

## **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

### **Encyklopaedie der Naturwissenschaften**

Elektricität und Magnetismus

**Winkelman, Adolph August**

**1893**

Thermoelektricität

lichen Glimmentladung doch wirklich Elektrizität am einen Ende in das Rohr ein-, am andern Ende austritt. Siehe auch PULUJ<sup>1)</sup>.

3) E. WIEDEMANN<sup>2)</sup> erklärt die Schichtenbildung dadurch, dass die von der Anode ausgehende dielektrische Polarisation in der Nähe der Kathode reflektirt wird; durch Interferenz sollen Stellen maximaler und minimaler Bewegung entstehen; erstere leuchten, die letzteren nicht.

Vorläufig existirt keine befriedigende Erklärung der Schichten des positiven Lichtes.

FR. STENGER.

## Thermoelektricität.

### I. Allgemeine Uebersicht.

1) Bei Versuchen, die SEEBECK im Jahre 1821 anstellte über die Rolle, welche verschiedenen Metallen zufällt bezüglich der elektromotorischen Kraft in galvanischen Elementen, stiess er auf Erscheinungen, welche anzudeuten schienen, dass auch zwei Metalle, ohne Mitwirkung eines feuchten Leiters, einen Strom liefern könnten. Zwei Metalle, welche er in den gewöhnlichen galvanischen Ketten mit Kupfer verbunden in manchen Stücken abweichend und veränderlich gefunden hatte, wählte er zu den ersten Versuchen: Wismuth und Antimon. Eine Scheibe von Wismuth lag auf einer Scheibe von Kupfer; zwischen die beiden Enden wurde ein einfacher Multiplikator (ein in den Meridien gestellter spiralförmig gewundener Kupferstreifen von 13 m Länge) gebracht. Die Magnetnadel zeigte eine Abweichung. Eine Antimonscheibe an Stelle der Wismuthscheibe gebracht, zeigte entgegengesetzte Wirkung; andere Metalle keine oder nur geringe. Weitere Verfolgung der Erscheinung führte zu der Vermuthung, dass die Wärme der Hand wesentliche Bedingung gewesen sei. Dies bestätigte sich. SEEBECK zeigte nun in der Hauptsache das Folgende<sup>3)</sup>:

Ein Strom (Thermostrom) entsteht, wenn zwei Metalle zu einem Kreis geschlossen sind, und die beiden Contactstellen eine Temperaturdifferenz besitzen. Abkühlung der einen Stelle wirkt wie Erwärmung der anderen. Bei kleiner Temperaturdifferenz ist der Strom derselben ungefähr proportional. Ein aus zwei Metallen hergestellter geschlossener Drahtbügel, frei beweglich aufgehängt, stellt sich, wenn er an einer Löthstelle erwärmt wird, wie eine Magnetnadel ein. Die verschiedenen Metalle verhalten sich in ihrer Wirkung verschieden und lassen sich hinsichtlich derselben in eine Reihe anordnen, die aber mit der Spannungsreihe für galvanische Erregung nicht gleich verläuft; am einen Ende derselben steht Wismuth, am anderen Antimon und Tellur. Geringe Verunreinigungen ändern aber die Stellung in der Reihe sehr oft erheblich. Eine Reihe Schwefelmetalle geben gleichfalls Thermostrome; Bleiglanz steht noch oberhalb des Wismuths; unterhalb des Antimons liegen Kupferglanz und Buntkupfererz. — Harter und weicher Stahl verhalten sich verschieden. — Bei grösserer Temperaturdifferenz kann sich die Stromrichtung umkehren<sup>4)</sup> (l. c. pag. 264). — Auch in

1) PULUJ, Sitz.-Ber. der Wiener Akad. Bd. 83, pag. 411. 1881.

2) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 20, pag. 788. 1883.

3) SEEBECK, GILB. Ann. 73, pag. 115, 430. 1823. POGG. Ann. 6, pag. 1, 133, 253. 1826.

4) Fälschlich meist CUMMING zugeschrieben.

Kreisen, die nur aus einem Metall bestehen, kann durch Erwärmen ein Strom hervorgebracht werden. Dieser ist in manchen Fällen von Strukturverschiedenheiten bedingt (in gegossenen Wismuth- und Antimonringen, deren eine Hälfte langsamer abkühlte und dem entsprechend eine andere Krystallisation zeigte, als die andere); in anderen [z. B. aus durch Cupellation gereinigtem Silber (l. c. pag. 254)] Fällen mag diese Erklärung zweifelhaft sein.

Die SEEBECK'sche Reihe geben wir nicht, da sie nicht auf genauen Messungen beruht. —

2) Definition von thermoelektrisch-positiv. Der Strom geht bei Bi — Cu durch die erwärmte Löthstelle von Wismuth nach Kupfer. Indem man alles auf die höher temperirte Stelle bezieht, pflegt man danach das Wismuth als negativ gegen das Kupfer zu bezeichnen. Stets wird also als positiv dasjenige Metall bezeichnet, zu welchem der Strom durch die erhitzte Stelle hinfließt.

3) Die Wirkung von Combinationen, in welchen mehrere Metalle enthalten sind und in denen die Löthstellen von einander verschiedene Temperaturen haben, ergibt sich, sobald sie für die Einzelcombinationen bekannt sind. Man hat nur zu beachten, dass alle Partien des Kreises, auf denen constante Temperatur herrscht, einfach aus dem Kreis können herausgeschnitten gedacht werden.

4) BECQUEREL<sup>1)</sup> verfolgte (1826) bei einer grösseren Zahl von Combinationen den Zusammenhang zwischen Temperatur und elektromotorischer Kraft durch genauere Messungen. Er fand, dass nicht allein die Temperaturdifferenz entscheidend ist; dass die elektromotorische Kraft derselben nicht proportional ist, sondern langsamer als diese wächst, insbesondere dass bei Fe/Cu von 0 bis 140° die elektromotorische Kraft nahezu gleichmässig wächst, dann langsamer, bei ca. 300° ein Maximum erreicht und dass bei noch grösserer Temperaturdifferenz (die eine Löthstelle in eine Flamme gebracht) der Strom sein Zeichen umkehrt.

5) Dass umgekehrt ein galvanischer Strom, welcher die Contactstelle zweier Leiter durchfließt, je nach seiner Richtung eine verschiedene Erwärmung daselbst hervorbringt, wurde zuerst von PELTIER<sup>2)</sup> (1834) bemerkt. Er wollte die Stellung von Wismuth und Antimon in der Reihe der Leitungsfähigkeiten ermitteln und hatte sich zu dem Ende kleine Stäbchen von 45 mm Länge und 1½ mm Durchmesser aus Eisen, Zink, Blei, Wismuth, Antimon etc. hergestellt. Ferner einen Multiplicator mit astatischer Nadel, welcher aus einer einzigen Windung einer Kupferlamelle von 1 cm Breite bestand. Als Stromquelle benutzte er ein Zink-, Kupfer-, Thermoelement, dessen eine Löthstelle um 10° erwärmt war. In seinen Stromkreis brachte er der Reihe nach die verschiedenen Metallstäbchen und beobachtete die Ablenkung der astatischen Nadel; wir wollen annehmen, sie habe nach links ausgeschlagen. Immer aber, sobald er das Wismuthstäbchen statt der anderen einschaltete, ging die Ablenkung nach rechts, auch nachdem er alle äussere Wärmezufuhr nach Möglichkeit glaubte ausgeschlossen zu haben (was aber voraussichtlich doch nicht gelungen war), so dass er auf eine Temperaturänderung an den Enden des Wismuthstabes und einen dadurch hervorgerufenen secundären Strom schloss. Diese Beobachtung veranlasste ihn, die Temperaturänderung in einem vom Strom durchflossenen Leiter zu studiren, zunächst unter Benutzung zweier Thermoelemente, die als Differentialthermometer

<sup>1)</sup> BECQUEREL, Ann. chim. Phys. 31, pag. 386. 1826.

