sei nur bemerkt, daß Vorsselmann, abweichend von Nobili, beim Silber einen Strom fand, der vom kalten zum warmen Ende ging, und daß er behauptet, auch das Quecksilber errege einen Strom, was sich später nicht bestätigt hat.

Weit genauer, wenn auch noch nicht die möglichen Fälle der Entstehung fraglicher Ströme hinreichend von einander trennend, sind die Versuche von Henrici***). Er gab den zu untersuchenden Metallen die Form von Drähten oder schmalen Streifen, befestigte sie auf einem Brettchen, so daß zwei winkelig gebogene Enden sich federnd berührten, während die anderen mit dem Galvanometer in Verbindung standen. Neben dem Berührungspunkte der beiden gleichartigen Drähte wurde das Ende eines dünnen Messingstreifens aufgelegt, welcher, durch eine untergestellte Flamme erhitzt, die Erwärmung des einen Drahtes vermittelte. Mit beginnender Erwärmung weicht die Galvanometernadel langsam aus, um zuletzt eine bleibende Ablenkung zu erhalten. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt, worin ein von dem erwärmten Ende zum kalten übergehender Strom mit +, ein entgegengesetzter mit — bezeichnet ist.

| Metalle. | Stromrichtung. | Ablenkung. |
|---|---|---|
| 1. Kupfer | + | 3° und 4° |
| Dieselben Drähte, der eine (a) geglüht, der andere (b) nicht. | | |
| Erwärmung von a | + | 4 |
| Erwärmung von b erst | — | 1 |
| dann | + | |
| 2. Messing | + | 5 und 4 |
| Dieselben Drähte beide geglüht | — | $1\frac{1}{2}$ — 3 |
| 3. Silber. (Von gewöhnlichen Thalern, kupferhaltig) | + | 3 — 1 |
| Dieselben Drähte beide geglüht | + | 4 — $3\frac{1}{2}$ |

*) (Bibl. univ. 1828. 37. 118. Ibid. Ser. III. 15. 187.)
**) Pogg. Ann. 49. 114. und 119. Ibid. 47. 502.
***) Pogg. Ann. 80. 167.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

| Metalle. | Stromrichtung. | Ablenkung. |
|---|---|---|
| 4. Silber. (Von den feinsten hannöverschen Thalern.) | — | 2 — 3 |
| Dieselben Drähte, der eine (a) geglüht, der andere (b) nicht; | | |
| Erwärmung von a | + | 3 bis 4 |
| Erwärmung von b | — | 3 |
| Dieselben Drähte beide geglüht | — | 1 und 1 |
| 5. Zinn | + | $3\frac{1}{2}$ — 2 |
| 6. Kadmium | + | 2 — $1\frac{1}{2}$ |
| 7. Platin | + | 5 — 4 |
| Dasselbe geglüht | + | 7 — 6 |
| 8. Gold | + | 5 — $5\frac{1}{2}$ |
| 9. Neusilber | + | 6 — 7 |
| 10. Nickel, in Streifen | + | 13 — 14 |
| 11. Zink, in Streifen | — | 11 — 12 |
| 12. Zink, in Drähten | — | 14 — 16 |
| 13. Eisen | — | 15 — 16 |
| 14. Antimon, in dünnen Stangen | — | 20 — 20 |
| 15. Wismuth, in dünnen Stangen | — | 40 — 50 |
| 16. Blei | | 0 |
| 17. Quecksilber | | 0 |

Daß neben dieser Tabelle Emmet's Ansichten nicht bestehen können, sieht man leicht. Auch Becquerels Meinung, daß Ungleichmäßigkeit in der Fortleitung der Wärme den Strom in einem sonst homogenen Drahte hervorrufe, hat sich nicht als richtig erwiesen. Henrici führte Kupfer- und Eisendrähte durch die Scheidewand eines mit Schnee gefüllten Gefäßes und erhitzte sie unmittelbar neben dem Austritte, aber ohne die geringste Wirkung. Sobald indessen die Drähte nicht homogen sind, geben sie leicht elektrische Ströme durch Erwärmung. So ist es, nach Henrici, nicht schwer durch mechanische Mittel (z. B. durch einen Schlag mit dem Hammer, durch einen Zangendruck, Feilenstrich 2c.) eine Drahtstelle so zu verändern, daß eine Erwärmung neben derselben elektrische Ströme hervorruft. Wird an einem Eisendraht eine kleine Stelle geglüht, so verhält sich diese wie ein anderes Metall. Das Ausglühen soll die darauf untersuchten Metalle negativer machen, der Strom also bei Erwärmung der Berührungsstelle stets vom geglühten zum ungeglühten Metalle gehen. Das Galvanometer gab für solche Combinationen folgende Ablenkungen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kupfer 3° | Neusilber 6 | Eisen 6 | Silber 3 |
| Gold 3 | Zink 14 | Messing 4 | Platin 5. |

Da bei Zink das Glühen nicht anwendbar, so wurde das eine Drahtende gehämmert, um so seine Dichtigkeit zu erhöhen.

Ich komme weiter unten auf diese Angaben zurück, und es wird sich dann zeigen, daß die Art der Erwärmung, welche Henrici anwandte, kein ganz sicheres Resultat zuläßt.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Eine klare Uebersicht und sichere Resultate bietet erst Magnus*). Seine Untersuchung beschränkt sich auf die dehnbaren Metalle; das Verhalten der Wismuth- und Antimonkrystalle war schon vor ihm von Svanberg untersucht, und das von diesem Gefundene durch Franz bestätigt. Doch davon später.

Magnus bemerkt zunächst, daß man bei Strömen in einem einzigen Metalle zwei Fälle von einander trennen muß. Man kann nämlich 1) einen Strom in einem ganz in sich geschlossenen Leiter erzeugen, der nur aus einem einzigen Metall besteht oder, wenn man einen Multiplikator anwenden will, ein so langes Stück des zu prüfenden Metalls enthält, daß bei Erwärmung der zu untersuchenden Stelle eine Temperatur-Veränderung der Enden, wo die Berührung mit den Multiplikator-Drähten stattfindet, nicht zu befürchten ist. Und man kann 2) einen Strom erhalten, wenn man zwei Stücke eines und desselben Metalls mit einander berührt, von denen das eine wärmer ist als das andere. Die Erfolge sind in diesen beiden Fällen ganz verschieden.

### 1. Ströme in geschlossenem Leiter aus dehnbarem Metall.

Was diese betrifft, so entsteht, wie durch Henrici bekannt ist, ein Strom, wenn die Grenze zwischen harten und weichen Theilen desselben erwärmt wird. Soll die Richtung und Intensität dieser Ströme bestimmt werden, so muß man eine zu starke Erwärmung vermeiden, weil sie eine Veränderung der Härte veranlassen kann. Magnus wandte deshalb gewöhnlich nur die Temperatur 100° C. an. Es wurde dazu ein cylindrisches Gefäß aus Blech benutzt von 4 Zoll Höhe und 2,5 Zoll Durchmesser, das mit einem Deckel versehen. Durch dieses wurde eine an beiden Enden offne Glasröhre von 0,25 Zoll Durchmesser in horizontaler Richtung gesteckt und in der Entfernung von 1 Zoll vom Boden mittelst Korke in den zu diesem Zwecke angebrachten beiden Hülsen befestigt. Wurde das so eingerichtete Gefäß mit Wasser gefüllt und dies im Kochen erhalten, so nahm der innere Raum der Röhre sehr nahe die Temperatur von 100° C. an. In diese Röhre wurde die zu erwärmende Stelle des Drahtes gebracht und dann die beiden offnen Enden derselben mit Stöpseln aus Baumwolle verstopft, um Abkühlung durch Luftzug zu vermeiden.

Es ist diese Art der Erwärmung der von Henrici gewählten, bei welcher ein schmaler Messingstreifen auf die Berührungsstelle gelegt wird, vorzuziehen, weil man bei letzterer nicht sicher ist, daß beide Metalle an der Berührungsstelle auch gleiche Temperatur erhalten, und weil die Berührung mit einem dritten Metalle Veranlassung zu neuen Strömen geben kann.

Die Verbindungsstellen des Versuchsdrahtes mit den Multiplikatordrähten müssen dieselbe Temperatur haben, da sonst ein Strom durch Berührung der verschiedenen Metalle entsteht. Um diese Gleichheit der Temperatur zu erlangen, befanden sich die Klemmschrauben dieser Verbindungsstellen nahe bei einander in einem Holzkasten. Die Drähte gelangten in denselben durch möglichst enge Oeffnungen der Seitenwände.

Es entstand nun zunächst die Frage, ob noch andere Umstände als die schon angeführte Verschiedenheit in der Härte Thermoströme in geschlossenen Leitern hervorrufen können. Das erste was sich darbot war Becquerel's oben besprochener Knoten. Magnus sagt, da Becquerel Rothglühhitze angewandt habe, so könne der Strom davon hergekommen sein, daß die erwärmte Stelle weich geworden, während der Draht in dem Knoten seine Härte behalten habe. Es bleibe indessen auch möglich, daß ein Strom jedesmal entstehe, wenn die Berührungsstelle zwischen einem starken und einem schwachen Drahte erwärmt werde. Aus mehreren von ihm zur Entscheidung des letzten Punktes angestellten Versuchen wähle ich den entschei-

*) Pogg. Ann. 83. 469.



Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

dendsten aus. Ein Messingdraht von 3' Länge und 3''' Dicke, wurde so abgedreht, daß ein Stück von 6'' in der Mitte seiner Länge nur einen Durchmesser von 0,'''5 behielt. Wenn nun eine von den beiden Stellen, wo die dickere Masse mit der dünneren zusammenhing, in dem beschriebenen Apparate erwärmt wurde, so entstand kein Strom. Dieser und noch drei andere ähnliche Versuche mit gleichem Resultat beweisen, daß ein Unterschied der Dicke des Metalls allein nicht hinreicht, einen Thermostrom zu erzeugen, und Magnus nimmt an, daß der Strom von Becquerels Knoten durch eine Verschiedenheit der Härte bedingt sei, wie oben schon gesagt. Er sagt: Man kann sich leicht überzeugen, daß es sich so verhält, denn macht man in einen Kupfer-, Messing- oder sonst einen Draht einen Knoten und erwärmt eine neben demselben liegende Stelle nur bis 100° C., so entsteht kein Strom, der Draht mag hart oder weich sein. Erhitzt man aber eine Stelle des harten Drahtes bis zum Glühen und erwärmt nach der Abkühlung eine nebenliegende Stelle bis 100°, so zeigt sich ein Strom, und häufig ist dies der Fall während des Glühens selbst, indem, wenn die Flamme nicht ganz ruhig ist, sie oft die eine Grenze der harten und weichen Theile mehr erwärmt als die andere. Bei einem harten Drahte kann sich allerdings die Sache so verhalten, nicht aber bei einem weichen. Gaugain*) hat deshalb auch eine andere Erklärung gegeben. Der Strom, sagt er, bleibt stets dann aus, wenn bei dem mit einem Knoten versehenen Drahte die sich kreuzenden Theile ohne Berührung an einander vorüber gehen, oder wenn zwischen zwei auf einander folgenden Windungen der Spirale keine Berührung stattfindet. Es ist hiernach diese von Becquerel beobachtete Thatsache nichts anderes als eine besondere Form des Versuches, bei dem man durch Berührung zweier gleichartigen, aber ungleich erwärmten Drähte einen Strom hervorruft.

Ein zweiter Umstand der (außer der Härteverschiedenheit) Thermoströme im geschlossenen Leiter hervorruft ist die Beschaffenheit der Oberfläche. Ist ein Theil der Oberfläche eines Drahtes chemisch verschieden von seiner Masse und zugleich leitend, so entsteht nach Magnus ein Strom, wenn man den Draht da erwärmt, wo er aus dem Ueberzuge hervorragt. Als ein solcher Ueberzug kann z. B. eine, wenn auch außerordentlich dünne galvanisch abgelagerte Schicht von einem anderen Metalle dienen, oder die Oxydhaut, welche beim Glühen sich bildet. Der größte Theil des auf diese Weise entstehenden Stromes kreist an der erwärmten Stelle, nur ein kleiner Bruchtheil durchläuft als abgezweigter Strom das Galvanometer.

Nicht leitende Ueberzüge oder Veränderungen in der Glätte der Oberfläche können keinen Thermostrom im geschlossenen Leiter erzeugen, wie Magnus durch Versuche nachgewiesen. Nachdem Magnus so die Bedingungen ermittelt hatte, unter denen überhaupt die fraglichen Ströme entstehen können, stellte er Versuche an, ihre Richtung und Intensität zu bestimmen. Es konnten dabei nur die dehnbaren Metalle in Betracht kommen, da nur sie durch den Drahtzug oder die Walze härter und dann durch Erhitzung wieder weich gemacht werden können.

