3. Ueber das Verhalten einiger Legirungen zum Gesetz von Wiedemann und Franz; von F. A. Schulze.

(Habilitationsschrift.)

Während die reinen Metalle bereits ziemlich eingehend auf ihr Verhalten zum Gesetz von Wiedemann und Franz¹⁾ untersucht sind²⁾, liegen für Legirungen noch wenig systematische Arbeiten vor. Für einige Legirungen ist das Verhältniß

$\frac{\text{Wärmeleitvermögen}}{\text{Elektrische Leitfähigkeit}} = \frac{k}{\alpha}$ bereits von G. Wiedemann³⁾ selbst bestimmt worden, nämlich für Legirungen von Kupfer und Zink, Wismut und Zinn, und für das Rose'sche Metall. Er fand, indem er k und α für Silber gleich 100 setzte:

Legirung	k	α	$\frac{k}{\alpha}$
8 Teile Cu + 1 Teil Zn	27,3	25,5	1,07
6,5 „ „ + 1 „ „	29,9	30,9	0,97
4,7 „ „ + 1 „ „	31,1	29,2	1,07
2,1 „ „ + 1 „ „	25,8	25,4	1,02
3 „ Sn + 1 „ Bi	10,1	9,0	1,12
1 „ „ + 1 „ „	5,6	4,3	1,30
1 „ „ + 3 „ „	2,7	2,0	1,35
Rose's Metall	4,0	3,2	1,25

Das Gesetz von Wiedemann und Franz ist also für diese Legirungen annähernd erfüllt. Hervorgerufen wurde

1) G. Wiedemann u. R. Franz, Pogg. Ann. 89. p. 498. 1853.

2) Vgl. u. a. besonders: F. Neumann, Ann. de chim. et phys. (3) 66. p. 183. 1862; R. Lenz, Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg 14. p. 54. 1870; H. F. Weber, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 459. 1880; G. Kirchhoff u. G. Hanseemann, Wied. Ann. 9. p. 1. 1880; 13. p. 406. 1881; L. Lorenz, Wied. Ann. 13. p. 422. 1881; J. Michell, Trans. Roy. Soc. Edinb. p. 535. 1887; F. Kohlrausch, Wied. Ann. 33. p. 678. 1888; A. Berget, Journ. de Phys. (2) 9. p. 135. 1890; L. Cellier, Inaug.-Diss. Zürich 1896; E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 3. p. 71. 1900; W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wissensch. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanst. 3. p. 269. 1900; Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 719. 1899.

3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 108. p. 293. 1859.

diese Untersuchung von Wiedemann durch eine Abhandlung von C. Calvert und R. Johnson¹⁾ über die Wärmeleitung einer Anzahl von reinen Metallen und Legirungen. Die von diesen beiden Physikern erhaltenen relativen Werte der Wärmeleitung der reinen Metalle stimmten nun in keiner Weise mit den von Wiedemann und Franz ermittelten; z. B. war der für Wismut gefundene Wert ca. 3 mal so gross etc. Es lassen sich nun aber gegen die von Calvert und Johnson angewandte Methode grosse Bedenken erheben, die schon von G. Wiedemann eingehend dargelegt sind. Nur die Reihenfolge der gefundenen Wärmeleitfähigkeiten wird bei den Untersuchungen von Calvert und Johnson im allgemeinen richtig sein. Die späteren Arbeiten über Wärmeleitung haben die Resultate von Wiedemann und Franz vollständig quantitativ bestätigt, während sich die von Calvert und Johnson erhaltenen Werte als nicht richtig erwiesen haben. Man könnte sonst leicht ihr grosses Zahlenmaterial für eine ganze Reihe von Legirungen zu Aufschlüssen über das Verhalten der Legirungen zu dem Gesetz von Wiedemann und Franz verwerten, indem man es mit den Zahlen combinirt, die Matthiessen für die elektrische Leitfähigkeit einer grossen Zahl von Legirungen erhalten hat.

Im Folgenden mögen noch die bisher gefundenen Werte von k/κ für Legirungen zusammengestellt werden. Es sei dabei bemerkt, dass davon Abstand genommen ist, alle Zahlen auf dieselben Einheiten umzurechnen, da dies zum Teil unthunlich, zum Teil unmöglich war. Es ist aber zum Vergleich stets der Wert von k/κ für ein reines Metall in den betreffenden Einheiten in Klammern hinzugefügt.

Am zahlreichsten sind Angaben über k/κ für Messing vorhanden, wo sich das Gesetz von Wiedemann und Franz stets bestätigt hat. Es fanden

G. Wiedemann u. Franz (l. c.)	$\frac{k}{\kappa}$	= 1,074 (= 1 für Ag)
L. Lorentz (l. c.)	κ	= 1562 für rotes Messing
		= 1617 für gelbes Messing
		(= 1574 für Cu)
F. Neumann (l. c.)		= 19,8 für Messing (= 17,6 für Cu)
H. F. Weber (l. c.)		= 1968 für Messing (= 2007 für Cu)

1) C. Calvert u. R. Johnson, Phil. Trans. Roy. Soc. London 148. p. 349. 1858.

Für Wood'sches Metall ist nach H. F. Weber (l. c)

$$\frac{k}{\alpha} = 1379 \text{ (= 2009 für Cu).}$$

Auch für Neusilber liegen einige Messungen vor:

L. Lorentz	$\frac{k}{\alpha} = 1858$	für Neusilber (= 1574 für Cu)
F. Neumann	$\alpha = 19,9$	„ „ (= 17,6 für Cu)
Michell	$= 1,11$	„ „ (= 1,00 für Cu)

Für zwei Wismut-Zinnlegierungen ist k/α durch Messungen von v. Ettingshausen und Nernst¹⁾ bekannt. Sie fanden

Reines Wismut	$\frac{k}{\alpha} = 3500$
99,05 Bi + 0,95 Sn	$= 3200$
93,86 Bi + 6,14 Sn	$= 3100$

Auffällig ist hier der hohe Wert von k/α für reines Wismut, der erheblich von den sonst gefundenen, ca. 2300, abweicht. Für die Legierungen ergibt sich der annähernd gleiche Wert wie für das reine Metall. van Aubel²⁾ findet:

$$\begin{aligned} \frac{k}{\alpha} &= 1,28 \text{ für Aluminiumbrunze} \\ &= 2,02 \text{ für Constantan} \\ &= 2,24 \text{ für Nickeleisen} \\ &= 1,00 \text{ für Cadmium} \end{aligned}$$

Nach Jaeger u. Diesselhorst (l. c.) ist:

$$\begin{aligned} \left(\frac{k}{\alpha}\right)_{180} \cdot 10^8 &= 757 \text{ für Rotguss (85,7 Cu, 7,2 Zn, 6,4 Sn, 0,6 Ni)} \\ &= 914 \text{ für Manganin (84 Cu, 4 Ni, 12 Mn)} \\ &= 1106 \text{ für Constantan (60 Cu, 40 Ni)} \\ &= 699 \text{ für reines Ni} \end{aligned}$$

E. Grüneisen hat folgende Resultate erhalten:

$$\begin{aligned} \frac{k}{\alpha} \cdot 10^{-1} &= 178 \text{ bei Cu mit Spuren As} \\ &= 198 \text{ „ „ mit viel As} \\ &= 173 \text{ „ Fe mit 0,1 C, 0,1 Si, Mn etc.} \\ &= 203 \text{ „ „ „ 0,6 „ 0,4 „ „ „} \\ &= 201 \text{ „ „ „ 1,0 „ 0,2 „ „ „} \\ &= 216 \text{ „ „ „ 1,5 „ 0,3 „ „ „} \\ &= 243 \text{ „ Nickelkupfer (54 Cu, 46 Ni)} \\ &= 163 \text{ „ reinem Cu} \end{aligned}$$

1) A. v. Ettingshausen u. W. Nernst, Wied. Ann. **33**. p. 487. 1888.

2) E. v. Aubel u. R. Paillot, Journ. de phys. (3) **4**. p. 522. 1895.

Nach allem ist zu vermuten, dass für ganz reines Eisen der Wert von k/κ nicht erheblich abweicht von dem Werte den k/κ für die anderen reinen Metall, hat.

