V. *Ueber Widerstandsmaafse und die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes der Metalle von der Wärme; von Dr. Werner Siemens.*

Dem von mir in diesen Annalen¹⁾ gemachten Vorschlage eines reproducirbaren Widerstandsmaafses ist von Hrn. Matthiessen²⁾ kürzlich ein anderer gegenüber gestellt worden. Während ich vorschlug als Einheit des Widerstandes den Widerstand eines Quecksilberfadens von 1^m Länge und 1^{mm} Querschnitt bei 0° anzunehmen, schlägt Hr. Matthiessen vor die Weber'sche absolute Einheit als allgemeines Widerstandsmaafs zu benutzen, dasselbe mit dem Widerstande eines Drahtes aus einer Gold-Silber-Legirung zu vergleichen und dann durch Anfertigung von Drähten aus derselben Legirung zu reproduciren.

Der erste Theil des Vorschlages des Hrn. Matthiessen hat auf den ersten Blick Manches für sich. Bei näherer Betrachtung sprechen aber sehr überwiegende Gründe dagegen. Ein Maafs kann nur dann seinen Zweck erfüllen, wenn es so genau herzustellen ist, wie die Instrumente, denen es dienen soll, es mit anderen vergleichen zu können. Erklärt man sich gegen ein willkürlich gewähltes, durch Copirung zu vervielfältigendes Grundmaafs, wie Hr. Matthiessen es ebenfalls thut, so mufs das unmittelbar herstellbare Grundmaafs nothwendig in solcher Schärfe zu reproduciren seyn, dafs unsere empfindlichsten Instrumente keine Verschiedenheit wahrnehmen können.

Das ist nun leider bei der Bestimmung des absoluten Widerstandes nach der Weber'schen Methode nicht der Fall. Es ist auch nicht anzunehmen, dafs die Methode sich so vervollkommen liefse, dafs der obigen Anforderung auch nur annähernd genügt würde, da der Bestimmung des absoluten Widerstandes die der Messung der Stromstärke

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 1.

2) Pogg. Ann. Bd. 112, S. 353.

und der elektromotorischen Kraft nach absolutem Maafse vorübergehen muß, alle bei diesen schwierigen Maafsbestimmungen begangenen Fehler sich also in der Bestimmung des absoluten Widerstandes wiederfinden. Es kann wohl mit Bestimmtheit behauptet werden, daß auch die geübtesten und mit den vollkommensten Instrumenten und Localitäten ausgerüsteten Physiker nicht im Stande seyn werden, absolute Widerstandsbestimmungen zu machen, die nicht um einige Procente von einander verschieden wären! Ein Maafs, welches so wenig genau ist, würde aber nicht einmal den Anforderungen der Technik genügen. Doch selbst wenn die Möglichkeit gegeben wäre, das absolute Widerstandsmaafs in hinreichender Schärfe zu bestimmen, so würde man doch noch kein absolutes Maafs für die Leitungsfähigkeit der Körper haben, müßte also doch wieder eine Einheit des Leitungsvermögens willkürlich wählen. Dann ist es aber weit bequemer und anschaulicher das Widerstandsmaafs als den Widerstand eines prismatischen Körpers aus dem Material, welches man als Einheit der Leitungsfähigkeit angenommen hat, zu definiren. Außer diesen Gründen eignet sich das absolute Widerstandsmaafs auch noch aus dem Grunde nicht zur allgemeinen Verwendung, weil es unpraktisch klein ist, und nicht auf einer einfachen geometrischen Vorstellung beruht. So groß daher auch der Werth des absoluten Widerstandsmaafses für manche Betrachtungen und Rechnungen ist, und so wichtig es ist, den Werth jedes andern gebräuchlichen Widerstandsmaafses in absoluten Einheiten zu kennen, so muß man es doch als ganz unbrauchbar für ein allgemeines Grundmaafs des Leitungswiderstandes erklären. Hr. Matthiessen beschränkt sich übrigens auch auf die Erklärung „das absolute Widerstandsmaafs sey das beste und werde es stets bleiben“ ohne Gründe für diese Behauptung anzuführen oder Zahlen anzugeben, welche seine Darstellung vermittelt der Gold-Silber-Legirung ermöglichten. Er will vorläufig nur den Beweis führen, daß Drähte, die aus der von ihm angegebenen Gold-Silber-Legirung gezogen wären, sich vorzugsweise zur genauen Reproduction von Widerstandsmaafsen und zur Anfertigung

von Widerstands-Etalons eignen. Dieser Beweis ist ihm aber nach seinen eignen Zahlenwerthen durchaus nicht gelungen. Während z. B. seine weichen Drähte No. III die Leitungsfähigkeit 14,92 (die eines harten Silberdrahtes = 100 gesetzt) geben, hatten die weichen Drähte No. VII die mittlere Leitungsfähigkeit 15,16; es bestanden also Abweichungen von mehr wie $1\frac{1}{2}$ Proc.