Die verschiedenen Metalle wurden alle gleich behandelt, um die erhaltenen Resultate möglichst vergleichbar zu machen. Als Drähte von 0,'''9 Durchmesser wurden die schwer schmelzbaren ausgeglüht, die übrigen in einem Oelbade von 200° C. 1 Stunde erhitzt. Dann wurde jeder Draht bis zur Hälfte seines Durchmessers, 0,45 Linien, dünner gezogen und in diesem Zustande der Härte zu den Versuchen gebraucht. Stücke von 6' Länge wurden in der Mitte 2' lang wieder erweicht, durch Glühen oder im Oelbade, von Oxyd gereinigt, und dann die beiden Grenzstellen zwischen hart und weich im oben beschriebenen Apparate

*) Comptes rendus. 36. 615.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

auf 100° C. erwärmt. Die dadurch erhaltenen entgegengesetzten Ablenkungen waren nicht leicht um mehr als 1—2° verschieden. Folgende Tabelle enthält die Resultate der Untersuchung.

| Metalle. | Richtung des Stromes. | Ablenkung. |
|---|---|---|
| Messing | vom weichen zum harten | 55° |
| Silber (mit 0,87 Procent Kupfer) | " " " " | 46 |
| Stahl | " " " " | 45 |
| Silber mit 25 Proc. Kupfer | " " " " | 40 |
| Kadmium | " " " " | 25 |
| Kupfer | " " " " | 18 |
| Gold N. 1. mit 9,7 Proc. Kupfer (Preuß. Friedrichsd'or) | " " " " | 10 |
| Platin | " " " " | 5 |
| Gold N. 2. mit 2,1 Proc. Silber (Holl. Dukaten) | " " " " | 2 |
| Neusilber | vom harten zum weichen | 34 |
| Zink | " " " " | 30 |
| Zinn | " " " " | 5 |
| Eisen | " " " " | 4 |
| Blei | ungewiß | 0 |

Da die eingeschalteten 6' langen Drähte verschiedenes Leitungsvermögen hatten, so sind die erhaltenen Zahlen dadurch modificirt; auch ist es fraglich, ob durch fortgesetztes Ziehen die Härte nicht noch hätte erhöht werden können, was dann ebenfalls andere Ablenkungen gegeben haben würde.

Stahl und Eisen zeigen nach der Tabelle ein sehr verschiedenes Verhalten, doch kommen auch Stahlsorten vor, bei welchen der Strom vom harten zum weichen geht, und vielleicht giebt es Eisen, welches einen umgekehrten Strom zeigt als die Tabelle sagt. Auch die einzelnen Kupfersorten zeigen große Verschiedenheiten. Die angewandten Metalle waren nicht besonders gereinigt.

## 2. Ströme bei Berührung zweier Stücke desselben dehnbaren Metalls.

Die Existenz dieser Ströme ist oben schon mehrfach besprochen. Bei vier verschiedenen Combinationen ist ihre Entstehung möglich und zwar bei Berührung: a) zweier harten Drähte, von denen der eine warm, der andere kalt, b) zweier weichen, ebenfalls mit verschiedener Temperatur, c) eines harten und eines weichen, wenn der erste warm und der zweite kalt, und d) eines harten und eines weichen, von denen der erste kalt und der zweite warm ist.

Magnus hat mit großer Sorgfalt auch diese Ströme studirt. Er gebrauchte dazu dieselben Drähte wie oben in Stücken von mindestens 18" Länge, deren freien Enden er die Temperatur 100° oder 250° und 8° C. gab. Zur Erwärmung und immer gleichmäßigen Berührung diente ihm folgender Apparat. In ein Blechgefäß von gleichen Dimensionen wie das oben erwähnte waren in einer Höhe von 1" über dem Boden zwei sich rechtwinklig kreuzende, horizontale Röhren eingesetzt von 0,"5 Lumen. An der Kreuzungsstelle war eine dritte senkrechte Röhre angebracht, die mit den ersten communicirte und aus dem Deckel des Gefäßes hervorragte. In den horizontalen Röhren befanden sich vier Glasröhren, um den Contakt der Drähte mit



Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

dem Gefäße zu verhindern. Den Kreuzpunkt ließen diese Röhren frei, hier war ein Stückchen Holz mit ebner Oberfläche befestigt, auf welchem der durch die eine Röhre gesteckte und zu erwärmende Draht ruhte, während er in der Mündung der Röhre durch einen Kork gehalten wurde. Die Mündungen der zweiten horizontalen Röhre waren gleichfalls durch Korke geschlossen. In der vertikalen Röhre befand sich ein leicht beweglicher Holzstab, der oben eine Schale trug, in der ein Gewichtsstück von 1 Pfund lag. Mit dieser Kraft drückte er also den unter ihm liegenden Draht auf das Holzstück. Durch Füllen des Gefäßes mit Wasser, welches im Sieden erhalten wurde, nahm das Innere der Röhren die Temperatur 100° an. Sobald der Draht diese Temperatur erreicht hatte, wurde, nachdem vorher der Holzstab gehoben war, durch eine Oeffnung des Korkes der noch leeren horizontalen Röhre der kalte Draht soweit eingeführt, bis er den warmen kreuzte, und darauf wurden beide durch den Stab auf einander gedrückt.

Für die höhere Temperatur wurde ein Bad von leichtflüssigem Metall angewandt, das auf 250° erhalten wurde. Zur Erwärmung des Drahtes diente hier eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, die mit der Biegung in dem Metallbade stand. In dem einen Schenkel fand die Erwärmung des einen Drahtes statt, und wenn sie geschehen war, so wurde in den andern der kalte eingeführt. Die Röhren waren so eng, daß die Drähte in der Spitze des Winkels auf einander trafen. Die höhere Temperatur ist nur bei edlen Metallen angewendet, weil sie bei den übrigen eine Oxydschicht hervorbringt, welche das Resultat der Versuche zweifelhaft machen würde.

So wie der kalte den warmen Draht berührt, weicht die Nadel ab, allein der erste Ausschlag derselben wird immer kleiner, weil die Temperatur der Metalle sich ausgleicht. Die folgende Tabelle giebt die Mittelwerthe dieses ersten Ausschlages aus einer größeren Anzahl von Versuchen, welche mit denselben Drähten angestellt wurden, die zu den vorhergehenden Versuchen dienten. Die Zahlen dieser und der früheren Tabelle sind jedoch nicht unmittelbar mit einander zu vergleichen, da diese die ersten Ausschläge, jene die dauernden Ablenkungen der Nadel bezeichnen.

Die Richtung des Stromes ist wie oben durch + und — angegeben. + bedeutet, daß der Strom an der Berührungsstelle von warm zu kalt, — daß er von kalt zu warm geht.

| Metalle. | Beide Drähte | | Einer hart, der andere weich, | |
|---|---|---|---|---|
| | hart | weich | der harte warm | der weiche warm. |
| 1. Der eine Draht 100°, der andere 8° C. | | | | |
| Neusilber | — 40° | — 72° | erst — 5°, darauf + 24 | — 80° |
| Silber (fein) mit 0,87 pC. Kupfer | — 7 | — 3 | — 73 | + 68 |
| Kupfer | — 3 | — 8 | — 24 | + 15 |
| Zinn | — 7 | — 10 | + 7 | — 20 |
| Zink | + 28 | + 28 | + 62 | — 34 |
| Platin | + 24 | + 22 | + 13 | + 36 |
| Gold N. 2. mit 2,08 pC. Silber | + 5 | + 6 | + 3 | + 5 |

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

| Metalle. | Beide Drähte hart | Beide Drähte weich | Einer hart, der andere weich, der harte warm, | Einer hart, der andere weich, der weiche warm. |
|---|---|---|---|---|
| Gold N. 1. mit 9,7 pC. Kupfer | + 6° | + 5° | erst + 2°, darauf — 11 | + 19° |
| Kadmium | + 26 | + 15 | — 53 | + 55 |
| Messing | + 3 | + 12 | — 90 | + 90 |
| Silber mit 25 pC. Kupfer | + 6 | + 12 | — 82 | + 78 |
| Queckfilber | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Blei | ungewiß. | | | |
| 2. Der eine Draht 250°, der andere 8° C. | | | | |
| Silber (fein) | — 20 | — 17 | — 90 | erst — 3, dann + 90 |
| Platin | + 84 | + 80 | + 90 | + 90 |
| Gold N. 2. | + 17 | + 28 | + 12 | + 27 |
| Gold N. 1. | + 54 | + 31 | erst + 10, dann — 30 | + 69 |
| Silber mit 25 pC. Kupfer | + 90 | + 90 | erst + 6, dann — 90 | + 90 |
| Queckfilber | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Blei | ungewiß. | | | |

Eisen und Stahl fehlen in der Tabelle, weil verschiedene Versuche zu große Abweichungen in ihren Resultaten gaben. — Das Queckfilber war in Röhren eingeschlossen, und es bestätigt Magnus das schon von Henrici im Widerspruche mit Vorsselmann de Heer erhaltene Resultat. — Magnus bemerkt zu der Tabelle Folgendes: Betrachtet man dieselbe, so sieht man leicht, daß der Strom bald dem Gange der Wärme gleichgerichtet ist, bald nicht. Bei einigen Metallen ist die Intensität des Stromes, welche durch einen Unterschied in der Härte bedingt ist, größer als die, welche durch die Temperatur-Differenz veranlaßt wird; so geht z. B. der Strom beim Silber stets vom weichen zum harten Drahte, welcher auch der wärmere sei; bei andern Metallen ist es umgekehrt, z. B. beim Platin und beim Gold N. 2, bei welchen der Strom stets vom wärmeren zum kälteren geht, welches auch das härtere sei. Bei diesen beiden ist aber auch, wie aus der ersten Tabelle hervorgeht, der Strom, welcher durch Verschiedenheit in der Härte entsteht, sehr gering (beim Platin 5°, beim Golde 2°), beim Silber hingegen ist er ziemlich stark (46° und 40°).

Merkwürdig sind die Umkehrungen des Stromes, welche mehrfach vorkommen. Wird z. B. das feine weiche Silber von 250° mit dem kalten harten in Berührung gebracht, so ist der Strom, welcher durch die Temperatur-Differenz entsteht, anfangs, wo diese noch sehr groß ist, der stärkere, gleich darauf aber wird die Richtung des Stromes entgegengesetzt, denn indem die Temperaturen beider Dräthe sich ausgleichen, wird die Richtung, welche der Unterschied in der Härte bedingt, überwiegend, der Strom geht nun vom weichen zum harten Drahte, während er bei der ersten Berührung vom harten zum weichen ging.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Bald nach Magnus Versuchen hat auch Gaugain*) deren angestellt. Derselbe kreuzte die Enden der Metalldrähte und erhitzte dann die vorstehenden Spitzen eine nach der andern in der Flamme. Nur wenige seiner Versuche sind indessen mit Drähten, welche sich metallisch berührten, angestellt, und er stimmt hier nicht überall mit Magnus' Resultaten überein. Die Hauptsache ist in seiner Abhandlung die Untersuchung der Drähte mit oxydirter Oberfläche und auf diese komme ich weiter unten bei den Ketten aus verschiedenen Metallen.

### 3. Thermoströme der Metallkrystalle.

Sehr leicht entstehen Thermoströme, wenn man die Enden einer Wismuth- oder Antimon-Stange mit dem Galvanometer verbindet und nun verschiedene Punkte der Stange erwärmt. Schon früh suchte man die Ursache in dem krystallinischen Gefüge, bis J. Svanberg**) die Vermuthung zur Gewißheit erhob. Die Krystallform beider Metalle gehört nicht zum regulären System, sondern ist das Rhomboeder. So gut wie nun die Krystalle der nicht regulären Systeme sich nach verschiedenen Richtungen gegen Wärme und Licht verschieden verhalten, ist das auch denkbar in Bezug auf die durch Wärme hervorgerufene Elektricität. Unter den Hauptspaltungsrichtungen der Antimon- und Wismuthkrystalle ist eine, welche sich von den übrigen durch größeren Glanz unterscheidet; auf ihr steht die Hauptachse des Krystalls senkrecht. Aus einer größeren Masse der Metalle lassen sich nun immer Stücke herausfinden, welche eine regelmäßige Schichtung zeigen. Svanberg schnitt daraus Stäbchen, deren Längsachse mit der Ebene des höchsten Glanzes zusammenfiel, und andere, deren Längsachse auf dieser Ebene senkrecht stand. Die ersteren nennt er A, die anderen B.

Antimon und Wismuth haben nun das gemein, daß die Stäbe A positiver und die Stäbe B negativer sind, als jeder andere aus demselben Metall geschnittene Stab. Die thermoelektrische Kraft zwischen A und B von jedem einzelnen Metall ist ziemlich bedeutend. Nimmt man einen zwischen A und B liegenden Stab, d. h. einen solchen, dessen Länge anders gegen die Spaltungsebene geneigt ist, oder der kein regelmäßiges Krystallgefüge hat, so findet er sich negativ gegen A und positiv gegen B. Dies Verhalten erklärt die Thatsache, daß bei lokaler Erwärmung von Antimon oder Wismuth so leicht Ströme entstehen, da hier die Krystalle in den verschiedensten Lagen sich berühren. Um die Richtung der Ströme zu bestimmen, welche bei Berührung von warmem und kaltem Wismuth oder Antimon entstehen, ist es nöthig A mit A, und B mit B zu combiniren, und zwar muß man sich von der Homogenität der Stäbe vorher überzeugt haben, d. h. dieselben dürfen, wenn ihr Berührungspunkt erwärmt wird, die Galvanometernadel nicht bewegen. Svanberg befestigte die Stäbe an kupferne Handhaben, welche die Enden der Zuleitungsdrähte des Galvanometers waren. Die Stäbe waren vom Kupfer an bis fast an ihr freies Ende mit Schnee umhüllt. Es zeigte sich nun, daß, wenn nach Erwärmung des einen Endes, die Berührung beider hergestellt wurde, bei Wismuth oder Antimon A der Strom vom kalten zum warmen Metall, bei den Stäben B aber vom warmen zum kalten Metall geht. Eine Stromumkehrung wurde durch Steigerung der Temperatur-Differenz beider Enden niemals beobachtet.