<sup>2)</sup> PELTIER, Ann. chim. Phys. 56, pag. 371. 1834.

dienten. Er zeigte dann, dass die beiden Löthstellen verschieden stark erwärmt werden, dass sich die eine sogar abkühlen kann, je nach der Stromrichtung. Er bestätigte dies auch durch direkte thermometrische Versuche und endlich mit seinem Kreuz; d. h. er leitete den Strom durch die Contactstelle zweier über Kreuz in ihrer Mitte verlötheten Metalle, unterbrach ihn dann und schloss einen anderen Kreis, welcher die beiden anderen Kreuzarme und einen Multiplikator enthielt. PELTIER entging aber die Reciprocität zu den thermoelektrischen Erscheinungen; auch gab er den Sinn des Stromes für Wismuth und Antimon unrichtig an, wie dies MOSER<sup>1)</sup> bemerkte. Zu erinnern ist übrigens daran, dass schon CHILDREN<sup>2)</sup> eine verschiedene Erwärmung an den beiden Contactstellen Hg/Pt beobachtet hatte.

Dass die PELTIER'sche Temperaturänderung der ersten Potenz der hindurchgeleiteten Stromstärke proportional sei, zeigte QUINTUS ICILIUS (1853) für eine Bi/Sb-Thermosäule durch genaue und umsichtige Versuche<sup>3)</sup>; auch fand er den erregten Thermostrom entgegengesetzt zu dem hindurchgeschickten gerichtet.

6) Eine theoretische Behandlung wurde ungefähr gleichzeitig von CLAUDIUS<sup>4)</sup> und W. THOMSON<sup>5)</sup> begonnen. Beide machen die Annahme, dass Thermostrom und PELTIER'sche Wärme durch einen umkehrbaren Process mit einander verknüpft sind, wenn auch gleichzeitig und von ihnen untrennbar nicht reversible Vorgänge (vor allem Wärmeleitung) stattfinden. Der gemeinsame Ausgangspunkt beider Theorien lässt sich am einfachsten wohl in der folgenden Form herauschälen. Angenommen, man habe ein Thermoelement, dessen Löthstellen die absoluten und sehr wenig von einander verschiedenen Temperaturen  $\theta$  und  $\vartheta$  besitze. Wir beobachten dann erfahrungsmässig eine elektromotorische Kraft  $E$  von der Form

$$E = \alpha(\theta - \vartheta).$$

Dabei mag  $\alpha = f(\theta, \vartheta)$  gedacht sein.

Hat der Strom des Thermoelements eine Elektrizitätsmenge  $M$  durch die Combination hindurchgetrieben, so ist im Stromkreis die elektrische Arbeit

$$L = EM = \alpha(\theta - \vartheta)M$$

geleistet worden. Da keine anderen Energiequellen als Wärme hierfür zur Verfügung stehen, so muss eine äquivalente Wärmemenge  $Q - q$  verschwunden sein. Daher (wenn  $J$  das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit bezeichnet)

$$Q - q = J\alpha(\theta - \vartheta)M. \quad (1)$$

Angenommen, es werde Wärme nur an der höher temperirten Löthstelle  $\theta$  aufgenommen und ebenso nur an der Löthstelle  $\vartheta$  solche abgegeben, so muss auch

$$\frac{Q}{\theta} - \frac{q}{\vartheta} = 0 \quad (2)$$

sein. Aus beiden Gleichungen folgt aber

$$Q = J \cdot \alpha \cdot M \cdot \theta \quad (3a)$$

und ebenso

$$q = J \cdot \alpha \cdot M \vartheta. \quad (3b)$$

Dies sind die Ausdrücke für die PELTIER'sche Wärme; denn diese Wärmemengen müssen offenbar immer bei Stromdurchgang eintreten, gleichgültig,

<sup>1)</sup> MOSER, DOVE's Repertorium I, pag. 354. 1837.

<sup>2)</sup> CHILDREN, GILB. Ann. 52, pag. 369. 1815.

<sup>3)</sup> v. QUINTUS ICILIUS, POGG. Ann. 89, pag. 377. 1853.

<sup>4)</sup> CLAUDIUS, POGG. Ann. 90, pag. 513. 1853.

<sup>5)</sup> W. THOMSON, Trans. R. Soc. Edinburgh. Vol. 21. 1854.

welchen Ursprung der Strom haben mag; daher könnte in (3a)  $\alpha$  nur  $f(\theta)$ , in (3b) nur  $f(\vartheta)$ , d. h. es muss constant sein.

Die Hypothese, dass nur zwei Wärmequellen im Kreise seien, führt daher zu dem Schluss, dass die elektromotorische Kraft des Thermostromes für ganz beliebige Temperaturdifferenzen derselben proportional sein müsste.

Die Erfahrung zeigt nun, dass dies nicht der Fall ist; folglich kann der Process nicht nur zwischen zwei Temperaturen arbeiten; es muss auch noch an Stellen, welche zwischen  $\theta$  und  $\vartheta$  temperirt sind, reversibele Wärme aufgenommen oder abgegeben werden, d. h. auch in einem einzigen, ungleich erwärmten Metall müssen bei Stromdurchgang je nach der Richtung des Stroms Temperaturerhöhungen oder Temperaturabnahmen entstehen. Diese Wärme soll als THOMSON-Effekt bezeichnet werden. THOMSON nennt es eine Fortführung von Wärme durch Elektrizität. Wird beim Durchgang eines Stromes von heiss nach kalt die Temperatur der einzelnen Stellen erhöht, so wollen wir von positivem THOMSON-Effekt sprechen; im entgegengesetzten Fall heisse er negativ. THOMSON zeigte in vielfach geänderten Versuchsanordnungen nach langen vergeblichen Bemühungen, dass Eisen negativen und ziemlich starken, Kupfer schwachen positiven Effekt habe.

THOMSON'S Versuchsergebnisse wurden bestätigt und erweitert durch LE ROUX (1867).

7) Ueber die Deutung des THOMSON-Effekts waren aber die Ansichten verschieden. CLAUSIUS, und seiner Auffassung neigten die meisten deutschen Physiker zu, betrachtete diese in einem ungleich erwärmten Metall auftretenden elektromotorischen Kräfte gewissermaassen nur als Störungen; indem das Metall durch das Erwärmen seine Structur ändere und daher (wie hartes und weiches Metall) nicht mehr das gleiche sei. Auf diese Weise würden freilich eine grosse Zahl weiterer Contactstellen, wo verschiedene Leiter bei verschiedenen Temperaturen zusammenstossen, eingeschaltet. Der Einfluss, den dauernde Härtung oder auch nur vorübergehende longitudinale Streckung oder seitliche Pressung auf das thermoelektrische Verhalten ausüben, war an vielen Beispielen, mit SEEBECK'S Beobachtungen angefangen, bekannt. Dass aber der THOMSON-Effekt nicht von Structuränderungen in diesem Sinne bedingt sei, wurde durch die Versuche des Referenten<sup>1)</sup> erwiesen. Er fand, dass auch in Thermoelementen, welche lediglich aus geschmolzenen Metallen bestanden, die thermoelektromotorische Kraft keineswegs der Temperaturdifferenz proportional sei; im Gegentheil scheint sie in diesen eine noch complicirtere Function derselben sein zu können, als in den meisten festen Metallen. Es muss also auch in flüssigen Metallen THOMSON-Effekt bestehen und der Verfasser gab auch die ungefähre Grösse desselben für Quecksilber an. Diese Voraussicht fand bald durch Versuche HAGA'S<sup>2)</sup>, welche unabhängig von dem Resultate des Verfassers begonnen waren, ihre direkte Bestätigung.