Auch wenn man die am wenigsten harmonisirenden Zahlen fortläßt, so erhält man doch in den meisten Fällen noch Differenzen, welche 0,01 nahe erreichen. Da nun gute Widerstandsmessapparate ohne Schwierigkeit Messungen gestatten, welche bis auf 0,0001 übereinstimmen, so folgt schon aus den eigenen Angaben des Hrn. Matthiessen, daß sein Vorschlag durchaus verfehlt ist. Selbst wenn die Leitungsfähigkeit der Legirung stets vollkommen dieselbe und die Drähte völlig cylindrisch und homogen wären, so würden sich kleine Widerstände doch nicht mit Genauigkeit vermittelt derselben herstellen lassen, da in den Berührungsstellen der Drahtenden mit den Zuleitungsdrähten immer noch variable Widerstände von wesentlicher GröÙe auftreten.

Die Einwände, welche Hr. Matthiessen gegen die Anwendung des Quecksilbers als Maafs der Leitungsfähigkeit und zur Darstellung von Widerstands-Etalons erhebt, beruhen theilweise auf der irrigen Voraussetzung, daß ich vorgeschlagen habe, die mit Quecksilber angefüllten Glasröhren als Widerstands-Etalons, welche in dauernder Benutzung bleiben sollen, zu verwenden. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Ich habe vorgeschlagen auf die von mir beschriebene Weise Widerstands-Etalons aus Neusilberdraht herzustellen, welche den Widerstand der vorgeschlagenen Quecksilbereinheit besitzen. Neusilber eignet sich zur Anfertigung von Widerstands-Etalons jedenfalls weit besser wie die kostbare Gold-Silber-Legirung, da sein Leitungsvermögen weit geringer ist und sich noch weniger bei Temperaturschwankungen verändert. Das von Halske und mir zur Aufertigung von Widerstands-Etalons und Scalen benutzte Neusilber hat nur eine Leitungsfähigkeit von 3,22

— die des Quecksilbers ≈ 1 gesetzt — und sein Widerstand vergrößert sich durch Erwärmung um 1°C nur um 0,000272. Der Einwand des Hr. Matthiessen, daß man das Quecksilber häufig erneuern müsse, weil es durch die eintauchenden Kupferdrähte verunreinigt würde, kann daher wohl nicht als erheblich angesehen werden, da man sich der geringen Mühe des Füllens der Spiralaröhren mit frisch gereinigtem Quecksilber dann leicht unterziehen kann, wenn man neue Etalons anfertigen oder alte controliren will. Ist man übrigens mit der von Hrn. Matthiessen als ausreichend betrachteten Genauigkeit von 1 bis 2 Proc. zufrieden, so kann man auch ohne allen Nachtheil Platin- oder Eisendrähte anstatt der kupfernen als Zuleitungen benutzen, da der Uebergangswiderstand vom Quecksilber zum festen, nicht amalgamirten, Metall nur bei Messungen von größerer Schärfe in Betracht kommt. Daß meine Methode aber wirklich ihren Zweck erfüllt, nämlich die directe Darstellung von Widerstands-Etalons bis zu jeder erforderlichen Genauigkeit gestattet, mögen die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten Messungen beweisen, welche zu dem Behufe mit größter Sorgfalt angestellt wurden, um die von mir in Vorschlag gebrachte Einheit des Leitungswiderstandes, nämlich die eines Quecksilberfadens von 1^{m} Länge und 1^{mm} Querschnitt bei 0° , möglichst genau darzustellen. Die Glasröhren wurden absichtlich von sehr verschiedenem Durchmesser gewählt und mit Quecksilber aus verschiedenen Bezugsquellen, welches auf die angegebene Weise durch Erhitzung mit englischer Schwefelsäure gereinigt war, gefüllt.