A. Rietzsch¹⁾ hat eine Anzahl von Kupfer-Phosphor- und Kupfer-Arsenmischungen mit einem Gehalt bis zu 5 Proc. P, bez. As auf Wärme- und Elektrizitätsleitung hin untersucht und gefunden, dass für diese im Gegensatz zu den meisten Metalllegierungen k/κ einen kleineren Wert hat, als für reines Kupfer. Ist für reines Kupfer $k/\kappa = 1$ gesetzt, so ist nach Rietzsch z. B. für

$$\text{Cu} + 5 \text{ Proc. As} \quad \frac{k}{\kappa} = 0,98$$

$$\text{Cu} + 5,25 \text{ Proc. P} \quad \frac{k}{\kappa} = 0,71$$

Es ergibt sich also, dass auch für Legierungen im grossen und ganzen das Gesetz von Wiedemann und Franz erfüllt ist, dass jedoch im allgemeinen der Wert von k/κ bei Metalllegierungen ein wenig, bei manchen sogar recht erheblich grösser ist, als für reine Metalle, nur die Mischungen von Kupfer mit Arsen und Phosphor machen hiervon eine Ausnahme. Systematische, den Einfluss des Mischungsverhältnisses berücksichtigende Versuche über den Wert von k/κ bei Legierungen von Metallen miteinander in beliebigem Mischungsverhältnis liegen nach der gegebenen Zusammenstellung bisher erst in geringer Zahl vor.

In der vorliegenden Arbeit ist versucht worden, einiges zur Ausfüllung dieser Lücke beizutragen.

Der leitende Grundgedanke ist dabei der folgende gewesen:

Wenn das Gesetz von Wiedemann und Franz allgemein annähernd erfüllt wäre, so müsste die Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit vom Mischungsverhältnis der beiden Komponenten dieselbe oder wenigstens annähernd dieselbe sein wie diejenige der elektrischen Leitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit ist nun für viele Legierungen gut bekannt; namentlich Matthiessen²⁾ verdankt man die ersten sehr sorgfältig ausgeführten Messungen für eine sehr grosse Anzahl von

1) A. Rietzsch, Ann. d. Phys. **3**. p. 403. 1900.

2) A. Matthiessen, Pogg. Ann. **110**. p. 190. 1860.

Legirungen. Durch diese Messungen hat Matthiessen gefunden, dass alle Metalle in zwei Gruppen zerfallen:

Gruppe I: Zink, Zinn, Blei, Cadmium.

Gruppe II: Wismut, Antimon, Eisen, Aluminium, Gold, Kupfer, Silber, Platin, Palladium.

Die Legirungen von je zwei Metallen der Gruppe I untereinander leiten die Elektrizität im Verhältnis ihrer relativen Volumina. Die Legirungen von je zwei Metallen der Gruppe II untereinander, oder eines Metalles der Gruppe II mit einem Metall der Gruppe I leiten die Elektrizität *nicht* im Verhältnis ihrer Volumina, sondern stets *schlechter*. Bei den Legirungen der Gruppe I lässt sich also die Leitfähigkeit für Elektrizität aus der Mischungsregel berechnen, nicht aber bei den Legirungen aus Gruppe II oder aus II und I.

Wenn das Gesetz von Wiedemann und Franz allgemein auch für Metalllegirungen gültig bliebe, so müssten auch in Bezug auf die Wärmeleitfähigkeit alle Metalle in dieselben beiden Gruppen zerfallen.

Die oben angeführten Bestimmungen von k/κ bei Legirungen lassen bereits erkennen, dass bei den Kupfer-Zink-, sowie den Wismut-Zinnlegirungen und den Kupfer-Phosphor- und Kupfer-Arsenmischungen auch die Wärmeleitfähigkeit stets in gleichem Maasse herabgesetzt ist wie die elektrische, sodass k/κ stets annähernd denselben Wert behält.

Nach den schon oben erwähnten Versuchen von Calvert und Johnson würde bei Legirungen von Blei und Zinn, sowie von Zink und Zinn die Wärmeleitfähigkeit die nach der Mischungsregel berechnete sein, dagegen bei den anderen von ihnen untersuchten Legirungen, Blei-Antimon, Antimon mit Wismut, Kupfer und Zinn, Kupfer und Zink, stets kleiner als nach der Mischungsregel berechnet. Diese Versuche können jedoch, wie schon gesagt, nur den Anspruch darauf machen, die Reihenfolge der Wärmeleitungen richtig zu geben; zahlenmässig sind sie nicht zu verwerten, sodass ihre gefundene Regel noch der Bestätigung bedarf.

In der vorliegenden Arbeit sind auf Wärmeleitung und Elektrizitätsleitung hin untersucht: 1. Legirungen von Wismut und Blei, 2. Legirungen von Wismut und Zinn, 3. Legirungen von Zink und Zinn.

Die beiden ersten Legirungen, die also Gruppe II angehören, sind deshalb gewählt, weil bei diesen nach den Untersuchungen von Matthiessen die beobachtete elektrische Leitfähigkeit von der nach der Mischungsregel berechneten in besonders merkwürdiger Weise abweicht, indem die elektrische Leitfähigkeit des reinen Wismuts durch ganz geringe Zusätze von Blei bez. Zinn sofort stark heruntergedrückt wird bis auf ein Minimum von ca. $\frac{1}{4}$ der Leitfähigkeit des reinen Wismuts bei einem Gehalt von 1,76 Vol.-Proc. Blei bez. 0,85 Vol.-Proc. Zinn, um von da allmählich bei weiterem Zusatz von Blei bez. Zinn wieder ziemlich regelmässig bis auf die Leitfähigkeit des reinen Bleis, bez. reinen Zinns zu wachsen. Es war demnach auch ein besonders abweichender Gang des Wärmeleitvermögens zu erwarten. Im ersten Abschnitt der Arbeit sollen die Messungen der Wärmeleitung, im zweiten die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit beschrieben werden.

I.

Messung der Wärmeleitfähigkeit.

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde die „Isothermenmethode“ von W. Voigt¹⁾ benutzt, welche es gestattet, die relative Wärmeleitfähigkeit sehr geringer Substanzmengen verhältnismässig genau und bequem zu bestimmen. Nach dieser Methode werden die auf ihre relativen Wärmeleitfähigkeiten zu untersuchenden Körper in Plattenform gebracht und an einer Kante aneinandergelötet. Fliesst ein Wärmestrom durch diese zusammengesetzte Platte, so besteht die Beziehung

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\operatorname{tg} \varphi_1}{\operatorname{tg} \varphi_2},$$

wenn k_1 , k_2 die bez. Wärmeleitfähigkeiten, und φ_1 bez. φ_2 die Winkel sind, welche an einem Punkt der Berührungslinie die Isothermen mit der Richtung der Trennungslinie bilden.

Zur Erkennung der Isothermen wurde, wie von Voigt, Elaidinsäure genommen (Schmelzpunkt 44–45°), die sich durch sehr scharfe klare Schmelzcurven, die beim Erstarren sehr deutlich sichtbar bleiben, vor allen anderen Substanzen auszeichnet.

1) W. Voigt, Wied. Ann. 64. p. 95. 1898.

Die Metalle Wismut, Blei, Zink, Zinn wurden als chemisch rein von E. Merck in Darmstadt bezogen, in dem gewünschten Mischungsverhältnis abgewogen, in Chamottetiegeln zusammengeschmolzen und in Form rechtwinklig dreieckiger Platten von den Kathetenlängen 32 mm und 20 mm gegossen. Jede solche Platte wurde dann mit einer gleich grossen Platte aus einem der reinen Metalle an den Hypotenusenseiten zusammengelötet, und diese so hergestellte Platte auf überall gleiche Dicke von ca. 1,5 mm abgedreht. Die Platte wurde dann mit Elaidinsäure überzogen (ebenfalls von Merck bezogen) und sodann die Schmelzcurve erzeugt. Es wurde dazu der speciell für diese Messung dienende kleine, von Fuess in Steglitz bezogene Apparat benutzt. Derselbe besteht aus einem Kupferblock, der an einem Stativ in beliebiger Höhe befestigt werden kann, und an dessen Ende ein Sammtklotz vorgelegt ist, auf den die zu untersuchende Platte kommt, sodass man sie bequem an den von unten mit einem Bunsenbrenner erwärmten Kupferklotz anpressen kann. War die Schmelzcurve gut ausgebildet, so wurden ihre Winkel mit der Trennungslinie gemessen, indem die Platte auf die Mitte der drehbaren Scheibe eines Kohlrausch'schen Sinuselektrometers gelegt und dicht über sie ein dünner Faden gespannt wurde, der durch den Mittelpunkt des drehbaren Kreises ging. Die Platte wurde so gelegt, dass der Punkt der Trennungslinie, in dem die beiden Schmelzlinien zusammenstiessen, in den Mittelpunkt des drehbaren Kreises zu liegen kam. Dann wurde der drehbare Kreis, auf dem die Platte lag, so gedreht, dass einmal die Trennungslinie der beiden Substanzen, dann die Schmelzlinien mit der Richtung des feststehenden Fadens zusammenfielen, und die entsprechenden Winkel, um die hierbei gedreht werden musste, an dem äusseren feststehenden getheilten Kreisring des Sinuselektrometers abgelesen. Die Genauigkeit der Einzelablesung betrug im Durchschnitt etwa $\frac{1}{4}$ Grad, was einen Fehler von ca. 2 Proc. ausmacht; durch häufige Wiederholung der Messung wurde natürlich dieser Fehler bedeutend herabgedrückt. Bei der einzelnen Schmelzcurve wurde 5—10 mal abgelesen, und dann an derselben Platte je nach Erfordernis noch 5—10 mal die Curve neu hergestellt und jede wieder für sich mehreremal gemessen. Meist wurde die Schmelzcurve