Wir müssen demnach als bewiesen ansehen, dass auch in einem flüssigen Metall eine Temperaturdifferenz von einer polaren elektrischen Ladung begleitet ist. Wenn man auch dann noch von Strukturunterschieden reden will (indem man diesen Begriff immer mehr verfeinert<sup>3)</sup>), so kann man darunter thatsächlich nur diejenige Aenderung verstehen, welche mit jeder Temperaturänderung eines Körpers unzertrennlich verbunden ist. Zweckmässiger wäre es aber wohl, das

<sup>1)</sup> BRAUN, Sitzber. Berl. Akad. 18, pag. 289. 1885.

<sup>2)</sup> HAGA, WIED. ANN. 28, pag. 179. 1886.

<sup>3)</sup> Vergl. z. B. BUDDE, WIED. ANN. 30.

Wort Strukturänderung nur in dem Sinne beizubehalten, dass mit ihm eine die thermische Zustandsänderung überdauernde und daher experimentell greifbare Aenderung von Eigenschaften gemeint würde.

8) Die Theorie, welche von einer Reihe thatsächlich stattfindender Vorgänge absieht, ist in den letzten Jahren wieder von verschiedenen Seiten in Angriff genommen, strenger ausgebaut und ihre Consequenzen verfolgt werden. Auf diese für ein Excerpt bisweilen kaum geeignete Arbeiten werden wir hier nur verweisen. Wir geben nach dieser flüchtigen Uebersicht eine Darstellung der Erscheinungen, ohne uns in derselben an die historische Entwicklung im Weiteren zu halten.

## II. Speciellere Behandlung.

9) W. THOMSON'S Theorie<sup>1)</sup> für nicht krystallinische lineare Leiter. Der Leiter bestehe aus  $n$  verschiedenen Metallen, im ganzen  $n + 1$  Theilen, von denen der erste und letzte aus demselben Metall gebildet sei; die äussersten Enden  $E$  und  $E'$  sei auf der gleichen Temperatur  $T_0$ . Es seien  $T_1, T_2, T_3$  etc. die Temperaturen der verschiedenen Löthstellen,  $\Pi_1, \Pi_2, \Pi_3$  etc. die an ihnen erzeugten oder absorbirten Wärmemengen (PELTIER-Effekte), wenn der Einheitsstrom während der Zeiteinheit sie durchfließt; ferner seien  $\gamma\sigma_1 dt, \gamma\sigma_2 dt, \gamma\sigma_3 dt$  etc. die Wärmemengen, welche in jedem der verschiedenen Metalle während der Zeiteinheit entwickelt werden, wenn der kleine Strom  $\gamma$  (so dass die JOULE'sche Wärme vernachlässigt werden kann) von einer Stelle mit der Temperatur  $t + dt$  zu einer solchen von der Temperatur  $t$  fließt;  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  etc. nennt THOMSON, ohne damit weitere hypothetische Vorstellungen verknüpfen zu wollen, die specifischen Wärmen der Elektrizität in den verschiedenen Metallen. Es ist angenommen, dass weder Querschnittsänderungen noch die Art der Temperaturvertheilung auf die Werthe von  $\sigma$  einen Einfluss habe, sondern dass sie lediglich Temperaturfunctionen sind. Wäre dies nicht so, so müsste auch in einem einzigen homogenen Leiter ein Thermostrom hervorgebracht werden können. Die vielen Thatsachen, welche wirklich die Existenz eines solchen Stromes zu beweisen scheinen, sollen später erwähnt werden. Sie sind wohl alle auf andere Ursachen zurückzuführen. Schälen wir nun aus den thatsächlich in der Thermokette verlaufenden die reversibelen heraus und wenden auf sie die beiden Hauptsätze der Thermodynamik an, so erhalten wir, wenn  $F$  die Stromenergie,  $J$  das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit bedeutet,

$$F = J \left[ \Pi_1 + \Pi_2 + \dots + \Pi_n - \int_{T_1}^{T_0} \sigma_1 dt - \int_{T_2}^{T_1} \sigma_2 dt - \dots - \int_{T_n}^{T_{n-1}} \sigma_n dt - \int_{T_0}^{T_n} \sigma_1 dt \right], \quad (1)$$

$$\frac{\Pi_1}{T_1} + \frac{\Pi_2}{T_2} + \dots + \frac{\Pi_n}{T_n} - \int_{T_1}^{T_0} \frac{\sigma_1}{t} dt - \int_{T_2}^{T_1} \frac{\sigma_2}{t} dt - \dots - \int_{T_n}^{T_{n-1}} \frac{\sigma_n}{t} dt - \int_{T_0}^{T_n} \frac{\sigma_1}{t} dt = 0. \quad (2)$$

Besteht der Kreis nur aus 2 Metallen, so gehen die Gleichungen über in

$$F = J \int_{T_1}^{T_2} \left[ \frac{\partial \Pi}{\partial t} + (\sigma_1 - \sigma_2) \right] dt, \quad (1a)$$

$$0 = \int_{T_1}^{T_2} \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\Pi}{t} \right) + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{t} \right] dt. \quad (2a)$$

<sup>1)</sup> Zusammenstellung in W. THOMSON, Math. und Phys. Papers. Cambridge 1882. Vol. I, pag. 232 ff. Vol. II, pag. 192 ff.

Da  $T_1$  und  $T_2$  willkürlich sind, so muss sein

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\Pi}{t} \right) + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{t} = 0 \quad (3)$$

oder

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \frac{\Pi}{t} - \frac{d\Pi}{dt}. \quad (4)$$

Dies in  $F$  substituiert, giebt

$$F = J \int_{T'}^T \frac{\Pi}{t} dt. \quad (5)$$

Für eine sehr kleine Temperaturdifferenz  $\tau$  ist

$$\begin{aligned} \Pi(T) - \Pi(T') &= \frac{d\Pi}{dt} \tau, \\ \int_{T_1}^T (\sigma_1 - \sigma_2) dt &= (\sigma_1 - \sigma_2) \tau. \end{aligned}$$

Daher wird (1a)

$$F = J \left( \frac{d\Pi}{dt} + \sigma_1 - \sigma_2 \right) \tau, \quad (6)$$

oder nach (4) resp. (5) auch

$$F = J \frac{\Pi}{T} \tau. \quad (7)$$

Wenn  $\sigma_1 - \sigma_2 = 0$  wäre, so würde nach (3)

$$\frac{\Pi}{T} = \text{Const}$$

und

$$F = J \cdot \frac{\Pi}{T} (T - T')$$

werden; erinnert man sich, dass  $F = E \cdot M$  ist, wo  $E$  die elektromotorische Kraft,  $M$  die durchgegangene Elektrizitätsmenge bedeutet, die wir aber hier  $= 1$  angenommen haben, so führt dies auf die frühere einfache Relation zurück.

Wenn wir uns gestatten in dem Temperaturintervall  $\tau$  die Functionen  $\frac{d\Pi}{dt}$  und  $\sigma_1 - \sigma_2$  constant zu betrachten, so lassen die Gleichungen (6) und (7) eine einfache Deutung zu. Setzen wir  $M = 1$  und daher  $F$  numerisch gleich  $E$ ; endlich  $E = \alpha \tau$ , wo  $\alpha$  eine unmittelbar ersichtliche Bedeutung hat, so wird

$$E = J \cdot \frac{\Pi}{T} \tau = \alpha \tau; \quad (7a)$$

daher

$$\Pi = \frac{1}{J} T \cdot \alpha = \frac{1}{J} T \cdot \frac{dE}{dt}. \quad (7b)$$

Diese Gleichung ist allgemein gültig, Differenzirbarkeit von  $E$  vorausgesetzt.