R. Franz***) hat die Versuche von Svanberg wiederholt, bestätigt und vervollständigt. Er operirte mit Würfeln von etwa einen Centimeter Seite mit regelmäßiger Schichtung. Sie wurden durch qua-

*) Archives des sciences phys. et nat. 23. 69.
**) Pogg. Ann. E. 3. 153. (Compt. rend. 1850. N. 8.)
***) Pogg. Ann. 83. 374.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

dratische Kupfersäulen mit einer Kraft von $7\frac{1}{2}$ Kilogramm zusammengepreßt, und standen durch die Kupfersäulen mit den Galvanometerdrähten in Verbindung. Ein Glascylinder, vorher im Sandbade auf 100° erwärmt, konnte mittelst Schrauben so eingestellt werden, daß er die Verbindungslinie beider Würfel genau berührte, also auch erwärmte.

Zu einem Vorversuch diente ein Wismuthkrystall mit natürlichen Flächen, den man erhalten kann durch Schmelzen einer größeren Menge Wismuths und Abgießen der noch flüssigen inneren Masse nach dem Durchstoßen der erstarrten Oberfläche. Der Krystall wurde zwischen die Kupfersäulen geklemmt und ergab nun bei Erwärmung irgend eines seiner Theile einen Strom nach derjenigen Kupfersäule, nach welcher der Hauptblätterdurchgang abfiel. Mit anderen Worten: der positive Strom ging stets von der Erwärmungsstelle, in der Richtung, welche die größte Spaltbarkeit durch ihre Neigung bei der jedesmaligen Lage des Krystalls andeutete.

Zu den weiteren Versuchen dienten zwei Paar Würfel aus regelmäßig geschichtetem Wismuth. Bei dem ersten Paare war der Blätterdurchgang zwei Würfelflächen parallel, bei dem zweiten gegen zwei Würfelflächen um 30°, also gegen zwei andere um 60° geneigt. Der Kürze wegen sollen die Kupfersäulen A und B heißen und ein Strom, der von B nach A geht, mit + bezeichnet werden. Die Verbindungslinie von A und B hat die axiale und eine auf ihr senkrechte die äquatoriale Lage. Die erwärmte Berührungslinie der Metallwürfel ist die obere horizontale.

Die Resultate aus Franz' Versuchen sind nun, möglichst kurz zusammengestellt, folgende.

| | Ausschlag der Nadel. |
|---|---|
| a) Die nach der Hauptspaltungsrichtung geschnittenen Würfel. | |
| α. Beide Spaltungsebenen vertikal und äquatorial . . . . . | 0° |
| β. Beide Spaltungsebenen horizontal . . . . . | 0° |
| γ. Beide Spaltungsebenen axial, die eine horizontal, die andere vertikal . . . . . | 0° |
| δ. Die eine Spaltungsebene äquatorial, die andere axial, der erste Würfel liegt an B, der andere an A . . . . . | + 45° |
| b) Die Würfel der zweiten Art. | |
| ε. Die Spaltungsebenen heben oder senken sich von der vertikalen Berührungsfläche der beiden Würfel beiderseits unter gleichem Winkel, schneiden sich selbst also unter 60° oder 120° . . . . . | 0° |
| ζ. Die Spaltungsebenen sind parallel und schneiden die Horizontalebene unter 30°. Neigung abwärts von B nach A . . . . . | + 34,5° |
| η. Ebenso; die Neigung aber = 60° . . . . . | + 19,7° |
| Bei (ζ) und (η) bleiben Richtung und annähernd auch die Stärke des Stromes dieselben, wenn man den Glasstab von der Berührungslinie fort nach A oder B hin bewegt, nur darf man A und B nicht zu nahe kommen. | |

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

| | Ausschlag der Nadel. |
|---|---|
| c) Würfel beider Arten. | |
| ϑ. Der Würfel bei B mit äquatorialer Spaltungsebene; der bei A mit um 30° gegen die Horizontalebene geneigter und nach B fallender Spaltungsebene . . . . . | + 28° |
| ι. Ebenso, aber die Neigung der Spaltungsebene des Würfels bei A = 60° . . . . | + 13° |
| κ. Ebenso, aber die Neigung der Spaltungsebene des Würfels bei A ist entgegengesetzt und = 30° . . . . . | + 35° |
| λ. Ebenso wie (κ), aber die Neigung ist = 60° . . . . . | + 29° |

Wo der Ausschlag der Nadel = 0° angegeben ist, zeigten sich bei den Versuchen oft geringe und unregelmäßige Schwankungen der Nadel, die nur der Ungleichheit in der Struktur der Würfel zuzuschreiben sind. Die angegebenen Grade sind Mittelwerthe. Vertauscht man die Lage der Würfel auf passende Art, so sind die Abweichungen der Nadel natürlich entgegengesetzt.

Antimonwürfel, bei denen zwei gegenüberstehende Flächen durch die Hauptspaltung gebildet wurden, zeigten in den unter α, β und γ angegebenen Lagen ebenfalls keinen Strom, in der Lage δ aber wich die Nadel bei Erwärmung um 12,4° aus in derselben Richtung wie beim Wismuth.

Was die regulären Krystalle betrifft, so läßt sich erwarten, daß sie die so eben besprochenen Erscheinungen nicht zeigen werden, da bei ihnen die physischen Eigenschaften nach allen Richtungen gleich sind. Ich habe einen schönen Bleiglanz-Würfel verschiedenen Versuchen unterworfen, er verhielt sich aber durchaus wie ein nicht krystallisirter Körper.

Die beim Wismuth und Antimon erhaltenen Resultate veranlaßten Franz*) eine Art von Nachbildung ihrer Krystalle aus dünnen Blechen dehnbarer Metalle herzustellen. Er schichtete zu diesem Zwecke aus Blechen von etwa 1 Zoll Durchmesser Säulen auf, gegen deren Längsachse die einzelnen Plättchen um etwa 45° geneigt waren. Durch passende Mittel waren die Säulen in der Richtung ihrer Längsachse stark zusammengepreßt und die beiden Endbleche standen mit den Drähten eines Spiegelgalvanometers in Verbindung. Nehmen wir an, die Bleche seien Quadrate, so stoßen die Seitenflächen der Säule in zwei gegenüber liegenden stumpfen und zwei spitzen Winkeln zusammen. Denken wir uns nun die Plattensäule durch eine eben so gestaltete Wismuthsäule ersetzt, in welcher die Hauptspaltungsebene mit der Fläche der Platten übereinstimmt, so würde bei Erwärmung der spitzen Säulenwinkel kein Strom entstehen, wenigstens keiner, den das Galvanometer anzeigen kann, wenn die Enden der Säule mit den Zuleitungsdrähten verbunden sind, bei Erwärmung der stumpfen aber einer entstehen, welcher nach der Seite gerichtet ist, nach welcher die Spaltungsebene abfällt. Als nun die geschichteten Säulen aus verschiedenen Metallen an ihren stumpfen Winkeln durch eine Stichflamme erhitzt wurden, entstanden Ströme, welche bei einigen dieselbe Richtung wie im Wismuth, bei anderen eine entgegengesetzte hatten.

*) Pogg. Ann. 97. 34.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Der Strom ging bei:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Silber mit 25 pC. Kupfer<br>Zink<br>Messing | wie im Wismuth, | und bei: feinem Silber<br>Silber mit 78 pC. Kupfer<br>Neusilber<br>Kupfer | entgegengesetzt wie im Wismuth. |

Die Säulen bestanden aus 100 bis 1400 Platten, je nach deren Dicke, und die Ströme waren wegen des großen Leitungswiderstandes schwach. Nach der oben mitgetheilten zweiten Tabelle von Magnus geht aber bei Berührung eines kalten und warmen Metalles der Thermostrom bei:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Silber mit 25 pC. Kupfer<br>Zink<br>Messing | vom warmen zum kalten, | und bei: feinem Silber<br>Neusilber<br>Kupfer | vom kalten zum warmen Metall. |

Franz glaubt deshalb die Sache so erklären zu können. In jeder Scheibe der geschichteten Säulen, welche an der einen Seite erwärmt ist, geht ein schwacher Strom nach der Beschaffenheit des Metalls entweder von warm zu kalt oder umgekehrt. Die einzelnen Ströme addiren sich und werden erst in ihrer Gesammtheit dem Galvanometer merkbar. Demnach müßte auch in den einzelnen Blättern des krystallisirten Wismuths der Strom von dem warmen zum kalten Ende gehen. Wenn man aber nach Svanberg zwei Wismuthstäbe A, deren freie Enden verschiedene Temperatur haben, in Contakt setzt, so geht der Strom vom kalten zum warmen. Dies erklärt sich Franz so, daß er annimmt, in dem Stabe mit erwärmtem freien Ende gehe der Strom von diesem zum andern, also zum kalten, und das freie kalte Ende des zweiten Stabes diene bloß als Leiter dieses Stromes, der also an der Berührungsstelle von kalt zu warm, in dem ersten Stabe aber von warm zu kalt gehe. Wismuth ohne vorherrschende Krystallisation müßte, nach Franz, bei Berührung eines kalten und warmen Stabes einen Strom von warm zu kalt an der Berührungsstelle geben.

Auch William Thomson hegte den Wunsch, die Wismuth- und Antimonkrystalle, welche nicht leicht in allen Größen zu bekommen sind, durch künstliche Mittel zu ersetzen. Es leitete ihn dabei der Gedanke an das optische Verhalten von durchsichtigen Körpern, die einer Spannung unterworfen sind (die Doppelbrechung des rasch gekühlten Glases), und an John Tyndall's Krystallbildung aus amorphen Körpern, die derselbe dann zu magnetischen Experimenten benutzte.

Wesentlich ist bei den Krystallen, die nicht zum regulären Systeme gehören, die Verschiedenheit der Dichtigkeit nach verschiedenen Richtungen, und von diesem Gesichtspunkte aus könnte man Thomson's Versuche auch mit denen von Magnus zusammen stellen, welche harte und weiche Drähte desselben Metalles behandeln.

Thomson spannte*) einen Theil eines Kupferdrahtes und erwärmte dann die Stelle, wo der gespannte und nicht gespannte Theil zusammenhingen. Der Strom ging vom gespannten zum nicht gespannten Drahtende. Ferner erwärmte er eine Stelle in einem Kupferdraht und spannte nun denselben abwechselnd bald rechts bald links von dieser Stelle; jedesmal entstand ein Strom, der sich mit dem Wechsel in der Spannung sogleich umkehrte. Thomson findet**), daß das Ziehen der Metalle durch den Drahtzug,

*) Archives des sciences phys. et nat. 27. 51. Comptes rendus. 39. 252.
**) Arch. des sciences phys. et nat. 34. 149.



Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

welches Magnus anwandte, im Ganzen dasselbe Resultat gebe wie ein bloßes Recken oder seitliches Pressen. Er zweifelt nicht, daß man mit Drähten oder Blechstreifen der verschiedenen Metalle durch longitudinale oder transversale Spannung, oder durch schiefe Spannung und seitliche Erwärmung alle thermoelektrischen Erscheinungen der krystallisirten Körper nachahmen könne. Daß die Blechstreifen durch Spannung eine Dichtigkeitsveränderung erleiden, ist wohl unzweifelhaft; es bleibt jedoch noch festzustellen, welcher Art dieselbe ist.

Sehr wichtig würde es sein, wenn es sich bestätigte, was Thomson von den Magneten behauptet. Er sagt nämlich, daß ein Magnet sich wie ein Krystall verhalte und passend erwärmt Ströme gebe. Ein eisernes Band war in einer Richtung magnetisirt, welche mit seiner Längsachse einen Winkel von 45° bildete und gab, als eine Seite erwärmt wurde während die andere kalt blieb, einen Strom, wenn die beiden Enden welche gleiche Temperatur hatten mit dem Galvanometer verbunden wurden. — Schon Wertheim hat darauf hingewiesen*), daß der Magnet wahrscheinlich als ein Körper mit ungleichen Axen anzusehen sei.

## II. Thermoketten aus zwei verschiedenen Metallen.

Seebeck's Entdeckung der Thermoketten aus zwei verschiedenen Metallen wurde vor der Publikation seiner Abhandlung in den Denkschriften der Berliner Akademie durch kurze Notizen der Journale und durch mündliche Mittheilungen vielfach bekannt und die Versuche wurden von Vielen wiederholt und bestätigt. Eine Reise Oersted's im Jahre 1823 veranlaßte die Untersuchungen Yelin's und brachte auch nach Frankreich die Kenntniß der neuen Elektricitätsquelle. In Paris experimentirte Oersted gemeinschaftlich mit Fourier**), während Becquerel für sich allein im genannten Jahre seine Untersuchungen begann. In Holland sehen wir, auch in der ersten Zeit, A. van Beek†) in Utrecht und in Cambridge J. Cumming††) das neue Feld bearbeiten. Der Erstere bestätigte Seebeck's Entdeckung, ohne Wesentliches hinzuzufügen.

### 1. Die Spannungsreihe der einfachen Metalle für geringe Temperatur-Differenzen.

Seebeck ordnete die Metalle in eine Reihe ein, in welcher sie ihren Platz nach ihrer Wirkung auf die Magnetnadel erhielten. Es ist dies die thermoelektrische Spannungsreihe, in welcher jedes Metall sich zu irgend einem folgenden positiv, zu einem voranstehenden aber negativ verhält, wenn der Berührungspunkt der jedesmaligen Combination nur wenig erwärmt wird. Ich lasse Seebeck's Reihe und die einiger andern Beobachter folgen.