in der Mitte der Platte erzeugt. Im Folgenden seien nun die Ergebnisse dieser Messungen mitgeteilt. Die Einheiten für k sind dabei g-cal, cm, sec. Als Werte von k sind für die reinen Metalle nach den Messungen von Jaeger und Diesselhorst angenommen:

Substanz	$k \left(\frac{\text{g-cal}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec.}} \right)$
Blei	0,08
Wismut	0,019
Zink	0,26
Zinn	0,15

Es wurde übrigens auch das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten der reinen Substanzen nach der Isothermenmethode bestimmt, um eine Gewähr dafür zu haben, dass man es wirklich mit reinen Substanzen zu thun hatte, und die Anwendung der angegebenen Zahlen gerechtfertigt war. Es fand sich:

	Gefunden	Berechnet (aus obigen Zahlen)
$k_{\text{Pb}} : k_{\text{Bi}}$	4,30	4,21
$k_{\text{Zn}} : k_{\text{Sn}}$	1,68	1,73

Für die übrigen noch möglichen Combinationen dieser vier Metalle untereinander wurde das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten nicht bestimmt, da es wegen seines hohen Wertes nach dieser Methode nicht genügend genau hätte gemessen werden können. Ist nämlich das Verhältnis der Leitfähigkeiten sehr gross, so werden die zu messenden Winkel sehr klein, bez. sehr gross, sodass ein geringer Messfehler einen grossen Fehler im Resultat bedingt.

In den folgenden Tabellen stehen in der ersten Columne der Gehalt der Legirung am Zusatzmetall in Volum-Procenten, in der zweiten der experimentell gefundene Wert des Verhältnisses k/k' , wo k immer die Wärmeleitung des reinen Metalles, k' die der Legirung ist. In der dritten Columne ist die Wärmeleitung k' angegeben, wie sie sich aus dem gefundenen Wert von k/k' und dem angenommenen Wert von k berechnet. In der vierten Columne endlich sind unter $\bar{k}$ die

Wärmeleitungsfähigkeiten angegeben, wie sie sich aus dem Mischungsverhältnis der beiden legirten Metalle, auf das Volumen bezogen, berechnen, falls man die einfache Mischungsregel als gültig annimmt.

Erste Versuchsreihe:

Wismut legirt mit Blei, verglichen mit reinem Blei.

Nr.	Vol.-Proc.		k_{Pb}	$k'_{\text{gef.}}$	$\bar{k}_{\text{ber.}}$
	Pb	Bi	k'		
0	0	100	4,30	0,0186	0,0190
1	0,43	99,57	4,21	0,0188	0,0193
2	1,53	98,47	6,17	0,0129	0,0199
3	3,53	96,47	6,20	0,0129	0,0212
4	8,53	91,65	4,37	0,0183	0,0241
5	42,30	57,70	2,75	0,0291	0,0448
6	74,77	25,23	1,71	0,0468	0,0646
7	94,41	5,59	1,08	0,0741	0,0746
	[100]	[0]	[1,00]	[0,080]	[0,080]

Unter Nr. 0 sind hier noch die Ergebnisse der Messungen an den reinen Metallen mit aufgeführt, und in die letzte Reihe ist der Vollständigkeit halber noch reines Blei mit aufgenommen.

Das Ergebnis ist also, dass die Wärmeleitfähigkeit des Wismuts durch geringe Zusätze von Blei stark heruntergedrückt wird, um dann allmählich bei weiterem Bleizusatz bis auf die Leitfähigkeit des reinen Bleis zu steigen. Die Leitfähigkeit der Wismut-Bleilegirungen ist also stets kleiner, als sich nach der Mischungsregel ergeben würde.

Da das Verhältnis der Wärmeleitung von reinem Blei zu der der Legierungen von Wismut mit wenig Blei gross ist, daher auch die gemessenen Winkel verhältnismässig sehr gross, bez. sehr klein, also, wie schon angeführt, die Genauigkeit von k/α bei diesen Legierungen nicht sehr gross ist, so war es erwünscht, die Wärmeleitung dieser wenig Blei enthaltenden Wismut-Bleilegirungen auch noch mit der eines reinen Metalles zu vergleichen, dessen Wärmeleitungsfähigkeit nicht so sehr von derjenigen dieser Legierungen abweicht — um so mehr, als

ja gerade diese Legierungen durch ihre extrem kleine Wärmeleitfähigkeit ein besonderes Interesse bieten. Es wurden darum noch einige wenig Blei enthaltende Wismut-Bleilegierungen hergestellt und in der geschilderten Weise ihre Wärmeleitfähigkeit mit der von reinem *Wismut* verglichen. Es ergab sich folgendes:

Zweite Versuchsreihe:

Wismut mit Blei legirt, verglichen mit reinem Wismut.

Vol.-Proc.		$\frac{k_{\text{Bi}}}{k'}$	$k'_{\text{gef.}}$	$k'_{\text{ber.}}$
Pb	Bi			
0,76	99,24	1,10	0,0173	0,0195
1,65	98,44	1,58	0,0119	0,0199
2,69	97,31	1,62	0,0117	0,0206
8,29	91,71	1,14	0,0166	0,0242

Auch aus diesen Messungen ergibt sich also die Wärmeleitung der Legierungen von Wismut mit wenig Blei kleiner als die des reinen Wismuts.

Fig. 1.

Fig. 1 gibt die Resultate der ersten und zweiten Versuchsreihe wieder.

Dritte Versuchsreihe:

Wismut mit Zinn legirt; die Legierungen mit wenig Zinn verglichen mit reinem Wismut, die Legierungen mit viel Zinn verglichen mit reinem Blei.

Nr.	Vol.-Proc.		$\frac{k_{\text{Bi}}}{k'}$	$k'_{\text{gef.}}$	$k'_{\text{ber.}}$
	Bi				
0	100	0	—	—	0,019
1	99,54	0,46	1,35	0,014	0,0196
2	99,05	0,95	1,50	0,0126	0,0201
3	97,13	2,87	1,73	0,0110	0,0227
4	90,26	9,74	1,51	0,0126	0,0317
5	76,13	23,87	0,68	0,0279	0,0503
			$\frac{k_{\text{Pb}}}{k'}$		
6	49,90	50,10	1,60	0,050	0,0848
7	24,93	75,07	0,89	0,088	0,117
8	4,27	95,73	0,60	0,134	0,144
	0	100	—	—	0,15

Es ergibt sich also hier ein ganz ähnlicher Verlauf der Wärmeleitung wie bei den Wismut-Bleilegierungen (Fig. 2). Dass in dieser Versuchsreihe nicht stets das gleiche Vergleichsmetall genommen wurde, hat seinen Grund wieder darin, dass es zu vermeiden ist, zu weit in der Wärmeleitfähigkeit voneinander abstehende Substanzen nach der angewandten Methode miteinander zu vergleichen, weil sonst die Genauigkeit eine zu geringe wird.

Vierte Versuchsreihe:

Zink mit Zinn legirt, verglichen mit reinem Zinn.