Sie zeigt, dass die PELTIER-Wärme für  $\frac{dE}{dt} = 0$ , d. h. für die Löthstelle, welche auf der neutralen Temperatur liegt, verschwindet.

Ferner wird

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \frac{\Pi}{t} - \frac{d\Pi}{dt} = - \frac{1}{J} t \frac{d^2 E}{dt^2}, \quad (6a)$$

wie sich unter den gemachten Voraussetzungen auch aus der allgemein gültigen Gleichung

$$\int_{T_1}^T \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{t} dt = \frac{\Pi'}{T'} - \frac{\Pi}{T} = \frac{1}{J} \left[ \left( \frac{dE}{dt} \right)_{T_1} - \left( \frac{dE}{dt} \right)_T \right]$$

ableitet.

10) Da immer die Differenz der »spezifischen Wärmen« in die Gleichung eingeht, so lässt sich aus den thermoelektrischen Kräften eines Paares noch nichts über die Einzelwerthe aussagen. Auf die Versuche von THOMSON, welche den nach ihm später benannten Effekt unzweifelhaft zeigten, sei hier nur hingewiesen<sup>1)</sup>, weil sie durch die späteren von LE ROUX<sup>2)</sup> überholt worden sind. Des letzteren Methode ist im Wesentlichen die folgende. Zwei gleiche Stäbe vom rechteckigen Querschnitt aus demselben Metall liegen horizontal in einem kleinen Abstand (wenige Centimeter) neben einander. Die einen Enden sind durch einen federnen Metallstreifen mit einander verbunden. Die anderen Enden dienen zum Ein- und Austritt des Stromes. Die ersten Enden werden auf 100°, die anderen auf 0° gehalten. Zwischen die Stäbe, denselben gut anliegend, aber durch dünne isolirende Schichten von ihnen getrennt, wird eine Thermosäule aus 13 Wismuth-Antimonelementen gebracht. Bei vollständig gleicher Beschaffenheit der Stäbe sollten die entgegengesetzten Seiten der Thermosäule immer gleiche Temperatur haben und ein in ihren Kreis geschalteter Multiplicator keinen Ausschlag zeigen. Da die Löthstellen der Thermosäule eine Strecke des Stabes bedeckten, in welcher die Temperatur von etwa 25—50° anstieg, so hatte dies zwar Schwierigkeiten, liess sich aber doch angenähert erreichen. Doch muss bezüglich der sorgfältigen Details auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Geht ein Strom durch die Stäbe, so fliesst er in dem einen von kalt nach warm, im anderen entgegengesetzt. Die Thermosäule zeigt daher den doppelten THOMSON-Effekt an. Nach Commutiren des Stromes nimmt die Nadel eine Stellung nach der andern Seite an; die Differenz der Einstellungen nach links und rechts entspricht dem 4 fachen des gesuchten Werthes. Um endlich von Strukturverschiedenheiten in den Stäben und daraus entspringenden inneren PELTIER-Effekten frei zu werden, wird auch der Wärmestrom commutirt, bezw. die Stäbe werden, was auf das Gleiche herauskommt, umgelegt. Um endlich zu erreichen, dass bei allen Metallen die stationäre Temperaturvertheilung der nicht vom Strom durchflossenen Stäbe die gleiche ist, wird zunächst das äussere Wärmeleitungsvermögen gleich gemacht, indem alle mit demselben schwarzen Firniss überzogen werden; ferner erhalten alle die gleiche Peripherie, und endlich wird der Querschnitt so gewählt, dass das Produkt aus diesem in die innere Wärmeleitfähigkeit für alle das gleiche ist. Damit ist auch dieser Bedingung genügt, und da von LE ROUX endlich (an Neusilber) die Proportionalität mit der Stromstärke nachgewiesen wurde, so können die erhaltenen Zahlen vergleichbar gemacht werden. In den folgenden Resultaten, welche nur relative Zahlen (für die Temperaturänderung?) darstellen, bedeutet positives Vorzeichen wieder Temperaturzunahme, wenn der elektrische Strom in Richtung des Wärmestromes verläuft.

	THOMSON-Effekt		THOMSON-Effekt
Wismuth von E. BECQUEREL <sup>3)</sup> . . . . .	+73	Blei . . . . .	merklich Null
„ rein . . . . .	—31	Messing . . . . .	+ 0·3
Neusilber . . . . .	—25	Silber . . . . .	+ 6
Platina . . . . .	—18	Kupfer . . . . .	+ 2
Aluminium . . . . .	— 0·1	Aluminiumbronze (ca. $\frac{1}{10}$ ) . . . . .	+ 6
Zinn . . . . .	— 0·1	Zink . . . . .	+11

<sup>1)</sup> THOMSON, PAPERS, Vol. II, pag. 199—266. Transact. Roy. Soc. Febr. 1856.

<sup>2)</sup> LE ROUX, Ann. Chim. Phys. (4) 10, pag. 201. 1867; insbesondere 258—277.

<sup>3)</sup> 10 Thle. Wismuth, 1 Thl. Antimon.

THOMSON-Effekt		THOMSON-Effekt	
Cadmium . . . . .	+ 31	Künstliches Antimon . . . . .	+64
Eisen . . . . .	- 31	Antimon von E. BECQUEREL <sup>1)</sup>	-24

Nach diesen Daten, welche für eine mittlere Temperatur von ca. 40° C. gelten, darf man Blei als nahezu frei von THOMSON-Effekt ansehen<sup>2)</sup>. Wir wollen dieses daher als Normalmetall (*standard metal*) ansehen. Wäre bewiesen, dass Blei für alle Temperaturen diese Eigenschaft besitzt, so könnten wir für alle anderen Metalle durch einfache thermoelektrische Messungen die spezifische Wärme für Elektrizität und daher auch den Antheil, welchen die Contactstelle zur elektromotorischen Kraft liefert, ermitteln. Wenn noch ein zweites Metall der gleichen Eigenschaft wie Blei existirte, so könnten wir durch eine Combination der beiden absolute Temperaturen in beliebigem Umfang messen. Bis jetzt kennen wir kein solches, weder im festen noch im flüssigen Zustand.

11) PELTIER-Effekt. Absolute Wärmemessungen hat LE ROUX (l. c.) angestellt. Die Resultate sind:

Die Electricitätsmenge, welche 1·314 gr Cu ausscheidet, bringt hervor beim Uebergang von Kupfer zu	Die PELTIER'sche Wärme Π	Elektromotorische Kraft <i>E</i> zwischen 0 und 25° (relatives Maass)	Π/ <i>E</i>
BECQUEREL's Antimon . . . . .	-14·5 cal.	+ 60	0·242
Käuflichem Antimon . . . . .	- 5·4 „	+ 18	0·300 (?)
„ Eisen . . . . .	- 2·8 „	+ 12·5	0·224
„ Cadmium . . . . .	- 0·51 „	+ 2·2	0·232
„ Zink . . . . .	- 0·43 „	+ 0·7	0·614 (?)
„ Neusilber . . . . .	+ 2·75 „	- 11·7	0·235
Reinem Wismuth . . . . .	+21·3 „	- 81	0·263
BECQUEREL's Wismuth . . . . .	+28·8 „	-113	0·255

In relativem Maasse hat EDLUND<sup>3)</sup> Messungen mittelst eines metallenen Luftthermometers nach Art der Abkühlungsmethode (für spezifische Wärmemessungen) gemacht; desgleichen SUNDELL<sup>4)</sup> in derselben Weise. Die Mittelwerthe sind:

Nach EDLUND:

	Elektromotor. Kraft gegen Kupfer ( <i>E</i> )	PELTIER-Effekt Π	$\frac{E}{\Pi}$		Elektromotor. Kraft gegen Kupfer ( <i>E</i> )	PELTIER-Effekt Π	$\frac{\Pi}{E}$
+							
Eisen . . . . .	146·18	130·99	1·12	Blei . . . . .	27·27	22·20	1·23
Cadmium . . . . .	9·79	6·88	1·42	Zinn . . . . .	38·84	24·71	1·57
Zink . . . . .	0·76	0·34	2·24	Aluminium . . . . .	42·15	30·77	1·37
Kupfer . . . . .	0·00	0·00	—	Platin . . . . .	58·41	45·03	1·30
Silber . . . . .	1·89	1·29	1·47	Palladium . . . . .	115·04	96·23	1·20
Gold . . . . .	23·92	14·76	1·62	Wismuth . . . . .	835·10	783·1	1·07

1) 1 Aeq. Antimon, 1 Aeq. Cadmium und ca.  $\frac{1}{2}$  des Ganzen Wismuth.

