IX. *Ueber die Widerstandsänderungen,
welche Metalllegirungen beim Schmelzen zeigen;
von C. L. Weber.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 9–10.)

Es ist bekannt, dass die Metalle beim Schmelzen eine erhebliche Veränderung ihres Leitungsvermögens erfahren; für die meisten Metalle erhöht sich der Widerstand, wenn sie schmelzen; bei einzelnen findet eine Verminderung statt. Ueber das Verhalten der Legirungen ist sehr wenig bekannt. Nachdem ich vor einiger Zeit diese Verhältnisse am Rose'schen, Lipowitz'schen und Wood'schen Metall untersucht habe¹⁾, hielt ich es für interessant, derartige Beobachtungen an einigen Legirungen anzustellen, die bloß aus zwei Metallen bestehen, deren Mengenverhältniss man beliebig ändern kann.

Im Folgenden gebe ich die Resultate dieser Versuche für Legirungen von Zinn mit Blei und von Zinn mit Wismuth. Der Verlauf des Schmelzprocesses bei derartigen Legirungen ist durch die Untersuchungen von Rudberg, E. Wiedemann etc. in allgemeinen Umrissen festgestellt; systematische Beobachtungen an ganzen Reihen derselben enthalten die neueren Arbeiten von Spring²⁾ und Mazzotto.³⁾ Wie sich zeigen wird, bestehen zwischen dem Gang der Wärmetönungen, welchen diese Forscher untersucht haben, und dem Verlauf des electricen Widerstandes weitgehende Analogien.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie ich sie früher beschrieben habe; zur Erwärmung diente ein Paraffinbad, das durch einen Wassermotor beständig umgerührt wurde. Die Temperaturen sind mit einem Quecksilberthermometer bestimmt, welches zu verschiedenen Zeiten mit dem Luftthermometer verglichen wurde. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf das Luftthermometer.

1) C. L. Weber, Wied. Ann. 27. p. 145. 1886.

2) W. Spring. Bull. Brux. (3) 11. p. 355. 1886.

3) Mazzotto, Mem. del. R. Ist. Lomb. 16. p. 1. 1886.

Tabelle I. Zinn-Blei-Legierungen.

Gehalt an Blei in Gewichtsprocenten.

10,06 Proc.		21,65 Proc.		33,47 Proc.		40,27 Proc.	
Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.
15,2	0,145	14,7	0,156	13,7	0,163	14,4	0,162
24,7	0,152	37,0	0,167	29,3	0,178	66,2	0,194
41,3	0,161	52,3	0,177	82,0	0,206	85,9	0,207
54,7	0,169	103,3	0,207	90,3	0,212	99,3	0,216
75,2	0,181	126,7	0,221	103,0	0,218	118,4	0,229
91,5	0,184	154,5	0,239	127,3	0,236	137,6	0,244
116,2	0,204	164,8	0,247	154,5	0,256	148,0	0,252
162,0	0,233	167,6	0,251	169,3	0,270	157,7	0,261
171,3	0,242	173,2	0,266	175,2	0,277	162,0	0,265
177,0	0,245	176,3	0,291	179,7	0,285	167,3	0,271
179,2	0,252	178,6	0,336	180,0	0,290	177,6	0,282
181,7	0,300	181,7	0,377	182,0	0,377	180,4	0,286
184,0	0,309	186,2	0,412	182,4	0,448	181,6	0,304
186,2	0,316	189,5	0,448	184,7	0,561	183,0	0,562
192,7	0,343	191,4	0,474	186,0	0,578	185,3	0,587
200,4	0,410	193,4	0,508	189,2	0,591	185,6	0,596
208,8	0,544	195,2	0,538	194,7	0,594	187,1	0,603
211,7	0,547	197,3	0,553	208,0	0,598	188,6	0,609
220,2	0,547	200,1	0,563	215,7	0,601	192,8	0,620
233,4	0,551	204,1	0,565	236,4	0,608	199,1	0,628
243,8	0,553	220,5	0,567	248,8	0,611	227,7	0,633
252,8	0,557	240,3	0,574	253,2	0,612	245,6	0,641
		247,8	0,577			264,0	0,646

Zinn-Blei-Legierungen.