Nr.	Vol.-Proc.		$\frac{k_{\text{Sn}}}{k'}$	$k'_{\text{gef.}}$	$k'_{\text{ber.}}$
	Zn	Sn			
0	0	100	—	0,15	0,15
1	8,93	91,07	0,95	0,157	0,160
2	12,78	87,22	0,93	0,16	0,164
3	23,34	76,66	0,84	0,178	0,175
4	36,95	63,05	0,81	0,186	0,191
5	53,83	46,17	0,70	0,211	0,209
6	70,19	29,81	0,67	0,222	0,227
	100	0	0,59	0,25	0,26

Im Gegensatz zu den Legierungen Wismut-Blei und Wismut-Zinn ergibt sich also bei den Zink-Zinnlegierungen, dass die Wärmeleitungsfähigkeiten der Legierungen zwischen denjenigen der reinen Metalle liegen und annähernd mit den nach der

Mischungsregel berechneten Wärmeleitfähigkeiten übereinstimmen. Es stimmt dieses Resultat mit den oben angeführten Untersuchungen überein, die Calvert und Johnson über die Wärmeleitfähigkeit von Zink-Zinnlegierungen angestellt haben.

Fig. 2.

Die von G. Wiedemann erhaltenen Werte sind durch Kreise, diejenigen von Ettingshausen und Nernst durch Kreuze bezeichnet (umgerechnet auf $k_{\text{Bi}} = 0,019$).

Die erhaltenen Resultate sind dargestellt in Fig. 3.

In anschaulicher Weise lassen sich die erhaltenen qualitativen Ergebnisse, dass nämlich die Wärmeleitung der wenig Blei bez. wenig Zinn enthaltenden Wismut-Blei- und Wismut-Zinnlegierungen kleiner ist, als diejenige des reinen Wismuts, dass andererseits die Wärmeleitung von Zink-Zinnlegierungen

stetig von der des Zinns zu derjenigen des Zinks steigt, nachweisen, wenn man alle aufgeführten einzelnen Messungen gleichzeitig an ein und derselben, aus *allen* Legierungen zusammengesetzten Platte vornimmt. Zu diesem Zwecke wurden drei Platten hergestellt, die erste für die Wismut-Bleilegierungen, die zweite für die Wismut-Zinnlegierungen, die dritte für die Zink-Zinnlegierungen. Jede derselben bestand aus rechteckigen, ca. 1,5 mm dicken Platten von den Kantenlängen 5 mm und

Fig. 3.

50 mm, die aus den einzelnen Legierungen und den reinen Metallen hergestellt und an den langen Kanten aneinander-gelötet waren, und zwar in der Reihenfolge, dass an einem Ende sich das eine reine Metall befand, darauf dann die Legierungen mit wachsendem Gehalt an dem anderen Metall, am anderen Ende dann das andere reine Metall. Die so vor-gerichtete Platte wurde mit Elaidinsäure bestrichen, mit der einen Kante, die senkrecht zu den Trennungslinien der einzelnen Stücke lag, gegen den erwärmten Kupferblock gepresst und die Schmelzcurve beobachtet.

Man hat hier zwei Stadien zu unterscheiden. Im ersten

Stadium, kurz nach dem Anlegen der Platte an den erwärmten Block, geht, so lange sich die aneinander grenzenden Streifen noch nicht sehr beeinflussen, der Vorgang so vor sich, als ob die einzelnen Legierungen voneinander getrennt wären. Je weiter in diesem Stadium die Schmelzung in einem bestimmten Moment vorgeschritten ist, desto grösser ist im allgemeinen das Wärmeleitvermögen des betreffenden Streifens (analog dem bekannten Demonstrationsversuch von Ingenhouss). In Wirklichkeit giebt die abgeschmolzene Strecke ein Maass für das Temperaturleitvermögen $\left(\frac{\text{Wärmeleitvermögen}}{\text{Dichte} \times \text{specif. Wärme}} \right)$, nicht für die Wärmeleitfähigkeit (allerdings nur unter der nicht ganz zutreffenden Annahme, dass beim Anlegen an den erwärmten Kupferblock die Enden aller Streifen momentan seine Temperatur erlangen). Da aber die Reihenfolge für Wärmeleitvermögen und Temperaturleitvermögen nicht dieselbe zu sein braucht, so lässt sich aus der Grösse der Schmelzstrecken nicht auf die Reihenfolge der Wärmeleitfähigkeiten schliessen.

Im späteren zweiten Stadium hingegen tritt der Einfluss der Entfernung von der Wärme zuführenden Quelle immer mehr zurück, und es überwiegt der Einfluss der benachbarten Schichten aufeinander; und zwar ergiebt sich folgendes:

Für die Winkel, welche die Schmelzcurve mit den Trennungslinien bilden, gilt für je zwei aneinander grenzende Legierungen die obige Gleichung:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\text{tg } \varphi_1}{\text{tg } \varphi_2},$$

oder

$$\frac{k_1}{\text{tg } \varphi_1} - \frac{k_2}{\text{tg } \varphi_2} = 0.$$

Werden die einzelnen Streifen immer schmäler, so lässt sich diese Gleichung im Grenzfall schreiben

$$d \left(\frac{k}{\text{tg } \varphi} \right) = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{k}{\text{tg } \varphi} = \text{const.};$$

oder wenn man mit y die Richtung der Trennungslinien, mit x die dazu senkrechte bezeichnet:

$$(1) \quad k \frac{dy}{dx} = \text{const.}$$

Die Gleichung den Isothermalcurve würde also sein:

$$y = \text{const.} \int \frac{dx}{k} + \text{const.},$$

wo k als Function von x zu denken ist. Durch Differentiation von (1) kommt

$$\frac{d^2 y}{d x^2} = - \frac{\text{const. } d k}{k^2 d x}.$$

Die Schmelzcurve hat demnach an derjenigen Stelle, wo die Wärmeleitung ein Minimum bez. Maximum ist, einen *Wendepunkt*, nicht etwa ein Minimum bez. Maximum wie im anfänglichen Zustand. Es möchte zunächst paradox erscheinen, dass hiernach an Stellen, wo die Wärmeleitung grösser ist als in der Umgebung, die Temperatur trotzdem kleiner sein kann, als an der von dem Wärmeeinfluss gleichweit entfernten Stelle einer schlechter leitenden Schicht. Es rührt dies eben von dem Einfluss der benachbarten Schichten aufeinander her.

Umgekehrt kann man nun schliessen: Die Stelle eines Wendepunktes der Schmelzcurve entspricht einem Minimum bez. Maximum der Wärmeleitungsfähigkeit. Bleibt die Krümmung der Schmelzcurve in ihrem ganzen Verlauf gleichsinnig, so nimmt die Wärmeleitung als Function von x ständig ab oder zu.

Im Einklang mit den an den einzelnen Platten ermittelten Wärmeleitungsconstanten zeigte sich nun an den aus allen Legirungen zusammengesetzten Platten folgendes:

Bei der aus den Wismut-Bleilegirungen zusammengesetzten Platte, bei der also die einzelnen Stücke in der Reihenfolge: reines Blei, Nr. 7, Nr. 6, Nr. 5, Nr. 4, Nr. 3, Nr. 2, Nr. 1 reines Wismut aneinander grenzten, schritt die Schmelzcurve an den beiden Seiten, dem Wismut- und besonders dem Bleiende schneller vor als in den am Wismut gelegenen Schichten; bald darauf aber, je mehr sich der zweite Zustand herstellte, änderte die Curve ihre Gestalt, verlor das Minimum und erhielt schliesslich die Form einer vom Blei- nach dem Wismutende stetig fallenden Curve, die aber einen Wendepunkt an derselben Stelle zeigte, wo vorher das Minimum der Schmelzcurve gewesen war. Dieser Wendepunkt ist gerade in der Schicht, die nach den früheren Versuchen die kleinste Wärmeleitfähigkeit hat. Die Photographie (Fig. 4) zeigt die Curve deutlich (die obere Curve ist durch Erwärmen von b her entstanden). Zur besseren Orientirung ist noch eine schematische Zeichnung daneben gesetzt.

In ganz derselben Weise wurden vollkommen analoge Schmelzcurven auf der in entsprechender Weise aus reinem Wismut, den Legirungen von Wismut und Zinn mit steigendem Zinngehalt und reinem Zinn zusammengesetzten Platte erhalten, nur dass hier, wo die Unterschiede in den Wärmeleitungs-

b

Fig. 4a.

Fig. 4b.

fähigkeiten noch sehr viel erheblicher sind, der wesentliche Verlauf noch sehr viel charakteristischer und deutlicher ist. Kurz nach dem Anlegen der Platte an den warmen Kupferblock erfolgt Schmelzung der Elaidinsäure nur an den beiden

b

Fig. 5a.

Fig. 5b.