2) Vergl. aber dazu die Arbeiten von BATTELLI (Beibl. 11, pag. 725. 1887; auch in § 15 dieses Aufsatzes erwähnt), ferner Beibl. 12, pag. 121. 1888, THOMSON-Effekt in Nickel.

3) EDLUND, POGG. Ann. 143, pag. 404, 534. 1871; vergl. auch ibid. Bd. 140, pag. 435. 1870.

4) SUNDELL, POGG. Ann. 149, pag. 144. 1873.

Nach SUNDELL:

	Elektromotor. Kraft gegen Kupfer ( $E$ )	PELTIER- Effekt $\Pi$	$\frac{E}{\Pi}$		Elektromotor. Kraft gegen Kupfer ( $E$ )	PELTIER- Effekt $\Pi$	$\frac{E}{\Pi}$
+							
12 Bi + 1 Sn <sup>1)</sup>	254.74	270.69	1.10	Kupfer . .	0	0	—
8 Bi + 1 Sn .	234.18	236.39	1.09	Neusilber . .	98.08	103.12	1.05
4 Bi + 1 Sn .	137.49	145.75	1.06	32 Bi + 1 Sb .	295.01	295.24	1.00
Eisen . . .	82.36	86.12	1.05	Wismuth . .	417.14	460.06	1.10
2 Bi + 1 Sn .	49.76	81.59	1.04	32 Bi + 3 Sb .	533.98	680.94	1.29
				—			

Die Abhängigkeit des PELTIER-Effekts von der Temperatur (Gleichung 7b) hat LE ROUX (l. c.) wenigstens für einen Fall als in Uebereinstimmung mit der Theorie gezeigt.

Bestimmungen von H. JAHN <sup>2)</sup> ergaben:

	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden
Cu/Ag . . .	-- 0.495 Cal.	— 0.413 Cal.	Cu/Zn . . .	— 0.353 Cal.	— 0.585 Cal.
Cu/Fe . . .	— 2.64 „	— 3.163 „	Cu/Cd . . .	— 0.617 „	— 0.616 „
Cu/Pt . . .	+ 0.327 „	+ 0.320 „	Cu/Ni . . .	+ 4.68 „	+ 4.362 „

Dass der PELTIER-Effekt bei der Temperatur der maximalen thermoelektromotorischen Kraft (neutraler Punkt) verschwindet, hat BUDDE <sup>3)</sup> gezeigt.

Wir wenden uns zu den elektromotorischen Kräften.

12) Combinationen mit festen Metallen. Die Messungen von GAUGAIN <sup>4)</sup>, AVENARIUS <sup>5)</sup> u. A. zeigten, dass die thermoelektrische Kraft  $E$  der Regel nach durch eine quadratische Function der Temperaturen der Löthstellen sich darstellt; nach AVENARIUS

$$E = b(t_1 - t_2) \pm c(t_1^2 - t_2^2) = (t_1 - t_2) [b \pm c(t_1 + t_2)].$$

Daher wird  $E = 0$  ausser für  $t_1 - t_2 = 0$  für  $t_1 + t_2 = \pm \frac{b}{c} = 2t_m$ ; setzt man  $t_m$  ein, so ist

$$E = b(t_1 - t_2) \left( 1 \mp \frac{t_1 + t_2}{2t_m} \right).$$

Demnach erreicht (Fig. 95)  $E$  ein Maximum, wenn man bei constant erhaltenem  $t_2$  die Temperatur  $t_1$  stetig zunehmen lässt, für  $t_1 = t_m$ ; man nennt daher  $t_m$  die Temperatur des neutralen Punktes.  $E$  stellt sich dar als eine Parabel, deren Scheitel über der Abscisse  $t_m$  liegt. Nach AVENARIUS ist z. B. für

- Silber — Eisen:  $E = (t_1 - t_2) [ 3.294 - 0.00737 (t_1 + t_2) ]$ ,
- Silber — Zink:  $E = (t_1 - t_2) [ -0.299 + 0.00214 (t_1 + t_2) ]$ ,
- Kupfer — Eisen:  $E = (t_1 - t_2) [ 0.965 + 0.00175 (t_1 + t_2) ]$ ,
- Platin — Blei:  $E = (t_1 - t_2) [ 0.085 + 0.00460 (t_1 + t_2) ]$ .

<sup>1)</sup> Gewichtstheile.

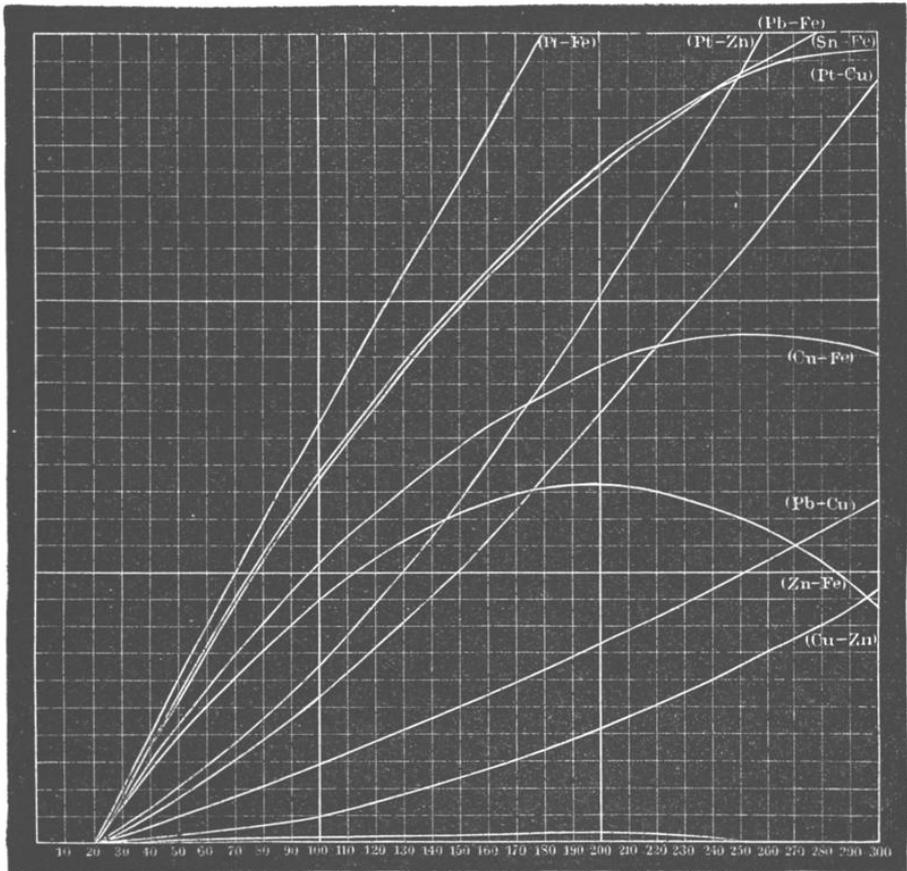
<sup>2)</sup> JAHN, WIED. Ann. 34, pag. 755. 1888.