---

*) Pogg. Ann. 77. 69
**) Schweigg. Journ. 41. 48. (Annales de Chimie, 22. 375.)
†) Gilbert's Annalen, 73. 433.
††) Schweigg. Journ. 40. 312. (Annals of Phil. June, Sept., Novemb. 1823.)

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

1. Seebeck.

+
Tellur.
Antimon.
Arsenik (rein).
Eisen (rein).
Stahl.
Kadmium.
Platin N. 4.
Wolfram.
Kupfer N. 3. (Cementkupfer.)
Zink.
Silber.
Gold N. 2. (rein).
Iridium.
Rhodium.
Kupfer N. 2.
Molybdän.
Chrom.
Platin N. 3.
Zinn.
Blei.
Quecksilber.
Platin N. 2.
Messing N. 2.
Kupfer N. 1.
Gold N. 1. (Ungarische Dukaten).
Messing N. 1.
Titan.
Mangan.
Kupfer N. 0. (rein).
Uran.
Platin N. 1.
Palladium.
Kobalt.
Nickel.
Wismuth.
—

2. Cumming. 1823 *).

Antimon.
Arsenik.
Eisen.
Graphit } Kohle
Zink.
Silber.
Osmium und Iridium.
Kupfer.
Gold.
Rhodium.
Messing.
Blei.
Zinn.
Mangan.
Kobalt.
Palladium.
Platin.
Nickel.
Quecksilber.
Wismuth.

3. Becquerel. 1827 **).

Antimon.
Eisen.
Zink.
Kupfer.
Silber.
Gold.
Zinn.
Blei.
Quecksilber.
Platin.
Wismuth.

4. Becquerel. 1855 ***).

Antimon.
Eisen.
Zink.
Silber.
Gold.
Kupfer.
Zinn.
Blei.
Platin.
Wismuth.

5. Hankel. 1844 †).

Antimon.
Eisen.
Kadmium.
Galvanisches Kupfer.
Silber N. 1.
Silber N. 2.
Zink.
Platin N. 2.
Silber (12löthig).
Kupfer N. 1. (Draht).
Blei.
Zinn.
Kupfer N. 2.
Messing.
Gold.
Platin N. 1. (Blech).
Kobalt.
Nickel.
Neusilber.
Wismuth.

6. Matthiessen. 1858 ††).

Selen.
Tellur (gereinigt, gegossen).
Antimon (rein, gegossen).
Rother Phosphor.
Antimonkrystall A (nach Svanberg).
Antimonkrystall B " "
Eisen (Clavierdraht N. 4.)
Calcium (gepreßt).
Arsen (rein, ein Stück).
Lithium (gepreßt).
Strontium (gepreßt).
Antimon (käuflich, gepreßt).
Kadmium (rein, Blech).
Kupfer (galvanoplastisch).
Zink (rein, gepreßt).
Gaskohle.
Silber (rein, hartgezogener Draht).
Antimon (rein, gepreßt).
Iridium.
Gold (rein, hartgezogener Draht).
Platin (käuflicher Draht).
Kupfer N. 2. (käuflicher Draht, weich).
Kupfer N. 1. " " "
Zinn (rein, gepreßt).
Blei (rein, gepreßt).
Magnesium (gepreßt).
Aluminium (harter Draht, enthält: Si 2,34 Fe 5,89 u. Al 91,77).
Quecksilber.
Natrium (gegossen).
Palladium (harter Draht).
Kobalt N. 2.
Nickel (käuflich, eisenhaltig).
Neusilber (käuflich, harter Draht).
Kalium (gegossen).
Kobalt N. 1. (gepreßt).
Wismuthkrystall A (nach Svanberg).
Wismuthkrystall B " "
Wismuth (rein, gegossen).
Wismuth (rein, gepreßt).
Wismuth (käuflich, gepreßt).

---

*) Schweigg. Journ. 40, 323.
**) Pogg. Ann. 9. 356. (Ann. de chim. et de phys. 31. 371.)
***) Traité etc. 1. 157.
†) Pogg. Ann. 62. 205.
††) Pogg. Ann. 103. 413.



Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Bei Vergleichung der Reihen zeigen sie mancherlei Abweichungen von einander in der Stellung einzelner Metalle. Der Grund davon liegt entweder in der Verschiedenheit der den Berührungspunkten der Ketten gegebenen Temperatur-Differenzen, oder darin, daß die Beobachter unter demselben Namen dennoch verschiedene Metalle in Händen hatten, sei es nun in Bezug auf chemische Reinheit oder molekulares Gefüge. Einzelne Combinationen geben auch so schwache Ströme, daß ein Irrthum deshalb leicht möglich wird. Hankel's Reihe gilt für Temperatur-Differenzen von 100°. Bei Matthiessen sind dieselben bei weitem nicht so bedeutend. Die Reihe des ersteren beruht größtentheils auf Messungen, die des letzteren ganz und enthält außerdem fast nur reine Metalle. Sie zeigt auf das Auffallendste, welch großen Einfluß die molekulare Beschaffenheit eines Metalles auf sein thermoelektrisches Verhalten ausübt. Was zunächst die Metallkrystalle angeht, so ist deren Verhalten bereits oben besprochen, es widerspricht indessen die theoretisch sehr wahrscheinliche Angabe von Svanberg der Stellung, welche Matthiessen den gegossenen (nicht regelmäßig krystallisirten) Antimon- und Wismuth-Stäben anweist. Nach dem ersteren sollen sie zwischen den Stäben A und B stehen, während sie das hier nicht thun. Es liegt die Vermuthung nahe, ob vielleicht das langsamere Erkalten, welches bei den Metallen statthaben muß wenn man größere Krystalle erhalten will, das thermoelektrische Verhalten derselben schon allein zu ändern im Stande sei, wie es beim Stahle nach Cumming der Fall ist.

Sehr merkwürdig ist die Stellung der gepreßten Antimon- und Wismuthdrähte. Die Presse, welche Matthiessen gebrauchte, diente ihm ursprünglich zur Herstellung von Drähten der Erd- und Alkali-Metalle. Sie bestand aus einem Stahlstücke mit cylindrischer Höhlung, die einerseits ganz offen war, andrerseits in eine feine kreisrunde Oeffnung mündete. In die Höhlung kam das fragliche Metall; ein stählerner Piston wurde auf dasselbe gesetzt und mit Hülfe eines Schraubstockes eingepreßt. Das Metall trat dann als Draht aus der freien Oeffnung hervor und zwar, wenn es erforderlich war, unter Steinöl. Durch Erhitzung der Presse gelang es auch von Wismuth, Antimon u. s. w. Drähte zu erhalten. Die gepreßten Drähte von Antimon und Wismuth sind nach der Spannungsreihe (und den noch nicht gegebenen Spannungszahlen) beide ungefähr gleich viel negativer als die gegossenen Stäbe. Welcher Art die molekulare Veränderung sein mag, die das Pressen in den Metallen hervorbringt, bleibt durch weitere Untersuchungen festzustellen, wozu die dehnbaren Metalle sich wohl am Besten eignen dürften, da wir für sie durch Magnus den Einfluß verschiedener Härte auf ihr thermoelektrisches Verhalten kennen. Eine Spannungsreihe, die auf Vollständigkeit Anspruch machen wollte, müßte überhaupt jedes Metall, bei dem es möglich ist, im harten und weichen Zustande aufnehmen, da vielleicht nicht überall diese beiden Arten desselben Metalles unmittelbar bei einander stehen.

Für die galvanische Spannungsreihe hat bekanntlich Volta das Gesetz aufgestellt, daß die elektrische Differenz je zweier Glieder dieser Reihe gleich ist der Summe der elektrischen Differenzen aller zwischenliegenden Glieder. Es fragt sich nun, ob dies Gesetz auch für die thermoelektrische Reihe gültig ist. Seebeck verneint es, doch war seine Beobachtungsmethode zu messenden Versuchen, worauf es hier ankommt, nicht angethan. Durch Becquerel's sinnreiches Verfahren ist indessen die Gültigkeit dieses Gesetzes auch für die Thermoketten dargethan*). Bei den ersten Versuchen, welche er zur Vergleichung der Stärke von Thermoströmen anstellte, machte er bald die Erfahrung, daß der Leitungswiderstand, der bei den verschiedenen

*) Schweigg. Journ. 57. 312. (Ann. de chim. et de phys. 41. 353.)

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Ketten nicht derselbe war, eine Vergleichung der Resultate nicht zulasse. Durch ein eben so einfaches wie zweckmäßiges Verfahren gelang es ihm indessen, diesem Faktor für alle Ketten eine genau gleiche Größe zu geben und ihn so unschädlich zu machen. Er verband nämlich die verschiedenen zu prüfenden Ketten so mit einander, wie folgendes Schema es zeigt.

| Kupfer | Eisen | Platin | Kupfer | Zinn | Eisen | Zink | Kupfer | Silber | Gold |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | a | b | c | d | e | f | g | h | i |

Die beigedruckten Namen bezeichnen die Metalle der Kettenverbindung, zu denen Drähte von 2 Decimeter Länge und ½ Millimeter Dicke dienten. a, b, c bis i sind die Löthstellen der einzelnen Drähte. Die beiden freien Enden waren mit dem Galvanometer verknüpft. Die Löthstellen wurden nun alle auf die Temperatur 0°, gebracht, bis auf eine einzige, die bis 20° erwärmt wurde. Die verschiedenen dadurch erhaltenen Abweichungen der Nadel und hieraus abgeleiteten Stromintensitäten waren folgende:

| Erwärmung auf 20° der Löthstelle zwischen | Ablenkung der Nadel. | Intensität des Stromes. |
|---|---|---|
| Eisen — Zinn . . . . | 36°,50 | 31,24 |
| Kupfer — Platin . . . | 15 | 8,55 |
| Eisen — Kupfer . . . | 34,50 | 27,96 |
| Silber — Kupfer . . . | 4 | 2 |
| Eisen — Silber . . . | 33 | 26,20 |
| Eisen — Platin . . . | 39 | 36,07 |
| Kupfer — Zinn . . . | 7 | 3,50 |
| Zink — Kupfer . . . . | 2 | 1 |
| Silber — Gold . . . | 1 | 0,50 |

Wenn man nun mit Rücksicht auf die Ordnung der Metalle in der thermoelektrischen Reihe die Stromintensitäten vergleicht, so findet sich das Spannungsgesetz bestätigt. Bei Eisen — Platin ist z. B. diese Intensität = 36,07, bei Eisen — Kupfer = 27,96 und bei Kupfer — Platin = 8,55. Addirt man die beiden letzteren Intensitäten, so ergiebt sich 36,51, während der Versuch die wenig abweichende Zahl 36,07 ergab. Ordnet man die Metalle nach der Spannungsreihe und setzt zwischen je zwei aufeinander folgende die Intensitätszahl, so erhält man nach Becquerel folgendes Schema, welches ich zur weiteren Bestätigung des Spannungsgesetzes hieher setze: Eisen 26,20 Silber 0,50 Gold 0,26 Zink 1 Kupfer 3,28 Zinn 4,76 Platin. Ich will jedoch zu bemerken nicht unterlassen, daß wir hier wieder eine andere Anordnung der Metalle finden als oben. Die Auseinandersetzung von Becquerel's Verfahren zur Ableitung der Stromintensitäten aus den Abweichungen der Nadel*) würde mich zu weit von meinem Thema entfernen.

*) Pogg. Ann. 6. 345.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Ein anderer Punkt, den Becquerel erörtert*), ist der Einfluß der Länge und Dicke der Kettenglieder auf die Stromstärke. Er findet, daß beide keine Wirkung darauf ausüben, wenn man absieht vom Leitungswiderstande. In Betreff der Drahtlänge bedarf die Sache wohl keiner weiteren Erörterung, da die elektromotorische Kraft offenbar nur im Berührungspunkte ihren Sitz hat. Daß der Querdurchschnitt der Drähte keinen Einfluß ausübe, prüfte Becquerel durch ein gleiches Verfahren wie das für das Spannungsgesetz angewandte. Die Kette bestand aber jetzt aus 12 in abwechselnder Folge hinter einander liegenden Eisen- und Kupferdrähten, deren Durchmesser $\frac{1}{10}$ bis 3 Millimeter betrug. Bei der Temperatur von 15° je einer Löthstelle, während die der anderen 0° war, erfolgte allemal eine Ablenkung von 14°.

Ehe ich diesen Versuch von Becquerel kannte, habe ich gleichfalls dahin einschlagende Experimente angestellt und bin auf etwas anderem Wege auch zu dem Resultate gelangt, daß die elektrische Spannung von der Größe der Berührungsfläche unabhängig ist.

