**10. Ueber die elektrischen Eigenschaften der Legirungen von Kupfer und Kobalt;
von G. Reichardt.**

Angesichts der Bedeutung, welche einige Legirungen von Mangan und Nickel mit Kupfer gewonnen haben¹⁾, lag es nahe, auch die Legirungen von Kupfer und dem dem Nickel in chemischer Beziehung nahe stehenden Kobalt zu untersuchen. In letzter Linie wurde vorliegende Arbeit veranlasst durch einige ältere Untersuchungen über die Thermoelektricität der Metalle, nach denen das Kobalt in der thermoelektrischen Reihe der Metalle eine ganz besondere Stellung einnimmt und eine erheblich höhere Spannung gegen Blei besitzen soll, als Nickel.²⁾ Da die Legirungen dieses Metalles mit Kupfer sämtlich negativer sind als das reine Nickel, wurde für Kupfer-Kobalt-Legirungen ähnliches Verhalten vermutet und somit die Auffindung von Legirungen mit sehr hoher Thermokraft für wahrscheinlich gehalten.

Mechanische Bearbeitung des Rohmaterials.

Die Legirungen von der weiter unten angegebenen Zusammensetzung wurden von der Firma Basse & Selve zu Altena i. W. bezogen. Da die Firma erklärte, dass es ihr

1) K. Feussner, Neue Materialien für elektrische Messwiderstände, Verhandlungen des int. El.-Congresses zu Frankfurt a. M., September 1891. Legirungen von etwa 50 Proc. Ni und 50 Proc. Cu (Constantan) haben einen specifischen Widerstand von 52 Mikrohm cm/cm², einen Temperaturcoefficient von nahezu Null und eine Thermokraft gegen Kupfer von $37 \cdot 10^{-6}$ Volt bei Zimmertemperatur. Eine Legirung von 84 Proc. Cu, 12 Proc. Mn und 4 Proc. Ni (Manganin) hat den spec. Widerstand 43, den Temperaturcoefficient Null und eine Thermokraft gegen Kupfer von $1 \cdot 10^{-6}$ Volt für 1° C.

2) Knott u. McGregor, Proc. Roy. Soc. 9. p. 421. 1876; Becquerel, Ann. de chim. et de phys. 8. p. 415. 1864; vgl. auch G. Wiedemann, Elektrizität 2. p. 239. 1894.

nicht möglich gewesen sei, Drähte aus diesen Materialien herzustellen, wurde die weitere Bearbeitung derselben in der Reichsanstalt vorgenommen. Die Proben waren in runden, gegossenen Stangen von 2 cm Durchmesser und 17 cm Länge geliefert worden, welche auf Schnittflächen gleichmässig und mit Ausnahme der Legirung Nr. 10 (47 Proc. Co) frei von Blasen und Rissen erschienen. Ihre Farbe durchlief alle Töne zwischen dem Rot des Kupfers und dem Stahlgrau des Kobalts. Die Schwierigkeit ihrer mechanischen Behandlung nahm mit steigendem Kobaltgehalt zu. Aus den Legierungen Nr. 1—7¹⁾ (1—15 Proc. Co) liessen sich leicht mit einer Kreissäge dünne Streifen ausschneiden, welche ohne erhebliche Mühe zu Drähten bis 0,25 mm ausgezogen werden konnten. Von Nr. 8 und 9 (25 und 35 Proc. Co) waren nur durch besondere Kunstgriffe kürzere Drahtstücke von etwa $\frac{1}{2}$ mm Durchmesser zu erhalten. Die Legierungen mit mehr als 40 Proc. Co waren so hart, dass sie von der Kreissäge kaum noch angegriffen wurden. Sie zeigten sich in der Hitze wie bei gewöhnlicher Temperatur spröde und waren mit dem Ziehheisen nicht mehr zu behandeln. Die Untersuchungen waren daher zunächst auf Legierungen bis zu 40 Proc. Co beschränkt worden.

Später gelang es indes, auch die übrigen Legierungen zu bearbeiten. Sie wurden nämlich auf einer Hobelmaschine mit einem schmalen, sehr harten Stahl in Streifen von 2 mm Länge und Breite zerschnitten. Die Legirung Nr. 10 enthielt leider eine grosse Zahl von feinen Rissen, sodass die Stäbe während des Hobelns mehrmals zersprangen. Die einzige für die Messungen benutzbare Probe hatte eine Länge von nur 8 cm. Auf den Bruchflächen dieser Legirung sah man mit blossen Auge graue und rote Metallmassen getrennt nebeneinander liegen. Die Probe war entweder nicht genügend durchgeschmolzen oder es hatten sich aus dem ursprünglich homogenen Schmelzfluss Legierungen oder chemische Verbindungen verschiedener Zusammensetzung ausgeschieden. Die Stabform erwies sich in der Folge als eine für die Untersuchungen durchaus bequeme und dürfte sich in allen Fällen empfehlen, wo ein auf seine elektrischen Eigenschaften zu prüfendes Metall infolge

1) Vgl. die Tabelle p. 842.

seiner Härte und Sprödigkeit nicht mehr in Draht verwandelt werden kann.¹⁾

Vorprüfungen.

Um etwaige Inhomogenität der Legierungen festzustellen, wurde von den Drähten je ein längeres Stück ausgespannt und ein passender Strom von gleichbleibender Stärke hindurchgeschickt. Auf dem Draht war ein Schlitten verschiebbar, welcher durch zwei Contactschneiden zwei um je 10 cm voneinander entfernte Punkte des Drahtes mit einem Galvanometer verband. War der Widerstand irgendwo besonders hoch, so liessen sich stets zwischen den Schneiden Stellen finden, wo die Oberfläche rissig war oder durch Einschluss von Oxyden absplitterte. Derartige Stellen wurden verworfen. Die an den übrigen Stücken eines und desselben Drahtes erhaltenen Ausschläge wichen aber dennoch bis zu 10 Proc. voneinander ab. Dass die specifischen Widerstände um ebensoviel voneinander verschieden waren, ging hieraus allerdings noch nicht hervor, da die Durchmesser der Drähte nicht an allen Stellen genau dieselben waren und deren genaue Bestimmung sich dadurch erschwerte, dass die Querschnitte nicht vollständig kreisrund waren.