<sup>3)</sup> BUDDE, POGG. Ann. 153, pag. 343. 1874. Vergl. über PELTIER-Effekt auch CAMPBELL, Proc. Roy. Soc. Edinburgh. 11, pag. 807. 1882—83; Beibl. 8, pag. 231. GORE, Phil. Mag. (5) 21, pag. 359. 1886; Beibl. 10, pag. 417. 1886. BATTELLI, Beibl. 11, pag. 726. 1887. CAMPBELL, Beibl. 12, pag. 402. 1888. SKOBELXYN u. ZINSERLING, Beibl. 12, pag. 539. 1888 (PELTIER-Effekt für Cu/Fe zwischen 0° und 100°). Endlich vergl. ausgedehnte Versuchsreihen von BATTELLI, Beibl. 14, pag. 296. 1890.

<sup>4)</sup> GAUGAIN, Ann. Chim. Phys. (3) 65. 1862.

<sup>5)</sup> AVENARIUS, POGG. Ann. 119, pag. 406. 1863.

Die Temperatur  $t_m$  des neutralen Punktes ist bei  
 Silber — Eisen  $223^\circ$ ; Silber — Zink  $69.7^\circ$ ; Kupfer — Eisen  $276^\circ$ ;  
 für Platin-Blei müsste er bei  $-23^\circ$  liegen.



(P. 95.)

Den neutralen Punkt kann man natürlich, ohne die ganze Funktion für  $E$  zu ermitteln, in der Weise aufsuchen, dass man die eine Lötstelle auf eine Temperatur  $t_1 < t_m$ , die andere auf  $t_2 > t_m$  bringt und dieselben so lange ändert, bis die elektromotorische Kraft gleich Null ist. Man erhält so durch eine elektrische Nullmethode  $t_1$  und  $t_2$  und daher  $t_m = \frac{t_1 + t_2}{2}$ .

13) Thermoelektrische Diagramme. Aus der Gleichung von AVENARIUS folgt

$$\frac{dE}{dt_1} = b \pm 2ct_1 = 2c(t_m \pm t_1) = (k_2 - k_1)(t_m \pm t_1).$$

Das Glied  $2ct_1$  gibt die Abweichung der elektromotorischen Kraft von der Proportionalität mit der Temperatur an; man muss es als die Differenz zweier Glieder  $k_1$  und  $k_2$ , von denen jedes sich auf das eine der beiden Metalle des Thermoelementes bezieht, auffassen. Nimmt man für alle Elemente als Vergleichsmetall Blei, so wird man annäherungsweise in ihm  $k = 0$  setzen können. Ist  $E$  für alle Combinationen wirklich eine Parabel, so muss  $\frac{dE}{dt}$  sich als lineare

Temperaturfunktion darstellen (thermoelektrisches Diagramm); für Blei nehmen wir als die Diagrammlinie die Abscissenaxe, welche gleichzeitig die Temperaturaxe darstellen soll. Der Punkt, wo das Diagramm eines Metalles die Abscissenaxe schneidet, wäre die neutrale Temperatur gegen Blei. Zwei andere Diagramme (z. B. das für Eisen und Kupfer) schneiden sich in einem Punkt, dessen Abscisse ihre neutrale Temperatur angiebt.

Die meisten festen Metalle geben in der That innerhalb der Temperaturgrenzen der Beobachtung (bis ca. 400° C.) gerade Linien. Man kann dieses Resultat mit TAIT interpretiren, indem man die spezifische Wärme  $\sigma$  der Elektrizität der absoluten Temperatur proportional setzt. Einige Metalle dagegen machen Ausnahmen, namentlich Eisen und Nickel; sie zeigen nach anfangs geradlinigem Verlauf Biegungen. Dies ist ein anderer Ausdruck für die Thatsache, dass solche Combinationen, z. B. ein Fe/Pt-Element mit zunehmender Temperaturdifferenz bis zu 400° Steigerung der elektromotorischen Kraft giebt, dann fällt sie eine Kleinigkeit, aber nur sehr wenig, geht wieder etwas in die Höhe und dann von ca. 600° an wieder steil aufwärts. Wir können aus den umfassenden Versuchen von THOMSON, TAIT, KNOTT und MAC GREGOR nicht gut alle Daten und ihre graphische Darstellung geben; verweisen daher nur auf die hauptsächlichsten Abhandlungen<sup>1)</sup> und die Zusammenstellung in WIEDEMANN'S Elektrizität II; namentlich pag. 298—303. 1883. Vergl. daselbst auch die genaueren Literaturangaben. Wir führen hier als Beispiel nur wenige Zahlen an; die Einheit der elektromotorischen Kraft ist  $10^{-10}$  eines GROVE-Elementes.

	$10^5 k$		$10^5 k$
Blei (Annahme) . . . . .	0	Zinn . . . . .	+ 28
Eisen . . . . .	— 247	Aluminium . . . . .	+ 20
Platin, weich . . . . .	— 56	Palladium . . . . .	— 182
„ hart . . . . .	— 38	Nickel (bis 175°) . . . . .	— 260
Magnesium . . . . .	— 48	„ (250—310°) . . . . .	+1225
Neusilber . . . . .	— 260	„ (über 340°) . . . . .	— 260
Cadmium . . . . .	+ 218	Gaskohle . . . . .	— 193
Zink . . . . .	+ 122	Natrium . . . . .	— 213
Silber . . . . .	+ 76	Kalium . . . . .	— 67
Gold . . . . .	+ 52	Cobalt . . . . .	— 585
Kupfer . . . . .	+ 48		

Ob die Erscheinungen der Recalescenz<sup>2)</sup> von Eisen (dass es beim Abkühlen von Weissgluth sich erst zusammenzieht, dann bei schwacher Rothgluth sich wieder ausdehnt, dabei wieder aufleuchtet und sich dann regelmässig weiter zusammenzieht) mit den Aenderungen des THOMSON-Effektes, wie wohl zu vermuthen ist, zusammenhängen, mag dahingestellt bleiben<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> TAIT, POGG. Ann. 152, pag. 427. 1874; Trans. Roy. Soc. Edinburgh 27, pag. 125. 1872 u. 1873. KNOTT u. MAC GREGOR, Trans. Roy. Soc. Edinb. 28, pag. 321. 1878.

<sup>2)</sup> Von neuerer Litteratur vergl. A. BATTELLI, Mem. di Torino (2) 36. 1884; Beibl. 9, pag. 49. 1885 (Legirungen). C. L. WEBER, WIED. Ann. 23, pag. 447. 1884 (feste und flüssige Amalgame; Versuche, um einen Zusammenhang mit der Struktur zu erkennen). J. BUCHANAN, Phil. Mag. (5) 20, pag. 117. 1885; Beibl. 9, pag. 593. 1885; Thermoelektromotorische Kraft Blei/Kohle; neutrale Punkte bei  $-85^{\circ}$  C. LE CHATELIER, Compt. rend. 102, pag. 819. 1886; Beibl. 10, pag. 416. 1886; Pt, Pd und Fe bis zu sehr hohen Temperaturen. BATTELLI, Beibl. 11, pag. 829. 1887; 12, pag. 269. 1888 (Legirungen gegen Blei verglichen; desgleichen Na/Pb).

<sup>3)</sup> GORE, Phil. Mag. (4) 37, pag. 59. 1869. BARETT, Phil. Mag. (4) 26, pag. 472. 1873. HEIM, Inauguraldissertation, München. H. KUTZNER, 1885 (Literatur); vergl. auch W. KOHL-RAUSCH, WIED. Ann. 33, pag. 42. 1888.