Tabelle I.

No. der Nor- mal- röhre	r_0 Berechneter Wi- derstand des Nor- malrohrs bei 0°	α Ablesung des Brücken- drahtes	Temperatur		w_0 Beobachteter Widerstand des Spiralrohrs		
			t	t_1	S_I	S_{II}	S_{III}
3	555,99	161,4	13,55	14,4	2886,48	„	„
7	1917,32	399,1	15,68	15,8	2886,45	„	„
3	555,99	384,45	14,85	16,15	„	889,48	„
7	1917,32	683	15,98	16,6	„	889,36	„
3	555,99	217,5	15,0	16,2	„	„	1998,0
7	1917,32	489,7	16,22	16,7	„	„	1997,22

Die Werthe der drei letzten mit w_0 überschriebenen Columnen sind berechnet nach der Formel

$$w_0 = r_0 \frac{(1000 - \alpha)[1 + \alpha(t - t_1)]}{\alpha}.$$

Die Zahlen der mit t überschriebenen Columnen bezeichnen die Temperatur der geraden Normalröhren, t_1 die der zu vergleichenden Spiralröhren. Beide waren stets von bewegtem Wasser umgeben. Für α ist der Werth 0,001 anstatt des früher von mir angegebenen Werthes 0,00095 angenommen, wie später gerechtfertigt werden soll. Der Vergleich der gefundenen Widerstandswerthe der Spiralröhren zeigt, daß die Summe der Beobachtungsfehler nur bei dem Spiralrohr S_{III} $\frac{1}{4}$ pro mille erreicht, daß also bis zu dieser Gränze der Genauigkeit die Etalons zuverlässig sind. Sowohl die Normal- wie die Spiralröhren wurden vor dem Gebrauche mit frisch gereinigtem Quecksilber gefüllt. Es ist diess immer vortheilhaft, obschon vielfache Vergleichsversuche mich überzeugt haben, daß sowohl der oxydirende Einfluß der Luft wie die Verunreinigung des Quecksilbers durch Auflösung von Kupfer nach achttägigem Gebrauche der gefüllten Glasröhren noch ohne allen Einfluß auf den Widerstand derselben geblieben waren¹⁾.

1) Da Hr. Matthiessen die Schwierigkeit hervorhebt, sich vollkommen reines Quecksilber in hinreichender Menge zu beschaffen, so scheint er

Ich muß hier den Vorwurf eines groben Irrthums, dessen mich Hr. Matthiessen zeigt, entschieden ab und auf denselben zurückweisen. Hr. Matthiessen sagt in der meine Arbeit behandelnden Anmerkung wörtlich: »da Spuren fremder Metalle (0,1 Proc. oder 0,2 Proc. eine *Abnahme* in der Leitungsfähigkeit des reinen Quecksilbers verursachen, nicht wie Siemens sagt eine *Zunahme*. Ich begreife wirklich nicht wie ein solcher, so leicht zu constatirender, qualitativer Irrthum sich hat einstellen können. Ich muß meine Behauptung vollständig aufrecht erhalten in Bezug auf alle von mir in dieser Beziehung untersuchten Metalle wenigstens, nämlich Silber, Kupfer, Zinn und Zink.

Ich glaube mich sogar zu dem allgemeinen Ausspruch berechtigt, daß die Leitungsfähigkeit flüssiger Metallgemische die der getrennt nebeneinander liegenden Einzelmetalle, in flüssigem Zustande und von derselben Temperatur, ist, und daß der Grund der großen Verminderung der Leitungsfähigkeit starrer Legirungen nur im Erstarrungsprocesse selbst zu suchen ist. Die nachfolgenden Versuche werden zeigen, daß diese Annahme wenigstens große Wahrscheinlichkeit für sich hat.

dadurch die Behauptung aussprechen zu wollen, daß er die von mir benutzte sehr einfache Reinigungsmethode des käuflichen Quecksilbers nicht für ausreichend hält. Zur Beseitigung dieses Zweifels war Hr. Dr. Quincke so gütig mir eine Quantität seines, von ihm selbst mit größter Vorsicht aus Quecksilberoxyd dargestellten, Quecksilbers zu einem vergleichenden Versuche zur Disposition zu stellen. Hr. Dr. Quincke überzeuete sich aber durch eigene Beobachtung, daß *nicht die geringste Verschiedenheit* des Widerstandes einer meiner Spiralaröhren zu erkennen war, als das darin befindliche gereinigte käufliche Quecksilber durch sein frisch gereinigtes chemisch reines Quecksilber ersetzt worden war. Die Leitungsfähigkeit beider konnte daher wenigstens nicht um 0,0001 verschieden seyn, da meine Instrumente eine solche Verschiedenheit noch sicher angeben.