Gehalt an Blei in Gewichtsprocenten.

50,14 Proc.		60,01 Proc.		50,14 Proc.		60,01 Proc.	
Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.
15,3	0,174	14,9	0,190	204,9	0,619	187,8	0,512
65,4	0,205	99,5	0,248	213,4	0,657	192,8	0,523
104,3	0,232	138,6	0,279	226,7	0,655	205,5	0,560
140,4	0,260	159,7	0,304	243,0	0,658	217,2	0,595
149,4	0,267	169,3	0,315	261,0	0,665	226,3	0,655
168,0	0,286	177,2	0,324			233,7	0,699
178,8	0,300	179,4	0,329			236,5	0,701
182,0	0,304	180,7	0,344			242,8	0,711
184,0	0,536	181,5	0,426			251,3	0,713
185,2	0,542	183,0	0,494			262,7	0,718
195,5	0,584	185,7	0,507			273,5	0,722

Tabelle II. Zinn-Wismuth-Legirungen.

Gehalt an Wismuth in Gewichtsprocenten.

9,47 Proc.		12,54 Proc.		24,70 Proc.		38,91 Proc.	
Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.
12,1	0,172	15,3	0,198	15,3	0,274	13,7	0,325
35,7	0,184	54,0	0,223	35,0	0,289	35,9	0,346
45,6	0,190	74,5	0,234	59,5	0,307	50,2	0,360
67,4	0,202	93,7	0,246	75,1	0,319	59,4	0,370
90,0	0,215	100,4	0,252	99,7	0,343	74,4	0,391
102,5	0,224	108,0	0,256	121,4	0,362	91,0	0,422
120,7	0,236	116,7	0,262	133,6	0,372	93,0	0,434
135,6	0,245	128,5	0,269	135,4	0,372	95,5	0,438
144,6	0,250	143,6	0,279	137,9	0,365	99,3	0,444
158,7	0,257	151,9	0,285	141,8	0,370	107,1	0,457
167,0	0,258	160,5	0,293	144,6	0,374	117,2	0,471
186,2	0,284	176,7	0,310	151,2	0,384	134,0	0,496
198,2	0,310	184,7	0,326	157,7	0,396	137,7	0,497
211,5	0,400	199,0	0,383	179,2	0,469	141,6	0,509
217,4	0,529	206,9	0,478	194,2	0,604	147,1	0,530
224,7	0,553	210,0	0,546	194,7	0,626	156,2	0,571
239,3	0,554	212,1	0,572	200,3	0,638	164,3	0,632
251,4	0,560	217,7	0,572	205,4	0,640	172,4	0,705
		230,7	0,574	212,4	0,636	178,2	0,713
		243,8	0,581	219,7	0,638	197,9	0,720
		253,0	0,586	234,0	0,646	214,2	0,726
				242,8	0,648	235,2	0,734
				254,8	0,652	242,3	0,738
						253,3	0,739
49,95 Proc.		54,5 Proc.		60,35 Proc.		68,92 Proc.	
Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.
23,5	0,518	15,7	0,572	13,5	0,711	10,4	0,877
34,1	0,538	33,0	0,596	25,1	0,733	30,6	0,920
44,9	0,548	45,6	0,613	45,3	0,767	65,9	0,996
58,7	0,563	73,9	0,654	55,5	0,786	97,8	1,105
81,9	0,599	81,6	0,669	69,1	0,810	108,8	1,137
97,9	0,640	93,7	0,690	97,0	0,880	132,1	1,195
111,0	0,665	100,9	0,708	107,5	0,906	139,9	1,209
128,1	0,694	113,7	0,738	120,5	0,927	143,1	1,194
129,5	0,681	126,3	0,761	128,1	0,936	149,4	1,152
135,6	0,703	129,5	0,766	136,2	0,943	156,2	1,097
141,6	0,744	137,9	0,774	138,6	0,945	161,4	1,021
148,6	0,787	139,8	0,779	142,1	0,931	165,3	0,985
153,2	0,793	145,3	0,820	143,6	0,916	185,2	0,989
176,2	0,804	149,4	0,824	147,3	0,908	204,4	0,992
200,7	0,813	170,6	0,883	155,5	0,883	213,0	0,996
216,2	0,821	185,9	0,840	166,3	0,890	230,0	1,002
231,9	0,828	205,5	0,849	189,9	0,899	245,0	1,010
244,6	0,834	220,9	0,853	207,9	0,907	253,8	1,011
		234,4	0,862	222,2	0,913		
		243,3	0,867	231,7	0,917		
		251,8	0,870	241,6	0,922		
				252,8	0,925		

