**23. Über doppelte neutrale Punkte
und die elektromotorischen Kräfte einiger
Thermoelemente zwischen -200° und $+1000^{\circ}$ C.;
von C. Dannecker.**

Für die experimentelle Bestätigung der Realität des Thomseffekts war es von großer Wichtigkeit, daß Tait die Existenz mehrerer neutraler Punkte bei einem und demselben Thermoelement nachweisen konnte. Denn denkt man sich die eine Lötstelle auf der Temperatur des einen neutralen Punktes, die andere Lötstelle auf der Temperatur des anderen neutralen Punktes, so wird das Thermoelement eine gewisse e. m. K. (elektromotorische Kraft) aufweisen. Diese e. m. K. kann ihren Sitz nicht in einer der beiden Lötstellen haben; denn bei der Temperatur des neutralen Punktes ist der Peltiereffekt und damit auch die e. m. K. in der Lötstelle¹⁾ selber gleich Null. Wenn sich daher beide Lötstellen eines Elements auf den Temperaturen neutraler Punkte befinden, kann die auftretende e. m. K. nur eine Folge des Thomseffekts sein. Bei dieser Ansicht Thomsons begreift man, wie er bei Überreichung der Keithmedaille an Tait sagen konnte²⁾: „Multiple neutral points is the shortest name I can give in words to the great discovery in Professor Tait's paper“. Wie sich aus der Originalabhandlung³⁾ ergibt, hatte Tait seine Untersuchungen mit Ketten aus Eisen und Legierungen, bestehend aus Platin mit Iridium, Nickel und Kupfer angestellt. Späterhin⁴⁾ wurde auch Kobalt untersucht. Tait erwähnt, daß die Kobalt-Palladiumkurve bei höheren Temperaturen offen-

1) Vgl. übrigens P. Czermak, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektronik 8. p. 251. 1911.

2) Proc. Roy. Soc. Ed. 8. p. 416. 1874/75.

3) Die ausführlichste Veröffentlichung scheint enthalten zu sein in Nature 8. 1873, Mai und Juni. Eine deutsche Übersetzung findet man: Pogg. Annal. 152. p. 427. 1874.

4) P. G. Tait, Proc. Roy. Soc. Edinb. 9. p. 421. 1876 und p. 127. 1887/88.

bar einem Wendepunkt zustrebe; von mehrfachen neutralen Punkten ist jedoch nicht die Rede.

Die Folgezeit beschäftigte sich mit der Prüfung der Avenariusschen Formel, welche parabolische Abhängigkeit der e. m. K. von der Temperatur ergibt. Damit wären Kurven mit mehrfachen neutralen Punkten nicht möglich gewesen. Aber es zeigte sich bald, daß die Avenariussche Formel für größere Temperaturintervalle keine Geltung zu besitzen schien. Zwar fanden Knott und Mac Gregor¹⁾ bei Untersuchungen bis zur Temperatur der Glühhitze für viele Metallpaare parabolischen Verlauf der e. m. K., aber andere spätere Messungen von Le Chatelier²⁾, Chassigny und Abraham³⁾, Dewar und Fleming⁴⁾, Holborn und Day⁵⁾ zeigten, daß die Formel von Avenarius für kleinere Temperaturintervalle brauchbar ist, über größere Intervalle aber nicht gilt. Das gleiche ergaben die Beobachtungen von De Metz⁶⁾, der die Lage des neutralen Punkts zum Nullpunkt und zum Umkehrpunkt zu bestimmen suchte. Bei einigen Metallpaaren treten sogar ganz deutliche Wendepunkte auf, z. B. bei Nickel-Eisen und Eisen-Kupfer⁷⁾, bei Kobalt-Kupfer⁸⁾, bei Silber-Nickel.⁹⁾ An Versuchen, die Avenariussche Formel durch eine andere zu ersetzen, hat es nicht gefehlt.¹⁰⁾ Sie führten aber zu keinem befriedigenden Ergebnis. Doch scheint man der vorhandenen Literatur nach annehmen zu dürfen, daß der Verlauf der e. m. K. so lange parabolisch ist, als nicht in dem einen der beiden Metalle molekulare Umwandlungen auftreten.

Bei einer Beschäftigung mit der Frage der neutralen Punkte war es nun angezeigt, von vornherein Metalle zu wählen, von denen man wußte, daß sie in Thermoelementen

1) C. G. Knott u. Mac Gregor, Trans. Roy. Soc. Edinb. 28. II. p. 321 ff.

2) H. Le Chatelier, Compt. rend. 102. p. 819. 1886.

3) Chassigny u. M. Abraham, Compt. rend. 112. p. 1198. 1891.

4) J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. (5) 40. p. 118. Besprechung dieser Resultate durch W. R. Hamilton u. J. D. H. Dickson, Nature 85. p. 193. 1910.

5) L. Holborn u. A. Day, Berl. Sitzgsber. 1899. p. 691.

6) G. de Metz, Compt. rend. 139. p. 447. 1904.

7) E. Ph. Harrison, Phil. Mag. (6) 3. p. 177. 1902.

8) H. Pécheux, Compt. rend. 147. p. 532. 1908.

9) G. v. Hevesy u. E. Wolff, Phys. Zeitschr. 11. p. 473. 1910.

10) S. W. Holman, Phil. Mag. (5) 41. p. 465. 1896.

keinen regelmäßigen Verlauf der e. m. K. zeigten. Es wurden Eisen, Nickel, Kobalt und Legierungen derselben wie auch einige andere Metalle, von denen bei Beginn der Arbeit noch keine Messungen über größere Temperaturintervalle vorlagen, gewählt. Die Aussicht, etwaige Unregelmäßigkeiten im Verlauf der e. m. K. zu finden, wuchs außerdem mit der Größe des Temperaturintervalls; die folgenden Messungen liegen zwischen -200° C. und 1000° C.

Über ein so großes Temperaturgebiet erstreckten sich nur die Messungen von Holborn und Day und von Harrison (l. c.). Ferner reichen von 0° bis etwa 1000° die ebenfalls schon erwähnten Arbeiten von Pécheux und Hevesy u. Wolff (-80° bis $+920^{\circ}$), sowie die von Barrett¹⁾; Barus²⁾ u. a. haben speziell für Meßzwecke Platin und dessen Legierungen untersucht. Mehrfache neutrale Punkte fand nur Barrett bei Eisen-Nickeleisen.

Die Auffindung von Metallkombinationen mit mehrfachen neutralen Punkten scheint mir übrigens auch für andere Untersuchungen ein gewisses Interesse zu haben. Man³⁾ bemüht sich gegenwärtig, die teils auf thermodynamischem, teils auf elektronentheoretischem Wege gefundenen Gleichungen der Thermoelektrizität experimentell zu prüfen. Dabei dürfte die Wahl der Metalle bzw. Metallpaare nicht ganz gleichgültig sein. Hat eine Funktion (Peltiereffekt, Thomsons Effekt) einen recht charakteristischen Verlauf, so wird sich die Übereinstimmung oder Nichtübereinstimmung der berechneten und beobachteten Resultate auch dann noch mit einiger Sicherheit entscheiden lassen, wenn die beobachteten Werte sich nur schwer oder gar nicht genau bestimmen lassen, wie z. B. beim Thomsons Effekt. Metallpaare mit doppelten neutralen Punkten werden aber vermutlich auch für sonstige Effekte einen ausgeprägten Verlauf zeigen.