Seiten nach dem reinen Zinn und reinen Wismut. Dann bildet sich eine Schmelzcurve mit tiefem Minimum aus, das etwa in der Mitte etwas nach dem Wismut hin liegt; schliesslich bildet sich eine Schmelzcurve aus, die stetig vom Zinnende zum Wismutende sinkt, aber einen sehr deutlich aus-

gebildeten Wendepunkt hat gerade an der Stelle, auf dem Streifen, auf dem sich im ersten Zustand das Minimum der Curve befindet. Beide Stadien sind auf der beigefügten Photographie (Fig. 5) gut zu sehen (die obere Curve ist durch Erwärmen von *b* her entstanden).

Auf der aus reinem Zink, Zink mit steigendem Zusatz von Zinn, reinem Zinn zusammengesetzten Platte schliesslich ist kein Wendepunkt in der Schmelzcurve vorhanden; die Curve verläuft fast geradlinig mit schwacher Krümmung, die stets gleichsinnig bleibt. Auch im nichtstationären Zustand geht die Schmelzung ganz regelmässig voran, ohne Maximum oder Minimum (Fig. 6).

Fig. 6 a.

Fig. 6 b.

Die drei Platten bestätigen also qualitativ die oben erhaltenen Resultate vollkommen.

Allerdings ist das Bestehen eines Wendepunktes unter der Bedingung abgeleitet, dass sich die Wärmeleitfähigkeit k *stetig* mit x ändert, dass also die einzelnen Streifen nicht, wie hier, endliche Breite haben; jedoch ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass die angegebenen Formeln auch noch anwendbar bleiben, wenn die Breite der einzelnen Streifen, wie es hier der Fall ist, klein ist gegen die Gesamtbreite der Platte und die Länge der einzelnen Streifen.

Zu genauen Messungen ist diese Schmelzcurve wohl in der vorliegenden Gestalt noch nicht geeignet, da die einzelnen Streifen noch zu breit sind. Nimmt man jedoch die einzelnen Streifen noch schmäler und noch mehr Legirungen, so dürfte immerhin ganz gut daran gemessen werden können.

II.

Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Im Hinblick auf das Gesetz von Wiedemann und Franz war die elektrische Leitfähigkeit notwendigerweise an genau demselben Stück zu messen, an dem die Leitfähigkeit für Wärme gemessen war. Wie schon oben erwähnt, wurde nämlich jede Legirung nur in geringer Quantität hergestellt, um möglichste Homogenität zu erzielen; dieser Vorteil wäre wieder aufgehoben, wenn man nun zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wieder besonders neue Legirungen gegossen hätte, oder selbst nur von demselben Guss zwei verschiedene Stücke benutzt hätte, eines zur Messung der thermischen, das andere zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Da nun bei Stücken von so kleinen Dimensionen, wie sie hier zur Verwendung kamen, die üblichen Methoden zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit versagen, wurde ein Verfahren angewandt, dessen Princip genau dasselbe ist, wie dasjenige der Isothermenmethode, nach welcher die Wärmeleitfähigkeiten gemessen wurden.

An Stelle des Wärmestromes wurde ein elektrischer Strom durch die zu untersuchende Platte geschickt, und der Knick der Isopotentiallinien gemessen, der sich an der Trennungslinie der beiden Substanzen genau so herstellt, wie der Knick der Isothermallinien beim Wärmestrom.

Es verhalten sich dann, wie G. Kirchhoff¹⁾ zuerst bewiesen hat, in vollständiger Analogie zu dem gleichen Fall bei der Wärmeleitung die Leitfähigkeiten für Elektrizität wie die Tangenten der Winkel, welche die Linien gleichen Potentials mit der Trennungslinie bilden. Es sei φ das elektrische Potential, κ_1 bez. κ_2 das elektrische Leitvermögen der Substanz (1) bez. (2). Im stationären Zustand entspricht dann der Gleichung für die Wärmeleitung

$$k_1 \frac{\partial \tau}{\partial n_1} + k_2 \frac{\partial \tau}{\partial n_2} = 0$$

hier die ganz analoge Gleichung

$$(1) \quad \kappa_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_1} + \kappa_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial n_2} = 0.$$

1) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 64. p. 497. 1845.

An der Trennungslinie selbst besteht bei der Wärmeleitung die Gleichung $\tau_1 = \tau_2$. Hier im Falle der elektrischen ist als Grenzbedingung nicht einzuführen $\varphi_1 = \varphi_2$, sondern $\varphi_1 - \varphi_2 = E$, wo E eine constante Grösse, die sogenannte Contactpotentialdifferenz der beiden sich berührenden Metalle bez. Legirungen ist. Da aber E constant ist längs der ganzen Berührungslinie, so gilt, wenn s die Richtung derselben bedeutet

$$(2) \quad \frac{\partial \varphi_1}{\partial s} = \frac{\partial \varphi_2}{\partial s}.$$

w_1 und w_2 seien die Winkel, welche in einem Punkt der Trennungslinie die Isopotentiallinien auf den beiden Substanzen mit der Trennungslinie bilden. Division von (1) und (2) liefert dann

$$\frac{\kappa_1}{\kappa_2} = \frac{\operatorname{tg} w_1}{\operatorname{tg} w_2},$$

kann man also w_1 und w_2 messen, so liefert das Verhältnis ihrer Tangenten das Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten.

Der erste, der die Brechung der elektrischen Strömungslinien, und damit auch der stets auf diesen senkrecht stehenden Linien gleichen Potentials an der Grenze zweier Medien verschiedener elektrischer Leitfähigkeit experimentell nachgewiesen hat, ist G. Quincke¹⁾ gewesen. Quincke untersuchte in derselben Weise, wie es Kirchhoff auf einer homogenen kreisförmigen Metallplatte gethan hatte, den Verlauf der Aequipotentiallinien auf einer aus zwei am Durchmesser zusammengelöteten Halbkreisen aus Blei und Kupfer bestehenden Platte. Die Zu- bez. Abführungselektrode befanden sich an zwei Punkten der Peripherie der Bleiplatte. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten wurde nicht aus den Brechungswinkeln der Strom- bez. Aequipotentiallinien an der Trennungslinie, sondern aus dem Gesamtverlauf der Aequipotentiallinien berechnet.

Bei vorliegenden Versuchen wurden, wie schon gesagt, die Winkel ω_1 und ω_2 gemessen, die die Aequipotentiallinien mit der Trennungslinie bildeten, und aus dem Verhältnis ihrer Tangenten das Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten berechnet.

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 97. p. 382. 1856.

Zur genauen Ermittlung der Linien gleichen Potentials diente ein einfaches Verfahren, dessen sich bereits Kirchhoff und später Quincke bei den angeführten Messungen bedient haben. Man setzt, während die Platte von einem elektrischen Strom durchflossen wird, auf zwei Punkte der Platte je eine metallene Spitze, die mit den Endklemmen eines Galvanometers verbunden sind. Haben die beiden Punkte, in denen die Spitzen die Platte berühren, verschiedenes Potential, so wird durch das Galvanometer ein elektrischer Strom fließen; es fließt jedoch kein elektrischer Strom durch das Galvanometer, wenn sich die beiden Spitzen auf Punkten gleichen Potentials befinden. Lässt man *eine* Spitze fest auf einem Punkt liegen, so kann man auf diese Weise die Linie ermitteln, deren Punkte alle dasselbe Potential haben wie der erste Punkt, indem man mit der zweiten Spitze auf der Platte successive alle Punkte abtastet, bei deren Berührung das Galvanometer keinen Ausschlag zeigt.