Gleichzeitig überzeuete sich Hr. Dr. Quincke davon, daß der Widerstand der Spirale *kleiner* wurde, als das Quecksilber mit etwas Kupferamalga verunreinigt wurde, seine Leitungsfähigkeit sich also beträchtlich *vergrößerte*.

Der Widerstand eines mit reinem Quecksilber gefüllten Spiralrohrs ward auf gewöhnliche Weise mit dem eines ähnlichen Rohres verglichen. Darauf ward das reine Quecksilber aus dem Rohre entfernt und dieses mit Quecksilber gefüllt, in welchem Zink aufgelöst war. Nach der Bestimmung des Widerstandes wurde das im Rohr selbst befindliche Quecksilber sorgfältig aufgefangen und der Gehalt desselben an Zink durch Analyse bestimmt. Derselbe Versuch ward mit Quecksilber, welches weniger Zink enthielt, mehrfach wiederholt. In der nachfolgenden Tabelle enthalten die ersten beiden, mit t und t_1 überschriebenen Verticalspalten die Temperaturen der mit Wasser umgebenen Spiralröhren, die mit a bezeichnete die Ablesung, die mit w bezeichneten die aus den vorherigen Daten berechneten Widerstände des mit verunreinigtem Quecksilber gefüllten Spiralrohrs, die folgenden den durch Analyse gefundenen Procentgehalt an Zink und die letzte die hieraus berechnete Leitungsfähigkeit des Zinks.

t	t_1	a	w	m	λ
18,3	18,8	492,6	1,0323	0	
20,1	20,5	357,5	0,7934	1,52	11,2
18,4	18,3	541,5	0,8464	0,76	12,7
20,3	20,6	529,8	0,8870	0,825	11,2

Die Berechnung der Leitungsfähigkeit des Zinks geschah nach der Formel

$$\lambda = \frac{100 \sigma (W - w)}{s \cdot m \cdot w} + 1,$$

in welcher W den Widerstand der mit reinem Quecksilber gefüllten Spirale, w den Widerstand des mit zinkhaltigem Quecksilber gefüllten Rohres, m den Procentgehalt an Zink, s das specifische Gewicht des Quecksilbers, σ das des Zinks bezeichnet. Die Formel ergibt sich aus der Betrachtung, daß das Verhältniß des vom Zink erfüllten Theiles des Querschnittes des Rohres zum gesammten Querschnitt $= \frac{m s}{100 \sigma}$ ist und daß also, wenn q den Querschnitt

des gesammten Rohres, q , den des von Zink erfüllten bezeichnet

$$1) q : q_1 = 100 \sigma : m s,$$

$$2) q_1 \lambda + (q - q_1) = \frac{1}{w} \text{ und}$$

$$3) q = \frac{1}{w} \text{ ist.}$$

Für s und σ sind die Werthe 13,56 und 6,9 angenommen.

Die hier gefundene Leitungsfähigkeit des Zinks ist grösser als die von Becquerel gefundene, 8,3, aber beträchtlich kleiner wie die von Matthiessen beobachtete, nämlich 18. Letztere Angabe ist wohl als die zuverlässigere anzusehen, da Matthiessen ausdrücklich angiebt chemisch reines Zink verwendet zu haben. Ist die der Rechnung zu Grunde liegende Annahme richtig, so müßte also flüssiges Zink bei gleicher Temperatur weit schlechter leiten wie festes. Versuche, die mit Zinn, Kupfer und Silber in ähnlicher Weise angestellt wurden, gaben dasselbe Resultat. Bei Kupfer und Silber fällt die Leitungsfähigkeit sogar verhältnißmäßig noch weit geringer aus, wie aus der nachstehenden Tabelle für Silber ersichtlich ist.