Zinn-Wismuth-Legirungen.

Gehalt an Wismuth in Gewichtsprocenten.

80,33 Proc.		80,33 Proc.	
Temp.	Spec. Widerst.	Temp.	Spec. Widerst.
12,7	1,373	146,3	1,775
34,6	1,443	156,0	1,709
60,0	1,519	166,3	1,598
90,4	1,646	173,2	1,499
94,8	1,668	187,4	1,360
108,0	1,718	196,4	1,231
127,0	1,786	202,1	1,085
131,5	1,800	214,7	1,111
133,0	1,810	223,2	1,114
137,3	1,842	243,6	1,120
141,6	1,809	260,0	1,126

Auf Grund der mitgetheilten Tabellen sind die Curven in Fig. 9 und 10 gezeichnet, welche den Verlauf der Erscheinungen in übersichtlicher Weise erkennen lassen. Es sei bemerkt, dass die mitgetheilten Zahlen sich auf Beobachtungen während des Erwärmens beziehen; beim Abkühlen treten gewisse Abweichungen auf; so erhält man z. B. die charakteristischen Punkte stets bei etwas tieferer Temperatur infolge von Ueberschmelzungsvorgängen; auf diese weiter einzugehen, halte ich für wenig lohnend.

Zinn-Blei-Legirungen.

Unter diesen existirt bekanntlich eine von besonders einfachem Verhalten; man nimmt meistens an, es sei dies diejenige, welche der chemischen Verbindung PbSn_3 entspricht; nach meinen Versuchen scheint mir eher der Legirung von 33 Proc. Bleigehalt diese Rolle zuzutheilen zu sein; diese entspricht der Formel Pb_3Sn_7 . Sie zeigt beim Schmelzpunkt eine einmalige plötzliche Vergrösserung des Widerstandes, verhält sich also ganz so, wie ein einfaches Metall, z. B. das reine Zinn. Wie bei allen anderen Legirungen der Schmelzprocess in zwei Vorgänge zerfällt, deren erster stets bei derselben Temperatur eintritt und sprungweise verläuft, während der zweite sich durch ein grösseres Temperaturintervall hinzieht, welches sich verschieden weit erstreckt, je nach der Zusammensetzung der Legirung; so zeigt sich

auch die ganze Widerstandsänderung, welche durch das Schmelzen entsteht, in zwei Theile getheilt. Zuerst tritt bei dem allen Legirungen gemeinsamen sogenannten „ersten Schmelzpunkt“ eine sprungförmige Erhöhung des Widerstandes auf; daran schliesst sich dann der zweite Theil an in Form einer mit der Temperatur rasch steigenden Zunahme, die bis zur vollendeten Schmelzung andauert. Die erste sprungförmige Vergrösserung macht einen um so grösseren Theil der gesammten Widerstandsänderung aus, je mehr sich die Legirung in ihrer Zusammensetzung derjenigen vom einfachsten Verhalten nähert. Die gesammte Widerstandsänderung beträgt bei Zinn 50 Proc. des Widerstandes der geschmolzenen Legirung; bei Blei nach de la Rive ebensoviel; für die untersuchten sechs Legirungen ergibt sich der gleiche Betrag für die beiden von 33,5 Proc. Pb und von 40,3 Proc. Pb; die anderen, nämlich die mit 10, 21, 50 und 60 Proc. Pb ergeben etwas mehr, nämlich 55 Proc. Nach Mazzotto macht sich für die Blei-Zinn-Legirungen noch ein Punkt molecularer Umlagerung bemerkbar, den er auf 150° fixirt. Durch die Widerstandsmessungen konnte eine derartige Erscheinung in der That auch unzweideutig nachgewiesen werden, doch zeigte sie sich nicht an eine bestimmte Temperatur gebunden, auch ist der Betrag der hier von herrührenden Widerstandsänderung zu klein, um in den Curven deutlich zum Ausdruck zu kommen.