Bei den Stäben erschien eine derartige Calibrirung zwecklos, da die Querschnitte hier noch unregelmässiger waren. Aus dem Aussehen der Bruchflächen ging ferner hervor, dass die Structur der Legierungen ziemlich ungleichmässig war. An manchen Stellen brachen die Stäbe, ohne sich vorher zu biegen, mit grob krystallinischen Bruchflächen auseinander, an anderen Stellen vertrugen sie Biegungen bis zu 1 cm Radius und zeigten hier einen sehr feinkörnigen Bruch. Die von Behrens²⁾ vorgenommene mikroskopische Prüfung geätzter Schiffe von Kupfer mit 20 Proc. Kobalt und von Messing mit 5 Proc.

1) Es würde auf diese Weise auch möglich sein, die interessanten Untersuchungen von Haas an Cu-Zn-Legierungen, welche aus demselben Grunde bei 47 Proc. Zn-Gehalt abbrechen, auf Legierungen mit beliebig grösserem Zinkgehalt auszudehnen. Vgl. R. Haas, Wied. Ann. 52. p. 673. 1894; Vgl. auch C. Liebenow, Encyclop. der Elektrochem. 10. p. 44. 1898.

2) H. Behrens, Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen, p. 127.

Kobalt scheint darauf hin zu deuten, dass die Co-Cu-Legierungen die Neigung haben, Verbindungen von verschiedenem Kobaltgehalt auskristallisiren zu lassen.

Von den erhaltenen Drähten der Legierungen 1—9 wurden je drei Stücke, *A*, *B* und *C* entnommen. Die Proben *A* dienten zur chemischen Analyse, *B* und *C* für die elektrischen Messungen. Von den Stäben (Legierungen 10—14) wurden 1—2 Proben zur Ermittlung der Zusammensetzung, je eine Probe für die elektrischen Messungen verwendet.

Die Analysen.

Die chemische Untersuchung der Legierungen 1—9 wurden im chemischen Laboratorium der Reichsanstalt von den Herren Funk und Dietz ausgeführt. Die Legierungen Nr. 10—14 wurden vom Verfasser analysirt und zwar nach dem elektrolytischen Verfahren¹⁾, welches Einfachheit und Zuverlässigkeit verbindet. Etwa 1,5 g der zu untersuchenden Probe wurde in Salpetersäure gelöst. Da Kupfer in Gegenwart grösserer Mengen von Salpetersäure sich elektrolytisch nicht vollständig niederschlagen lässt, wurden die Nitate auf einem Wasserbade zur Trockne eingedampft, die Rückstände bis zum Aufhören des Entweichens roter Dämpfe erwärmt und die Oxyde in verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss gelöst. Die Oxyde durften dabei nicht bis zum Glühen erhitzt werden, da sich sonst neben Co_2O_3 auch Co_3O_4 bildete, welches in Schwefelsäure unlöslich ist. Das Sulfatgemisch wurde auf 100 ccm verdünnt und in einem cylindrischen Platintiegel von 6 cm Durchmesser unter Verwendung eines Platinbleches von 3×4 cm als Anode 24 Stunden lang elektrolysirt. Die Stromstärke betrug 0,3 Amp., die gesamte Strommenge bei einem Versuch mithin 7,2 Ampèrestunden, welche zur Fällung von 8,5 g Kupfer genügt hätten. Die Abwesenheit von Kupfer nach Unterbrechung des Stromes wurde ausserdem noch durch eine Prüfung mit H_2S festgestellt. Durch die Elektrolyse wird die vorher violette Lösung lebhaft hellgrün, auch scheiden sich an der Anode zerfliessliche Krystalle eines grünen Salzes aus; dieselben stimmen in ihren Reactionen mit dem von Hugh Marshall erhaltenen Kobaltisulfat $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$

1) A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

überein. Durch Stehen an der Luft oder Erwärmen wird die Lösung unter reichlicher Sauerstoffentwicklung rot. Der erhaltene Kupferniederschlag wurde mehrmals mit warmem, destillirtem Wasser behandelt, mit absolutem Alkohol getrocknet und gewogen.

Um das Kobalt nicht nur aus der Differenz der Gewichte, sondern auch direct festzustellen, wurde die rote saure Sulfatlösung mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und wie oben elektrolysiert. Nach Beendigung des Versuches war der Elektrolyt, welcher jetzt nur noch aus Ammoniumsulfat bestand, farblos. Etwa in der Legirung enthaltenes Eisen war in der Lösung als Hydroxyd suspendirt und wurde, wenn es in erheblicher Menge vorhanden war, nach Filtration der Lösung und Verbrennung des Filters als Eisenoxyd bestimmt. Die weitere Behandlung des fest am Tiegel haftenden Kobaltniederschlages war dieselbe wie diejenige des Kupfers.

Beschreibung der Apparate und Methoden bei den elektrischen Messungen.

a) Prüfung der Drähte.

Zur Bestimmung des specifischen Widerstandes und seines Temperaturcoëfficienten dienten Proben, welche weiter unten mit B bezeichnet sind. Bedeutet q_{qcm} den Querschnitt, l_{cm} die Länge, w den gemessenen Widerstand in Ohm, so ist der specifische Widerstand

$$\sigma = \frac{qw}{l} \cdot 10^6 \text{ Mikrohm cm/cm}^2.$$

Der Querschnitt wurde in bekannter Weise aus zwei Wägungen in Luft und in Wasser ermittelt. Die erhaltenen Zahlen liessen, soweit es sich um gleich starke Drähte handelte, deutlich die Reihenfolge erkennen, in welcher sie das Ziehheisen passirt hatten, dessen Löcher sich durch jede Benutzung um ein Geringes erweiterten. Nach Feststellung des Querschnittes wurden die Drähte mit ihren freien Enden unter Verwendung eines leicht schmelzenden Silberlotes stumpf gegen die schmalen Flächen von Kupferstücken von 2 cm Länge, 1 cm Breite und 0,4 cm Dicke gelötet.