Es scheint mir das allerdings schon aus dem Ohm'schen Gesetze zu folgen, indessen nimmt Franz**) das Gegentheil an und gründet auf diese Annahme die Erklärung der Stromumkehrung, welche nach ihm in der Eisen — Kupfer-Kette nur dann stattfindet, wenn die Berührungsstelle oxydirt ist; ich will deshalb einen meiner Versuche kurz beschreiben. Es dienten mir dazu zwei an die Zuleitungsdrähte des Galvanometers befestigte harte Messingdrähte von 2' Länge und 2''' Durchmesser. Ihre Oberflächen waren gehörig gereinigt und von den beiden freien Enden das eine eben, das andere zu einem kurzen Kegel zugespitzt. Auf das ebene Ende wurde mit Quecksilber (um Veränderung durch Erhitzen zu vermeiden) ein etwa 2''' langer Cylinder von Kadmium gelöthet. Die Spitze des Kegels war ebenfalls amalgamirt und die so zugerichteten Drähte wurden nun im Erwärmungsapparate von Magnus zur Berührung gebracht. Beim Sieden des Wassers wich die Galvanometernadel um 6° ab. Der dadurch angezeigte Strom ist die Differenz der beiden entgegengesetzten Ströme, welche an den beiden Berührungsstellen von Messing und Kadmium entstehen, und es folgte aus der Richtung der Abweichung, daß der Strom der größeren Berührungsfläche auch der stärkere sei. Die Temperatur der Verbindungsstellen mit den Galvanometerdrähten war = 15° R., also die Wärmedifferenz = 65°. Nun wurde der zugespitzte Messingdraht entfernt, statt seiner ein etwa liniendicker Kadmiumdraht eingesetzt und die Lampe unter dem Erwärmungsapparat fortgenommen. Der jetzt sehr starke Strom nahm mit der Temperatur natürlich ab und als er nur noch eine Ablenkung von 6° bewirkte, war die Temperaturdifferenz = 2°. Nimmt man nun an, daß für die genannten Grenzen der Strom der Messing — Kadmium-Kette proportional der Temperatur wächst, so war der zuerst erhaltene Ueberschuß etwa = 0,03 des ganzen Stromes, also verhielten sich die Stromstärken an den ungleich großen Berührungsflächen zu einander wie 1,03:1, während die Berührungsflächen sich verhielten wie 16:1. Man darf also behaupten, daß die Größe der Berührungsfläche ohne Einfluß auf die Stromstärke war. Der geringe Unterschied aber in der Intensität beider Ströme rührt, wie ich glaube, davon her, daß die Kegelspitze, sei es durch Strahlung oder durch Luftzug, (letzterer war durch die Baumwollenstöpsel wohl nicht ganz verhindert) kälter erhalten wurde als die große Berührungsfläche. Uebrigens war auch der Leitungswiderstand bei der zweiten Ablenkung von 6° größer als bei der ersten, was die Zahl 0,03 nur verkleinern kann.

---

*) Schweigg. Journ. 57. 319.
**) Pogg. Ann. 85. 395.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Es ist mehrfach die Frage aufgeworfen, ob die elektrischen Ströme, welche beim Aneinanderreiben guter Leiter entstehen, thermoelektrische seien. Die erste Notiz, welche ich darüber finde, steht in einem Briefe Muncke's an Poggendorff*). Muncke erzählt darin, es habe ihm ein Fremder (Wartmann aus Lausanne) folgenden Versuch gezeigt. Wenn man eine Wismuth- und eine Antimonstange mit je einem Zuleitungsdrahte des Galvanometers in Berührung bringe, indem man sie mit den Fingern dagegen drücke, und nun mit der einen Stange die andere berühre oder gegen sie stoße, so weiche die Nadel aus, sie thue dasselbe nach entgegengesetzter Richtung, wenn man die Stangen an einander reibe. Poggendorff erklärt sogleich die Sache dahin, daß beim Berühren die wärmsten Stellen diejenigen sind, welche man anfaßt, beim Reiben aber die geriebenen, wodurch die entgegengesetzten Ströme bedingt sind.

Becquerel**) löthete an die Enden des Galvanometerdrahtes Platten verschiedener Metalle, kittete die Löthung in Kork ein, um sie ohne Erwärmung anfassen zu können, und rieb nun die Platten leicht gegen einander. Die erhaltenen Ströme hatten ganz dieselbe Richtung wie diejenigen, welche durch bloße Erwärmung der Platten entstanden sein würden und die Spannungsreihe der Metalle war für Reibung dieselbe wie die thermoelektrische. Becquerel schließt daraus, daß die entwickelte Wärme auf das Resultat des Versuches Einfluß übe, daß aber die complicirten Effekte, welche beim Reiben statthaben, nicht zu unterscheiden erlauben, ob sie die einzige Ursache der Erscheinung sei. Bloße Pressung oder Schläge auf zwei sich berührende Metalle geben nach Becquerel keinen Thermostrom, wenn seitliche Verschiebung und damit verbundene Reibung vermieden werden.

Gaugain***) suchte die Frage zu lösen, ob die Reibung an sich eine elektromorische Kraft erregen könne. Zu dem Ende bestimmt er mittelst eines Galvanometers A die Intensität i des Stromes, der durch Reibung einer Eisenplatte auf einer Kupferscheibe hervorgebracht wird, und zugleich durch eine kleine aus einem Eisen- und einem Kupferdraht gebildete Thermokette, die in die Kupferscheibe eingelassen und mit einem Galvanometer B verbunden ist, die bei der Reibung erfolgende Temperatur-Erhöhung. Darauf legt er das System der beiden Platten ruhig auf die Mündung eines mit warmem Wasser gefüllten Gefäßes, erwärmt dasselbe so lange, bis die Nadel des Galvanometers B dieselbe Lage annimmt, welche sie beim Reiben besaß und notirt nun auch die entsprechende Ablenkung i' des Galvanometers A. Wenn man mit gleichförmiger Bewegung reibt und die Ablenkungen der Galvanometer nicht eher beobachtet, als bis sie beinahe stationär geworden sind, so wird die kleine Thermokette die Temperatur der geriebenen Metallflächen richtig anzeigen und es wird dann i' die Intensität des bloß durch Erwärmung entstandenen Stromes vorstellen, i—i' dagegen die des durch bloße Reibung erzeugten. Nun fand Gaugain, daß i—i' sich bald positiv, bald negativ erweist, niemals 2—3 Grad übersteigt und im Mittel so gut wie Null ist. Daraus schließt er dann wohl mit Recht, daß die bei gegenseitiger Reibung zweier Metalle erzeugten Ströme rein thermoelektrischer Natur seien. Eine Bemerkung Poggendorff's sagt, daß P. Erman†) diese Ansicht nicht getheilt habe; weiteres kann ich darüber indeß nicht beibringen. — Ich habe Reibungsversuche mit einigen Metallen angestellt, um die Ströme, welche die vier Combinationen von harten und weichen Drähten

*) Pogg. Ann. 52. 314.
**) Traité etc. I. 132.
***) (Compt. rend. 36. 541.) Pogg. Ann. Erg. B. 4. 511.
†) (Report of the British Association etc. 1845. 102.)

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

desselben Metalls geben, wenn der eine gerieben wird während der andere reibt, zu erhalten, und fand dieselben eben so gerichtet wie Magnus sie für warme und kalte Drähte angiebt. Der eine Draht war um eine sich drehende Scheibe geschlungen und der andere wurde gegen ihn gehalten; der erste ist dann als kaltes, der zweite als warmes Metall anzusehen. Die Metalle waren Neusilber, Messing und Kadmium. Eine Umkehrung des Stromes, wie sie Magnus beim Neusilber angiebt, habe ich nicht erhalten. Es können diese Versuche zur Bestätigung der eben ausgesprochenen Ansicht Gaugain's dienen.

### 2. Spannungsreihe der Metalle für höhere Temperatur-Differenzen. Stromumkehrungen.

Wie schon gesagt ist, gelten die oben mitgetheilten Spannungsreihen nur für geringe Temperaturdifferenzen der beiden Verbindungsstellen. Im Allgemeinen wächst bei den verschiedenen Combinationen die Stromstärke mit der Temperatur und zwar anfangs proportional derselben; bei einigen bleibt diese Proportionalität nahezu innerhalb der Beobachtungsgrenzen, bei anderen nimmt, wenn eine gewisse Wärmedifferenz der Löthstellen erreicht ist, die Stromstärke immer weniger zu, bis sie bei noch steigender Temperatur schwächer und endlich Null wird, um von da ab nach entgegengesetzter Richtung wieder zu wachsen, so daß also das vorher positive Metall jetzt negativ ist und das negative positiv. Seebeck hat auch diese Stromumkehrungen zuerst beobachtet, wenngleich nicht bei Ketten aus einfachen Metallen, sondern bei solchen aus einem einfachen Metall und einer Legirung leichtflüssiger Metalle. Von den Legirungen soll weiter unten die Rede sein. Für die einfachen Metalle ist Cumming*) der erste, welcher den bei höherer Temperatur eintretenden Stromwechsel beobachtete; derselbe findet nach seinen Versuchen statt, wenn Eisen mit Zink, Silber, Kupfer, Gold oder Messing zur Kette verbunden und bis zum Rothglühen erhitzt wird.

Nach Becquerel**) zeigt die Eisen-Kupfer-Kette beim Rothglühen die Umkehrung des Stromes. Bei Silber-Zink wächst der Strom bis zur Temperatur-Differenz von 120° C., nimmt dann ab und ändert bei 236° sein Vorzeichen. Bei Gold-Zink tritt das Strommaximum bei 70° und der Stromwechsel bei 150° ein. Die umfassendsten Beobachtungen über den Stromwechsel der Thermoketten sind von Hankel***) und Thomson†) angestellt. Es ist zu bedauern, daß sie nicht chemisch reine Metalle anwendeten, weil nun ihre Messungen nur Gültigkeit haben für die Ketten, mit welchen sie operirten. Sie fanden Stromwechsel bei folgenden Ketten:

| Hankel. | | | | Thomson. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zink-Silber | bei | 155° | R. | Blei-Messing | bei | 44° | C. |
| Zink-galv. Kupfer | „ | 171 | | Silber-Zink | „ | 47 | |
| Gold-Messing | „ | 224 | | Silber-Gold | „ | 71 | |
| Zink-Eisen | „ | 252 | | Gold-Zink | „ | 72 | |
| Galv. Kupfer-Eisen | „ | 270 | | Eisen-Kadmium | „ | 162,5 | |
| Silber-Eisen | „ | 295 | | Eisen-Silber | „ | 237 | |
| Gold-Kupfer N. 2. | „ | 330 | | Eisen-Kupfer | „ | 280 | |
| Kupfer N. 1.-Eisen | „ | 332 | | | | | |

*) Schweigg. Journ. 40. 320.
**) Traité etc. I. 160.
***) Pogg. Ann. 62. 205. und 490.
†) Arch. des scienses phys. et nat. 34. 149.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Thomson's Abhandlung enthält mehr als die mitgetheilten Umkehrungen. Die übrigen beziehen sich indessen auf Ketten mit verschiedenen Platindrähten und haben, da die chemische Beschaffenheit der Platinsorten nicht mitgetheilt ist, keinen Werth. Hankel hat für mehrere Ketten auch die Temperatur bestimmt, in welcher das Maximum der Stromstärke stattfindet. Folgendes sind diese Wärme-Differenzen.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Zink — Eisen | 143° R. | | Kupfer N. 1. — Eisen | 195° R. |
| Zinn — „ | 167 | | Gold — Eisen | 206 |
| Galv. Kupfer—Eisen | 169 | | Messing — Eisen | 235 |
| Silber — Eisen | 184 | | Blei — Eisen | 235—240. |

Alle bei diesen Stromumkehrungen angegebenen Wärme-Differenzen sind so zu verstehen, daß die Temperatur der einen Löthstelle 0° ist, und es ist keineswegs ausgemacht, ob bei einer Temperaturerhöhung oder Erniedrigung beider Verbindungsstellen um eine gleiche Anzahl von Graden die Stromrichtung und Stärke dieselben bleiben würden. So gelten denn die oben mitgetheilten Spannungsreihen nicht allein nur für geringe Differenzen in den beiden Temperaturen, sondern auch nur innerhalb der Temperaturgrenzen, in denen sich bisher die Beobachtungen bewegten.

| I. | II. |
|---|---|
| Antimon. | Antimon. |
| Eisen. | Kadmium. |
| Kadmium. | Zink. |
| Galv. Kupfer. | Silber N. 1. |
| Silber N. 1. | Galv. Kupfer. |
| Silber N. 2. | Silber N. 2. |
| Zink. | Kupfer N. 1. |
| Platin N. 2. | Eisen. |
| Silber, 12löth. | Silber, 12löth. |
| Kupfer N. 1. | Platin N. 2. |
| Blei. | Kupfer N. 2. |
| Zinn. | Blei. |
| Kupfer N. 2. | Zinn. |
| Messing. | Gold. |
| Gold. | Messing. |
| Platin N. 1. | Nickel. |
| Kobalt. | Platin N. 1. |
| Nickel. | Neusilber. |
| Neusilber. | Kobalt. |
| Wismuth. | Wismuth. |

Hankel hat die Metalle zu einer Spannungsreihe zusammengestellt, welche für höhere Temperaturen gilt. Es ist die nebenstehende mit II. bezeichnete, während I. die für geringe Wärmedifferenzen geltende, schon oben abgedruckte ist, die ich hier nur der leichteren Vergleichung wegen wiederhole. Die bei II. angewandten Temperaturen gehen bis zur Glühhitze, oder, wenn die Metalle diese ohne zu schmelzen nicht ertragen, bis in die Nähe ihres Schmelzpunktes. Nach Hankel gilt streng das Gesetz, daß wenn ein Metall gegen ein anderes eine Umkehrung zeigt, jedes der dazwischen liegenden Metalle gegen das eine oder das andere der ersteren Metalle ebenfalls eine Umkehrung zeigen muß. — Wäre das Gesetz nicht gültig, so würde auch bei diesen höheren Temperaturen das Spannungsgesetz nicht mehr richtig sein.