Die folgenden Untersuchungen sind im wesentlichen in den Jahren 1908 und 1909 ausgeführt. 1912 wurden die interessanteren Metallpaare, hergestellt aus anderen Materialien, nochmals untersucht, teils zur Kontrolle der früheren Beobach-

1) W. F. Barrett, *Phil. Mag.* (5) **49**, p. 309. 1900.

2) C. Barus, *Phil. Mag.* (5) **34**, p. 376. 1892.

3) P. Czermak, *Jahrb. f. Radioakt. u. Elektronik* **8**, p. 241ff. 1911.
Ferner J. Koenigsberger u. J. Weiss, *Ann. d. Phys.* p. 1. 1911.

tungen, teils, weil die neuen Materialien noch zu anderweitigen Untersuchungen (Thomsonseffekt) verwendet werden sollten.

I. Beschreibung der Methoden und Meßeinrichtungen.

Um die Abhängigkeit der thermoelektromotorischen Kraft von der Temperatur bei einem Thermoelement zu ermitteln, müssen sich einerseits beliebige Temperaturunterschiede zwischen den zwei Berührungsstellen der beiden zu untersuchenden Metalle herstellen und genau messen lassen, andererseits ist die auftretende e. m. K. genau zu bestimmen.

Somit sind zunächst zu betrachten:

1. Die Thermoelemente und der von ihnen gebildete Stromkreis.
2. Die Messung der im Stromkreis auftretenden e. m. K.
3. Herstellung der verschiedenen Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Lötstellen.
4. Messung dieser Temperaturdifferenzen.

1. Die Thermoelemente und der von ihnen gebildete Stromkreis.

Das Material der Thermoelemente hatte bei den Untersuchungen vom Jahre 1908/09 Drahtform bzw. (bei Kobalt und Aluminiumbronze) Streifenform. 1912 wurde in Hinsicht auf die schon erwähnten Thomsonseffektmessungen durchweg Streifenform gewählt. Dies war übrigens für die vorliegenden Untersuchungen der e. m. K. kein Vorteil (vgl. unten p. 1524). Die Länge der Blechstreifen betrug ca. 1 m. Die Dicke der Drähte war etwa 1 mm, die der Blechstreifen 0,5 mm. Die Breite der Blechstreifen variierte zwischen 2 und 5 mm. Nickel, Kobalt und Aluminium wurden von der Firma Merck in Darmstadt bezogen, Aluminiumbronze von der Aluminiumindustrie A.-G. Neuhausen und der Nickeleisendraht von der Gesellschaft „Le Ferro-Nickel“ in Lizy sur Ourcq. Die übrigen Drähte waren im Physikalischen Institut der K. Technischen Hochschule in Stuttgart vorhanden. Die im Jahr 1912 den Messungen unterworfenen Materialien stammen teils von der Firma Kahlbaum (Nickel- und Kobaltblech), teils aus der Argentanfabrik von Dr. Geitner (Nickelin- und Neusilberblech).

Um die Thermoelemente herzustellen wurden zwei dieser Drähte in der Sauerstoffflamme zusammengeschmolzen, die Lötstelle auf Festigkeit durch Hämmern und Abfeilen geprüft und hernach nochmals auf Rotglut erhitzt. Das Zu-

sammenschmelzen der Blechstreifen 1912 bereitete große Schwierigkeiten (meist trat mit dem Schmelzen auch Oxydation ein), weshalb ich zur Lötung mit reinem Gold überging. Eine Fehlerquelle dürfte damit nicht eingeführt sein, da Inhomogenitäten nicht an der Lötstelle, sondern an den Stellen größten Temperaturgefälles am gefährlichsten sind.¹⁾ Übrigens wird das Material an der Verbindungsstelle auch schon beim Aneinanderschmelzen inhomogen.

Die beiden freien Enden des Elementes bildeten an ihrer Verbindungsstelle (Quecksilberkontakt bzw. Zinnlötung) mit den Leitungsdrähten (Kupfer) die sogenannte zweite Lötstelle.

Da nun die Temperaturdifferenz zwischen heißer und kalter Lötstelle am zweckmäßigsten ebenfalls mit einem Thermoelement bestimmt wird, ergeben sich zwei thermoelektrische Kreise, deren e. m. K. zu messen und zu vergleichen sind.

2. Messung der elektromotorischen Kraft.

Prinzip der Messungen. — Zur Feststellung der e. m. K. des Meßthermoelementes diente ein Voltmeter (vgl. unten bei der Temperaturmessung).

Bei der Messung der zu untersuchenden Thermoelemente

Fig. 1.

Fig. 2.

mußte die Messung sehr kleiner e. m. K. in Betracht gezogen werden, deshalb ist eine Kompensationsmethode ähnlich derjenigen von Chassigny und Abraham²⁾ bzw. Noll³⁾ gewählt (vgl. Fig. 1 u. 2. In Fig. 2 sind die beiden in Fig. 1 getrennten

1) W. P. White, Phys. Rev. **26**, p. 535. 1908; **31**, p. 135. 1910.

2) Chassigny u. M. Abraham, Ann. de chim. et de phys. (6) **27**, p. 355. 1892.

3) K. Noll, Wied. Ann. **53**, p. 874. 1894.

Anordnungen vereinigt). Als Vergleichsnormale diente ein Westonelement, als Nullinstrument ein Galvanometer nach Déprez-d'Arsonval ($42,5 \, \Omega$).

3. Herstellung der Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Lötstellen.

Bei Herstellung der Temperaturdifferenzen läßt man am besten eine Lötstelle auf konstanter Temperatur. Bei meiner Anordnung befand sich die sogenannte kalte Lötstelle, wo der Kontakt, wie oben erwähnt, teils durch Quecksilber, teils durch Zinnlot hergestellt war, immer in schmelzendem Eis (vgl. Fig. 3). Über dem Quecksilber befand sich in den

Fig. 3.

U-förmigen Röhren destilliertes Wasser; die Reagenzgläser mit den gelöteten Drahtenden enthielten Paraffinöl.

Zur Heizung wurde ein von Heraeus bezogener elektrischer Ofen benutzt, dessen Heizrohr eine Höhe von 30 cm und einen inneren Durchmesser von 4 cm hatte. Der Heizstrom (110 Volt, bis zu 20 Amp.) wurde mit einem Rheostaten reguliert. In den senkrecht gestellten Ofen wurden die Thermoelemente von oben her 15–18 cm tief eingehängt. Sie steckten in Tonröhrchen von 20–40 cm Länge; aus diesen Röhren ragten innerhalb des Ofens die Drähte mit der Lötstelle etwa 2,5 cm hervor und wurden hier von dem Kopf einer weißen Tonpfeife überdeckt. Den Querschnitt der eingehängten Drähte und Röhren zeigt Figur 3a (der Rohrquerschnitt ist schraffiert, der Draht- bzw. Streifenquerschnitt ist ausgefüllt; die Streifen sind an den

Röhren emporgeführt, da sie ihres großen Querschnittes wegen in den Röhren keinen Platz fanden). Der Ofen wurde unten durch eine Glimmer- bzw. Tonplatte, oben durch Stücke von Asbestpappdeckel verschlossen.

Die tiefen Temperaturen wurden mittels flüssiger Luft hergestellt. Man goß zunächst eine gewisse Menge flüssiger Luft in ein innen versilbertes Dewarsches Gefäß von 33 cm Höhe und 15 cm innerem Durchmesser; das bei der Verdunstung entstehende, schwere kalte Gas trieb die vorhandene warme Luft aus dem Gefäß heraus, wobei sich im Innern eine von unten nach oben langsam steigende Temperatur ausbilden mußte. Dementsprechend erhielt die Lötstelle des Thermoelements ihre tiefste Temperatur dann, wenn sie noch in die flüssige Luft eintauchte. Eine ca. 30° höhere Temperatur fand sich direkt oberhalb des Flüssigkeitsspiegels. Bei weiterem Herausheben erwärmte sich die Lötstelle immer mehr.

Immerhin können bei dieser Methode Fehler durch Wärmeleitung auftreten, und deshalb sind beim Aufzeichnen der neueren Resultate (1912) nur noch die e. m. K. in flüssiger Luft und diejenigen, die in fester Kohlensäure ermittelt wurden, verwendet worden.

4. Temperaturmessung.

Für die vorliegenden Untersuchungen schien die thermoelektrische Temperaturmessung mit Skaleninstrument am geeignetsten. Im Physikalischen Institut der Kgl. Technischen Hochschule war ein zweckentsprechendes Voltmeter von Siemens & Halske vorhanden. Es trug eine Skala von 180 Teilen zu je 0,1 M.-V. Dazu gehörte ein Platin-Platinrhodiumelement von 0,6 mm Drahtdicke, das mit einem neuen, in der Phys.-Techn. Reichsanstalt geeichten Element gleicher Art zwischen 300 und 1000° verglichen wurde. Solche Vergleiche wurden sowohl 1909 als auch 1912 ausgeführt.

Die Temperaturen unter $+300^{\circ}$ bis herab auf -180° wurden mit einem selbst hergestellten Konstantan-Eisenelement von 1 mm Drahtdicke ermittelt. Die Vereinigung der beiden Elementdrähte erfolgte ohne Lötmittel, die Eichung wurde 1908 mit den Siedepunkten von Wasser, Anilin, Naphthalin und Benzophenon ausgeführt. Unter 0° wurde der Sublimationspunkt von CO_2 und bei den Temperaturen -150 bis -180° ein geeichtetes Pentanthermometer verwendet. Eine

Thermoelectromotorische Kräfte verschiedener Metallpaare zwischen -200° u. $+1000^{\circ}$ C.

1912 vorgenommene Nachprüfung durch Vergleich mit einem in der Phys.-Techn. Reichsanstalt geeichten Konstantan-Eisen-element zeigte eine Maximaldifferenz von ca. $2,5^{\circ}$ bei -150° .

II. Resultate der Einzeluntersuchungen.

Es folgen nun die Tabellen, welche die Zahlwerte aus den Messungen enthalten. Indem man je zwei zusammengehörige

Fig. 5.

1. Nickel-Neusilber. 3. Nickel-Kobalt. 11. Kobalt-Nickelin. 13. Nickel-Nickelin.
16. Kobalt-Neusilber.

Werte von Temperatur und e. m. K. in ein Koordinatensystem einträgt, bekommt man die graphische Darstellung des Verlaufs der e. m. K. mit der Temperatur.

Fig. 4 gibt die Untersuchungen von 1908/09. In dieser Figur kommen zunächst nur die voll ausgezogenen Kurven in Betracht. Sie entsprechen den in den Tabellen jeweils zuerst angeführten Werten.

Fig. 5 zeigt die Messungsergebnisse vom Jahr 1912. Die Tabellen dieser neueren Beobachtungen enthalten nur je eine Messungsreihe, während die graphische Darstellung sämtliche beobachteten Werte (als Punkte eingezeichnet) zeigt.

Zu den folgenden Tabellen ist noch zu bemerken: Spalte 1 gibt das Datum der Untersuchung, e_1 die e. m. K. in M.-V. und t die

Temperatur in Celsiusgrad. d_e und d_t geben die Differenzen, die sich für die e. m. K. bzw. die Temperatur fanden, je nachdem die Messungen bei steigender oder sinkender Temperatur gemacht wurden. Diese Differenzen sind meist Mittelwerte aus Untersuchungen an verschiedenen Tagen. d_e und d_t sind mit Plus bezeichnet, wenn die Werte bei steigender Temperatur die größeren waren.

Die Bezeichnung der Elemente ist so gewählt, daß der Strom bei Zimmertemperatur der einen und 0° der anderen Lötstelle immer in der wärmeren Lötstelle vom erstgenannten zum zweitgenannten Metall geht. Ausnahme nur Nickel-Kobalt 1912.

Die Numerierung ist willkürlich, doch sind die entsprechenden Elemente in den Tafeln und graphischen Darstellungen immer mit den gleichen Nummern bezeichnet, z. B. ist Nummer 3 immer Nickel-Kobalt.

Tabelle 1.

Nickel-Neusilber.

Die Werte vom 19./2. sind nach dem durch die Untersuchungen vom 18./2. bedingten Ausglühen des Elements erhalten, die am 29./1. vorher; nach den Beobachtungen vom 22./1. war das Element neu gelötet worden; es wurde in den späteren Beobachtungen nur noch bis auf 890° erhitzt.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	- 1,279	- 185,4	18./2.	2,274	285	21./1.	1,753	453
24./2.	- 1,117	- 163,4		2,373	327		0,575	680
	- 0,893	- 120,8		2,289	363		0,060	833
	- 0,746	- 98,5		1,846	450		± 0	870
	- 0,405	- 48,8		0,716	679		- 0,103	964
				0,467	748		± 0	1019
	± 0	0		0,187	849	22./1.	0,060	1029
19./2.	+ 0,144	+ 18	29./1.	0,093	895		0	852
	+ 0,779	90,7		0,634	78,2		0	881
	1,402	159		1,329	156,7		- 0,120	970
	1,916	222		1,873	221,9			
	2,836	305		2,264	293,6			

Tabelle 1a.
Nickel-Neusilber (1912).

Dat.	e_1	t	d_t	d_e	Dat.	e_1	t	d_t	d_e
20./5.	-0,813	-188			11./4.	1,105	331	+12	+0,087
	-0,807	-185				-0,034	435	+ 9	-0,122
	-0,726	-161				-1,530	540	+ 5	-0,067
	-0,449	- 88				-3,093	651	+ 4	-0,054
	-0,419	- 78				-5,201	806	+ 3	-0,040
	-0,262	- 48				-6,425	904	+ 6	-0,081
20./4.	0,106	18	—	—					
	0,620	101	± 0	—					
	1,010	169	+ 2	-0,014					
	1,308	271	—	-0,017					
	1,138	332	± 0	—					

Bei dieser Kurve stimmen die an verschiedenen Tagen gemachten Beobachtungen am besten überein, ausgenommen einige Beobachtungen am 2./5. im Intervall 0° bis 300° . Die Unterschiede zwischen den Messungen 1909 und 1912 sind, da wir es ja mit ganz anderen Materialien zu tun haben, bedeutend. Das Neusilber 1912, das die Fabrik als „Extraprima“ bezeichnet, ist offenbar etwas anders zusammengesetzt als das gewöhnliche Neusilber. Die Koordinaten des neutralen Punktes verschieben sich daher von $2,373$ M.-V. bei 327° im Jahr 1909 auf $1,308$ M.-V. bei 271° im Jahr 1912. Der Umkehrpunkt der e. m. K., der 1909 bei 870° war bzw. gar nicht mehr erreicht wurde, liegt 1912 bei 428° . Trotzdem ist die konchoidenartige Form der Kurve 1 in beiden Fällen zu beobachten.

Tabelle 2.
Konstantan-Eisen.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	-7,275	-190	8./12.	0,846	17,6	10./12.	15,21	296
24./9.	-5,740	-136	u. 9./12.	2,434	48		23,59	464
	-5,495	-129		2,495	50		29,68	580
	-4,070	- 91		3,196	64		31,19	607
	-2,873	- 64		4,412	88		38,72	741
	-1,797	- 38		6,99	138		51,63	963
	-1,224	- 26		11,16	218		57,55	1070
	-0,589	- 13		15,41	299			

Tabelle 3.
Nickel-Kobalt.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	-0,981	-188	30. u.	0,034	17	1909	-1,667	305
26./9.	-0,652	-137	31./12.	0,063	50	4. u.	-2,816	368
	-0,408	-94		0	99	5./1.	-6,188	526
	-0,278	-69		-0,303	172		-8,565	687
	-0,181	-48		-0,820	235		-9,218	822
	-0,088	-27		-1,670	302		-8,775	922
							-8,083	970
							-6,658	1056

Bei anderen Messungen zwischen 0° und 150° verschob sich der Nullpunkt zwischen den Grenzen 89° und 105° (am 15., 17., 18./12.).

Die Kobaltblechstreifen, die 1908 hier und in allen übrigen Elementen verwendet worden sind, waren ca. 0,5 mm dick und 2 mm breit.

Tabelle 3a.

Nickel-Kobalt (1912).

Auch die hier verwendeten Materialien zeigen gegenüber denen von 1908/09 starke Änderungen. Der erste neutrale Punkt rückt von +0,063 bei $+50^\circ$ nach +0,028 M.-V. bei -26° ; der zweite von -9,218 bei 822° auf -10,52 M.-V. bei 813° . Das kleine Gebiet positiver e. m. K., das 1908/09 zwischen 0° und $+100^\circ$ lag, liegt jetzt zwischen 0° und ca. -60° .

Dat.	e_1	t	d_i	d_e	Dat.	e_1	t	d_i	d_e
19./5.	-0,501	-190			18./4.	-0,892	168	+1	-0,010
	-0,486	-187				-1,699	240	+1	-0,016
	-0,288	-152				-2,310	282	+2	-0,036
	-0,144	-117				-3,270	335	—	—
	-0,055	-88			18./7.	-2,311	284	-2	+0,036
	-0,046	-78				-6,203	467	-14	+0,319
	0,0	-59				-9,143	629	-18	+0,234
	+0,028	-26				-10,52	813	-10	+0,106
18./4.	-0,034	19	—	—		-9,520	962	+3	+0,043
	-0,399	103	+1	-0,006					

Tabelle 4.
Kobalt-Nickeleisen.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	-0,775	-186	30./12.	± 0	± 0	1909	7,037	308
26./9.	-0,809	-135		0,179	14	5./11.	11,15	482
	-0,778	-118		0,267	20		15,16	546
	-0,718	-96		0,970	67		21,36	734
	-0,590	-69		2,486	144		24,39	844
	-0,488	-47		4,915	235		27,42	1004
	-0,264	-27		7,015	303		28,15	1077

Andere Untersuchungen am 19. und 21./12. geben zwischen 100° und 300° um ca. 6° kleinere Resultate (für gleiche e. m. K.), als am 30./12.

Der Nickeleisendraht hatte nach Angabe der Fabrik etwa 25 Proz. Nickel.

Tabelle 5.
Nickel-Eisen.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	-4,710	-190	21./12.	1,679	54	1909	16,81	766
26./9.	-3,757	-145	und	3,826	122	7./1.	19,85	888
	-3,160	-116	22./12.	6,120	195		24,54	1078
	-2,662	-95		9,160	314	4./2.	-4,74	-188
	-2,011	-70	1909	9,140	314		-4,615	-179
	-1,157	-89		11,36	471		-3,989	-149
	± 0	± 0		13,48	612		-2,658	-92
							-1,880	-63

Man vergleiche hier Größe und Form der Kurve mit der Figur von Harrison l. c.

Tabelle 6.
Nickeleisen-Eisen.

Vgl. hier Barette l. c.

Nickeleisen-Eisen wurde untersucht

von -200° bis 0° am 24./9. 08.

von 0° bis 300° am 23., 29./12. 08 und 9./1. 09.

von 300° bis 1000° am 8./12. 13./1. 09.

Die Aufzeichnung zeigt, daß die Kurve zwischen 400° und 1000° ziemlich parallel mit der Temperaturachse verläuft.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	-2,914	-184		3,273	317		1,881	121
24./9.	-2,355	-146					2,700	194
	-1,792	-108	1909	3,425	314		3,43	293
	-1,270	-75	8./1.	3,600	438			
	-0,965	-58		3,395	594	1909	3,274	319
	-0,733	-44		3,272	711	12./1.	3,44	421
	-0,634	-38		3,320	769		3,214	593
	± 0	± 0		3,425	879		3,120	692
				3,183	942		3,214	778
1909	1,09	71		2,478	1047		3,334	866
9./1.	1,88	133	1908	0,202	13		3,214	928
	2,698	214	29./12.	1,092	66		2,727	1022

Großen Temperaturdifferenzen entsprechen also hier nur kleine Unterschiede der e. m. K. Wenn man die drei neutralen Punkte am 8./1. und 12./1. vergleicht, so ergibt sich für den 12./1. eine Verschiebung gegenüber dem 8./1. um:

+ 0,16 M.-V. und 17° + 0,15 M.-V. und 19° + 0,09 M.-V. und 13°.

Die am 8./1. und 12./1. angegebenen Zahlen gelten nur für das Erhitzen. Beim Abkühlen traten für gleiche e. m. K. Differenzen in der Temperatur auf, die am 12./1. in den hohen Lagen (Umwandlungsprodukt des Eisens) etwa 50° ausmachten, aber auch bei 300° am 23. und 29./1. noch etwa 20° betrug.

In den folgenden Untersuchungen (von Nr. 8 ab) vom Jahre 1908/09 wurde die Temperatur beim Messen zuerst von 1000° erniedrigt und dann von 300 bis 1000° gesteigert. Dann erst wurden die Beobachtungen von 0 bis 300° gemacht. Die Resultate an der Anschlußstelle der beiden Meßelemente bei 300° wurden dadurch gleichmäßiger.

Tabelle 7.
Nickel-Nickeleisen.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-1,757	-189	1908	0,280	18		10,425	625
26./2.	-1,71	-179	24./12.	1,700	107		13,78	775
	-1,617	-157		3,704	212		17,72	928
	-1,073	-87		5,648	315		21,36	1050
	-0,590	-43	1909	5,648	311	1908	-1,742	-187
	± 0	± 0	7./1.	7,923	482	26./9.	-1,526	-148

Die Differenzen zwischen den Untersuchungen am 26./9. 08 und am 26./2. 09 betragen bei $-148^{\circ} 2,5^{\circ}$ bzw. 0,019 M.-V.

Eine Kontrollmessung mit demselben Element ergab im Jahr 1912 am 23./7.:

12,56 M.-V. bei 721°

17,66 M.-V. „ 927°

Berechnet man aus obenstehender Tabelle die Werte für 721° und 927° , so erhält man:

12,57 M.-V. bei 721°

17,69 M.-V. „ 927°

Die Differenzen betragen also 0,01 bzw. 0,03 M.-V.

Tabelle 8.

Aluminium-Eisen.

Aluminium-Eisen und Aluminium-Kupfer wurden unter Null zweimal untersucht, weil sich das erstemal, wo die Verbindung an der kalten Lötstelle durch Quecksilber hergestellt war, das Aluminium amalgamiert und oxydiert hatte. Die e. m. K. war gegen den Schluß der Messungen kleiner geworden für gleiche Temperaturen [vgl. ¹ und ² in der Tabelle]. ² wurde etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden später beobachtet als ¹.

Sonst ist zwischen den Werten am 26./2. 09 und am 28./9. 08 bei -78° z. B. eine Differenz von $0,9^{\circ}$ bzw. 0,013 M.-V.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-1,648	-135,4		2,151	184	1908	-2,658	-184
26./2.	-0,995	-78		2,514	236	28./9.	-1,616	-131
	-0,560	-45		2,764	285		-1,204	-94 ¹
	± 0	± 0					-1,069	-94 ²
14./1.	0,495	34	14./1.	2,802	294		-0,919	-74
	1,091	82		2,975	410		-0,693	-56
	1,637	130		2,847	535		-0,622	-55

Tabelle 9.

Aluminium-Kupfer.

Vgl. Bemerkungen zu Nr. 8. Ferner Pécheux¹⁾.

Bildet man aus den obigen Werten den Wert für de_1/dt , so bekommt man

3,51 Mikrovolt für 10°

7,09 Mikrovolt für 503° .

1) H. Pécheux, Compt. rend. 148. p. 627. 1909.

Beide Werte liegen innerhalb der nach Pécheux berechneten Werte.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-0,607	-189		0,605	164	1908	-0,585	-184
25./2.	-0,389	-160		0,968	244	28./9.	-0,318	-135
	-0,327	-134		1,270	303		-0,234	-94,5 ¹⁾
	-0,187	-73	19./1.	1,270	303		-0,215	-94 ²⁾
	± 0	± 0		2,049	438		-0,179	-73
15./1.	0,068	19		2,964	567		-0,139	-56
	0,303	88						

Tabelle 10.
Konstantan-Nickel.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-1,305	-183	28./1.	0,290	20		14,51	582
24./2.	-1,213	-151		1,720	119		18,43	702
	-0,902	-102		3,380	213		23,86	882
	-0,622	-66		5,280	298		28,10	1031
	-0,342	-42	22./1. u.	5,287	303		29,45	1080
± 0	± 0	± 0	23./1.	9,514	435			

Dieses Element zeigt, wie alle mit Konstanten zusammengesetzten Elemente, verhältnismäßig große e. m. K.

Tabelle 11.
Kobalt-Nickelin.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	+0,122	-189		-0,094	-40		3,960	491
25./2.	+0,078	-173					3,686	576
	± 0	-148	26./1.	0,084	18		2,643	690
	-0,078	-116		0,966	138		+1,208	780
	-0,109	-97		1,722	210		± 0	838
	-0,124	-70		2,717	298		-1,511	894
	-0,109	-50	23./1. u.	2,718	303		-4,234	975
			24.1.	3,686	416			

Tabelle 11a.

Kobalt-Nickelin (1912).

Dat.	e_1	t	d_1	d_2	Dat.	e_1	t	d_1	d_2
20./5.	+0,135	-188				1,187	169	+1,5	-0,014
	+0,076	-179				1,882	240	+0,5	-0,005
	± 0	-157				2,407	293	± 0	± 0
	-0,080	-127			6./5.	2,408	309	-26	+0,240
	-0,140	-93				3,115	458	—	+0,550
	-0,092	-78				2,612	591	+62	+0,434
	-0,178	-57				+0,763	752	+9	+0,150
	$\pm 0,0$	± 0				-1,102	843	+1	-0,023
						-3,816	939	+0,5	-0,014
8./5.	0,534	94	—	—					

Bei diesem Element zeigten sich die Resultate an verschiedenen Tagen sehr wenig konstant; auch sind, wie man aus vorstehender Tabelle sieht, die Werte bei steigender und sinkender Temperatur sehr verschieden. Ähnliche Verhältnisse bei Kobalt-Neusilber. Pécheux¹⁾ sagt von solchen aus neusilberartigen Legierungen gebildeten Thermoelementen, sie seien weniger konstant als die mit reinen Nickel-Kupferlegierungen gebildeten Elemente.

Zusammenstellung der neutralen Punkte und der Umkehrpunkte 1909 und 1912.

Neutrale Punkte:

1909: - 0,124 M.-V. - 70°; + 3,96 M.-V. 491°;
 1912: ca. - 0,100 M.-V. - 79°; + 3,115 M.-V. 458°.

Umkehrpunkte:

1909: - 148°; $\pm 0^\circ$; + 838°;
 1912: - 157°; $\pm 0^\circ$; + 795°.

Diese Differenzen sind selbstverständlich nicht zu beanstanden, da es sich ja im Jahre 1909 und 1912 um ganz andere Materialien handelt.

1) H. Pécheux, Le pyromètre thermoél. Paris, Gautier-Villars.

Tabelle 12.
Kupfer-Eisen (Drahtdicke 0,7 mm).

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1908	-2,140	-190		0,751	76		0,661	448
28./9.	-1,290	-130		1,322	163		± 0	527,5
	-1,000	-99		1,442	197		-0,661	603
	-0,664	-64		1,510	247		-1,232	671
	-0,394	-37		1,442	297		-1,802	750
							-2,223	826
1909	± 0	± 0	9./2.	1,442	298			
10. u.	0,208	19		1,262	362			
11./2.								

Man vergleiche zu Form und Werten dieser Kurve Harrison l. c. Er gibt den neutralen Punkt an für 262° , den Inversionspunkt für 536° .

Tabelle 12a.
Kupfer-Eisen (Drahtdicke 1,5 mm).

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	± 0	± 0		1,500	253		-0,632	589
6./2.	0,223	21		1,447	295		-1,234	679
	0,783	85	4./2.	1,447	294,5		-1,807	752
	1,325	171	u. 5./2.	0,602	455		-2,224	829
	1,447	218		± 0	527			

Die beiden neutralen Punkte in Nr. 12 und 12a sind um 6° , die Umkehrpunkte um $0,5^\circ$ verschieden.¹⁾

Tabelle 13.
Nickel-Nickelin.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-1,089	-186		0,450	83		± 0	406
24./1.	-0,917	-161		0,630	115		-2,700	546
	-0,840	-148		0,929	181		-6,285	711
	-0,587	-90		1,082	253		-9,145	843
	-0,249	-34		0,974	307		-11,70	966
							-12,90	1024
12./2.	+0,100	+20°	11./2.	1,050	292			

1) Vgl. zu Kupfer-Eisen: H. Pécheux, Propriétés électriques des aciers, Compt. rend. 149. p. 1062. 1909.

Tabelle 13a.
Nickel-Nickelin (1912).

Dat.	e_1	t	d_t	d_e	Dat.	e_1	t	d_t	d_e
21./5.	-0,543	-186			29./4.	0,395	182	-1	-0,025
	-0,576	-182				0,280	251	-5	-0,023
	-0,516	-186				- 0,017	300	-1	-0,012
	-0,389	-125			24./4.	- 0,017	303	+6	-0,070
	-0,305	- 94				- 1,698	419	+8	-0,180
	-0,195	- 78				- 3,481	499	+7	-0,157
	-0,229	- 53				- 6,876	648	+3	-0,067
	± 0	± 0				-10,442	811	0	0
29./4.	0,280	97	+6	-0,012		-13,838	973	+5	-0,112

Von 1,082 M.-V. bei 253° im Jahre 1909 verschiebt sich der neutrale Punkt auf 0,895 M.-V. bei 182° im Jahre 1912. Der Umkehrpunkt verschiebt sich von ca. 400° auf 300°. Also wiederum die Wirkung der Materialverschiedenheit.

Tabelle 14.
Konstantan-Kobalt.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-2,248	-187	13./2.	0,472	32	12./2.	3,665	298
24./2.	-2,095	-166		1,188	86	u. 13./2.	5,165	428
	-1,866	-137		2,188	168		6,878	545
	-1,618	-117		2,970	237		9,859	699
	-1,089	- 80		3,377	276		11,74	773
	-0,591	- 48		3,658	302		15,02	879
							18,48	962

Tabelle 15.
Aluminiumbronze-Eisen (5 Proz. Aluminium).

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-2,192	-188		1,920	292	—	-1,871	987
26./2.	-1,803	-155	16./2.	1,902	330	1908	-2,254	-189
	-1,534	-132		1,809	368	25./9.	-1,537	-136
	-0,715	- 61		0,998	527,5		-1,118	- 96
16./2.	+0,275	23,5		± 0	691,5		-0,905	- 78
	1,185	115		-0,998	900		-0,741	- 64
	1,606	177		-1,621	961		-0,407	- 35

Das Element am 25./9. 08 und am 26./2. 09 war das gleiche, die Differenz beträgt bei $-60^{\circ} 1,5^{\circ}$ bzw. 0,017 M.-V.

Tabelle 15a.
Aluminiumbronze-Eisen.
(10 Proz. Aluminium)

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-2,239	-187	15./2.	0,260	22,2		1,889	358
26./2.	-2,087	-174		1,187	114		1,779	394
	-1,586	-134		1,670	183		1,218	501
	-1,461	-121		1,967	291		0	694
	-0,684	- 59	14. u.	1,962	300		-0,686	843
			15./2.				-0,936	875

Beide Elemente 15 und 15a enthielten die Aluminiumbronze in Streifen von 1 mm Dicke. Die Breite betrug bei Nr. 15 3 mm, bei Nr. 15a 4 mm.

15 und 15a zeigen unter sich keine großen Abweichungen, wohl aber eine Abweichungen von Kupfer-Eisen, mit dem sie jedoch der Form nach große Übereinstimmung zeigen. Darüber, daß die Kurven von prozentuell stark verschiedenen Legierungen näher beisammen liegen können, als die von wenig verschiedenen vgl. Reichard.¹⁾ Ferner über Cuproaluminiumlegierungen Pécheux.²⁾

Tabelle 16.
Kobalt-Neusilber.

Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t	Dat.	e_1	t
1909	-0,408	-183		0,655	75	17./2.	3,741	286
24./2.	-0,446	-118		2,026	179		3,991	300
	-0,374	- 65		3,118	246		6,224	440
	-0,296	- 45		3,741	282		8,417	609
				3,991	296		9,272	769
17./2.	0	0					8,558	902
	0,179	26,3						

Für 0° bis -200° sind zwei Beobachtungsreihen vorhanden. Die Kulminationen differieren um $0,6^{\circ}$, die Maxima der e. m. K. um 0,02 M.-V.

1) G. Reichard, Ann. d. Phys. 6. p. 850. 1901.

2) H. Pécheux, Compt. rend. 148. p. 1041. 1909.

Tabelle 16a.

Kobalt-Neusilber (1912).

Dat.	e_t	t	d_t	d_e	Dat.	e_t	t	d_t	d_e
20./5.	-0,349	-187				3,160	251	+1	-0,015
	-0,499	-127				3,949	303	+1,5	-0,018
	-0,351	-78			19./4.	3,949	313	-14	+0,183
	-0,389	-54				5,478	450	-48	+0,408
19./4.	+0,934	94	+1	-0,014		6,260	617	—	+0,255
	1,954	171	+2	-0,029		5,393	787	+14	+0,150
						3,652	898	—	—

Die angegebenen Differenzen d_e und d_t sind hier keine Mittelwerte aus verschiedenen Messungen, sondern beziehen sich nur auf die Beobachtungen, welche die Tabelle enthält. Im übrigen vergleiche die Bemerkung zu Nr. 11a.

Neutrale Punkte:

1909: - 0,446 M.-V. - 118°; 9,272 M.-V. 769°

1912: ca. - 0,499 M.-V. - 127°; 6,260 M.-V. 617°.

III. Diskussion der erhaltenen Werte.

Betrachten wir zunächst die Differenzen, die sich für die Untersuchungen bei steigender und fallender Temperatur ergeben. Unzweifelhaft findet sich in ihnen eine gewisse Gesetzmäßigkeit. Wo nämlich die Differenzen etwas größere Werte erreichen, stimmt die Richtung der Abweichungen 1908 und 1912 überein, nur sind die auftretenden Differenzen 1908/09 durchweg kleiner. Dies ist wohl auf die Materialien zurückzuführen (die Blechstreifen 1912 hatten größere Lötstellen, auch waren sie, wie aus den Querschnitten Fig. 3a hervorgeht, thermisch nicht so gut zu isolieren wie die Drähte). Auch bei den Resultaten der verschiedenen Beobachtungen 1912 zeigen die Differenzen, was Größe und Richtung betrifft, im allgemeinen ziemlich Übereinstimmung.

Übrigens zeigen sich bezüglich der besprochenen Differenzen auch Ähnlichkeiten der verschiedenen Thermoelemente untereinander; z. B. liegen die Maximaldifferenzen bei Nickel-Nickelin und Nickel-Neusilber oberhalb 400° und haben eine Größe von 0,2 bzw. 0,1 M.-V.; Nickel-Kobalt, Kobalt-Nickelin und Kobalt-Neusilber haben die Maximalunterschiede oberhalb 500°, wobei die Größe für Kobalt-Nickelin und Kobalt-

Neusilber zirka 0,5 bzw. 0,4 M.-V., für Nickel-Kobalt 0,3 M.-V. ist. Ferner ist für sämtliche 1912 untersuchten Elemente, außer Nickel-Kobalt, der bei sinkender Temperatur erhaltene Wert der e. m. K. (bezogen auf den positiven Bereich der e. m. K.) der kleinere. Wenn man statt der Nickel-Kobaltkurve das Spiegelbild zur Temperaturachse, d. h. die Kurve Kobalt-Nickel zeichnet, gilt das eben Gesagte auch für diese Linie.

Bei der Frage nach dem Ursprung dieser Differenzen wird man zunächst an die Trägheit der Lötstellen des Maßelementes und des zu untersuchenden Elementes denken. Das Vorzeichen der Abweichungen würde dann aber nur für die meisten Werte zwischen 0 und 300° und für die ganz hohen Temperaturen (ca. 900°) gelten, zwischen 300 und 600° aber nicht überall stimmen.

Eine weitere Fehlerquelle wäre die Wärmeleitung. Abgesehen von den Metallpaaren, die Aluminium und Kupfer enthalten, dürfte aber dieser Fehler nach den Tabellen von Meissner¹⁾ nicht in Betracht kommen, da wir es ja durchweg mit schlechten Wärmeleitern zu tun haben, und da auch die Querschnitte der benützten Materialien klein sind.

Ebensowenig können diese Differenzen auf Inhomogenität beruhen, sie müßten dann viel unregelmäßiger sein.

Somit bleibt als weitere Erklärungsmöglichkeit nur noch die Annahme einer Hysteresis, die von Harrison l. c. und Belloc²⁾ gemacht wird. Beide nehmen an, daß beim Umwandlungspunkt eines der beiden Metalle (d. h. bei der Temperatur, bei welcher in dem einen der beiden Metalle molekulare Umlagerungen stattfinden) eine Verzögerung in der Erreichung des Endzustandes eintrete, die eben bei einer gewöhnlichen Untersuchung als Hysterese in die Erscheinung tritt. Zu solchen Annahmen dürfte stimmen, daß gerade für die Kobalt enthaltenden Elemente die Maximaldifferenz der e. m. K. oberhalb 500° liegt, abgesehen von Kobalt-Nickeisen. Ist bei einem Thermolement Eisen eines der beiden Metalle, so liegen die größten Differenzen in der Nähe von 900°. Da nun für Kobalt ein Umwandlungspunkt bei 550° besteht (Pécheux³⁾) und für Eisen

1) F. Meissner, Wiener Berichte 115. (IIa) p. 847. 1906.

2) G. Belloc, Ann. de chim. et de Phys. (7) 30. p. 42. 1903.

3) H. Pécheux, Le pyromètre thermoélectrique p. 160.

ein solcher bei 800° , so läßt sich eine solche Verzögerung in der Umwandlung wohl nicht in Abrede stellen. Andererseits jedoch sind die Abweichungen zu groß, als daß man sie allein der Hysteresis zuschreiben könnte.

Ein Teil der Differenzen muß wohl auf Trägheit bei der Erwärmung bzw. Abkühlung, ein Teil auf die eben erwähnte Verzögerung am Umwandlungspunkt und ein dritter auch nicht unbeträchtlicher Teil auf bleibende Strukturänderungen in den hohen Temperaturen zurückgeführt werden. Das letztere ist schon deshalb wahrscheinlich, weil die Differenzen kleiner ausfielen, wenn man zuerst von 1000 auf 300° ging und dann erst von 300 auf 1000° , als wenn die Untersuchungen in umgekehrter Reihenfolge vorgenommen wurden.

Messungsdifferenzen zeigen sich auch bei den mit gleichen Kombinationen an verschiedenen Beobachtungstagen erhaltenen Werten. Sie sind für die im Jahre 1908/09 untersuchten Materialien aus den Tafeln, für die vom Jahre 1912 aus der graphischen Darstellung zu entnehmen. Nach dieser graphischen Darstellung betragen die Temperaturdifferenzen bis zu 20° , die Differenzen der e. m. K. überschreiten $0,25$ M.-V. nur bei Kobalt-Neusilber in der Nähe von 300° . Diese Differenzen lassen sich am leichtesten durch Inhomogenitäten des Versuchsmaterials, die sicherlich vorlagen, sowie durch Strukturänderungen beim Erhitzen usw. erklären.

Weitere Schlüsse auf die Größe der auftretenden Fehler kann man noch ziehen, indem man die verschiedenen Thermoelemente untereinander vergleicht, ein Vergleich, der freilich im allgemeinen nicht gemacht wird und bei Untersuchung nur eines Metallpaares auch nicht gemacht werden kann. Diese Prüfung läßt sich auf zwei Arten durchführen.

Der erste Weg ist folgender: Man zeichnet die Kurven genau durch die beobachteten Punkte und setzt entsprechende Ordinaten zusammen. Die so entstehende neue Kurve müßte, wenn alle Beobachtungen fehlerlos wären, mit der direkt beobachteten zusammenfallen. Dies wurde für einige der Messungen vom Jahre 1908/09 ausgeführt (die konstruierten Kurven sind in Fig. 4 gestrichelt).

Es konnte konstruiert werden:

2a. Konstantan-Eisen = Konstantan-Nickel + Nickel-Eisen.

Die große Verschiedenheit von 2 und 2a ist bedingt durch die Verschiedenheit des Konstantans in Konstantan-Nickel und Konstantan-Eisen.

5a. Nickel-Eisen = Nickel-Nickeisen + Nickeisen-Eisen.

Die Maximaldifferenz zwischen 5 und 5a beträgt 0,2 M.-V. in der Gegend von 200°, unter 0° ist sie etwa 0,1 M.-V.

3a. Nickel-Kobalt = Nickel-Nickeisen — Kobalt-Nickeisen.

3b. Nickel-Kobalt = — Konstantan-Nickel + Konstantan-Kobalt.

3c. Nickel-Kobalt = Nickel-Nickelin — Kobalt-Nickelin.

3d. Nickel-Kobalt = Nickel-Neusilber — Kobalt-Neusilber.

Zwischen diesen Kurven betragen die Maximaldifferenzen 0,5 M.-V. bei 700°. Unter 0° ist die Differenz ebenso groß, aber die Werte der untersuchten Kurve liegen zwischen den Werten der konstruierten Kurven. Diese Übereinstimmung unter 0° muß als schlecht bezeichnet werden, wenn man sie mit den sonst unter 0° auftretenden Differenzen vergleicht. (Unter 0° sind in Fig. 4 keine konstruierten Kurven eingezeichnet, da dort schon die beobachteten sehr eng liegen. 3d fällt meist mit 3b oder 3c zusammen und fehlt deshalb in der Darstellung.)

12a. Kupfer-Eisen = — Aluminium-Kupfer + Aluminium-Eisen.