14) Geschmolzene Metalle. Aus den früher angegebenen Gründen hat der Referent Versuche mit flüssigen Metallen angestellt. Es ergibt sich, dass auch hier die thermoelektrische Kraft eine complicirtere Funktion der Temperatur ist. In vielen Fällen ist sie sogar höher als vom 2ten Grade. Die Annahme TAIT's, dass die spezifische Wärme der Elektrizität der absoluten Temperatur proportional sei, was zur Gleichung der Parabel führt, ist also für geschmolzene Metalle nicht zulässig. Als einen Beleg geben wir einige Zahlen aus der Curve für das Element Pb/Hg. Es ist wegen der Eigenschaft des Bleies, keinen THOMSON-Effekt zu zeigen, von besonderem Interesse.

## Blei/Quecksilber.

	$\theta$	$E$	$dE/d\theta$		$\Pi$ (cal.)
			beobachtet	berechnet	
20°	293°	0	3.4	—	46.2
100°	373°	340	4.8	—	83.0
200°	473°	920	7.0	6.5	153.7
300°	573°	1710	9.2	8.3	244.6
400°	673°	2640	10.2	10.0	318.5
500°	773°	3750	12.5	11.8	448.3
580°	853°	4940	19.0	13.2	751.9

Die erste Spalte giebt die Temperatur der wärmeren Contactstelle in Grad Celsius, die zweite dieselbe gerechnet vom absoluten Nullpunkt. Die Temperatur der anderen Contactstelle ist fortwährend gleich 20° C. gedacht. Die dritte Spalte enthält die elektromotorische Kraft  $e$  in Mikrovolt. Stellte sich  $e$  als Funktion von  $\theta$  durch eine Curve zweiten Grades dar, so sollte  $de/d\theta$  lineare Funktion von  $\theta$  sein. Den beobachteten Werth von  $de/d\theta$  zeigt die vierte Spalte, die fünfte den aus den beiden ersten Zahlen der vierten Spalte berechneten Werth. Die Abweichungen gehen weit über die Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler hinaus. — Die letzte Spalte giebt diejenige Wärmemenge in Gramme-calorien, welche an den Contactstellen von der absoluten Temperatur  $\theta$  entsteht, wenn die Elektrizitätsmenge, welche 2 gr Wasserstoff elektrochemisch äquivalent ist (193000 Coulombs), durch sie hindurchfließt (elektrochemische Elektricitätseinheit).

Wenn man aus den Versuchen von LE ROUX (der für den THOMSON-Effekt ja keine absoluten Werthe giebt) schliesst, dass in Blei kein THOMSON-Effekt stattfindet, so müsste ein solcher in Quecksilber vorhanden sein. Und zwar würde seine Grösse durchaus nicht unbedeutend sein. Es folgt dies aus Beobachtungen an den Ketten Hg/Cu, Hg/Pt, Hg/Fe, deren elektromotorische Kraft für einige Temperaturdifferenzen gemessen wurde. In den Metallen Cu, Pt, Fe ist der THOMSON-Effekt theilweise sehr erheblich; in Quecksilber müsste er nach dem Ergebniss dieser Messungen von mindestens gleicher Grösse sein.

In dem Thermoelement Pb/Hg mögen die Contactstellen die resp. absoluten Temperaturen  $\theta$  und  $\vartheta$  ( $\theta > \vartheta$ ) haben; es mag so lange geschlossen gedacht werden, bis sein Thermostrom die elektrochemische Elektricitätseinheit durch dasselbe hindurchgeschickt hat. Dann ist bei der Temperatur  $\theta$  die Wärmemenge  $\Pi_\theta$  aufgenommen, bei  $\vartheta$  die Wärmemenge  $\Pi_\vartheta$  an die Umgebung abgegeben worden. Die Differenz  $\Pi_\theta - \Pi_\vartheta$  kann in dem vorliegenden Beispiele nicht vollständig in elektrische Energie übergeführt sein (bei einer entgegengesetzten Krümmung der Curve wäre sie nicht das alleinige Aequivalent, sondern

es wäre noch Wärme aus dem Inneren der Metalle selber in Arbeit umgesetzt worden).

Die folgende Tabelle giebt für verschiedene Temperaturintervalle die Wärme  $\Pi_{\theta} - \Pi_{\vartheta}$  in Gramme-calorien. Ferner die elektrische Arbeit  $Z$  in gleichem Maasse. Es ergibt sich aus ihr, dass im günstigsten Falle 47% der Wärme  $\Pi_{\theta} - \Pi_{\vartheta}$  als nutzbare elektrische Arbeit auftreten. Der Rest von wenigstens 53% bleibt in den Metallen selber in der Form von (reversibler) Wärme. Sie ist in der vierten Spalte angegeben. — Die Thermokette nimmt bei der höchsten Temperatur  $\theta$  die Wärmemenge  $\Pi_{\theta}$  auf; mindestens mit diesem Wärmecapital arbeitet die Kette. Wie viel von dieser Wärme tritt als nutzbare Arbeit auf? Die sechste Spalte zeigt, dass es höchstens 40% sind. Wäre von der Wärmemenge  $\Pi_{\theta}$  der ganze, nicht in Arbeit verwandelte Rest bei der Temperatur  $\vartheta$  abgegeben worden, so müsste der Bruchtheil  $(\theta - \vartheta)/\theta$  in Stromenergie übergeführt worden sein. Die folgende Spalte enthält diesen Bruch.

Temperatur- Intervalle	$\Pi_{\theta} - \Pi_{\vartheta}$	Elektrische Arbeit $Z$	$(\Pi_{\theta} - \Pi_{\vartheta}) - Z$ d. h. Wärme in den Metallen	Elektr. Arb. $\frac{Z}{\Pi_{\theta} - \Pi_{\vartheta}}$	Elektr. Arb. $\frac{Z}{\Pi_{\theta}}$	$\frac{\theta - \vartheta}{\theta}$	$\frac{\Pi_{\theta} - \Pi_{\vartheta}}{\Pi_{\theta}}$
20—100°	36·8	15·8	21·0	0·43	0·19	0·21	0·44
20—200°	107·5	42·7	64·8	0·40	0·28	0·38	0·70
20—300°	198·4	79·4	119·0	0·40	0·32	0·49	0·81
20—400°	272·3	128·5	149·8	0·47	0·40	0·56	0·85
20—500°	402·1	174·0	228·1	0·43	0·39	0·62	0·89
20—580°	705·7	229·2	476·5	0·32	0·30	0·66	0·94

Auch die anderen Elemente mit flüssigen Metallen führen zu wesentlich den gleichen Resultaten wie das Pb/Hg-Element. Mit den Curven für letzteres hat in dem grössten Theile fast genau gleichen Verlauf diejenige für Hg/(Hg + Bi + Pb). Sie zeigt aber eine besondere Eigenthümlichkeit an einer Stelle. Bis 180° convex gegen die Abscissenaxe, wird sie zwischen 180° und 210° concav und von da wieder convex. Sie gleicht in dieser Beziehung qualitativ durchaus der Curve, welche Platin-Eisenelemente geben, nur dass in letzteren die Erscheinung noch prägnanter ausgesprochen ist. Beim Pt/Fe-Element steigt bis etwa 360° die Curve steil und etwas concav gegen die Abscissenaxe an, biegt dann rasch gegen die horizontale Richtung um, hat bei 420° ein Maximum, fällt von diesem ganz wenig (fast horizontal) zu einem Minimum bei 520°, erhebt sich wieder langsam und steigt dann von etwa 630° an wieder ebenso steil bis zu 1000° an, wie auf der Strecke von 0° bis 360°.