Zinn-Wismuth-Legirungen.

Hier liegen die Verhältnisse nicht ganz so einfach, wie bei der vorhergehenden Reihe. Es ist bekannt, dass Wismuth seinen Widerstand beim Schmelzen vermindert, wie es auch sein Volumen verkleinert. De la Rive fand für den specifischen Widerstand des festen und flüssigen Wismuths in der Nähe des Schmelzpunktes die resp. Zahlen 2,9 und 1,9; sodass die Aenderung nahe 50 Proc. vom Widerstand des geschmolzenen Metalls beträgt.

Aus meinen Beobachtungen ergab sich für festes Wismuth beim Schmelzpunkt ebenfalls 2,9, für das flüssige aber blos 1,35, sodass der Sprung bedeutend grösser erscheint. Da das

reine Zinn seinen Widerstand beim Schmelzen erhöht, so lässt sich über das Verhalten der Legirungen von vornherein nichts aussagen.¹

Ein Blick auf die Curven der Figur 10 lehrt zunächst, dass auch hier ein constanter Schmelzpunkt existirt, der fast allen Legirungen gleichmässig zukommt; er liegt ungefähr bei 140°. Bei den zwei Präparaten von geringem Wismuthgehalt (9,5 und 12,5 Proc. Bi) ist derselbe jedoch noch nicht scharf erkennbar. Hier sieht man blos, dass der Schmelzpunkt von dem des reinen Zinns herabgedrückt ist auf 220, resp. 210°; der Beginn des Schmelzens ist nur undeutlich zu erkennen. Die Widerstandsänderung beträgt ungefähr ebensoviel wie für das reine Zinn.

Die Legirungen von 25 bis 50 Proc. Wismuthgehalt zeigen übereinstimmend bei ca. 140° eine plötzliche sprungweise Verminderung des Widerstandes, die aber einen geringen Betrag erreicht; worauf dann, dem weiteren Verlauf der Schmelzung entsprechend, eine Vermehrung eintritt, bis der Schmelzprocess beendet ist.

Die an Wismuth reicheren Legirungen von 60 bis 90 Proc. weisen eine bei 140° beginnende, bis zur vollendeten Schmelzung andauernde Verringerung ihres Widerstandes auf. Von den untersuchten Legirungen erleidet die von 54,5 Proc. Bi die geringste Veränderung beim Schmelzen. Es ist wahrscheinlich, dass sich diese Aenderung noch mehr vermindert für eine Legirung, die zwischen der 54procentigen und der 60procentigen liegt. Dies würde übereinstimmen mit den Beobachtungen von Mazzotto, der die Bildung einer Verbindung von der Formel Bi_3Sn_4 annimmt, entsprechend einem Gehalt von 57 Proc. Wismuth. Dass jedoch eine so weit gehende Vereinfachung des Verlaufes, wie wir sie bei der Pb-Sn-Legirung kennen gelernt haben, hier nicht zu erwarten ist, geht aus den Beobachtungen beim Abkühlen hervor. Diese sind in Fig. 10 für die Legirung 54,5 Proc. Bi durch die punktirte Curve dargestellt und lassen erkennen, dass die Gesamtänderung im Widerstand auch hier noch durch zwei getrennte Vorgänge hervorgerufen wird, welche sich im Effect theilweise compensiren; es erfolgt

beim Erkalten des flüssigen Gemisches zuerst eine starke Abnahme, dann eine plötzliche, ungefähr halb so grosse Zunahme des Widerstandes; eine Erscheinung, die sich beim umgekehrten Gang der Temperatur allerdings stark verwischt.