Im einzelnen wurde folgendermaassen verfahren: An die beiden kurzen Seiten der schon für die Messung der Wärmeleitung benutzten rechteckigen Platten wurden etwas flach geschlagene ca. 1 mm breite Kupferdrähte angelötet und ver-

Fig. 7.

mittelst dieser ein starker von vier parallel geschalteten Accumulatoren gelieferter elektrischer Strom geschickt. An die Enden der Galvanometerdrähte waren Nähnadeln angelötet, und nun die eine von diesen auf irgend einen Punkt der Platte gestellt und mit der anderen Nähnadelspitze, wie schon geschildert, *die* Punkte auf der Platte abgetastet, bei deren Berührung das Galvanometer in Ruhe

blieb. An diesen Punkten wurde die Nähnadelspitze ein ganz wenig in die Platte eingedrückt, um eine Marke für die Messung zu haben. Fig. 7 zeigt eine derartig abgesuchte Platte. Zur Erhöhung der Genauigkeit wurden natürlich eine ganze Reihe derartiger

Punkte aufgesucht, bis die betreffende Linie gleichen Potentials vollkommen sicher abgesucht und festgestellt war. Die Stärke des durch die Platte hindurchgeschickten Stromes betrug 1—5 Amp. Als Galvanometer diente ein d'Arsonval'sches mit Gehänge von kleinerem Widerstand; es wurde objective Spiegelablesung an einer ca. 2 m vom Spiegel entfernten Scala angewandt, an der ein Teilstrich die Breite von ca. 10 mm hatte. Die Empfindlichkeit betrug etwa $4 \cdot 10^{-7}$ Amp. pro 1 Sct. Vermöge der vorzüglichen Ruhelage des Instrumentes konnte ein Ausschlag von $\frac{1}{10}$ Sct. noch mit Sicherheit constatirt werden. Die Stärke des durch die Platte zu schickenden Stromes hängt natürlich von dem elektrischen Widerstand und der Empfindlichkeit des Galvanometers ab. Verlangt man z. B., dass ein Abweichen der einen Spitze von dem Punkte gleichen Potentials der anderen Spitze um 0,1 mm einen Ausschlag von 1 Sct. hervorruft, was ungefähr den experimentellen Anforderungen entspricht, so ergibt eine leichte Rechnung, dass bei der hier gebrauchten Empfindlichkeit des Galvanometers von $4 \cdot 10^{-7}$ Amp. pro Sct. ein Strom von 1 Amp. (ungefähr) durch die Platte fließen muss, falls diese aus reinem Wismut besteht und von den hier bei diesen Versuchen vorliegenden Dimensionen ist (1 mm Dicke, 20 mm bez. 30 mm Kantenlänge). Der Widerstand im Galvanometer ist dabei zu 10 Ohm angenommen. Ist die Empfindlichkeit des Galvanometers grösser, so kann natürlich der Strom entsprechend kleiner sein.

Fehlerquellen.

Unter diesen sind besonders zwei zu nennen. Zunächst sind etwa vorhandene *Thermoströme* zu eliminiren, die das Resultat unter Umständen sehr fälschen können. Man muss also z. B. jede Berührung der Lötstellen der Nähnadeln vermeiden, oder noch besser, man benützt einfach die zugespitzten Enden der zum Galvanometer führenden Drähte selbst. Ob doch noch ein Rest von Thermoströmen vorhanden ist, lässt sich leicht dadurch ermitteln, dass man den Plattenstrom öffnet, nachdem man einen Punkt gleichen Potentials gefunden hat. Ist kein Thermoström mehr vorhanden, so bleibt das Galvanometer in Ruhe, andernfalls erhält man den vom Thermo-

strom herrührenden Ausschlag. Ist ein letzter Rest von Thermo-
strom nicht mehr zu entfernen, so kann man sich, ohne einen
erheblichen Fehler zu begehen, damit begnügen, den allein
vom Thermo-*strom* herrührenden Stand des Galvanometers als
Nullpunkt anzunehmen. Um auch Joule'sche Wärme zu ver-
meiden, die leicht zur Entstehung von Temperaturdifferenzen
Anlass geben kann, verfährt man am besten so, dass man zu-
nächst die Spitzen auf zwei beliebige Punkte der Platte stellt,
während noch kein Strom durch sie hindurchgeht, und nun
ganz kurz den Strom schliesst, nur um zu sehen, ob und nach
welcher Richtung ein Strom durch das Galvanometer geht,
dann den Plattenstrom wieder öffnet, die eine Spitze etwas
weiter setzt, und wie eben verfährt und dies wiederholt, bis
man den Punkt gleichen Potentials gefunden hat.

Eine zweite Fehlerquelle liegt in dem *Einfluss des Randes*
auf die Gestalt der Aequipotentiallinien, der sich übrigens
in gleicher Weise auch bei der Bestimmung der Wärmeleitung
nach der Isothermenmethode geltend macht. Die allgemeine
Gleichung, die für das elektrische Potential an Trennungs-
linien gilt.

$$\kappa_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_1} + \kappa_2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_2} = 0$$

wird hier am Rande, wo κ_2 die elektrische Leitfähigkeit der
Luft, gleich Null zu setzen ist:

$$\kappa \frac{\partial \varphi}{\partial n} = 0,$$

d. h. die Aequipotentiallinie steht am Rande senkrecht zu ihm.
Die Aequipotentiallinien werden also von einem Punkt der
Diagonale, wo sie unter irgend einem Winkel mit ihr aus-
gehen, allmählich umbiegen, bis sie senkrecht zum Rande
endigen.

Dieses Umbiegen ist bei den Isothermen im Fall der
Wärmeleitung direct an den Schmelzcurven zu sehen, aber
abgeschwächt, da auch Wärmeabgabe nach aussen besteht.
Bei den elektrischen Aequipotentiallinien ergibt es sich beim
Abtasten derselben. Die stärksten Abweichungen der Aequi-
potentiallinien von geraden Linien werden sich offenbar er-
geben, wenn der Unterschied in den elektrischen Leitfähigkeiten
der beiden Substanzen sehr gross ist, sodass auf dem schlechter

leitenden Material die Linien gleichen Potentiales an der Diagonale nur einen kleinen Winkel mit ihr bilden.

Es ist also zur Winkelmessung genau festzustellen, bis wie weit von dem Diagonalpunkt ab die Aequipotentiallinien als geradlinig betrachtet werden können; nur bis dahin dürfen sie offenbar zur Winkelmessung benützt werden. Es ist noch ein Umstand zu erwähnen, den man auch beim analogen Fall der Wärmeleitung leicht bemerkt. Auf der schlechter leitenden Plattenhälfte ist der senkrechte Abstand zweier Aequipotentiallinien, die einer gewissen Potentialdifferenz entsprechen, kleiner als der entsprechende Abstand der analogen Linien auf der anderen Plattenhälfte (die Abstände verhalten sich wie die sinus der Neigungswinkel zur Diagonale). Infolge dessen ist, wie sofort ersichtlich, bei gleicher Empfindlichkeit des Galvanometers die Genauigkeit der Abtastung der Linien gleichen Potentiales entsprechend verschieden, was sich sehr bemerkbar macht, wenn der Unterschied der beiden Leitfähigkeiten sehr gross ist.

Die Messung der Winkel, die die Aequipotentiallinien mit der Trennungslinie machen, geschah in derselben Weise, wie bei der entsprechenden Messung bei der Wärmeleitung, mit den Teilkreisen des Kohlrausch'schen Sinuselektrometers und übergespanntem dünnen Faden. Die Platte wurde wieder auf die Mitte des drehbaren Kreises gelegt, der eine Punkt der Trennungsdiagonale in den Mittelpunkt der Scheibe gebracht, erst die Diagonale unter den Faden gebracht, und dann der Kreis mit der Platte gedreht, bis nun der erste Punkt der Diagonale und der gefundene Punkt gleichen Potentiales gleichzeitig unter dem feststehenden Faden standen. Die Genauigkeit war nicht unbeträchtlich, da sich die Punkte gleichen Potentiales mit grosser Sicherheit feststellen liessen. Wie bei der Wärmeleitungsmessung hängt natürlich auch hier die Genauigkeit von der Grösse der zu messenden Winkel ab. Ist das Verhältnis der Leitfähigkeiten sehr gross, so wird der eine zu messende Winkel nahe an 90° kommen, sodass ein kleiner Beobachtungsfehler beim Ablesen des Winkels einen grossen Fehler im Resultat giebt. Bei mittleren Winkelgrössen, um 45° herum, konnte etwa auf $\frac{1}{4}^\circ$ abgelesen werden, was also eine Genauigkeit von etwa 2 Proc. giebt. Es wurden natürlich stets eine grössere Anzahl von Beobachtungen ge-

macht zur Erhöhung der Genauigkeit. Als Beispiel seien die Winkelmessungen an einer beliebig herausgegriffenen Platte mit den sich daraus ergebenden Werten des Verhältnisses der Leitfähigkeiten angeführt. Die einzelnen durch Striche getrennten Abteilungen entsprechen den Messungen an verschiedenen Stellen der Platte, α und β sind die gemessenen Winkel, κ_1/κ_2 das daraus berechnete Verhältnis der Leitfähigkeiten:

α	β	$\frac{\kappa_1}{\kappa_2}$	α	β	$\frac{\kappa_1}{\kappa_2}$
62° 30'	52° 30'	1,531	62° 0'	50° 30'	1,551
63 45	52 15	1,570	61 15	50 0	1,533
63 30	52 0	1,563	61 30	49 0	1,602
63 45	52 0	1,585	61 30	49 30	1,573
63 30	52 0	1,563	61 30	49 30	1,573
62° 15'	51° 0'	1,532	61° 30'	48° 30'	1,628
62 0	50 30	1,551	61 30	49 0	1,602
62 30	50 45	1,567	60 30	49 0	1,537
62 30	50 30	1,583	61 30	49 0	1,602
62 15	50 45	1,553	61 30	49 0	1,602
62° 0'	51° 0'	1,523	Mittel 1,568		
62 30	51 0	1,556			
62 45	51 0	1,572			
62 45	51 15	1,558			
63 0	51 0	1,589			

Wie man sieht, ist die Genauigkeit recht gut, wenn man natürlich auch nicht entfernt die Genauigkeit erlangt, die man erhalten kann, wenn die Substanzen in Form dünner Drähte zur Verfügung stehen. Ein Vorteil der Methode besteht darin, dass man nur sehr wenig Substanz braucht. Um zu sehen, wie weit man darin wohl gehen kann, wurde eine Platte aus rechtwinklig dreieckigen Stücken von Kupfer und Zink hergestellt von der Dicke 1,5 mm und den Kathetenlängen 8 mm und 12 mm. Das Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten konnte hier noch ganz bequem gemessen werden. Unzweifelhaft kann man in den Dimensionen noch weiter heruntergehen; auf jeden Fall kann man ja die Dicke noch geringer nehmen. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass man das Verhältnis der Leitfähigkeiten an einer ganz bestimmten Stelle der Platte erhält und dadurch etwaige Inhomogenitäten der Platte erkennen

kann. In der That zeigten sich bei einigen wenigen der untersuchten Platten Abweichungen der an verschiedenen Stellen der Platte gemessenen relativen Leitfähigkeiten untereinander, die wohl nur auf Ungleichmässigkeiten beim Guss zurückzuführen sind. Darin, dass man nur die relativen Leitfähigkeiten bei dieser Methode erhält, ist wohl kein Nachteil zu erblicken; muss man doch bei jeder Widerstandsbestimmung bereits bekannte Widerstände zur Verfügung haben.

Messungen.

Wie bei der Messung der Wärmeleitfähigkeiten wurden auch hier wieder nur die relativen elektrischen Leitvermögen der Legierungen gegen diejenigen der reinen Metalle bestimmt. Für die elektrischen specifischen Leitfähigkeiten wurden folgende Zahlen angenommen:

Metall	Spec. elektr. Leitf. (el.-magn. C.G.S.)
Wismut	0,830 · 10 ⁻⁵
Zinn	8,57 · 10 ⁻⁵
Zink	16,4 · 10 ⁻⁵
Blei	4,76 · 10 ⁻⁵

Auch hier wurden, wie bei der Wärmeleitung, um eine Bürgschaft für die Reinheit der Substanzen und die Zulässigkeit der Verwendung der eben genannten Zahlen zu haben, die relativen elektrischen Leitfähigkeiten nach der eben geschilderten Methode für einige der vier Metalle gemessen, wobei sich ergab:

	Gefunden	Berechnet
$k_{Pb} : k_{Bi}$	5,98	5,74
$k_{Zn} : k_{Sn}$	1,83	1,91

Es schien hierdurch die Anwendung obiger Zahlen für die elektrische Leitfähigkeit der reinen Metalle hinreichend gerechtfertigt. Die Abweichung hat namentlich bei $\kappa_{Pb} : \kappa_{Bi}$

nicht viel zu sagen, da hier der eine zu messende Winkel sehr gross war, also die Genauigkeit entsprechend nur gering.

Die Versuche bei den Legirungen hatten nun folgende Ergebnisse:

Erste Versuchsreihe.

Wismut mit Blei legirt, verglichen mit reinem Blei.

Nr.	Vol.-Proc.		$\frac{\kappa}{\kappa'}$	$\kappa' \cdot 10^5$ gef.	$\bar{\kappa} \cdot 10^5$ ber.
	Pb	Bi			
0	0	100	5,98	0,796	0,830
1	0,43	99,57	6,21	0,766	0,847
2	1,53	98,47	7,78	0,612	0,890
3	3,53	96,47	9,25	0,514	0,970
4	8,35	91,65	6,26	0,760	1,158
5	42,30	57,70	2,60	1,58	2,492
6	74,77	25,23	1,60	2,92	3,768
7	94,41	5,59	1,11	4,29	4,54
		[0			4,76]

κ/κ' ist in dieser Tabelle das gefundene Verhältniß der elektrischen Leitfähigkeiten von reinem Blei und der betreffenden Legirung, κ' das aus diesem und der angenommenen Zahl für das elektrische Leitvermögen von reinem Blei berechnete Leitvermögen der Legirung, $\bar{\kappa}$ die aus der Mischungsregel berechnete Leitfähigkeit.

Die elektrische Leitfähigkeit der Wismut-Bleilegirungen bleibt also stets unterhalb der nach der Mischungsregel berechneten, für die Legirungen mit geringem Bleigehalt ist sie sogar geringer als diejenige des reinen Wismuts. Dies Ergebnis stimmt vollständig mit den von Matthiessen¹⁾ für die elektrische Leitfähigkeit von Wismut-Bleilegirungen erhaltenen Werten qualitativ überein.

Da bei diesen Versuchen, namentlich bei den besonders interessanten Legirungen 1—4, das Verhältniß der elektrischen Leitfähigkeiten sehr gross war, mithin die Genauigkeit der

1) A. Matthiessen, Pogg. Ann. 110. p. 190. 1860.

Messung gering, so wurden, wie schon bei den Wärmeleitungs-messungen, die elektrischen Leitfähigkeiten einiger wenig Blei enthaltenden Wismut-Bleilegierungen verglichen mit derjenigen von reinem Wismut, sodass das gemessene Leitungsverhältnis kleiner, und damit die Genauigkeit grösser wurde:

Zweite Versuchsreihe.

Wismut mit Blei legirt, verglichen mit reinem Wismut.

Nr.	Vol.-Proc.		$\frac{\kappa}{\kappa'}$	$\kappa' \cdot 10^5$ gef.	$\kappa' \cdot 10^5$ ber.
	Bi	Pb			
1	99,24	0,76	1,077	0,771	0,860
2	98,44	1,56	1,75	0,468	0,890
3	97,31	2,69	1,87	0,444	0,936
4	91,71	8,29	1,18	0,703	1,158

Die Resultate entsprechen denen der ersten Versuchsreihe.

In Fig. 8 sind neben den hier gefundenen Werten auch die von Matthiessen erhaltenen Zahlen (durch Kreise bezeichnet) mit aufgenommen, unter der Annahme, dass die

Fig. 8.

Leitfähigkeiten des reinen Wismuts beide Male dieselben sind. Wie man sieht, sind die von Matthiessen gefundenen Leitfähigkeiten noch kleiner als die von mir gefundenen. Den Grund der Abweichungen vermag ich nicht anzugeben.

Dritte Versuchsreihe.

Wismut mit Zinn legirt, verglichen zum Teil (Nr. 1—5) mit reinem Wismut, zum Teil mit reinem Blei (Nr. 6—8).

Nr.	Vol.-Proc.		$\frac{\kappa_{\text{Bi}}}{\kappa'}$	$\kappa' \cdot 10^5$ gef.	$\kappa \cdot 10^5$ ber.
	Bi	Sn			
0	100	0			0,830
1	99,54	0,46	1,395	0,595	0,866
2	99,05	0,95	1,64	0,506	0,904
3	97,13	2,87	1,84	0,448	1,044
4	90,26	9,74	1,70	0,488	1,584
5	76,13	23,87	0,595	1,394	2,678
			$\frac{\kappa_{\text{Pb}}}{\kappa'}$		
6	49,90	50,10	1,78	2,675	4,708
7	24,93	75,07	0,909	5,331	6,640
8	4,27	95,73	0,699	7,58	8,239
	0	100			8,57

Es ergibt sich demnach (vgl. Fig. 9) bei den Wismut-Zinnlegierungen eine ganz ähnliche Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Procentgehalt, wie bei den Wismut-Blei-
legierungen, dass nämlich kleine Zusätze von Zinn die elektrische Leitfähigkeit des Wismuts stark unter diejenige des reinen Wismuts herabdrücken. Qualitativ stimmt dieses Ergebnis mit den Untersuchungen von Matthiessen überein. In die graphische Darstellung (Fig. 9) sind die von Matthiessen (durch Kreise), von Righi¹⁾ (durch Kreuze), von v. Ettingshausen und Nernst (durch Dreiecke bezeichnet) gefundenen Leitfähigkeiten mit aufgenommen. Die Werte von Matthiessen und Righi sind kleiner als die hier gefundenen, während sich letztere besser an diejenigen von v. Ettingshausen und Nernst anschliessen.