Die Länge der Drähte wurde während einer Belastung durch 500 g mit einem Maassstabe gemessen.

Die Drähte wurden hierauf unter sorgfältiger Vermeidung von scharfen Biegungen bifilar auf mit Einschnitten versehene Glimmerplatten von 10 cm Länge und 4 cm Breite gewickelt. Schliesslich wurde der Glimmer mit den Kupferstücken verschraubt.

In fast allen Metallen entstehen durch mechanische Bearbeitung Spannungen und Structurveränderungen, welche eine Zunahme der Härte und des specifischen Widerstandes zur Folge haben. Da diese Veränderungen erfahrungsmässig bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam zurückgehen, ihr Verschwinden durch Wärmewirkung aber stark beschleunigt wird¹⁾, wurden die Drähte nach einer vorläufigen Feststellung des Widerstandes zunächst in einem kupfernen Heizkasten 48 Stunden lang einer Temperatur von 160° C. ausgesetzt. Da die weiteren Versuche nur bis 150° C. ausgedehnt werden sollten, war anzunehmen, dass während derselben Aenderungen des Gefüges nicht mehr stattfinden würden.

Die endgültigen Widerstandsmessungen geschahen in Wheatstone'scher Brückenschaltung. In Fig. 1 ist die Aufstellung schematisch wiedergegeben.

R ist ein Widerstandskasten mit Stöpseln, welcher zwei Zweige der Brücke enthält. B_1 und B_2 sind zwei Petroleumbäder. In einem derselben befindet sich, anschliessend an zwei kupferne Quecksilbernäpfe, C_2 und C_3 , der Normalwiderstand N als dritter Brückenweig. Der zu messende Drahtwiderstand ist mit den angelöteten Kupferstücken an zwei kupferne Schienen geschraubt, welche in die Quecksilbernäpfe C_2 und C_1 eingelegt sind. Bei SS haben die Schienen zwei nach unten gehende Biegungen, welche die von den Heizbädern übergeleitete Wärme an das Bad B_2 abgeben.

Zur Herstellung der Beobachtungstemperaturen diente eine Reihe von Bädern B_3 bis B_7 , welche nebeneinander auf einer gemeinsamen, auf Rollen L beweglichen Grundplatte befestigt

1) Nach Wiechert (Wied. Ann. 52. p. 67. 1894) steigt die Geschwindigkeit der Widerstandsänderung sehr viel rascher als die Temperatur; aus Versuchen an Manganin ging hervor, dass die Structuränderungen dieses Materiales bei 140° C. etwa $3\frac{1}{2}$ mal so schnell erfolgen, als bei 130°. Aehnliche Verhältnisse ergeben sich auch aus den Versuchen von Cohn, Wied. Ann. 41. p. 71. 1892.

sind. Jedes Bad besteht aus einem kupfernen Kasten von etwa 3 l Inhalt, welcher seitlich von einem Holzkasten, einer Filzschicht und schliesslich zur Verminderung der Wärmeausstrahlung mit dünnem, hochpolirtem Nickelblech umgeben ist. In den Kasten B_3 ist ein cylindrisches Gefäss eingesetzt, das für die Messungen mit Benzin gefüllt und von schmelzendem Eise umgeben ist, die übrigen Kasten werden mit Petroleum, für Temperaturen über 100°C. mit Paraffinöl gefüllt.

Fig. 1.

Die Erwärmung geschieht in jedem der Bäder B_1 bis B_5 durch zwei Heizspiralen, welche auf die Rohre von Turbinen gewickelt sind, die ihrerseits am Deckel befestigt sind und hier in den Schnurscheiben T endigen. Alle Heizwiderstände sind hintereinander geschaltet und mit einem Regulirwiderstand an eine Accumulatorenbatterie von 120 Volt angeschlossen; sie betragen der Reihe nach 0,5, 2,5, 5 und 7,5 Ohm, die von ihnen erzeugten Temperaturerhöhungen stehen annähernd in gleichem Verhältnis. Auf demselben fahrbaren Grundbrett mit den Bädern ist ein kleiner Elektromotor befestigt, welcher mittels eines Schnurlaufes alle Rührwerke in lebhaft Bewegung versetzt. Eine Stunde nach der Inbetriebsetzung sind

die Temperaturen constant, sie wurden auf etwa 25, 60, 100 und 150° C. einreguliert.

Die Widerstände der Zuleitungen betrugen selbst in den Schienen nur einige Zehntausendstel Ohm und konnten daher stets vernachlässigt werden. Die Stärke des Messstromes wurde so gewählt, dass der Ausschlag des Spiegelgalvanometers für eine Aenderung des Widerstandes um 0,1 Proc. etwa 100 Sct. betrug.