t	a	w	m	λ
15	602,65	0,6594	0	—
15	603,70	0,6565	0,044	8,8
15	607,9	0,6448	0,21	9,3
15	613,5	0,6301	0,53	7,8

Der Widerstand der Glasspirale ward hier mit einer Einheit aus Neusilberdraht verglichen. Der Silbergehalt ward aber nicht durch nachträgliche Analyse bestimmt, sondern aus der Zusammensetzung berechnet. Das specifische Gewicht des Silbers ist = 10,5 gesetzt. Um zu verhüten, daß sich starres Amalgam in den angeblasenen Glasgefäßen abschied, wie es bei langsamem Einströmen des Quecksilbers in das Glasrohr von geringem Querschnitt leicht eintritt, ward es vermittelst einer kleinen Pumpe unter kräftigem Druck hineingetrieben. Es ist allerdings möglich, daß trotz dieser Vorsichtsmaßregel der Silbergehalt des

im Rohre befindlichen Quecksilbers dennoch etwas geringer ausgefallen ist; es müßte dann aber die Leitungsfähigkeit des flüssigen Silbers noch kleiner ausfallen wie die Rechnung ergibt. Sie wäre also noch kleiner im Verhältniß zum flüssigen Zink, während sie 3 mal größer ist, wenn beide Metalle im starren Zustande sind.

Dafs der Widerstand einiger Metalle beim Uebergange aus dem starren in den flüssigen Zustand plötzlich zunimmt, hat Matthiessen für Kalium und Natrium nachgewiesen¹⁾, doch reichen die verhältnißmäfsig geringen Unterschiede, welche derselbe für diese Metalle fand, nicht aus, um die hier gefundenen grofsen Differenzen zu erklären. Um mir weitere Aufklärung hierüber zu verschaffen, füllte ich eine Glasspirale im Stearinbade mit reinem Zinn. Das Zinn schmolz nach meinem, nicht weiter controlirten, Quecksilberthermometer schon bei 224° C. und füllte das Glasrohr vollkommen. Nachdem ich das so gefüllte Glasrohr bis auf 280° erwärmt hatte, mafs ich seinen Widerstand. liefs es darauf langsam abkühlen, wobei das flüssige Stearin durch Einblasen von Luft in steter Bewegung erhalten wurde und wiederholte die Widerstandsmessungen, wenn die Temperatur sich einige Zeit constant erhalten hatte. In nachfolgender Tabelle sind diese Messungen zusammengestellt.

No.	α	t	w_t	$\frac{\Delta w_t}{\Delta t}$	α
1	639,6	280	389,22	—	
2	642,7	249	382,51	0,216	0,0026
3	647,05	226	373,21	0,404	0,0099
4	755,25	219,6	176,28	30,77	0,3772
5	767,5	183	157,48	0,514	0,0063
6	792,8	99,5	120,43	0,444	0,0054
7	802,65	66,5	106,8	0,413	0,0051
8	821,3	0	81,57	0,379	0,0046
9	817,15	13,9	87,07		

Die Zahlen der mit w_t überschriebenen Spalte sind nach der Formel

$$w_t = w_0 \frac{1000 - \alpha}{\alpha} - l$$

1) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 177.

berechnet, in welcher w , den Widerstand des Rohres bei der Temperatur t , w_0 den Widerstand desselben bei 0° , α die Ablesung am Nonius des Brücken-Meßinstrumentes und l den Widerstand der Zuleitungsdrähte zur Spirale bezeichnet. Letzterer betrug $111,95^{\text{mm}}$ oder kleine Einheiten¹⁾. Die Zahlen der Spalte α sind sämmtlich die Mittel aus zwei Messungen und zwar solcher, bei denen die beiden Brückenarme durch einen widerstandslosen Commutator vertauscht waren. Messungen, bei welchen die Summe der beiden erhaltenen Ablesungen um mehr wie $0,5^{\text{mm}}$ von 1000 verschieden waren, wurden verworfen. Der Vergleichswiderstand ward durch Eis auf 0° erhalten. Mit Quecksilber gefüllt hatte die Spirale bei 0° den Widerstand 742,24. Die Leitungsfähigkeit des Zinks ist mithin $\frac{742,24}{81,51} = 9,1$. Die letzte Messung (9) ist eine am anderen Tage vorgenommene Control-Messung, nach welcher die Leitungsfähigkeit des Zinns ebenfalls $= 9,1$ wird. Aus den Zahlen der mit $\frac{\Delta w_t}{\Delta t}$ überschriebenen Spalte, welche die mittlere Widerstandszunahme für 1° zwischen den benachbarten Temperaturen enthält, ergibt sich, daß die Widerstandszunahme des starren Zinns mit der Annäherung an den Schmelzpunkt in steigender Progression wächst, daß beim Uebergange über den Schmelzpunkt eine sprungweise Vergrößerung des Widerstandes eintritt, welche beinahe das $2\frac{1}{2}$ fache des Widerstandes bei 0° erreicht, daß bei weiterer Erhitzung des flüssigen Zinns die Widerstandszunahme sich allmählich wieder vermindert und etwa 45° über dem Schmelzpunkte nur noch ohngefähr halb so groß ist wie in der Nähe des Gefrierpunktes. Dividirt man die Zahlen dieser Spalte durch den Widerstand bei 0° , also durch 81,57, so erhält man den Coëfficienten der Widerstandszunahme für die betreffenden Temperaturintervalle. Der Anblick der Zahlenwerthe, welche in der mit α bezeichneten Spalte zusammengestellt sind,