Auch für die Wismuthlegirungen lässt sich die Existenz eines Punktes molecularer Umlagerung unterhalb des Schmelzpunktes constatiren, es tritt jedoch diese Umlagerung in der Regel nicht plötzlich ein, sondern verläuft allmählich; es ist das Eintreten einer scharf charakterisirten Widerstandsänderung, welche diesen Vorgang begleitet, und wie sie z. B. in der Fig. 10 an der Curve der Legirung von 38,9 Proc. Bi bei 93° auftritt, ganz davon abhängig, wie man den Gang der Erwärmung oder Abkühlung leitet.

Diese molecularen Umlagerungen, welche den regelmässigen Verlauf des Widerstandes unterhalb des Schmelzpunktes stören, beeinträchtigen namentlich eine genaue Bestimmung der Temperaturcoefficienten der festen Legirungen. Im grossen und ganzen sind jedoch diese Temperaturcoefficienten nicht sehr verschieden, sie bewegen sich zwischen den Werthen 0,002 und 0,004. Die flüssigen Legirungen haben Temperaturcoefficienten von 0,0005 bis 0,0008.

Für reines Wismuth in festem Zustande werden häufig negative Temperaturcoefficienten beobachtet, so fanden neuerdings wieder A. v. Ettiſghausen und W. Nernst zwischen 0 und 30° den Werth: $-0,0012$; ich fand bei dem von mir untersuchten Metall, dass der Widerstand anfangs fiel bis zu 100° ungefähr mit einem Temperaturcoefficienten von $-0,0006$; darauf stieg der Widerstand bis zum Schmelzpunkt. Die Lage des Minimums verschob sich jedoch bei wiederholter Erwärmung und Abkühlung zwischen 80 und 120° .

Diese Erscheinung bestätigt offenbar die schon von Matthiessen hervorgehobene Thatsache, dass bei reinem Wismuth die Ursachen, welche das electriche Leitvermögen bedingen, in hohem Grade von seiner krystallinischen Structur abhängig sind. Man konnte versucht sein, anzunehmen, dass auch die starke Abnahme im Widerstand, die das Wismuth beim Uebergang vom festen zum flüssigen Zustand

erleidet, nur eine Folge der bei diesem Metall so hervorragend ausgeprägten krystallinischen Structur sei. Dies aber würde, wie mir scheint, mit den mitgetheilten Beobachtungen nicht zu vereinbaren sein; da ja diese Abnahme im Widerstand auch bei den Legirungen des Wismuths sich findet; denn wir können nicht wohl annehmen, dass die einzelnen Wismuththeilchen, welche in dem übrigen Theil der Legirung aufgelöst sind, im Stande seien, ähnlich grosse Krystalle zu bilden, wie das reine Metall.

Dies scheint mir das hauptsächlichste Resultat der besprochenen Versuche zu sein, dass wir die Eigenthümlichkeit des Wismuths, seinen Widerstand beim Schmelzen zu vermindern, als eine specifische Eigenschaft dieses Metalles betrachten müssen, nicht als eine zufällige, die bloß durch die besondere Structur bedingt wäre.

München, März 1888.

X. Die Accumulatoren mit Rücksicht auf ihre Verwendung als Gebrauchselemente im Laboratorium; von W. Kohlrausch.

(Hierzu Taf. IV Fig. 11–12.)

1. Die technische Ausbildung der Accumulatoren ist zur Zeit so weit gediehen, dass man deren Anschaffung für den Gebrauch in den chemischen und besonders in den physikalischen Laboratorien wohl empfehlen kann. Dass ein Bedürfniss im Laboratorium nach einem Element vorliegt, welches bei nahe constanter electromotorischer Kraft starke Ströme längere Zeit hindurch zuverlässig liefert, und dass auch die brauchbarsten der Primärelemente diesem Bedürfniss nur mangelhaft entsprechen, unterliegt wohl keinem Zweifel. Ich habe nun seit mehreren Jahren mit Accumulatoren verschiedener Systeme gearbeitet, einige Sorten genau untersucht, auch Batterien selbst gebaut und will hier kurz die Erfahrungen, die ich gemacht habe, zusammenschreiben. Etwas wesentlich Neues