Die dritten Drahtproben *C* dienten zur Bestimmung der *thermoelektrischen Kraft gegen Kupfer (e)*. Etwa 1 m jeder Probe wurde an den Enden mit Silber an zwei 1 mm starke Kupferdrähte gelötet. In ihren übrigen Teilen waren die Drähte durch Glasrohre oder durch Bewickelung mit Gummiband vor gegenseitiger Berührung geschützt, die eine Lötstelle aller Drähte tauchte in das gemeinsame, von Eis umgebene Benzinbad *B*₃, die anderen Lötstellen befanden sich in einem der oben beschriebenen geheizten Bäder oder einem von einer Kältemischung umgebenen Benzinbad. Die freien Enden der Kupferdrähte führten zu einem Drehspulen-Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske mit 10000 Ohm Widerstand, dessen Empfindlichkeit für verschiedene Ausschläge an der concentrisch zur Drehaxe des Spiegels kreisförmig gebogenen Scala im Laufe der Versuche mehrmals bestimmt wurde. Zu diesem Zwecke wurde ein Accumulator durch einen bis zu den Einheiten unterteilten und seinem Werte nach genau bekannten Widerstand von $W = 50000$ Ohm geschlossen. Nach mehrstündigem Stromdurchgang wurde die Spannung der Zelle in dieser Schaltung durch Compensation gegen die elektromotorische Kraft eines Cadmiumnormalelementes bestimmt. Erhält man durch Abzweigen von dem Widerstand w nach dem Galvanometer den Ausschlag α , so ist die Spannung, welche einem Scalenteil entspricht, für diesen Ausschlag

$$K = \frac{E \cdot \frac{w \cdot w_g}{w + w_g}}{\alpha \cdot W} \text{ Volt,}$$

worin E die Spannung des Accumulators, w_g den Widerstand des Galvanometers bedeutet. Der Wert von K betrug im Mittel für Ausschläge von 100—500 Sct. $2,81_s \cdot 10^{-6}$ Volt.

Um das in dieser Schaltung bis zu $1300 \cdot 10^{-6}$ Volt gehende Messbereich zu erweitern, schaltete man vor das Galvanometer Widerstände bis zum Betrage von 100000 Ohm, für welche K wie oben durch Versuche bestimmt wurde.

Bei der Zusammenstellung der bis hierher für α , σ und e gefundenen Werte zeigten sich erhebliche Abweichungen von einer systematischen Beziehung zum Kobaltgehalt der Legierungen. Es schien nicht ausgeschlossen, dass die elektrisch geprüften Drahtstücke eine andere Zusammensetzung hätten als die analysierten. Es wurden deshalb nachträglich die zur Bestimmung von α und σ verwendeten Stücke analysiert. Schliesslich wurden auch noch von den Proben C die spezifischen Widerstände bestimmt.

b) Prüfung der Stäbe.

Der mittlere Querschnitt wurde, wie für die Drähte, durch Wägungen, die Länge mittels einer Schiebelehre mit Nonius erhalten. Die Messung der Widerstände geschah in der Thomson'schen Brückenschaltung. Zu diesem Zwecke lötete man an die Enden der Stäbe zwei Streifen von Kupferblech flach übereinander auf; die äusseren, 0,2 mm starken, dienten als Stromzuführungen bez. als Verbindung mit einem Normalwiderstand, die beiden anderen, 0,1 mm dick, führten zu den inneren und äusseren Verhältniszeigen der Brücke. Zur Messung wurde der betreffende Stab in ein elektrisch geheiztes Petroleumbad mit Turbine eingesenkt. Für das Anheizen wurde der Heizstrom so stark genommen, dass das Bad in 10 Minuten die gewünschte Temperatur erreichte; das weitere Einregulieren auf constante Temperatur erforderte etwa eine Viertelstunde.

Von einer Erhitzung der Stäbe vor den Messungen glaubte ich absehen zu dürfen, da durch das Hobeln eine Aenderung der Structur nicht oder nur in der äussersten Schicht eingetreten sein konnte.

Für die Bestimmung der Thermokraft wurde die in Fig. 2 skizzierte Anordnung getroffen. Die Enden des zu prüfenden Stabes sind mit Korken in das Innere der gut isolirt aufgestellten Blechgefässe B_1 und B_2 geführt. Auf die Enden des Stabes sind zwei Kupferdrähte geklemmt, welche zur

Galvanometerleitung führen. Das Bad B_2 enthält Petroleumfüllung, einen an den Wänden des Bades anliegenden Heizrahmen H und eine Turbine T . Das Gefäß B_1 wurde mit schmelzendem Eise gefüllt. Störungen waren durch die

Fig. 2.

unmittelbare Berührung mit dem Eis nicht zu erwarten, auch wurde durch Versuche mit Thermoelementen in Drahtform festgestellt, dass die Thermokraft denselben Betrag hatte, wenn der kalte Pol in Benzin oder in Eis von 0° stand.

Genauigkeit der Messungen.

Alle Beobachtungen sind, soweit dies möglich war, unter gleichen Verhältnissen zweimal ausgeführt worden; für die weiteren Berechnungen diente alsdann das Mittel der erhaltenen Werte, falls nicht durch besondere Umstände das Gewicht der einen Messung erhöht oder verringert war. Die einzelnen Widerstandsmessungen konnten leicht mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0002$ ausgeführt werden. Für die Temperaturbestimmungen bleibt der Fehler zwischen 0 und 100° C. kleiner als $0,1^{\circ}$, darüber steigt er vielleicht auf $0,2^{\circ}$. Die Querschnitte sind bis auf ungefähr $0,002$, die Längen bis auf $0,001$ ihres Wertes richtig. Die Resultate sind somit bis auf etwa $0,5$ Proc. als richtig anzusehen, eine Genauigkeit, welche in Anbetracht der Unsicherheiten, die infolge unregelmässiger Beschaffenheit des Materiales auftreten, genügt.

Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Bezeichnung der Legierung	Kobaltgehalt in Gewichtsproc. laut Analyse ¹⁾			Unter- sucht in	Länge	Mittlerer Querschnitt	Bei 20° gemessener Widerstand		Temperatur-coefficient α	Spec. Wider- stand σ^2 bei 20° C. in Mikroh cm/cm ² für		Thermokraft ϵ gegen Cu für 1° nach Erhitzen auf 160° C. berechnet aus der Differenz bei 0° und 100° Proben C
	Proben A	Proben B	Mittel				vor	nach		Proben B	Proben C	
Reines Kupfer	—	—	—	—	—	—	—	—	0,00445	—	—	—
1	1	2	1,5	Drahtform	196,9 ₆ cm	0,0004886 qcm	2,958 Ohm	2,687 Ohm	0,001084	6,67	6,85	6,76
2	2	1,8	1,9	"	199,9 ₆	0,0004894	3,780	3,426	0,000859	8,39	9,20	8,80
3	3,2	2,9	3,1	"	160,2 ₆	0,0003075	5,410	4,892	0,000768	9,39	9,50	9,45
4	4	4,1	4,1	"	199,4 ₆	0,0005078	3,954	3,746	0,000771	9,54	9,35	9,45
5	3,1	3,0	3,1	"	103,9 ₆	0,0004673	1,884	1,842	0,000820	8,25	9,00	8,63
6	6,7	6,6	6,7	"	175,0 ₆	0,0004948	3,492	3,346	0,000801	9,44	10,60	10,02
7	12,8	14,9	13,9	"	189,8 ₆	0,0004871	4,252	4,082	0,000776	10,47	10,96	10,72
8	24,5	22,8	23,6	"	64,2 ₆	0,0007069	1,151	1,115	0,000817	12,28	10,57	11,43
9	34,4	34,3	34,4	"	55,0 ₆	0,001555	0,445 ₈	0,433 ₁	0,000986	12,24	11,96	12,10
10	—	46,6	—	Stabform	8,32 cm	0,05965 qcm	0,001582	—	0,00132	11,34	—	—
11	—	59,4	—	"	16,59	0,03800	0,006689	—	0,00143	12,92	—	—
12	—	70,3	—	"	16,36	0,04108	0,006892	—	0,00150	14,79	—	—
13	—	80,5	—	"	17,21	0,03510	0,008126	—	0,00166	16,57	—	—
14	—	90,4	—	"	14,78	0,03982	0,009022	—	0,00167	24,30	—	—
15 Reines Kobalt	—	99,8	—	Drahtform	108,0 ₆ cm	0,001320 qcm	0,8139	0,7362	0,00326	9,73	—	—
												26,8 · 10 ⁻⁶ Volt

¹⁾ Sämtliche Legierungen enthalten Spuren von Nickel und Eisen, der Kobaltdraht auch von Kupfer. Nr. 11 enthielt 0,6 Proc. Eisen.

²⁾ Nach dem Erhitzen.

Betrachtungen über die Ergebnisse.

Die Constanz der Widerstände.

Von den in Tab. 1 mitgetheilten Zahlen fällt zunächst die starke dauernde Verminderung des Widerstandes auf, welche die Drähte durch das Erhitzen erlitten haben. Die Abnahme des Widerstandes lässt keine sichere Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legirungen erkennen, ist aber im allgemeinen bei geringem Kobaltgehalt am grössten. Die procentische Abnahme des Widerstandes beträgt nach den in der Tab. 1 angeführten Werten:

Nr. der Legirung	Kobaltgehalt	Widerstandsabnahme	Nr. der Legirung	Kobaltgehalt	Widerstandsabnahme
1	1,5 ‰	9,2 ‰	6	6,7 ‰	4,3 ‰
2	1,9	9,4	7	13,9	4,0
3	3,1	9,6	8	23,6	3,1
4	4,1	5,3	9	34,4	2,7
5	3,1	2,4	15	99,8	2,2

Die bei den Legirungen 1 bis 3 gefundenen Aenderungen liegen weit über den unter ähnlichen Verhältnissen für andere Metalle beobachteten. Für die gleiche Erwärmung und Zeit fand ich

bei lackirtem Manganindraht eine Abnahme des Widerstandes von 2,7 Proc.

bei lackirtem Widerstandsdraht von Kulmiz, Achenrain eine

Abnahme des Widerstandes von 5,6 „

bei Constantandraht eine Abnahme des Widerstandes von . . 0,1 „

Die von Bergmann¹⁾ an Scheiben aus hart gewalzten und dann auf 300° C erhitzten Metallen erhaltenen Aenderungen liegen zwischen – 0,2 (bei Neusilber) und + 6,9 Proc. (bei Aluminium).

Für Platindrähte fand Cohn²⁾ Aenderungen von 1 Proc., für Silber solche von 3 Proc.

Im weiteren Verlauf der Beobachtungen sind bei den vorliegenden Legirungen dauernde Aenderungen des Widerstandes nicht mehr eingetreten.

1) J. Bergmann, Wied. Ann. **36**. p. 783. 1889.

2) P. Cohn, Wied. Ann. **41**. p. 71. 1890.

Der spezifische Widerstand.

In Fig. 3 sind die Mittel der spezifischen Widerstände für 20° aus Tab. 1 als Ordinaten, die Gewichtsprocente Kobalt als Abscissen aufgetragen.

Fig. 3.

Der spezifische Widerstand des reinen Kupfers bei der angegebenen Temperatur wurde zu 1,672 Mikrohman genommen.¹⁾ Durch ganz geringen Zusatz von Kobalt wird er stark erhöht

1) Nach A. Matthiessen, Pogg. Ann. p. 222. 1860 ist $\sigma_{00}=1,54$, hieraus folgt obiger Wert. R. Haas, Wied. Ann. 52. p. 673. 1894 findet $\sigma_{00}=1,58$; dies ergibt für $20^{\circ} \dots \sigma = 1,71$.

und beträgt bei einem Gehalt von 3 Proc. Co fast das Sechsfache von dem des Kupfers. Bei weiterem Zusatz von Kobalt steigt der Widerstand alsdann langsamer, um von 80 Proc. Co an wieder schnell zuzunehmen. Zwischen 35 und 45 Proc. Co hat die Curve eine Unterbrechung, sodass es nicht möglich ist, die Punkte für niedrigeren und höheren Co-Gehalt durch einen einfachen Linienzug miteinander zu verbinden. Nun sind aber die Legirungen bis 35 Proc. Co als Drähte, diejenigen von 45 Proc. Co an als Stäbe geprüft worden; die ersteren waren somit gezogene, die anderen gegossene Metalle. Das Erhitzen auf 160° hatte natürlich noch nicht genügt, um alle Unterschiede in der Structur auszugleichen. Es ist somit anzunehmen, dass in den Stäben Legirungen von grösserer Weichheit vorlagen, für welche infolge dessen ein niedrigerer specifischer Widerstand und ein höherer Temperaturcoefficient von vornherein wahrscheinlich ist.