Gaugain*) erhielt für niedere Temperatur die Spannungsreihe: Eisen, Zink, Gold, Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Platin; für die Temperatur nahe der Glühhitze dagegen (mit Wegfall der leicht schmelzbaren Metalle) folgende: Silber, Gold, Kupfer, Eisen, Platin.

*) Arch. d. scienc. phys. et nat. 23. 69.



Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Franz*) ist der Meinung, daß die Stromumkehrungen und namentlich die der Kupfer-Eisen-Kette nur in der Oxydschicht, mit welcher sich die Metalle in höherer Temperatur leicht überziehen, ihren Grund haben. Nun hat allerdings die Oxydhaut des Eisens, wie ich an einem Stück Hammerschlag ermittelte, in der Spannungsreihe ihre Stelle zwischen Platin und Neusilber und ist somit negativ gegen Kupfer, aber sie ist noch negativer gegen Eisen; nimmt man also an, die Eisen-Kupfer-Kette sei an der Berührungsstelle durch eine Eisenoxydschicht getrennt, so wird diese Schicht mit beiden Metallen Ströme geben, welche entgegengesetzte Richtung haben und von denen der zum Eisen der stärkere ist. Auf diese Weise ist also die Stromumkehrung nicht zu erklären. Eben so wenig wird das Hinzutreten des Kupferoxyds die Sache ändern, da überhaupt kein an der Berührungsstelle zwischengeschobener dünner Körper (abgesehen vom Leitungswiderstande) eine Stromschwächung oder Umkehrung herbei zu führen vermag, wie jede gelöthete Thermokette beweist, vorausgesetzt, daß die Berührungsstelle mitsammt dem Zwischenkörper gleichmäßig erwärmt wird. Franz hat die Umkehrungen nur erhalten können, wenn die Elemente der Eisenkupferkette an der Berührungsstelle verschiedene Temperatur hatten, nicht aber, wenn er die Berührungsstelle selbst erhitzte. Das Verfahren, welches er hierbei anwandte, scheint mir aber auch für den vorliegenden Zweck sehr wenig passend. Es war nämlich dasselbe, welches er zum Erforschen der Ströme in Krystallen anwandte und welches oben bereits beschrieben ist. Nun denke man sich zwei Würfel von Kupfer und Eisen, deren jeder 1 Centimeter Seite hat, gegen einander gepreßt und einen Glasstab von 300° C. auf die Linie gelegt, in der beide zusammenstoßen; es mag dann allerdings die unmittelbar unter dem Glasstabe liegende Metallschicht auf fast 300° erwärmt werden, die tiefer liegenden Stellen der Berührungsfläche haben aber dann nothwendig eine nach unten immer mehr abnehmende Temperatur, also ist Gelegenheit gegeben für die Entstehung aller Ströme, welche den Temperaturdifferenzen von 0 bis 300° entsprechen, und es ist nicht zu verlangen, daß sich am Galvanometer nur der Strom zeige, welcher der obersten Schicht beider Würfel seine Entstehung verdankt. Etwas weniger ungünstig stellt sich die Sache, wenn statt des Glasstabes eine Löthrohrflamme die Berührungslinie der Würfel erhitzt. Doch kann auch hier das Resultat des Versuches kein reines sein. Die gleichmäßige Erwärmung der ganzen Berührungsstelle ist nöthig und diese ist bequem und sicher nur bei Drähten oder Streifen zu erlangen. — Daß die Umkehrung des Stromes in der Eisen-Kupferkette nicht von der Oxydation der Berührungsstelle herrühre, behauptet auch Magnus**), der die Umkehrung nicht allein erhielt, wenn die Metalle sich berührten, sondern auch wenn sie zusammengelöthet waren.

Die bisher besprochene Entstehungsweise der Thermoströme (durch Erwärmung der Berührungsstelle, also beider Metalle) ist der complicirtere Fall. Es entsteht nämlich, eben sowohl wie bei den Ketten aus gleichartigen Metallen ein Strom, wenn nur eins beider Metalle erwärmt wurde und dann erst die Berührung beider hergestellt wird. Nach Emmet***) haben die so entstehenden beiden Ströme bald dieselbe, bald entgegengesetzte Richtung. Er hat eine vollständige Zusammenstellung derselben für alle möglichen Combinationen gegeben, ich nehme indessen Anstand die lange Tabelle mitzutheilen, da sie sich verschiedener Ursachen wegen als nicht zuverlässig erwiesen hat. Hankel behauptet†) sogar, daß man stets Ströme gleicher

*) Pogg. Ann. 85. 393.
**) Pogg. Ann. 83. 472.
***) Dove, Repertorium I. 346.
†) Pogg. Ann. 62. 198.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Richtung erhalte, wenn nur dafür gesorgt werde, daß in beiden Fällen die Temperaturen dieselben seien. Die besprochenen Umkehrungen des Stromes bei stärkerer Erwärmung der Berührungsstelle zeigen sich auch, wenn nur eins der Metalle genügend erhitzt wird.

### 3. Spannungsreihe der Mineralien. (Kiese, Glanze und Oxyde.)

Da eine große Anzahl von Mineralien in Bezug auf ihre Leitungsfähigkeit für die Elektricität sich unmittelbar den regulinischen Metallen anreiht, so kann auch ihre Wirksamkeit in der Thermokette nichts Auffallendes haben; wohl aber sind sie sehr merkwürdig durch die Stellung, welche sie in der Spannungsreihe einnehmen. Aus Seebecks Untersuchung führe ich an, daß Bleiglanz und Schwefelkies am negativen, blätteriger Magnetkies, Kupferglanz und Buntkupfererz am positiven Ende der Spannungsreihe stehen. Seebeck macht darauf aufmerksam, daß die ersteren viel, die letzteren wenig Schwefel enthalten.

Eine größere Menge von Mineralien hat Hankel auf ihre Stellung in der Spannungsreihe untersucht und einige sehr merkwürdige Resultate erhalten.

+

{ Schwefelkies aus Elba und Piemont (Pentagonaldodekaeder mit Dyakisdodekaeder).
Glanzkobalt (Würfel), von Tunaberg.
Graueisenkies, Krystalle.
Buntkupfererz, krystallisirt, aus Cornwall.
Kupferglanz vom Ural.
Wismuthkupfer von Wittichen im Schwarzwalde. }

Antimon.

{ Kobaltwismuth von Schneeberg.
Kupferglanz aus Cornwall.
Magnetkies von Bodenmais. }

Eisen.

{ Nickelglanz aus Lobenstein.
Graphit. }

Gediegen Kupfer.
Gediegen Silber aus dem Erzgebirge.
Zink.
Blei.
Zinn.
Schwefelkies (Würfel mit abgestumpften Ecken) aus Piemont.
Gold.
Platin.
Quecksilber.
Kobalt.

{ Nickel.
Weißnickelkies von Schneeberg. }

Wismuth.

{ Magneteisenerz.
Schwefelkies, zwei Würfel mit abgestumpften Ecken und ein Octaeder mit kleinen Würfelflächen.
Pyrolusit (Manganhyperoxyd) von Ilmenau.
Eisenglanz vom St. Gotthardt.
Glanzkobalt (Octaeder mit kleinen Würfelflächen).
Bleiglanz.
Selenblei aus Tilkerode.
Glaserz (Silberglanz).
Arsenikalkies von Reichenstein.
Arsenikkies von Freiberg.
Tesseralkies von Modum.
Schrifterz von Offenbanya.
Weißgültigerz von Bräunsdorf.
Kupferkies von Neudorf und vom Meiseberge. }

—

Die eingeklammerten Gruppen sind innerhalb der Klammern nicht sicher geordnet, wohl aber ist die Stellung einer Klammer gegen folgende oder vorausgehende Körper völlig bestimmt. Auf die Stellung der



Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Körper in der Spannungsreihe scheinen die chemischen Eigenschaften derselben wenig Einfluß zu üben. Bedeutungsvoll zeigt sich dagegen die Krystallgestalt. Ein Würfel von Glanzkobalt steht über Antimon während ein Octaeder desselben Metalls unter Wismuth steht; die verschiedenen Formen des zweifach Schwefeleisens nehmen sehr verschiedene Stellen ein; die Würfel und Octaeder des Schwefelkieses stehen ziemlich tief in der Reihe, die vorzugsweise hemiedrische Form desselben und die prismatische des Graueisenkieses dagegen sehr hoch. Die Krystalle des Eisenglanzes vom St. Gotthardt zeigten starke elektrische Ströme, mit den Krystallen von Elba vermochte dagegen Hankel keine Ströme zu erhalten.

Hankel's Beobachtung in Betreff der Stellung des Glanzkobalts und Schwefelkieses an beiden Enden der Spannungsreihe ist durch Marbach*) bestätigt. Derselbe bemerkte an Krystallen des Schwefelkieses neben den gewöhnlichen Flächen des Pentagondodekaeders an einigen wenigen Exemplaren das tetraedrische Auftreten der Octaederflächen, was ihn auf einen sehr merkwürdigen Gegensatz zwischen den Krystallen sowohl des genannten Minerals als auch des Glanzkobalts hinführte; er fand nämlich, daß die einen Krystalle in der Spannungsreihe über Antimon, die anderen aber unter Wismuth ihren Platz finden und vermuthet nun, daß dies entgegengesetzte thermoelektrische Verhalten der Krystalle davon abhange, ob dieselben rein pyritoedrische Krystalle seien, oder ob in ihnen eine versteckte Neigung zur gleichzeitigen Bildung von pyritoedrischer und tetraedischer Hemiedrie herrsche. Bezeichnet man nach ihm diese entgegengesetzten Krystalle mit $\alpha$ und $\beta$, so sind Anfang und Ende der Spannungsreihe folgende:

Schwefelkies $\beta$, Glanzkobalt $\beta$, Antimon — — Wismuth, Glanzkobalt $\alpha$, Schwefelkies $\alpha$.

Unter 54 Schwefelkieskrystallen fanden sich 20 von der $\alpha$-Art und 34 von der $\beta$-Art. Von 30 Glanzkobaltkrystallen gehörten 12 der $\alpha$-, die übrigen der $\beta$-Art an.

Die durch Erhitzen von Drähten in der Flamme erhaltenen Oxyde reiht Gaugain**) wie folgt in die Spannungsreihe ein: **Carbure de fer**, Eisen, Kupferoxyd, Zink, Gold, Silber, Kupfer, **Carbure d'argent**, Platin und Eisenoxyd. Unter **Carbure** versteht Gaugain den Ueberzug, welchen die Drähte erhalten, wenn sie einige Minuten im blauen Theile der Alkoholflamme erhitzt werden; ich muß jedoch gestehen, daß ich nicht recht weiß, was ich aus diesem **état de carburation** oder dieser **espèce de cémentation** machen soll, da es um eine bloße Aufnahme von Kohlenstoff sich dabei wohl nicht handelt.

### 4. Spannungsreihen von Legirungen.

Wie fast in allen Zweigen der Thermoelektricität, so hat auch in diesem Seebeck die ersten Entdeckungen gemacht. Nach Prüfung der Erze wurden von ihm, „um weitere Aufschlüsse über den Einfluß fremdartiger Beimischungen auf die magnetische Aktion der Metalle bei eintretender Temperatur-Differenz zu gewinnen, Versuche mit Alliagen von Wismuth und Antimon mit einander und mit Zinn, Blei, Kupfer und Zink unternommen. Jedes dieser Metalle wurde mit jedem der anderen in drei verschiedenen Verhältnissen zusammen geschmolzen; nämlich **a)** beide Metalle zu gleichen Theilen, **b)** drei Theile des ersten mit einem Theile des anderen und **c)** ein Theil des ersten mit drei Theilen des anderen." Die Stellung dieser 27 Legirungen zu einander und zu den einfachen Metallen bei mäßiger Wärme-Differenz giebt folgende Tabelle. Es fehlt in derselben eine Wismuth-Zink-Legirung, die auch das Original nicht enthält. Außer den genannten

*) Compt. rend. 45. 707.
**) Arch. des scienc. phys. et nat. 23. 69.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

| Metalle. | Alliagen. |
|---|---|
| — | 3 Antimon. 1 Zink. |
| — | 1 „ 1 „ |
| Antimon | — |
| — | 1 „ 3 „ |
| — | 1 Wismuth. 3 Antimon. |
| — | 3 Wismuth. 1 Zinn. |
| Eisen | — |
| — | 3 Antimon. 1 Zinn.<br>1 „ 1 „<br>1 „ 3 „ |
| — | 3 Antimon. 1 Blei.<br>1 „ 1 „<br>1 „ 3 „ |
| — | 3 Antimon. 1 Kupfer.<br>1 „ 1 „<br>1 „ 3 „ |
| — | 1 Wismuth. 1 Antimon. |
| — | 3 Wismuth. 1 Blei.<br>Rose's Legirung. |
| Zink | — |
| — | 1 Wismuth. 1 Zinn.<br>d'Arcet's Legirung. |
| Silber | — |
| Gold 2 | — |
| — | 1 Wismuth. 1 Blei. |
| Kupfer 2 | — |
| — | 1 Wismuth. 3 Zinn. |
| Platin 3 | — |
| — | 1 Wismuth. 3 Blei. |
| — | 1 Wismuth. 3 Zink. |
| Zinn | — |
| Blei | — |
| Nickel | — |
| — | 1 Wismuth. 3 Kupfer. |
| — | 1 „ 1 „ |
| — | 3 „ 1 „ |
| — | 3 Wismuth. 1 Zink. |
| — | 3 Wismuth. 1 Antimon. |
| Wismuth | — |

finden sich aber noch zwei leichtflüssige Gemische eingereiht. Seebeck macht besonders auf das ausgezeichnete Verhalten der Mischungen aus Wismuth mit Zinn oder Blei aufmerksam, welche um so entfernter vom Wismuth stehen, je mehr sie davon enthalten. Man könne, sagt er, auch aus diesen Metallen Legirungen herstellen, welche trotz bestehender Temperatur-Differenz mit einzelnen Metallen z. B. mit Kupfer 2 keinen Strom geben. Zink scheine auf Antimon eben so zu wirken wie Zinn und Blei auf Wismuth. Endlich bemerkt er: „Alle diese Erfahrungen scheinen auf eine stärkere oder schwächere Verwandtschaft, eine vollkommenere oder geringere Verbindung der Metalle mit einander zu deuten und lassen erwarten, daß sich aus der Fortsetzung dieser Untersuchungen noch bestimmtere Aufschlüsse über die den Magnetismus durch Temperatur-Differenz begründenden und ändernden innern Zustände der Körper ergeben werden."