1) Als Widerstandsmaass ist mithin $\frac{1}{1000000}$ Einheit oder der Widerstand eines Würfels von 1^{mm} Seitenlänge angenommen.

zeigt dafs dieselben sich vom Schmelzpunkte an nach beiden Seiten einer Constante nähern. Es ist wahrscheinlich, dafs diese für festes Zinn mit dem von Arndtsen für andere einfache feste Metalle gefundenen Werthe übereinstimmt. Es liegt auch nahe, die für das flüssige Zinn gefundenen Werthe mit dem Coëfficienten des Quecksilbers zu vergleichen, doch fehlt einem solchen Vergleiche die bestimmte Grundlage, da das Quecksilber bei 0° flüssig ist, sein Widerstand bei dieser Temperatur, mit welchem die Widerstandszunahme durch den Coëfficienten α verglichen wird, mithin die durch das Flüssigwerden bewirkte Widerstandszunahme schon enthält. Dafs eine solche sprungweise Verminderung der Leitungsfähigkeit durch das Flüssigwerden der einfachen Metalle bei *allen* eintritt, ist wohl mit Bestimmtheit anzunehmen, da dieß nicht nur bei den 3 hierauf untersuchten — Kalium, Natrium, Zinn — der Fall ist, sondern von mir auch bei in der Kälte starren Amalgamen und leichtflüssigen Legirungen beobachtet ist. Bei den letztgenannten ist der Sprung aber sehr viel kleiner wie beim Zinn — ein Verhalten welches den Legirungen überhaupt eigen zu seyn scheint und welches vielleicht die eigentliche Ursache der geringen Leitungsfähigkeit derselben bildet. Clausius machte schon darauf aufmerksam¹⁾, dafs der Leitungswiderstand aller reinen Metalle²⁾ der absoluten Temperatur nahe proportional sey. In der That lassen sich die vorhandenen Differenzen aus kleinen Ungleichheiten des Leitungswiderstandes bei 0° in Folge von geringen Verunreinigungen und unvollkommener Weichheit der verglichenen Metalle vollständig erklären. Nur das Quecksilber machte eine entschiedene Ausnahme. Nach Analogie des Zinnes wird sich aber starres Quecksilber wahrscheinlich in hinreichendem Abstände vom Schmelzpunkte ebenfalls den anderen einfachen Metallen anschließen, die von Clausius bemerkte Thatsache daher alle reinen Metalle umfassen unter der Einschränkung, dafs

1) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 650.

2) Eisen ist stets kohlehaltig, kann also nicht als einfaches Metall betrachtet werden.