Der Widerstand des reinen Kobalts wurde zu 9,73 ermittelt. Von Matthiessen und Vogt¹⁾ rührt eine Angabe, nach welcher die Leitfähigkeit von Kobalt 17,22 beträgt, diejenige des Kupfers gleich 100,08 gesetzt. Wird für den specifischen Widerstand von Cu bei 20° der oben angeführte Wert 1,672 gesetzt, so ergibt sich hieraus in zufällig fast vollkommener Uebereinstimmung der specifische Widerstand des Kobalts bei derselben Temperatur zu 9,71. Bemerkenswert ist, dass der Widerstand des reinen Kobalts nur den dritten Teil von demjenigen einer Legirung von 90 Proc. Co und 10 Proc. Cu beträgt; da hier die Widerstandscurve noch ein steiles Ansteigen zeigt, muss sie zwischen 90 und 100 Proc. Co irgendwo ein Maximum haben, um dann sehr rasch abzufallen.

Der Temperaturcoefficient des Widerstandes.

Die bei 0, 20, 60, 100 und 150° vorgenommenen Messungen ergaben, dass der Widerstand aller untersuchten Legirungen sowie derjenige des reinen Kobalts innerhalb der Beobachtungsfehler eine lineare Function der Temperatur ist. Die Legirungen schliessen sich also in dieser Beziehung dem Verhalten der meisten reinen Metalle an.

1) Entnommen G. Wiedemann, *Elektricität*, 2. Aufl. 1. p. 483. 1893.

Die Abhängigkeit des Temperaturcoefficienten von dem Kobaltgehalt veranschaulicht die Fig. 4.

Fig. 4.

Für reines Kupfer ist $\alpha = 0,00430$.¹⁾ Von hier aus sinkt der Temperaturcoefficient bis zu einem Kobaltgehalt von 3 Proc.

1) Haas, l. c. findet 0,00432; Dubreuil, Ann. tél. p. 162. Paris 1898, findet 0,00480; Lagarde, Ann. tél. 20. p. 235, findet $\alpha = 0,00445$. Letzteres ist meines Wissens der höchste in der Literatur vorhandene Wert.

sehr rasch auf ein Minimum von 0,00077. Bei weiterem Kobaltzusatz steigen die Werte wiederum an und erreichen bei 90 Proc. Co den Betrag 0,00167. Da der Temperaturcoefficient des reinen Co das Doppelte beträgt, muss die Curve für die fehlenden Legirungen zwischen 90 und 100 Proc. wiederum steil ansteigen. Auch diese Curve zeigt zwischen 35 und 45 Proc. eine Unregelmässigkeit, welche durch die auf p. 845 gemachte Annahme erklärt wird.¹⁾

Eine auffällige Erscheinung bildet die Thatsache, dass bei den Legirungen von 3 Proc. Co aufwärts sowohl der specifische Widerstand, wie der Temperaturcoefficient gleichzeitig zunehmen. Die Zahl der bis jetzt systematisch untersuchten Legirungen, über welche Angaben in der Literatur vorliegen, ist nicht gross, bei allen aber nimmt der Temperaturcoefficient ab, wenn der specifische Widerstand wächst. Es gilt dies für die neusilberartigen, sowie für die durch Feussner und Weston¹⁾ bekannt gewordenen Legirungen von Kupfer und Nickel, Kupfer und Mangan, für die von Haas untersuchten Kupfer-Zinklegirungen sowie für die in einigen wenigen Verhältnissen zusammengeschmolzenen, durch Matthiessen und Vogt untersuchten Legirungen²⁾ von Blei und Zinn, Zinn und Cadmium, Blei und Silber, Zinn und Gold, Zinn und Kupfer, Zinn und Silber, Gold und Kupfer, Gold und Silber, Platin und Silber, Kupfer und Silber, Eisen und Gold. Der Grund für die Abweichung kann nicht mit Sicherheit angegeben werden, doch deutet dies Verhalten vielleicht darauf hin, dass die Legirungen mit höherem Co-Gehalt nur eine mehr oder weniger grobe Mischung der Bestandteile gewesen sind.

Die thermoelektrische Kraft.

Wie bereits erwähnt, wurde die Thermokraft der Legirungen gegen Kupfer bestimmt. Die Stellung des Kupfers in der thermoelektrischen Reihe der Metalle ist nicht für jede Sorte die gleiche. Sie wird durch die Structur des Metalles und durch geringe Beimengungen nicht unerheblich beeinflusst.

1) Weston, United States Patents 10944 und 10945, 17. Juli 1888; 381304 und 381305, 17. April 1888.

2) Entnommen G. Wiedemann, *Elektricität*, 2. Aufl. 1. p. 480. 1893.

Nach Messungen von K. Noll¹⁾ schwankt die Thermokraft verschiedener Kupfersorten gegen reines Quecksilber bei Temperaturdifferenzen von 0° bis 100° C. zwischen 541 und 726 Mikrovolt, also um etwa 30 Proc. gegen das Mittel; Unterschiede zwischen hartem und weichen Metall waren bei reinem Material nicht erkennbar und erreichten bei sehr unreinem Kupfer einen Betrag von 2 Proc. Das von mir benutzte Material war ein gutes Leitungskupfer vom specifischen Widerstand 1,72 bei 20° C. Um seine Stellung in der thermoelektrischen Reihe zu kennzeichnen, wurde es mit zwei Bleisorten combinirt, von denen die eine als „chemisch rein“ aus der Fabrik von Schuchardt in Görlitz bezogen war, die andere gewöhnliche Handelsware darstellte. Für eine Temperaturdifferenz von 100° ergaben sich bei reinem Blei 320, bei gewöhnlichem Blei 313 Mikrovolt. Aus den von Noll für den gleichen Temperaturunterschied angegebenen Zahlen:

Quecksilber gegen reines Kupfer	726	Mikrovolt,
„ „ Blei	402	„
folgt: reines Kupfer gegen Blei	324	„

Mein Leitungskupfer stimmt sonach in seinem thermoelektrischen Verhalten mit dem reinen Kupfer sehr nahe überein.