Außer der mitgetheilten enthält Seebeck's Abhandlung noch zwei andere Tabellen mit sehr verschiedenen Legirungen, auf deren Mittheilung ich jedoch verzichten muß, wenn sie auch manches Interessante bieten.

Eine viel geringere Anzahl von Legirungen hat auch Cumming der Spannungsreihe einverleibt*). Später begnügte man sich jedoch mit den gebräuchlichen Metallgemischen, wie Messing, Neusilber, Rose's Metall u. dergl.

Vor einigen Jahren habe ich Seebeck's Untersuchungen wieder aufgenommen, weil so manche Legirungen in der Spannungsreihe eine Stelle einnehmen, welche sich aus ihrer Zusammensetzung nicht erklären läßt. Ich bildete von mehreren Gattungen der Legirungen durch allmähliche Aenderung der Größe ihrer Mischungstheile so viele Arten, daß sich aus ihrer Anordnung sowohl unter einander als zu den einfachen Metallen die Stellung der noch fehlenden Arten erkennen ließ**).

*) Schweigg. Journ. 40. 318.
**) Pogg. Ann. 83. p. 77, 84. p. 275 und 89. p. 90.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

### 1) Wismuth-Zinn.

| Geringe Temperatur-Differenz. | | | Höhere Temperatur-Differenz. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Metalle. | Legirungen. 1 | Legirungen. 2 | Metalle. | Legirungen. 1 | Legirungen. 2 |
| | $14\frac{1}{7}$ W. 1 Z. | $14\frac{1}{7}$ W. 1 Z. | Antimon | — | — |
| | $14\frac{11}{24}$ W. 1 Z. | — | — | 12 W. 1 Z. | 12 W. 1 Z. |
| | 15 W. 1 Z. | — | — | 16 W. 1 Z. | — |
| | — | 14 W. 1 Z. | — | — | 8 W. 1 Z. |
| | 16 W. 1 Z. | — | — | 32 W. 1 Z. | — |
| | — | 12 W. 1 Z. | — | — | 4 W. 1 Z. |
| | — | 10 W. 1 Z. | Eisen | — | — |
| | 32 W. 1 Z. | — | — | — | 2 W. 1 Z. |
| | — | 8 W. 1 Z. | Zink | — | — |
| Antimon | — | — | Kupfer | — | — |
| — | 64 W. 1 Z. | — | — | 64 W. 1 Z. | — |
| — | — | 4 W. 1 Z. | — | — | 1 W. 1 Z. |
| — | — | 2 W. 1 Z. | — | — | 1 W. 2 Z. |
| Eisen | — | — | — | — | 1 W. 4 Z. |
| — | — | 1 W. 1 Z. | — | — | 1 W. 8 Z. |
| — | — | 1 W. 2 Z. | — | — | 1 W. 16 Z. |
| Zink | — | — | Zinn | — | — |
| Kupfer | — | — | Blei | — | — |
| — | — | 1 W. 4 Z. | Platin | — | — |
| — | — | 1 W. 8 Z. | Neusilber | — | — |
| — | — | 1 W. 16 Z. | — | 128 W. 1 Z. | — |
| — | — | 1 W. 32 Z. | Wismuth | — | — |
| Zinn | — | — | | | |
| Blei | — | — | | | |
| Platin | — | — | | | |
| — | 128 W. 1 Z. | — | | | |
| Neusilber | — | — | | | |
| Wismuth | — | — | | | |

Die beiden Tabellen geben die Stellungen an, welche die Wismuth-Zinn-Legirungen in der Spannungsreihe für geringere und höhere Temperatur-Unterschiede einnehmen. Sie zeigen, daß sämmtliche Legirungen positiver als Wismuth sind. Durch den geringsten Zusatz von Zinn rückt das Wismuth sogleich in

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

der Spannungsreihe aufwärts und wird durch Vermehrung des Zinnantheils immer positiver, bis endlich die Mischung von $14\frac{1}{7}$ W. und 1 Z. die höchste Stelle über dem Antimon einnimmt. Von nun ab erzeugt die Vermehrung des Zinns stets negativere Legirungen bis endlich die letzten, deren Wismuthantheil sehr klein ist, unmittelbar über dem Zinn stehen. Die Reihe der Legirungen für höhere Temperatur enthält einige Mischungen weniger als die erste, die fehlenden wurden erst später dargestellt um die positivste zu finden und nicht bei höherer Temperatur geprüft. Die positivste Mischung $14\frac{1}{7}$ W. 1 Z. entspricht der chemischen Verbindung $Bi_4$ Sn. Bei stärkerer Erwärmung der Berührungsstelle zeigen viele Legirungen unter einander und mit den Metallen der Spannungsreihe Umkehrungen des Stromes. Die Wärmegrade, bei welchen diese Umkehrungen eintreten, können selbstverständlich nicht überall dieselben sein. Häufig genügt eine geringe Erwärmung, häufig muß sie bis zum Schmelzen gesteigert werden. Die betreffende Tabelle zeigt, daß die beiden neben einander stehenden mit 1 und 2 bezeichneten Reihen von Alliagen sich bei steigender Erhitzung nach dem Wismuth und Zinn zusammendrängen. Ob aber die Legirungen, wie man vermuthen möchte, bei genügender Temperatur-Differenz sich so ordnen würden, daß sie sämmtlich zwischen Zinn und Wismuth fielen, bezweifle ich, da die Legirung 1 W. 1 Z. in Verbindung mit Zinn in einer Glasröhre bis zum hellen Rothglühen erhitzt, keine Umkehrung des Stromes zeigte. Seebeck hat mit diesen Legirungen ebenfalls einzelne Stromumkehrungen beobachtet und bemerkt außerdem, daß ein wiederholtes Schmelzen einer Legirung ihre Stellung in der Spannungsreihe ändern könne. Die Sache ist für gewisse Legirungen richtig, und der Grund liegt, wie ich glaube, darin, daß beim Schmelzen von dem leichter oxydirbaren Metalle (hier also vom Zinn) stets etwas verloren geht. Durch mehrmaliges Schmelzen der Legirung 1 W. 1 Z. erhielt ich dieselbe stets positiver und sie stand zuletzt über dem Eisen zwischen 2 W. 1 Z. und 4 W. 1 Z. Sicher wäre sie durch fortgesetztes Schmelzen noch weiter gerückt. Es bleibt indessen auch denkbar, daß das beim Schmelzen sich bildende Oxyd zum Theil aufgelöst wird, wodurch ebenfalls die Stellung der betreffenden Legirung verändert werden könnte; und man müßte, um dem Grunde der Sache näher zu kommen, auch eine der Legirungen aus der ersten Reihe (mit mehr als $14\frac{1}{7}$ Wismuth auf 1 Zinn) mehrmals schmelzen und die veränderte Stellung bestimmen.

### 2) Wismuth-Blei.

Wenn schon die Wismuth-Zinn-Legirungen in Bezug auf ihre Anordnung in der Spannungsreihe überraschende Resultate gaben, so zeigen doch die Wismuth-Blei-Mischungen ein noch eigenthümlicheres sehr complicirtes Verhalten, wie ein Blick auf die Tabelle der folgenden Seite lehrt. Auch diese Legirungen sind sämmtlich positiver als Wismuth, gehen jedoch nicht über das Eisen hinaus. Ein kleiner Bleizusatz macht das Wismuth positiver, bis der Bleigehalt ein Drittel der Mischung beträgt (1. Gruppe). Von da ab werden bei Vermehrung des Bleiantheils die Mischungen wieder negativer (2. Gruppe), um dann abermals mit wachsendem Bleizusatz positiver zu werden (3. Gruppe), bis sie endlich von 1 W. 4 Bl. beginnend (4. Gruppe) sich dem Blei nähern und anschließen. — Auch bei diesen Legirungen kommen mit erhöhter Temperatur Umkehrungen des Stromes vor; die der 1. Gruppe nähern sich dem Wismuth, die der 4. dem Blei, ferner stellen sich 2 W. 1 Bl. und 4 W. 1 Bl. unter 3 W. 2 Bl. und es vertauschen 1 W. 3 Bl. und 1 W. 8 Bl. ihre Stellung.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

| Metalle. | Legirungen. 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Eisen | — | — | — | — |
| — | 2 W. 1 Bl. | — | — | — |
| — | 4 W. 1 Bl. | — | — | — |
| — | — | 3 W. 2 Bl. | — | — |
| — | — | 1 W. 1 Bl. | — | — |
| Zink | — | — | — | — |
| Kupfer | — | — | — | — |
| — | 8 W. 1 Bl. | — | — | — |
| — | — | — | — | 1 W. 4 Bl. |
| — | — | — | 1 W. 3 Bl. | — |
| — | — | — | — | 1 W. 8 Bl. |
| — | — | 2 W. 3 Bl. | — | — |
| — | — | — | — | 1 W. 16 Bl. |
| — | — | — | 1 W. 2 Bl. | — |
| — | — | — | — | 1 W. 64 Bl. |
| Zinn | — | — | — | — |
| Blei | — | — | — | — |
| Platin | — | — | — | — |
| — | 16 W. 1 Bl. | — | — | — |
| Neusilber | — | — | — | — |
| Wismuth | — | — | — | — |

3) Wismuth-Zink.

| Metalle. | Legirungen. |
|---|---|
| Zink | — |
| — | 1 W. 16 Zk. |
| — | 1 W. 8 Zk. |
| — | 1 W. 4 Zk. |
| Kupfer | — |
| — | 1 W. 2 Zk. |
| Blei | — |
| Platin | — |
| — | 1 W. 1 Zk. |
| Neusilber | — |
| — | 2 W. 1 Zk. |
| — | 4 W. 1 Zk. |
| — | 8 W. 1 Zk. |
| — | 16 W. 1 Zk. |
| Wismuth | — |

Sehr einfach ordnen sich diese Legirungen in eine Reihe zwischen die beiden Metalle aus denen sie bestehen und schließen sich jedem derselben um so näher an, je mehr sie davon enthalten. Das Nähere zeigt die Tabelle', welche für geringe Wärme-Unterschiede gilt, während für höhere Temperaturen die Legirungen dem Zink näher zu rücken scheinen.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

### 4) Wismuth-Antimon.

Die Reihe dieser Legirungen liefert solche, welche negativer als Wismuth sind. Durch einen geringen Zusatz von Antimon wird das Wismuth negativer, bis von der Legirung 22. W. 1. A. an die folgenden mit mehr Antimon wieder positiver werden und sich endlich dem Antimon anschließen. Bei erhöhter Temperatur kommen wieder Umkehrungen des Stromes vor und zwar deshalb, weil die Legirungen dann positiver werden als sie bei geringer Temperatur-Differenz sind.

| Geringe Temperatur-Differenz. | | | Höhere Temperatur-Differenz. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Metalle. | Legirungen. 1 | Legirungen. 2 | Metalle. | Legirungen. 1 | Legirungen. 2 |
| Antimon | — | — | Antimon | — | — |
| — | — | 1 W. 16 A. | — | — | 1 W. 16 A. |
| — | — | 1 W. 8 A. | — | — | 1 W. 8 A. |
| — | — | 1 W. 4 A. | — | — | 1 W. 4 A. |
| Eisen | — | — | — | — | 1 W. 2 A. |
| — | — | 1 W. 2 A. | Eisen | — | — |
| Zink | — | — | Zink | — | — |
| Kupfer | — | — | Kupfer | — | — |
| Blei | — | — | Blei | — | — |
| Platin | — | — | — | — | 1 W. 1 A. |
| Neusilber | — | — | Platin | — | — |
| — | — | 1 W. 1 A. | — | — | 2 W. 1 A. |
| — | — | 2 W. 1 A. | Neusilber | — | — |
| — | — | 4 W. 1 A. | — | — | 4 W. 1 A. |
| Wismuth | — | — | Wismuth | — | — |
| — | 64 W. 1 A. | — | — | — | 8 W. 1 A. |
| — | — | 8 W. 1 A. | — | 64 W. 1 A. | — |
| — | — | 16 W. 1 A. | — | — | 16 W. 1 A. |
| — | 32 W. 1 A. | — | — | 32 W. 1 A. | — |
| — | — | 20 W. 1 A. | — | 24 W. 1 A. | — |
| — | 24 W. 1 A. | — | — | — | 20 W. 1 A. |
| — | 22 W. 1 A. | — | — | 22 W. 1 A. | — |

### 5) Wismuth-Amalgame.

Dieselben sind von Seebeck untersucht, welcher ihnen ihre Stelle zwischen Wismuth und Quecksilber anweist.



Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

### 6) Antimon-Zinn.

| Geringe Temp.-Differenz. Metalle. | Legirungen. | Höhere Temp.-Differenz. Metalle. | Legirungen. |
|---|---|---|---|
| Antimon | — | Antimon | — |
| Eisen | — | — | 8 A. 1 Z. |
| — | 8 A. 1 Z. | — | 4 A. 1 Z. |
| — | 4 A. 1 Z. | — | 2 A. 1 Z. |
| — | 2 A. 1 Z. | — | 1 A. 1 Z. |
| — | 1 A. 1 Z. | Eisen | — |
| — | 1 A. 2 Z. | Zink | — |
| Zink | — | — | 1 A. 2 Z. |
| — | 1 A. 4 Z. | — | 1 A. 4 Z. |
| Kupfer | — | Kupfer | — |
| — | 1 A. 8 Z. | — | 1 A. 8 Z. |
| — | 1 A. 32 Z. | — | 1 A. 32 Z. |
| Zinn | — | Zinn | — |

Wie die Tabelle zeigt, ordnen sich diese Legirungen so zwischen Antimon und Zinn, daß sie sich jedem dieser Metalle um so näher stellen, jemehr sie davon enthalten. Auch hier finden Umkehrungen bei erhöhter Temperatur statt, und zwar rückt die Reihe der Legirungen von der Mitte nach den Enden zu auseinander, wenigstens dann, wenn man annimmt, daß die Reihe der Metalle unverändert bleibt, was nun allerdings nicht der Fall ist. — Es ist interessant zn sehen, wie solche Umkehrungen zu Stande kommen. Nimmt man z. B. die Kette aus 8 A. 1 Z. und Eisen, so ist der bei geringer Temperatur-Differenz resultirende Strom, der von der Legirung zum Eisen geht, die Summe zweier gleichgerichteten Ströme; denn wenn man die nur wenig erwärmte Legirung mit dem kalten Eisen in Berührung bringt, so ist der Strom dem Gange der Wärme an der Berührungsstelle gleichlaufend, er ist ihm aber entgegengesetzt, wenn sich warmes Eisen und kalte Legirung berühren. Bei stärkerem Erhißen jedes einzelnen Gliedes der Ketten sind beide Ströme von umgekehrter Richtung, folglich auch der bei gleichzeitiger Erhitzung beider Metalle resultirende, der wieder die Summe der Einzelströme ist. Ebenso verhält sich die Sache bei der Combination von 4 A. 1 Z. mit Eisen. Bei den beiden folgenden Legirungen erfolgt die Umkehrung mit Eisen schwieriger, weil das Eisen, für sich allein erhitzt, mit diesen Legirungen erst bei weit höherer Temperatur einen der Wärme gleichlaufenden Strom giebt als mit den beiden ersten. Mit Zink vertauscht die Legirung 1 A. 2 Z. bei stärkerer Erhitzung ihre Stelle, hier ist aber der Verlauf der Sache anders als oben. Bei geringer Erwärmung des Zinks für sich allein ist der Strom dem Gange der Wärme gleichlaufend und bleibt es auch wenn das Zink stärker erhitzt wird. Bei gelinder Erwärmung der Legirung ist der Strom der Fortbewegung der Wärme an der Berührungsstelle entgegengesetzt, etwas unter der Schmelzhitze der Legirung aber gleichlaufend. Der bei gelinder Erwärmung beider resultirende Strom ist also die Summe, der bei stäekerer Erwärmung auftretende die Differenz der Einzelströme.

### 7) Antimon-Blei.

Alle Legirungen stehen, wie die Tabelle der folgenden Seite zeigt, zwischen Antimon und Blei. Sie bilden aber zwischen denselben keine einfache Reihe, sondern theilen sich in drei Gruppen. Die Legirungen werden nämlich, vom Antimon ausgehend, mit wachsendem Bleigehalt zuerst negativer, dann positiver und zuletzt wieder negativer bis zum reinen Blei. — Bei erhöhter Temperatur-Differenz verschwindet das Com-

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

| Metalle. | Legirungen. 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| Antimon | — | — | — |
| — | 32 A. 1 Bl. | — | — |
| Eisen | — | — | — |
| — | 16 A. 1 Bl. | — | — |
| — | 8 A. 1 Bl. | — | — |
| — | — | 1 A. 1 Bl. | 1 A. 1 Bl. |
| — | — | 2 A. 1 Bl. | — |
| — | — | — | 1 A. 2 Bl. |
| — | 6 A. 1 Bl. | — | — |
| — | 5 A. 1 Bl. | — | — |
| — | 4 A. 1 Bl. | — | — |
| — | 3 A. 1 Bl. | 3 A. 1 Bl. | — |
| — | — | — | 1 A. 3 Bl. |
| — | — | — | 1 A. 4 Bl. |
| Zink | — | — | — |
| — | — | — | 1 A. 8 Bl. |
| Kupfer | — | — | — |
| — | — | — | 1 A. 16 Bl. |
| Zinn | — | — | — |
| Blei | — | — | — |

plicirte in der Stellung dieser Mischungen; sie ordnen sich dann ganz einfach so, daß sie nur eine Reihe bilden, in welcher jede von ihnen positiv ist gegen jede andere mit größerem Bleigehalt und negativ gegen die mit größerem Antimongehalt als sie selbst ihn hat. Die Legirungen der 1. Gruppe stellen sich dann sämmtlich zwischen Antimon und Eisen und die der 2. kehren ihre Ordnung um.

8) Antimon-Zink.

| Metalle. | Legirungen. 1 | 2 |
|---|---|---|
| — | 2 A. 1 Zk. | 2 A. 1 Zk. |
| — | 4 A. 1 Zk. | — |
| — | 8 A. 1 Zk. | — |
| Antimon | — | — |
| — | — | 1 A. 1 Zk. |
| Eisen | — | — |
| — | — | 1 A. 2 Zk. |
| — | — | 1 A. 4 Zk. |
| — | — | 1 A. ∞ Zk. |
| Zink | — | — |

Die Reihe dieser sehr spröden und harten Legirungen giebt das zweite Beispiel von Metallmischungen, welche positiver als Antimon sind. Das Nähere ist aus der Tabelle ohne weitere Erläuterung leicht zu ersehen.



Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

9) Zink - Zinn.

| Geringe Temp.-Differenz. | | Höhere Temp.-Differenz. | |
|---|---|---|---|
| Metalle. | Legirungen. | Metalle. | Legirungen. |
| Silber | — | Zink | — |
| Zink | — | — | 128 Zk. 1 Z. |
| — | 128 Zk. 1 Z. | — | 32 Zk. 1 Z. |
| — | 32 Zk. 1 Z. | — | 16 Zk. 1 Z. |
| — | 16 Zk. 1 Z. | — | 8 Zk. 1 Z. |
| — | 8 Zk. 1 Z. | — | 4 Zk. 1 Z. |
| — | 4 Zk. 1 Z. | — | 2 Zk. 1 Z. |
| Kupfer | — | Silber | — |
| — | 2 Zk. 1 Z. | — | 1 Zk. 1 Z. |
| Kohle | 1 Zk. 1 Z. | Kupfer | — |
| — | 1 Zk. 2 Z. | — | 1 Zk. 2 Z. |
| — | 1 Zk. 4 Z. | Kohle | 1 Zk. 4 Z. |
| — | 1 Zk. 8 Z. | — | 1 Zk. 8 Z. |
| Zinn | — | Zinn | — |

Alle Zinn-Zink-Legirungen stehen zwischen den beiden Metallen in einer Reihe und schließen sich jedem desto näher an, je mehr sie davon enthalten. Bei erhöhter Temperatur rücken dieselben dem Zink näher. Die Combination Kohle und 1 Zk. 4 Z. gab bei erhöhter Temperatur keinen Strom, indem die Nadel beim Schmelzen der Legirung ruhig auf 0° verharrte. Die Richtung des Stromes bei Kohle und 1 Zk. 1 Z. für geringe Temperatur-Differenz blieb mir wegen der Schwäche desselben zweifelhaft. Die Kohle war Gaskohle.

10) Zink - Blei.

Ich konnte diese Legirungen nicht wie die früheren in eine Spannungsreihe einordnen, da die beiden Metalle sich nur sehr unvollkommen legiren. Schon der Augenschein und dann die Härte bewiesen, daß die, nach sorgfältigem Umrühren, gegossenen Stangen nicht homogen seien. An einem Ende überwog das Blei, am anderen das Zink, und die Uebergangsstelle aus einem ins andere ließ sich durch Biegen genau zeigen. Es stand zu vermuthen, daß die Bleienden nicht ganz frei von Zink und die Zinkenden nicht frei von Blei sein würden, was denn auch das Galvanometer bestätigte. Gegen Blei zeigten sich nämlich die Bleienden der Stangen positiv, eben so die Zinkenden nur stärker. Gegen Zink waren dagegen beiderlei Enden negativ und zwar die Bleienden in stärkerem Maaße. Die erhaltenen Legirungen stehen also zwischen ihren beiden Bestandtheilen.

11) Zinkamalgame.

Dieselben haben in der Thermokette nichts Auffallendes, da sich die von mir untersuchten einfach zwischen Zink und Quecksilber stellten. Ich habe indessen nur diejenigen, in welchen der Zinkgehalt überwiegend ist, dargestellt und geprüft.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

12) Blei - Zinn.

| Metalle. | Legirungen. 1 | 2 |
|---|---|---|
| Kupfer | — | — |
| — | 4 Bl. 1 Z. | 4 Bl. 1 Z. |
| — | 8 Bl. 1 Z. | — |
| — | 16 Bl. 1 Z. | — |
| — | — | 2 Bl. 1 Z. |
| — | 32 Bl. 1 Z. | — |
| — | 64 Bl. 1 Z. | — |
| — | — | 1 Bl. 1 Z. |
| — | — | 1 Bl. 2 Z. |
| — | — | 1 Bl. 4 Z. |
| Zinn | — | — |
| Blei | — | — |

Diese Legirungen stehen, wie die Tabelle zeigt, in doppelter Reihe zwischen Kupfer und Blei. Das Blei wird durch einen wachsenden Zusatz von Zinn so lange positiver bis der Zinnantheil $\frac{1}{5}$ der Mischung beträgt, von da ab werden die Legirungen wieder negativer und schließen sich dem Blei an. Die Ströme sind bei vielen dieser Legirungen nur sehr schwach.

Was nun die Stellung der Legirungen im Allgemeinen angeht, so darf man wohl annehmen, daß wenn beim Legiren zweier Metalle chemische Verbindungen derselben nicht entständen, die erhaltenen Mischungen auch nur die physikalischen Eigenschaften beider Metalle zeigen würden und zwar nach dem Maaße ihrer Mischungstheile. Daß dem nicht so ist, wissen wir aus manchen Beispielen: der Bleigehalt von Zinn läßt sich nicht aus dem specifischen Gewichte der Mischung durch bloße Rechnung ermitteln; das rothe Kupfer giebt mit weißem Zinn oder bläulichem Zink ein gelbe Legirung; der Schmelzpunkt von Rose's Metall liegt weit unter den Thermometergraden, bei welchen seine Bestandtheile flüssig werden, und so fort. Alle diese bei der Mischung hervortretenden neuen Eigenschaften zeigen auf chemische Verbindungen hin, weshalb auch sicher das thermoelektrische Verhalten vieler Legirungen durch chemische Verbindungen zu erklären sein wird. Es ist oben schon als eine solche die Legirung $14\frac{1}{7}$ W. 1 Z. = $Bi_4 Sn$ bezeichnet, und wie diese, so werden auch die meisten übrigen an den Wendepunkten der Legirungsreihen aufzusuchen sein. Einige der sehr positiven oder sehr negativen Legirungen sind von Matthiessen*) auf ihre elektrische Leitungsfähigkeit untersucht, wobei sich herausstellte, daß dieselbe auffallend geringer sei als die der Bestandtheile. Es ist nach Matthiessen, für Silber = 100 bei 0° C., die Leitungsfähigkeit des Zink = 27,39 bei 17°,6, des Zinn = 11,45 bei 21°, des Antimon = 4,29 bei 18°,7 und des Wismuth = 1,19 bei 13°,8; die der Legirung 32 W. 1 A. = 0,884 bei 24°, der Legirung 12 W. 1 Z. = 0,519 bei 22° und der Legi-

*) Pogg. Ann. 103. 428.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

rung 2 A. 1 Zk. = 0,413 bei 25°. Von den drei Legirungen nehmen die beiden ersten nicht die äußersten Stellen in ihren Reihen ein, ob die dritte es thut bleibt noch festzustellen. — In höherer Temperatur verlieren viele der an den Wendepunkten stehenden Mischungen von ihrer thermoelektrischen Eigenthümlichkeit vielleicht deshalb, weil die gesteigerte Wärme ihre chemische Verwandtschaft lockert und so die Eigenschaften ihrer Bestandtheile wieder mehr hervortreten läßt. Es können natürlich auch chemische Verbindungen bei den Legirungen vorkommen, welche in einer einzigen Reihe auftreten; ohne Messungen der Stromstärke läßt sich dann aber ihr möglicherweise abweichendes thermoelektrisches Verhalten nicht sichtbar machen, vielleicht aber bewirkt dasselbe auch hier den Stellenwechsel vieler Legirungen und einfacher Metalle bei höheren Temperatur-Differenzen.

---

Da der gegebene Raum nicht ausreicht, muß ich hier abbrechen, ohne das Anfangs angedeutete Ziel erreicht zu haben.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf