

Zusammengruppirungen von tafelartigen Individuen, die allerdings ganz das Ansehen haben, wie die tafelartigen Individuen des einfachen Kupfersalzes. Die Analogie in der Zusammensetzung beider Doppelsalze und die Uebereinstimmung mehrerer Analysen bewogen mich jedoch diese Resultate hier anzuführen, obgleich ich mir wohl bewußt bin, daß sie allen bis jetzt gemachten Erfahrungen widersprechen.

Was die Eigenschaft des einfachen Kupfersalzes betrifft, leicht an der Luft zu verwittern, so scheinen diese Doppelsalze dieselbe nicht, oder wenigstens nicht in dem Grade zu theilen; ich habe nämlich in der Zeit von etwa drei Monaten bei keinem derselben eine Spur von jenem weißen Ueberzug bemerkt, der sich an einzelnen Krystallen des einfachen Salzes schon nach drei Wochen zeigte.

Schließlich will ich noch bemerken, daß es mir nicht gelungen ist, ein krystallisirtes Doppelsalz von ameisensaurem Kupferoxyd und Kalk darzustellen; statt dessen krystallisirten aus der gemeinsamen Lösung die einfachen Salze heraus, jedes in seiner eigenthümlichen oben beschriebenen Krystallform.

---

### III. *Ueber die Stellung von Legirungen und Amalgamen in der thermo-elektrischen Reihe;* *von W. Rollmann in Stargard.*

---

Seit langer Zeit schon bedient man sich in der Hydrokette mit Vortheil des Zinkamalgams. Wenn sich nun auch nicht voraussagen läßt, daß eine Untersuchung über das Verhalten von Metallmischungen in der Thermokette einen ähnlichen praktischen Erfolg haben werde, so wird sie doch für die Theorie wichtig seyn. Damit jedoch Letzteres der Fall sey, muß man bei ein und derselben Gattung von Alliagen durch allmälige Aenderung in der Gröfse

der Mischungstheile, so viele Arten bilden, dafs sich aus ihrer Anordnung, sowohl untereinander als zu den übrigen Metallen, die Stellung der fehlenden Arten erkennen läfst.

Ich hatte auf diese Art die Gattung der Wismuth-Zinn-Legirungen bereits geprüft, als ich in Bd. 6 von Poggendorff's Annalen (die mir hier leider nicht zu Gebote stehen) die Arbeit Seebecks über denselben Gegenstand fand. Es ergab sich jedoch, dafs meine Untersuchung nicht überflüssig gewesen sey, wie man bald sehen wird.

### 1. Die Wismuth-Zinn-Legirungen.

Es sind diese Legirungen wegen ihrer Leichtflüssigkeit ohne Schwierigkeit in eine für die Versuche bequeme Form zu bringen. Ich gofs sie in einer Holzform zu kleinen runden Stangen, deren Länge ungefähr 0<sup>m</sup>,1, die Dicke 0<sup>m</sup>,002 bis 0<sup>m</sup>,003 betrug. Vor dem Giefsen wurde die Mischung natürlich sorgfältig umgerührt. Auf absolut genaue Wägung der Theile wurde kein zu groses Gewicht gelegt, da diefs einestheils die Waage nicht gestattete, andernteils eine relative Genauigkeit sich als genügend erwies. Als drittes kommt hinzu, dafs beim Schmelzen die ungleiche Oxydirbarkeit der Metalle das beabsichtigte Resultat dennoch illusorisch machen würde. Zur bequemen Prüfung der gegossenen Stangen wandte ich zwei kleine Stative, an welchen sich federnde Zängelchen, die mit den Multiplikatordrähten in Verbindung standen, auf- und niederschieben liefsen, an. Mit den Zängelchen fafst man das Ende der Stangen, deren andere Enden dann durch Nähern der Stative in Berührung gebracht werden. Die Erwärmung dieser Berührungsstelle geschah durch die Flamme einer Spirituslampe.

In Betreff der Wismuth-Zinn-Legirungen ergab sich, dafs sie sämmtlich positiver als Wismuth seyen. Die eine Hälfte derselben, von 1 Thl. Wismuth, 1 Thl. Zinn bis 1 Thl. W.  $\infty$  Thl. Zinn, hat ihre Stelle zwischen Eisen und Zinn, und zwar schliefsen sich die Legirungen um so enger an das Zinn, je mehr sie davon enthalten. Die Mi-

schungen der anderen Hälfte, 1 Thl. Wismuth 1 Thl. Zinn bis  $\infty$  Thl. Wismuth 1 Thl. Zinn, bilden jedoch keine continuirliche Reihe. Geht man von der Mischung 1 W. 1 Z. aus und verdoppelt nun stets den Wismuthantheil, so erhält man noch sechs Legirungen, welche positiver als Eisen sind: drei von ihnen stellen sich sogar über das Antimon. Die positivste von diesen sechs Legirungen ist jedoch nicht die, welche das meiste Wismuth enthält (32 W. 1 Z.), sondern die mit 16 Thl. W. 1 Thl. Z. Die nächst folgende (32 W. 1 Z.) steht unmittelbar unter ihr. Die dann folgende rückt schon unter das Antimon herab, und die nächste (128 W. 1 Z.) macht einen Sprung vom Antimon bis unter das Platin. Man kann also mit Sicherheit schliessen, dass alle Legirungen mit noch gröfseren Wismuthantheilen sich dem Wismuth um so näher stellen werden, je mehr sie davon enthalten.

Es lassen sich hiernach die einfachen Metalle und die Wismuth-Zinn-Legirungen in drei Gruppen ordnen. In der ersten stehen die einfachen Metalle; in der zweiten die Legirungen von 1 W.  $\infty$  Zinn bis 16 W. 1 Z., in der dritten die Legirungen von  $\infty$  W. 1 Z. bis 16 W. 1 Z. Diese Gruppen sind in der folgenden Tabelle so übereinander gestellt, wie ihre Glieder sich gegenseitig ordnen und in einander greifen. Sie enthalten eine bisher nicht genannte Legirung von 12 W. 1 Z., welche erkennen lässt, dass die positivste Legirung zwischen den beiden 8 W. 1 Z. und 16 W. 1 Z. liegt. Ich habe es nicht für nöthig gehalten das Mischungsverhältnifs dieser positivsten Legirung noch genauer auszumitteln.

Tabelle I.

Einfache Metalle.	Legirungen von 1 VV. $\infty$ Z. bis 12 VV. 1 Z.	Legirungen von $\infty$ VV. 1 Z. bis 12 VV. 1 Z.
—	12 VV. 1 Z.	12 VV. 1 Z.
—	—	16 VV. 1 Z.
—	—	32 VV. 1 Z.
—	8 VV. 1 Z.	—
Antimon	—	—
—	—	64 VV. 1 Z.
—	4 VV. 1 Z.	—
—	2 VV. 1 Z.	—
Eisen	—	—
—	1 VV. 1 Z.	—
—	1 VV. 2 Z.	—
Zink	—	—
Silber	—	—
Kupfer	—	—
—	1 VV. 4 Z.	—
—	1 VV. 8 Z.	—
—	1 VV. 16 Z.	—
—	1 VV. 32 Z.	—
—	1 VV. $\infty$ Z.	—
Zinn	—	—
Blei	—	—
Platin	—	—
—	—	128 VV. 1 Z.
Neusilber	—	—
—	—	$\infty$ VV. 1 Z.
Wismuth	—	—

Es gilt diese Tabelle jedoch nur für geringe Temperaturdifferenzen. Viele Legirungen zeigen untereinander und mit den einfachen Metallen Umkehrung des Stromes, wenn man die eine Berührungsstelle stärker erhitzt. Die Gränze, bis zu welcher man erhitzen muß, damit in irgend einer Combination der Strom durch Null in den entgegengesetzten umschlage, ist nicht immer dieselbe. Häufig genügt eine geringe Erwärmung, häufig muß sie auch bis zur Schmelzung und noch weiter gesteigert werden. Ich werde mit den Umkehrungen, welche die Legirungen der zweiten Gruppe zeigen, beginnen. Bei den Legirungen, welche zwischen Zinn und Kupfer stehen, zeigte sich mir keine Umkehrung, weder in ihren Combinationen untereinander, noch auch dann, wenn sie mit Zinn verbunden

den waren. Ebenso wenig kehren sie mit einem höher stehenden Metall den Strom um. Die beiden Legirungen 1 W. 2 Z. und 1 W. 1 Z. stellen sich aber bei einer Erhitzung, welche ihre bloße Schmelzwärme übersteigt, unter Kupfer. Ueber der freien Flamme läßt sich dieß nicht zeigen, weil die sehr leicht flüssigen Legirungen sogleich abtropfen und dadurch die Kette zerreißen. Man nimmt ein Schälchen, auf dessen Boden man einen Kupfer-, Silber oder Zinkdraht mit der Legirung in Berührung bringt, und erhitzt dann bis einige Tropfen der Legirung so abgeschmolzen sind, daß sie mit dem Ende des Drahtes in Berührung bleiben. Dann zieht man die Legirung fort, weil sie sonst zu weit abschmelzen würde. Unter fortwährendem Erhitzen taucht man nun von Zeit zu Zeit die Legirung in die flüssigen Tropfen und beobachtet die Nadel des Galvanometers, welche bald die eingetretene Umkehrung anzeigt. Die nächstfolgende Legirung 2 W. 1 Z. zeigt Umkehrung mit Eisen. Die beiden, welche über dem Antimon stehen, 8 W. 1 Z. und 12 W. 1 Z. zeigen mit demselben die Umkehrung sehr leicht, nämlich schon weit unter dem Schmelzpunkte. Ueberall zeigen sich also in der zweiten Gruppe nur Umkehrungen des Stroms zwischen den Legirungen und den einfachen Metallen, und zwar in dem Sinne, daß sich die ersteren dem Wismuth näher stellen bei höherer Temperatur, und ihren alten Platz wieder einnehmen mit Abnahme derselben.

In der dritten Gruppe verhalten sich die Legirungen auf dieselbe Weise. Sie kehren, mit einander combinirt, den Strom bei Erhöhung der Temperatur nicht um, thun es aber bei Combinationen mit den Metallen in Legirungen der ersten und zweiten Gruppe, und zwar stellen sie sich dann ebenfalls dem Wismuth näher.

In der folgenden Tabelle sind die Metalle und Legirungen so geordnet, wie sie sich bei erhöhter Temperatur stellen. Es hat diese Tabelle jedoch nur einen relativen Werth, indem sowohl die angewandten Temperaturen nicht überall dieselben sind, und ohne große Schwierigkeiten

auch nicht seyn konnten, als auch eine höhere Steigerung derselben gewiß noch Aenderungen hervorrufen würde. Trotz dieser Mängel zeigt aber die Zusammenstellung deutlich, daß mit steigender Erhitzung sich die zweite wie die dritte Gruppe nach dem Wismuth hin zusammendrängt, daß aber innerhalb derselben kein Wechsel der Stellen eintritt.

Tabelle II.

Einfache Metalle.	Legirungen von 1 VV. ∞ Z. bis 12 VV. 1 Z.	Legirungen von ∞ VV. 1 Z. bis 12 VV. 1 Z.
Antimon	—	—
—	12 VV. 1 Z.	12 VV. 1 Z.
—	—	16 VV. 1 Z.
—	8 VV. 1 Z.	—
—	—	32 VV. 1 Z.
—	4 VV. 1 Z.	—
Eisen	—	—
—	2 VV. 1 Z.	—
Zinn	—	—
Silber	—	—
Kupfer	—	—
—	—	64 VV. 1 Z.
—	1 VV. 1 Z.	—
—	1 VV. 2 Z.	—
—	1 VV. 4 Z.	—
—	1 VV. 8 Z.	—
—	1 VV. 16 Z.	—
—	1 VV. ∞ Z.	—
Zinn	—	—
Blei	—	—
Platin	—	—
Neusilber	—	—
—	—	128 VV. 1 Z.
—	—	∞ VV. 1 Z.
Wismuth	—	—

Man könnte vermuthen, daß die Legirungen sich bei steigender Hitze so ordnen würden, daß sie endlich alle ihren Platz zwischen Zinn und Wismuth bekämen, ich zweifle jedoch daran, denn als ich Zinn mit der Legirung 1 VV. 1 Z. in einer Glasröhre zur Berührung brachte und nun erhitze, so wurde der Strom ungefähr beim Schmelzen der Metalle constant und blieb von derselben Stärke und Richtung selbst bei heller Rothgluth.

Die schwächsten Ströme liefern die Legirungen, welche (in der ersten Tabelle) unmittelbar über dem Zinn und Antimon stehen. Der anfängliche Strom der über dem Antimon stehenden Legirungen mit diesem bewirkte nur eine Ablenkung der Nadel von  $20^{\circ}$ — $30^{\circ}$ , während dann der umgekehrte die Nadel an die Hemmung warf.

Seebeck führt <sup>1)</sup> einige Legirungen an, welche nach dem zweiten Erstarren eine höhere (dem Antimon nähere) Stellung haben sollen als nach dem ersten. Ich kann das nicht ganz bestätigen, indem ich z. B. die Legirung 1 W. 1 Z. stets zwischen Zink und Eisen fand, während sie bei Seebeck erst nach dem zweiten Erstarren hier steht, nach dem ersten aber zwischen Silber und Zink. Das mehrmalige Schmelzen, besonders mit übermäßiger Erhitzung, hat auf die Alliage den Einfluss, dass von dem leichter oxydirbarem Metall verloren geht, hier vom Zinn. Die Legirungen der zweiten Gruppe werden sich dadurch also im Allgemeinen höher stellen. Durch mehrmaliges Schmelzen der Legirung 1 W. 1 Z. wurde dieselbe stets positiver, und stand zuletzt über Eisen (Tabelle I.) zwischen den Legirungen 2 W. 1 Z. und 4 W. 1 Z. Gewiss wären sie durch fortgesetztes Schmelzen noch weiter gerückt, was der Behauptung Seebeck's, dass nur das zweite Erstarren und nicht mehr die folgenden die Stelle der Legirungen verändern, widerspricht. Sicher geht man hierbei, wenn man dieselbe Legirung nach dem ersten, zweiten, dritten etc. Erstarren gegeneinander prüft. Im Uebrigen stimmen Seebeck's Resultate in Betreff der drei Wismuth-Zinn-Legirungen, welche in seiner Untersuchung aufgeführt sind (3 W. 1 Z., 1 W. 1 Z. und 1 W. 3 Z.), mit meinen überein. Aus der ersten Tabelle sieht man noch, dass es für jedes Metall, welches über dem Zinn liegt, zwei Legirungen geben muss, die mit demselben und auch untereinander combinirt, bei einer bestimmten Temperaturdifferenz, keinen Strom erzeugen. Die Metalle vom Neusilber bis Zinn haben nur eine solche Legirung. Nach der zweiten

1) Pogg. Ann. Bd. 6, S. 150 ff.

Tabelle haben die Metalle über Zinn (mit Ausnahme des Antimons) für eine andere, höhere Temperaturdifferenz noch zwei andere Legirungen, mit denen sie dann keinen Strom geben, und die Metalle vom Neusilber bis Zinn noch eine solche Legirung. Außerdem sind aber auch die meisten der untersuchten Legirungen solche, die mit gewissen Metallen für gewisse Temperaturdifferenzen keinen Strom geben. Sucht man z. B. die Legirungen, welche mit dem Eisen bei bestimmten Temperaturdifferenzen der Berührungstellen keinen Strom geben, so bieten sich folgende dar: Nach Tabelle I. giebt es zwei Legirungen, von denen die eine zwischen 1 W. 1 Z. und 2 W. 1 Z., die andere zwischen 64 W. 1 Z. und 128 W. 1 Z. liegt, welche mit Eisen und mit einander verbunden für eine bestimmte, relativ kleine, Temperaturdifferenz keinen Strom geben. Zwei andere solche Legirungen liegen (nach Tabelle II.) zwischen 2 W. 1 Z. und 4 W. 1 Z., und zwischen 32 W. 1 Z. und 64 W. 1 Z. Für sie muß aber die fragliche Temperaturdifferenz größer seyn. Endlich geben auch für eine mittlere Temperaturdifferenz die Legirungen 2 W. 1 Z. und 64 W. 1 Z. mit Eisen und untereinander keinen Strom. Dasselbe wird noch gelten (bei mittlerer Temperaturdifferenz) für einige Legirungen, welche den beiden zuletzt angeführten sehr nahe stehen.

## 2. Die Zink-Zinn-Legirungen.

Was die Praxis der Versuche mit diesen Legirungen anbetrifft, so war sie dieselbe wie bei den vorhergehenden. Es ergab sich Folgendes:

Alle Zink-Zinn-Legirungen stehen in der thermoelektrischen Spannungsweise zwischen Zink und Zinn. Je mehr Zink sie enthalten, desto näher stellen sie sich demselben, je weniger, desto negativer sind sie. Die Ströme, welche die fraglichen Legirungen lieferten, waren meist nur schwach und oft nur durch bedeutende Hitzgrade hervorzurufen. Auch bei diesen Legirungen zeigten sich Umkehrungen des Stromes gegen die Metalle, welche zwischen Zinn und Zink



stehen, und zwar in der Art, daß die Legirungen sich bei erhöhter Temperatur dem Zink näher stellten, beim Sinken derselben aber ihre alte Stelle wieder einnahmen. Bei Erhöhung der Temperatur wurde die Schmelzbitze nirgends überschritten.

Niedere Temperatur.		Höhere Temperatur.	
Einfache Metalle.	Zink-Zinn-Legirungen.	Einfache Metalle.	Zink-Zinn-Legirungen.
Zink	—	Zink	—
Silber	—	—	128 Zk. 1 Zn.
—	128 Zk. 1 Zinn	—	64 Zk. 1 Zn.
—	64 Zk. 1 Zn.	—	32 Zk. 1 Zn.
—	32 Zk. 1 Zn.	—	16 Zk. 1 Zn.
—	16 Zk. 1 Zn.	—	8 Zk. 1 Zn.
—	8 Zk. 1 Zn.	—	4 Zk. 1 Zn.
—	4 Zk. 1 Zn.	—	2 Zk. 1 Zn.
Kupfer	—	Silber	—
—	2 Zk. 1 Zn.	—	1 Zk. 1 Zn.
Kohle	1 Zk. 1 Zn.	Kupfer	—
—	1 Zk. 2 Zn.	—	1 Zk. 2 Zn.
—	1 Zk. 4 Zn.	Kohle	1 Zk. 4 Zn.
—	1 Zk. 8 Zn.	—	1 Zk. 8 Zn.
Zinn	—	Zinn	—

In der Tabelle für niedere Temperaturmengen zeigt sich (ähnlich wie bei den Wismuth-Zinn-Legirungen), daß schon ein geringer Antheil Zinn im Stande ist dem Zink einen anderen Platz in der Spannungsreihe anzuweisen, indem schon die Legirung 128 Zk. 1 Zn. sich unter das Silber stellt. Für höhere Temperatur zeigt die Legirung 1 Zk. 4 Zn. das Merkwürdige, daß sie mit Kohle keinen Strom mehr giebt. Die Nadel ging beim Schmelzen der Legirung ruhig auf 0° zurück, ohne einen entgegengesetzten Strom anzuzeigen. Auch zwischen Kupfer und 1 Zk. 2 Zn. fand eine entschiedene Abnahme des Stromes beim Steigen der Temperatur bis zum Schmelzen der Legirung statt; doch kam die Galvanometernadel nicht bis 0°.

Die angeführte Kohle ist Gaskohle von ausgezeichneter Dichte und Leitungsfähigkeit. Daß auch unter diesen Legirungen solche vorkommen, welche mit dem zwischen Zink

und Zinn stehenden Metallen für gewisse Temperaturdifferenzen keinen Strom geben, brauche ich kaum zu erwähnen. — Seebeck führt <sup>1)</sup> keine Zink-Zinn-Legirung in seiner Untersuchung an.

Am 12. März 1851.

#### IV. *Ueber die physischen Eigenschaften der Flüssigkeiten; besonders die Ausdehnung derselben; von J. J. Pierre.*

Der Verf. hat über diesen Gegenstand eine ausführliche Untersuchung angestellt, deren Resultate er in den *Compt. rend. T. XXXI. p. 378* folgendermassen angiebt.

1. Im Allgemeinen befolgen die isomeren Flüssigkeiten verschiedene Contractions-Gesetze für gleiche Temperaturveränderungen, gezählt von ihren relativen Siedpunkten.

2. Das ameisensaure Aethyloxyd und das essigsäure Methyloxyd machen indess eine Ausnahme, indem sie genau einem selben Contractions-Gesetz folgen.

3. Wo ein Contractions-Unterschied zwischen zwei isomeren Flüssigkeiten einer selben Gruppe beobachtet wird, wächst dieser Unterschied und immer in gleichem Sinn, in dem Maasse als man sich von den Siedpunkten entfernt.

Die unter No. 2 angeführte Gleichheit scheint in keinem nothwendigen Zusammenhang mit der Verdichtungsweise der Dämpfe zu stehen, weil sie nicht stattfindet beim Buttersäure-Monohydrat und essigsäuren Aethyl, bei der holländischen Flüssigkeit und dem monochlorirten Aethylchlorid, ebenso wie bei der Gruppe, gebildet von der monochlorirten holländischen Flüssigkeit und dem bichlorirten Aethylchlorid, obwohl bei jeder dieser drei Gruppen das specifische Gewicht des Dampfs der beiden zu ihr gehörigen Flüssigkeiten dasselbe ist wie bei der vom ameisensauren Aethyl und essigsäuren Methyl gebildeten Gruppe.

1) Pogg. Ann. Bd. 6.