Maximaldifferenz 0,2 M.-V. bei 570°. Übereinstimmung unter 0° gut.

Die Kobalt-Eisenkurve ist unter 0° beobachtet, über 0° konstruiert.

17a. Kobalt-Eisen = Kobalt-Nickeisen + Nickeisen-Eisen.

17b. Kobalt-Eisen = — Konstantan-Kobalt + Konstantan-Nickel + Nickel-Eisen.

17c. Kobalt-Eisen = — Nickel-Kobalt + Nickel-Eisen.

17d. Kobalt-Eisen = — Konstantan-Kobalt + Konstantan-Eisen.

Die Maximaldifferenz beträgt unter Nichtberücksichtigung von 17d, wo anderes Konstantan verwendet worden war, 0,4 M.-V. bei 1000°. Unter 0° ist die Maximaldifferenz mit Einschluß der untersuchten Kurve 0,1 M.-V.

Für die zweite Art der Prüfung der Resultate durch gegenseitige Kontrolle zeichnet man die Kurven derart, daß bei der Konstruktion einer Kurve aus zwei entsprechenden anderen keine Differenzen auftreten. Dann werden aber im allgemeinen die wirklich beobachteten Punkte nicht auf den zugehörigen Kurven liegen (es müßte denn sein, daß die Werte fehlerfrei wären). Dies ist für die Resultate vom Jahre 1912 ausgeführt (Fig. 5).

Wie die Kurven zu zeichnen sind, läßt sich mittels der vier Gleichungen:

Nickel-Kobalt + Kobalt-Nickelin = Nickel-Nickelin,

Nickel-Kobalt + Kobalt-Neusilber = Nickel-Neusilber,

Nickel-Nickelin + Nickelin-Neusilber = Nickel-Neusilber,

Kobalt-Nickelin + Nickelin-Neusilber = Kobalt-Neusilber

und der beobachteten Werte leicht finden. Mir lagen nur für fünf von den sechs Kombinationen der benutzten vier Metalle direkte Beobachtungswerte vor (diese Art der Darstellung war nicht von Anfang an beabsichtigt, sonst wäre die sechste Kombination auch direkt untersucht worden). Wären auch für Nickelin-Neusilber Beobachtungsergebnisse vorhanden gewesen, dann hätten sich die berechneten Kurven möglicherweise noch ein klein wenig verschoben.

Betrachtet man den Betrag, um den die so gezeichneten Kurven von den beobachteten Punkten abweichen, so wird eine Abweichung von 0,2 M.-V. gegenüber den beobachteten mittleren Werten kaum überschritten.

Über diese Abweichungen der beobachteten und berechneten Werte, die ebenfalls ziemliche Gesetzmäßigkeit zeigen, ist es schwer, bestimmte Vermutungen auszusprechen. Man könnte an den Einfluß der Oxydation der Materialien denken.

Es kann nach alledem bei den untersuchten Werten von großer absoluter Genauigkeit nicht gesprochen werden, insbesondere, wenn man die Arbeiten von Chassigny und Abraham, Belloc und Harrison vergleicht. Doch erstreckten sich ihre Untersuchungen nicht auf eine so große Zahl von Metallpaaren und, abgesehen von Harrison, auch nicht auf so weite Temperaturintervalle. Wie bekannt ist und wie auch aus den Unterschieden meiner Messungen 1908/09 und 1912 hervorgeht, üben Reinheit und Homogenität der Materialien großen Einfluß auf die e. m. K. aus und deshalb hätte eine größere Genauigkeit in den Resultaten, die sich nur durch umständliche Vorbehandlung der Metalle, wie durch Untersuchung unter Luftabschluß usw. hätte erreichen lassen, keinen besonders großen Wert.

Überblickt man die Kurven in ihrer Gesamtheit, so bemerkt man, daß der Verlauf der e. m. K. verschiedener Metallpaare gewisse Übereinstimmung zeigt. Es lassen sich drei Gruppen bilden, die besondere Ähnlichkeit zeigen. Damit diese Ähnlichkeit deutlich wird, muß man sich teilweise statt der gezeich-

neten Kurven deren Spiegelbilder bezüglich der Temperaturachse vorstellen. Dies drückt sich in der Bezeichnung (vgl. p. 1513) dadurch aus, daß die Reihenfolge der beiden Metalle des Elements vertauscht ist (z. B. Konstantan-Nickel, das Spiegelbild ist Nickel-Konstantan). Die drei Gruppen sind:

I.

- a) Kobalt-Nickel (3), Kobalt-Nickelin (11), Kobalt-Neusilber (16).
- b) Kobalt-Nickeisen (4), Kobalt-Eisen (17).

II.

- a) Nickel-Konstantan (10), Nickel-Nickelin (13), Nickel-Neusilber (1).
- b) Kupfer-Eisen (12).
- c) Aluminiumbronze-Eisen (15), Aluminium-Eisen (8).

III.

- Nickeisen-Eisen (6), Nickel-Eisen (7), Konstantan-Eisen (2).
- Nickel-Nickeisen (5).

Aluminium-Kupfer (9), und Konstantan-Kobalt (14) sind schwer unterzubringen. Die Kurven der Gruppe I und II haben *einen* Wendepunkt in der Gegend von 400 bis 600° (nur Nickel-Neusilber besitzt noch einen weiteren Wendepunkt in der Nähe von 0°).

Gruppe III besitzt drei Wendepunkte bei ca. 0°, bei 400° und 800°. (Wendepunkte im mathematischen Sinn, nicht neutrale Punkte.)

Kurze Zusammenfassung der Resultate.

1. Auffindung doppelter neutraler Punkte bei Kobalt-Nickel, Kobalt-Neusilber und Kobalt-Nickelin (Nr. 3, 16, 11).

2. Die näherungsweise Festlegung des Verlaufs der e. m. K. der unter 1. erwähnten Thermoelemente, sowie von Nickel-Neusilber (1), Kobalt-Nickeisen (4), Nickel-Nickeisen (7), Konstantan-Nickel (10), Nickel-Nickelin (13), Konstantan-Kobalt (14), Aluminiumbronze-Eisen (15) und Kobalt-Eisen (17) im Intervall – 200° bis 1000°.

3. Bestätigung des auffälligen Verlaufs der e. m. K. von Eisen-Nickeisen (6) (Barett l. c.), von Nickel-Eisen (5) (Harrison) und von Kupfer-Kobalt (Pécheux, diese Kurve läßt sich aus den von mir untersuchten durch Konstruktion bilden).

4. Einteilung der gefundenen Kurven in bestimmte Gruppen, die den Zusammenhang zwischen der e. m. K. und den Materialien der Thermoelemente leicht erkennen lassen.

Zum Schluß möge es mir gestattet sein, Hrn. Professor Dr. von Koch, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung die Arbeit gemacht wurde, meinen herzlichsten Dank auszusprechen sowohl für das Interesse, das er an der Arbeit genommen, als auch für die große Bereitwilligkeit, mit der er mir die Mittel des Instituts und der Bosch-Stiftung zur Verfügung gestellt hat.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Kgl. Technischen Hochschule, Dezember 1912.

(Eingegangen 2. Juli 1913.)