Die Aenderung der Thermokräfte der Legirungen mit dem Kobaltgehalt ist unter Zugrundelegung der Zahlen von Tab. 1 in Fig. 5 dargestellt.

Die Curve steigt bis zu einem Co-Gehalt von 3 Proc. sehr steil an, erreicht hier ein Maximum und sinkt dann fortgesetzt bei zunehmendem Kobaltgehalt. Auch diese Curve zeigt zwischen 35 Proc. und 45 Proc. durch den Uebergang von gezogenen zu gegossenen Proben eine Unstetigkeit. Die Thermokraft für das reine Kobalt ist erheblich grösser, als die einer Legirung von 90 Proc. Co und 10 Proc. Cu, die Curve muss also bei weiterem Kobaltzusatz zunächst noch einmal ansteigen und hat somit ein Minimum in denselben Grenzen, wo für den specifischen Widerstand ein Maximum liegen muss.

Versuche bei verschiedenen Temperaturen, bei denen ein Pol stets auf 0° gehalten wurde, zeigten, dass die Thermo-

1) K. Noll, Wied. Ann. 53. p. 874. 1894.

kräfte der Legierungen, welche als Drähte geprüft wurden, ziemlich genau der Temperatur proportional sind. Die Thermokräfte der Stäbe zeigten geringe Abweichungen. Die Abhängigkeit der Thermokräfte von der Temperatur ist in Fig. 6 dargestellt.

Grössere Abweichungen von einer geraden Linie sind nur bei reinem Kobalt wahrzunehmen. Es erschien daher angezeigt,

Fig. 5.

dieses Material genauer zu prüfen, zumal die früheren Angaben über sein thermoelektrisches Verhalten die Veranlassung zu dieser Arbeit gegeben hatten. Gleichzeitig mit dem reinen Kobalt wurden je ein neuer Draht der Legierungen 1 und 4, sowie ein Draht von reinem Nickel und ein solcher von Constantan der Prüfung unterzogen. Die Drähte wurden zunächst in hartem Zustand, sowie sie das Zieheisen verlassen hatten, an Kupferdrähte gebunden und mit den Verbindungsstellen in zwei Petroleumbäder von 20° und 60° C. eingesenkt. Die

Fig. 6.

hierbei erhaltenen Thermokräfte für 1° Temperaturunterschied betrugen für

Kobalt	Legirung 1	Legirung 4	Nickel	Constantan
26,3	31,0	31,9	25,9	39,0.10 ⁻⁶ Volt

Hierauf wurden die Drähte losgebunden, durch einen elektrischen Strom bis zu schwacher Rotglut erhitzt und schliesslich mit Silber an die Kupferdrähte gelötet. Die für 20° und 60° vorgenommenen Bestimmungen der Thermokraft lieferten bez. folgende Werte:

Kobalt	Legirung 1	Legirung 4	Nickel	Constantan
25,8	30,6	31,4	26,5	39,3.10 ⁻⁶ Volt

Durch das Ausglühen ist demnach die Thermokraft von Kobalt und den Legierungen 1 und 4 um bez. 1,9 Proc., 1,3 Proc. und 1,6 Proc. gesunken¹⁾, von Nickel und Constantan dagegen um 2,3 und 0,8 Proc. gestiegen.

Um die Thermokraft dieser Elemente auch für höhere Temperaturen zu bestimmen, wurde der eine Pol derselben in ein Bad von Palmin gesenkt, welches bei einer Temperatur von + 250° nur mässige und wenig belästigende Dämpfe entwickelt. Das Bad wurde, wie gewöhnlich, elektrisch geheizt und von einer Turbine gut durchgerührt; wenn die Temperatur 10 Minuten auf dem gewünschten Betrag constant geblieben war, wurde die Messung gemacht. Der andere Pol wurde stets auf 0° gehalten.

In Fig. 7 sind die gemessenen Thermokräfte in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur graphisch veranschaulicht.

Die Thermokraft des Nickels ist bis 250° der Temperatur ziemlich proportional, während die des reinen Kobalts erheblich rascher wächst als die Temperatur. Die Beobachtungen stehen im Einklang mit denen von Hankel²⁾ nach welchen bei ge-

1) Durch das Ausglühen hat sich die Structur der beiden Drähte 1 u. 4 derjenigen der Stäbe, mithin auch ihre Thermokraft der tiefer liegenden Curve für die Stäbe genähert.

2) Entnommen G. Wiedemann, Elektrizität 2. p. 276. 1894.

ringen Temperaturunterschieden die thermoelektrische Reihe der in Rede stehenden Metalle Nickel, Kobalt . . . Kupfer ist, für grosse Temperaturdifferenzen sich aber ändert in Kobalt . . . Nickel . . . Kupfer. Die Thermokräfte der Legirungen 1 und 4 weichen auch bis 250° nur wenig von einer Geraden ab, die Curve für Constantan zeigt hingegen eine starke Krümmung nach aufwärts.

Fig. 7.

In den meisten Fällen kann die Thermokraft E dargestellt werden als eine quadratische Function der Temperatur¹⁾, man kann also setzen:

$$E = at + bt^2.$$

Im Folgenden werden die Werte der durch ein graphisches Verfahren ermittelten Constanten a und b mitgeteilt, sowie die beobachteten und die unter Verwendung von a und b berechneten Thermokräfte für die verschiedenen Beobachtungstemperaturen.