der Abstand vom Schmelzpunkte ausreichend groß sey. Die Abweichungen in der Nähe des Schmelzpunktes lassen sich als eine allmähliche Einleitung und Vollendung des Schmelzprocesses auffassen. Es würde hiernach die Leitungsfähigkeit aller einfachen Metalle beim absoluten 0 Punkt der Temperatur unendlich groß seyn oder der Leitungswiderstand wäre eine *die Temperatur begleitende und quantitativ direct von ihr abhängige* Erscheinung. Wäre es möglich diese Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von der Temperatur oder von der im Körper thätigen Wärmemenge, wie man wohl ohne wesentliche Abweichung von den That-sachen sagen kann, auch über den Schmelzpunkt hinaus nachzuweisen, so ließe sich der Leitungswiderstand als eine reine Wärmeerscheinung auffassen, wodurch ein wichtiges neues Verbindungsglied zwischen den beiden Naturkräften — Wärme und Elektrizität — gewonnen wäre. Leider liegen bisher noch zu wenig Untersuchungen über die latente Wärme der flüssigen Metalle, die Wärmecapacität derselben und ihre Veränderung mit der Temperatur, so wie auch über den Leitungswiderstand flüssiger und zu höheren Temperaturgraden erhitzter Metalle vor, um diesen vermutheten directen Zusammenhang nachweisen zu können.

Schließlich füge ich noch zwei Versuchstabellen bei, welche den Beweis liefern, daß die Widerstandszunahme sowohl bei Quecksilber wie bei Kupfer innerhalb des Gefrier- und Siedepunktes als constant zu betrachten ist. Das Quecksilber war destillirt und kurz vor dem Gebrauch unter einer Decke von englischer Schwefelsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure bei fortdauernder Bewegung erhitzt. Die beiden mit diesem Quecksilber gefüllten Spiralföhrn wurden in mit Wasser gefüllte Glasgefäße gesetzt, welche mit schlechten Wärmeleitern umgeben waren. Die Temperatur des einen Gefäßes wurde möglichst constant erhalten, während die des andern durch Wasserdampf, welcher hineingeleitet wurde, nach und nach erhitzt wurde. Die Temperatur wurde durch zwei Geisler'sche Ther-

momenter, welche $\frac{1}{100}$ Gradtheilung besaßen, abgelesen. Um sicher zu seyn, daß die Temperatur der ganzen Wassermasse gleichmäßig war, wurde dieselbe durch Einblasen von Luft in lebhafter Bewegung erhalten.

No.	t_1	t	a	w_i	Δt	Δw_i	$\frac{\Delta w}{\Delta t}$
1	16,93	18,51	308,4	890,73	18,51	14,55	0,78
2	17,34	0	304,9	876,18			
3	17,85	28,59	310,5	899,73	28,59	23,55	0,82
4	18,05	27,79	310,3	898,69	27,79	22,51	0,81
5	18,2	42,24	313,35	911,55	14,45	12,86	0,89
6	18,2	41,14	313,10	910,49	13,35	11,80	0,88
7	18,2	40,49	312,8	909,23	12,70	10,54	0,82
8	18,45	59,59	316,8	926,24	19,10	17,01	0,89
9	18,5	57,14	316,3	924,10	16,65	14,87	0,89
10	18,55	55,29	315,9	922,40	14,80	13,17	0,89
11	18,5	97,44	324,7	960,45	42,15	38,05	0,90
12	18,8	97,14	324,6	960,01	41,85	37,61	0,90

Gesamtmittel 0,86

Die mit t_1 überschriebene Spalte giebt die Temperatur des Vergleichswiderstandes, die mit t überschriebene, die auf die constante Temperatur 17,34 des Vergleichswiderstandes reducirte Temperatur der erwärmten Spirale. Der zu den Messungen der folgenden Tabelle benutzte Kupferdraht war etwa $\frac{1}{5}$ mm dick mit Seide umspunnen und auf einen kleinen Rahmen von Hartgummi lose aufgewickelt. Die Enden des Drahtes waren an dicke Kupferdrähte gelöthet, welche den Widerstand 11,9 hatten, während die Zuleitungen der Quecksilberspirale, welche dießmal durch Eiswasser constant auf 0° erhalten wurde, nur 1,8 betrug. Der mit dem Kupferdraht umwickelte kleine Rahmen ward in ein mit wohl ausgekochtem Oel gefülltes Reagensglas gesteckt, welches seinerseits in ein mit Wasser gefülltes Gefäß tauchte. Das Thermometer reichte in den Rahmen hinein, war also von dem Drahte, dessen Temperatur bestimmt werden sollte, umgeben. Die Erhitzung des Wassers geschah auf die beschriebene Weise durch Wasserdampf. Durch Regulirung der Dampfbildung liefs sich die Temperatur im Reagensrohr lange Zeit vollständig constant erhalten.