Für reines Wismut ist hierbei wieder überall der gleiche Wert angenommen, und auf die hierzu relativen sind die übrigen umgerechnet. Die Messungen von Wiedemann und Franz sind durch grosse Kreise gekennzeichnet; von den von Matthiessen erhaltenen Zahlen sind nur einige mitgeteilt.

1) A. Righi, Journ. de Phys. (2) 3. p. 355. 1884.

Fig. 9.

Vierte Versuchsreihe.

Zink mit Zinn legirt, verglichen mit reinem Zinn.

Nr.	Vol.-Proc.		$\frac{\% \text{Sn}}{\% \text{Zn}}$	$\kappa' \cdot 10^5$ gef.	$\bar{\kappa} \cdot 10^5$ ber.
	Zn	Sn			
0	0	100			8,57
1	8,93	91,07	0,926	9,28	9,27
2	12,78	87,22	0,901	9,59	9,57
3	23,34	76,66	0,850	10,09	10,29
4	36,95	63,05	0,77	11,10	11,29
5	53,83	46,17	0,694	12,35	12,54
6	70,19	29,81	0,645	13,28	13,74
	100	0	0,547	15,2	16,4

Bei den Zink-Zinnlegierungen stimmt also die beobachtete Leitfähigkeit für Elektrizität überein mit der aus der Mischungs-

regel berechneten, wie Matthiessen bereits gefunden hat (vgl. Fig. 10).

Fig. 10.

Vergleichung der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit.

Die Vergleichung der Wärmeleitfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit der untersuchten Legierungen ergibt sofort, dass

Fig. 11.

bei beiden die gleiche Abhängigkeit von der Zusammensetzung besteht. Bei den Wismut-Zinnlegierungen ist bei den Legierungen

mit geringem Gehalt an Blei bez. Zinn sowohl die thermische wie die elektrische Leitfähigkeit kleiner als für reines Wismut. Bei weiterem Zusatz von Blei bez. Zinn nehmen dann beide Leitfähigkeiten wieder zu bis zu den Leitfähigkeiten des reinen Bleis bez. reinen Zinns. Die wirkliche Leitfähigkeit ist sowohl

Fig. 12.

für Wärme als für Elektrizität stets kleiner als die nach der Mischungsregel berechnete.

Bei den Zink-Zinnlegierungen hingegen ist die Leitfähigkeit sowohl für Wärme als für Elektrizität annähernd gleich der aus der Mischungsregel berechneten.

In den graphischen Darstellungen (Fig. 11, 12, 13), welche beide Leitfähigkeiten gleichzeitig enthalten, ist der analoge Gang beider sofort zu übersehen.

Im Hinblick auf das Gesetz von Wiedemann und Franz ist der Quotient k/κ der beiden Leitfähigkeiten von besonderem Interesse. Diese Quotienten sind in den drei folgenden Tabellen

Fig. 13.

für alle untersuchten Legierungen zusammengestellt unter Hinzufügung der von Jaeger und Diesselhorst gefundenen Werte von k/κ für die reinen Metalle. Auch die Werte von k und κ einzeln sind noch einmal in die Tabelle aufgenommen.

1. Wismut-Bleilegierungen.

Vol.-Proc. Bi	k	$k \cdot 10^5$	$\frac{k}{\kappa} \cdot 10^{-1}$
100	0,019	0,830	230
99,57	0,0188	0,766	245
99,24	0,0173	0,771	224
98,47	0,0129	0,612	212
98,44	0,0119	0,468	256
97,31	0,0117	0,444	263
96,47	0,0129	0,514	251
91,71	0,0166	0,703	236
91,65	0,0183	0,760	240
57,70	0,0291	1,58	184
25,23	0,0468	2,92	160
5,59	0,0741	4,29	173
0	0,08	4,74	170

Im grossen und ganzen bleibt demnach bei den Wismut-Bleilegierungen das Gesetz von Wiedemann und Franz gültig, soweit dies bei der extremen Stellung möglich ist, die das reine Wismut zu dem Gesetz einnimmt. Bei den Legierungen mit geringem Bleigehalt scheint k/α etwas grösser zu sein als bei reinem Wismut.

2. Wismut-Zinnlegierungen.

Vol.-Proc. Bi	k	$\alpha \cdot 10^5$	$\frac{k}{\alpha} \cdot 10^{-1}$
100	0,0190	0,830	230
99,54	0,0140	0,595	235
99,05	0,0126	0,506	248
97,13	0,0110	0,448	245
90,26	0,0126	0,488	258
76,13	0,0279	1,394	200
49,90	0,050	2,675	187
24,90	0,088	5,331	165
4,27	0,134	7,58	177
0	0,150	8,57	175

Auch für die Wismut-Zinnlegierungen gilt demnach das Gesetz von Wiedemann und Franz, so weit es für reines Wismut gilt. Für die Legierungen mit wenig Zinn scheint k/α etwas grösser zu sein als für reines Wismut.

3. Zink-Zinnlegierungen.

Vol.-Proc. Zn	k	$\alpha \cdot 10^5$	$\frac{k}{\alpha} \cdot 10^{-1}$
100	0,25	16,2	160
70,19	0,224	13,28	168
53,83	0,213	12,35	172
36,95	0,186	11,10	168
23,34	0,178	10,09	176
12,78	0,162	9,59	169
8,93	0,157	9,28	169
0	0,150	8,57	175

Bei den Zink-Zinnlegierungen ist also das Gesetz von Wiedemann und Franz vollständig erfüllt.

Die Thatsache, dass bei den Legirungen von Wismut mit Blei und Wismut mit Zinn k/κ bei den Legirungen mit verhältnismässig hohem, specifischem, elektrischem Widerstand grösser ist als bei den reinen Metallen, stimmt mit den sonstigen Erfahrungen an Legirungen überein. Nur bei Mischungen von Kupfer mit wenig Arsen und Kupfer mit wenig Phosphor ist nach Rietzsch (l. c.) k/κ kleiner als für reines Kupfer.

Resultate.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

1. Die Legirungen von Wismut und Blei, sowie von Wismut und Zinn haben die gleiche Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis sowohl in Bezug auf die thermische als die elektrische Leitfähigkeit, indem beide Leitfähigkeiten bei kleinen Zusätzen von Blei bez. Zinn schnell unter diejenige des reinen Wismuts herabsinken, bei weiterem Zusatz von Blei bez. Zinn langsam zu derjenigen des reinen Bleis bez. Zinns ansteigen. Das thatsächliche Leitvermögen ist für die Wärme ebenso wie für Elektrizität stets kleiner als das nach der Mischungsregel berechnete.

Das Gesetz von Wiedemann und Franz gilt für diese Legirungen, soweit als es für reines Wismut gilt.

2. Bei den Legirungen von Zink und Zinn ist die Leitfähigkeit für Wärme ebenso wie für Elektrizität annähernd so, wie sie sich nach der Mischungsregel (auf das Volumen bezogen) berechnet.

3. Die Versuche machen es wahrscheinlich, dass sich, wie für die elektrische Leitfähigkeit, alle Metalle auch in Bezug auf die Wärmeleitfähigkeit in zwei Gruppen,

Gruppe I: Zink, Zinn, Blei, Cadmium,

„ II: alle übrigen Metalle

teilen, derart, dass die Legirungen von Metallen der Gruppe I untereinander die Wärme im Verhältnis ihrer Volumina leiten, dass aber Legirungen aus Metallen der Gruppe II untereinander oder aus Gruppe I und Gruppe II die Wärme nicht im Verhältnis ihrer Volumina leiten, sondern stets schlechter. Durch die schon erwähnten Versuche von Calvert und

Johnson gewinnt dieser Satz an Wahrscheinlichkeit. Es ist aber natürlich nicht mit Bestimmtheit auszusprechen, solange nicht *alle* denkbaren Legierungen aller Metalle auf ihre Wärmeleitfähigkeit hin untersucht sind.

Zum Schlusse sei mir gestattet, Hrn. Professor Richarz meinen herzlichen Dank auszusprechen für das freundliche Interesse, das er der vorliegenden Arbeit stets entgegengebracht hat.

Hrn. cand. Seddig bin ich für vielfache Hülfe bei Anfertigung der Photographien zu Dank verpflichtet.

Marburg, Juni 1902.

(Eingegangen 25. Juli 1902.)