1) Avenarius, Pogg. Ann. 119. p. 406. 1863.

Kupfer-Kobalt.

$$E = 23,24 t + 0,0413 t^2. ^1)$$

Temp.-Diff. der Lötstellen	Thermokraft		Temp.-Diff. der Lötstellen	Thermokraft	
	beob.	ber.		beob.	ber.
50°	1266	1265	175°	5284	5330
75	1987	1975	200	6325	6299
97,8	2680	2667	225	7339	7318
125	3546	3549	250	8405	8390
150	4381	4415			

Kupfer-Legierung 1 (1,5 Proc. Co).

$$E = 30,52 t + 0,00388 t^2.$$

Temp.-Diff. der Lötstellen	Thermokraft	
	beob.	ber.
50°	1537	1536
75	2314	2311
97,8	3026	3022
125	3882	3876
150	4649	4665
175	5456	5459
200	6261	6259
225	7062	7063
250	7882	7873

Kupfer-Legierung 4 (4,1 Proc. Co).

$$E = 31,03 t + 0,00208 t^2.$$

Temp.-Diff. der Lötstellen	Thermokraft	
	beob.	ber.
50°	1556	1556
75	2348	2339
97,8	3059	3054
125	3907	3911
150	4677	4702
175	5484	5494
200	6285	6289
225	7120	7087
250	7878	7888

Kupfer-Nickel.

$$E = 26,10 t + 0,00821 t^2.$$

Temp.-Diff. der Lötstellen	Thermokraft	
	beob.	ber.
50°	1313	1326
75	2006	2004
97,8	2650	2632
125	3392	3391
150	4076	4100
175	4822	4819
200	5564	5548
225	6298	6288
250	7025	7038

Kupfer-Constantan.

$$E = 37,07 t + 0,03428 t^2.$$

Temp.-Diff. der Lötstellen	Thermokraft	
	beob.	ber.
50°	1926	1939
75	2979	2975
97,8	3944	3953
125	5155	5168
150	6316	6332
175	7527	7536
200	8797	8785
225	10075	10075
250	11467	11410

1) Der neutrale Punkt würde demnach bei -282° liegen.

Noll erhält in der oben citirten Arbeit für das Thermo-
element Nickel . . Kupfer die Werte $a = 21,89$, $b = 0,0191$.
Aus den von ihm für Kobalt . . . Quecksilber und Quecksilber
. . . Kupfer gefundenen Zahlen berechnet sich für Kobalt gegen
Kupfer $a = 18,41$, $b = 0,0407$. Die Abweichungen sind in
beiden Fällen ziemlich erheblich. Berücksichtigt man indes
die in Fig. 5 angedeutete Aenderung der Thermokraft für Le-
girungen zwischen 90 und 100 Proc. Co, so sieht man, dass
die erwähnte Abweichung bei Kobalt bereits durch seine Ver-
unreinigung des von Noll verwendeten Materiales¹⁾ mit nur
0,5 Proc. Cu erklärt werden könnte. Aehnliches gilt für Nickel.
Bei zwei verschiedenen Nickelsorten fand Noll für das Inter-
vall von 0 bis 100° C. 2389 und 2135 Mikrovolt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die elektrischen Eigenschaften des Kupfers werden durch
geringe Zusätze von Kobalt stark verändert. Für geringe Bei-
mengungen von Kobalt ist der Einfluss dieses Zusatzes etwa
ebenso gross wie der des Mangans und ungefähr dreimal so
gross wie der des Nickels. Durch Zufügung von 3—5 Proc.
Kobalt zu Kupfer erreicht der Temperaturcoefficient der Le-
girungen mit + 0,00077 ein Minimum, die Thermokraft gegen
Kupfer mit 33 Mikrovolt für 1° Temperaturdifferenz ein
Maximum; der bis hierher rapid auf 9,5 Mikrohm cm/cm²
angestiegene specifische Widerstand nimmt bei weiterem Kobalt-
zusatz nur langsam zu. Umgekehrt werden auch die Eigen-
schaften des Kobalts durch geringe Beimengung von Kupfer
stark beeinflusst. Bei zunehmendem Kupfergehalt muss zwischen
0 und 10 Proc. Cu der specifische Widerstand ein Maximum,
die Thermokraft ein Minimum erreichen, der rasche Abfall des
Temperaturcoefficienten sich verlangsamen.

Die Hoffnung, unter den Legirungen von Kupfer und
Kobalt solche aufzufinden, deren Eigenschaften von praktischer
Bedeutung werden könnten, hat sich dem Anschein nach nicht
erfüllt. Es ist indes nicht ausgeschlossen, dass sich für Kupfer
mit 1 bis 2 Proc. Kobalt eine Verwendbarkeit zu Thermo-
säulen finden lässt, da diese Legirungen abweichend von den

1) Welches nicht analysirt worden ist.

bisher benutzten Materialien hohen Schmelzpunkt, hohe Thermokraft ($31 \cdot 10^{-6}$ Volt für 1° C.) und geringen spezifischen Widerstand (etwa das Vierfache von dem des Kupfers) miteinander vereinigen. Von Interesse ist ferner die Thatsache, dass zwei chemisch so nahe stehende Metalle, wie Nickel und Kobalt, in ihren Legierungen so starke Verschiedenheiten zeigen.

Es erübrigt noch, einige kurze Bemerkungen über das magnetische Verhalten der untersuchten Legierungen hinzuzufügen. Alle Legierungen, bis zu 1,5 Proc. herunter, nehmen ebenso wie das reine Kobalt durch Behandeln mit einem Elektromagnet Polarität an. Der Magnetismus verschwindet erst bei heller Rotglut. Die Legierungen von Nickel und Kupfer sind nicht magnetisierbar.

Vorstehende Arbeit wurde im Starkstrom-Laboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt auf Anregung von Herrn Prof. Feussner ausgeführt.

Charlottenburg, den 18. Sept. 1901.

(Eingegangen 11. October 1901.)