Der Widerstand der als Vergleichswiderstand benutzten Quecksilberspirale war bei $0^\circ = 1997,5$.

No.	t_1	t	α	w_1	Δt	Δw_1	$\frac{\Delta w_1}{\Delta t}$
1	0	0,4	433,95	1520,8			
2	—	19,8	448,70	1615,94	19,4	95,14	4,90
3	—	38,1	462,15	1706,01	18,3	90,07	4,92
4	—	53,4	473,25	1783,96	15,3	77,95	5,09
5	—	67,4	482,90	1855,10	14,0	71,14	5,08
6	—	87,3	496,2	1954,24	19,9	99,14	4,98
7	—	19,8	448,70	1615,94			
8	—	49,9	471,00	1768,20	30,1	152,26	5,05
9	—	72,1	486,0	1878,49	22,2	110,29	4,97
10	—	91,4	498,2	1973,06	19,3	94,57	4,90
11	—	38,2	462,3	1708,43			
12	—	54,6	474,15	1790,83	16,4	82,40	5,02
13	—	70,3	484,7	1868,67	15,7	77,84	4,95
14	—	91,4	498,2	1973,06	21,1	104,39	4,94
Gesamtmittel							4,98

Die mit $\frac{\Delta w}{\Delta t}$ überschriebene Zahlenreihe, welche durch Division der in gleicher Höhe stehenden Zahlen der beiden vorhergehenden Kolonnen erhalten sind und die Widerstandszunahme durch Erwärmung um einen Grad angiebt, sind in beiden Tabellen hinlänglich übereinstimmend und zeigen, daß die Curve der Widerstandszunahme, sowohl bei Quecksilber wie bei Kupfer als gerade Linie anzunehmen ist. Dividirt man die mittlere Widerstandszunahme durch den Widerstand bei 0° , so erhält man den Coëfficienten α , welcher also für Quecksilber $= 0,000985$ und für Kupfer $= 0,00329$ ist.

Sowohl der von mir früher für Quecksilber angegebene Coëfficient 0,00095 wie namentlich der später von Hrn. Schröder van der Kolk.¹⁾ mitgetheilte 0,0008 waren also zu klein. Daß der für Kupfer gefundene Coëfficient 0,00329 so beträchtlich kleiner ist wie der von Arndtsen angegebene 0,0036 kann seinen Grund darin haben, daß ich

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 452.

käufliches Kupfer von der Leitungsfähigkeit 46,7 benutzt habe, während völlig reines, durch Schmelzen galvanischen Kupfers unter Wasserstoff dargestelltes, die Leitungsfähigkeit 56,4 hatte. Was Hrn. Matthiessen zu der am Schlusse seines oben erwähnten Aufsatzes gemachten Aeußerung: daß die gewöhnliche Annahme, die Leitungsfähigkeit des reinen wie käuflichen Kupfers ändere sich gleichmäÙig mit der Temperatur, »weit von der Wahrheit entfernt« sey, veranlaßt hat, kann ich nicht beurtheilen, da derselbe diesen Ausspruch nicht auf mitgetheilte Versuche stützt.

VI. *Ueber die unterniobsauren Salze;* *von Heinr. Rose.*

Die Unterniobsäure zeigt, ungeachtet ihrer verschiedenen atomistischen Zusammensetzung, in ihrem Verhalten zu Basen die größte Aehnlichkeit mit der Tantal- und Niobsäure, so daß es schwer ist, sie von diesen zu unterscheiden. Ich habe schon mehrmals bemerkt, daß dieses Verhalten von einer Säure, der man eine ganz andere atomistische Zusammensetzung als den genannten zuschreiben muß, ein ganz ungewöhnliches ist. Im Allgemeinen äußert die Unterniobsäure jedoch eine größere Aehnlichkeit mit der Niobsäure als mit der Tantalsäure, so daß in dem Verhalten gegen mehrere Reagentien die Niobsäure, wie ich dieß schon mehrmals bemerkt habe, gleichsam in der Mitte steht zwischen der Tantal- und der Unterniobsäure.

Unterniobsäurehydrat.

Das Wasser in dem Hydrate scheint etwas fester gebunden zu seyn, als im Niobsäurehydrat.

Die meisten Versuche wurden mit dem Hydrate angestellt, das aus dem Chloride durch Zersetzung mit Wasser