Ganz analoges Verhalten zeigt das aus geschmolzenem Kalium und Quecksilber bestehende Element. Die Curve geht schlangenförmig in die Höhe. Ueber-einstimmende Werthe erhält man bei letzterem Elemente aber nur, wenn man die Dämpfe constant siedender Substanzen zur Erhitzung benutzt. Im Oel- und Luftbade untersucht, fallen bei gleicher Temperatur die Werthe oft ziemlich weit aus einander<sup>1)</sup>.

15) THOMSON-Effekt in Quecksilber. Den nach obigen Versuchen vorauszuberechnenden THOMSON-Effekt in Quecksilber hat HAGA<sup>2)</sup> direkt nachge-

<sup>1)</sup> Ueber die Thermoelectricität flüssiger Amalgame vergl. A. BATTELLI, Atti della R. Acc. dei Lincei (4) Rendic. (3) 2 Sem., pag. 37—44. 1887; Beibl. 11, pag. 828. 1887; ebendasselbst pag. 6—10 über die Thermoelectricität des Quecksilbers. Ueber letzteren Körper auch DES COUDEES, WIED. Ann. Bd. 43, pag. 673. 1891. Er weist nach, dass unter hydrostatischem Druck stehendes Quecksilber gegen nicht gedrücktes thermoelektrisch ist.

<sup>2)</sup> HAGA, WIED. Ann. 28, pag. 179. 1886.

wiesen. Er fand negatives Vorzeichen für denselben; betrifft seiner Grösse: wenn ein Strom von 1 Ampère von einem Querschnitt mit einer Temperatur  $77.5^\circ$  zu einem mit einer Temperatur  $78.5^\circ$  fliesst, wird im Leiter zwischen beiden eine reversible Wärmemenge von  $0.69 \cdot 10^{-6}$  Grammcocalorien erzeugt. — Der Effekt in Quecksilber verhält sich zu dem im sogen. BECQUEREL'schen Wismuth wie 1:3.5. — Er findet terner eine Zunahme mit wachsender Temperatur; doch war das Temperaturintervall nicht gross genug, um eine Entscheidung zu ermöglichen über die funktionelle Abhängigkeit von der Temperatur. — Erwähnt sei noch, dass HAGA auch im käuflichen Blei THOMSON-Effekt und zwar positiven fand. BATTELLI<sup>1)</sup> fand die vom Strom 1 GCS (10 Amp.) in 1 Sek. erzeugte Wärme  $E$  (für die Temperaturdifferenz  $1^\circ$ ) der absoluten Temperatur proportional (ausser im Eisen) und zwar  $10^6 E$  für

Cadmium	Antimon	Wismuth	Neusilber	10 Gew. Bi + 1 Sb	Blei
3.678	7.081	— 3.909	— 2.560	10.002	0.14 (?)

16) Ströme in chemisch gleichem Material. Auch in einem einzigen Metall können, wie schon SEEBECK am Wismuth beobachtet, Thermostrome entstehen. Nimmt man mit W. THOMSON an, was freilich nur eine Umschreibung ist, dass die von ihm mit  $\sigma$  bezeichnete Grösse nur Function der Temperatur sei (nicht etwa auch des Temperaturgefälles), so können diese Ströme nur durch eine sonstige Unsymmetrie erklärt werden. Veranlassungen zu solchen sind in festen Metallen gewöhnlich genügend vorhanden; es wird im Gegentheil schwerer sein, den Nachweis zu führen, dass das Material beiderseits der erwärmten (oder abgekühlten) Stelle chemisch und mechanisch gleichartig sei in dem ganzen Gebiet, in welchem die Temperatur örtlich nicht constant ist. Nach der freilich nicht direkt bewiesenen, aber auch sonst meist getheilten Auffassung des Referenten, bringt blosse Verschiedenheit des Temperaturgefälles in chemisch und mechanisch isotropen Körpern keinen Thermostrom hervor. Wir wollen die hauptsächlichsten Thatsachen, ohne sie mit Gewalt in diesem Sinne auslegen zu wollen, anführen:

a) In flüssigen Metallen kann durch ungleichen Temperaturabfall kein Strom erzeugt werden. Dies zeigte MATTEUCCI für Quecksilber, noch genauer hat es mit sehr empfindlichen Apparaten MAGNUS<sup>2)</sup> geprüft. Er tauchte in kaltes Quecksilber eine zweite mit Quecksilber gefüllte Capillarröhre mit ihrem offenen Ende. Das Quecksilber stand in ihr bis an die Oeffnung, so dass beide Metallmassen sich direkt berührten; das Quecksilber an der Kuppe war bis zu  $200^\circ$  erwärmt. MAGNUS giebt keine absolute Grösse an, unterhalb deren eine etwa auftretende elektrische Kraft hätte gelegen sein müssen. — Der Referent hat den gleichen Versuch mit dem flüssigen Amalgam (3 Hg + Pb + Bi) angestellt; bei ca.  $300^\circ$  Temperaturdifferenz aber keine elektromotorische Kraft erhalten, welche mehr als 0.5 Mikrovolt betragen hätte; dies war die Grenze des Messbaren. — Auch mit Blei, welches in geschmolzenes Blei eingetaucht wurde, war kein Strom mit Sicherheit nachweisbar (der Referent sagt aber nicht etwa »ein Strom mit Sicherheit nicht vorhanden«).

Da in beiden Metallen THOMSON-Effekt besteht, so kann dieser nicht mit den Thermostromen in einem einzigen Leiter zusammenhängen. Für flüssige Metalle darf man THOMSON's Annahme als bewiesen ansehen.

1) BATTELLI, Beibl. II, pag. 725. 1887 (Original nicht zugänglich; im Referat vermute ich einen Druckfehler bei Blei, wahrscheinlich ist die oben gegebene Zahl gemeint).

2) MAGNUS, POGG. Ann. 83, pag. 469 ff. 1851.

b) Temporäre oder permanente Aenderungen des elastischen Zustandes geben Veranlassung zu Strömen. Nach W. THOMSON<sup>1)</sup> geht der Strom bei

Eisen	durch die erwärmte Berührungsstelle	
temporär gedehnt	vom nicht gedehnten zum gedehnten	
permanent gedehnt	„ gedehnten „ nicht gedehnten	
temporär seitlich zusammengedrückt	„ nicht gedrückten „ gedrückten	
permanent seitlich zusammengedrückt	„ gedrückten „ nicht gedrückten	
permanent axial gepresst	„ nicht gepressten „ gepressten	
hart durch Ablöschen	„ abgelöschten „ angelassenen	
hart durch Tordiren	„ tordirten „ weichen	
Kupfer		
temporär gedehnt	„ gedehnten „ nicht gedehnten	
hart durch Torsion	„ weichen „ tordirten.	

Die Versuche von LE ROUX<sup>2)</sup> über den gleichen Gegenstand führten zu theilweise widersprechenden Resultaten.

Nach TUNZELMANN<sup>3)</sup> rührt dies daher, dass sich schwache und starke Spannung verschieden verhält.

COHN<sup>4)</sup> zeigte, dass bei Eisen und Stahl der Gang der Belastung von Einfluss ist; bei derselben Spannung erhält man andere Zahlen, wenn dieselbe auf dem Wege zunehmender als abnehmender Spannung erreicht wird; die Erscheinung gehört also zu den sogen. cyklischen. Der Unterschied zwischen THOMSON's und LE ROUX's Beobachtungen bezüglich des Eisens kann dadurch erklärt werden. EWING<sup>5)</sup> fand später wesentlich das Gleiche.

c) Dauernde Härtung hat gleichfalls erheblichen Einfluss; das zeigte schon SEEBECK für Stahl und schnell gekühltes Eisen im Gegensatz zu denselben Materialien im weichen Zustand. MAGNUS<sup>6)</sup> stellte in sinnreicher Weise Thermo-elemente aus demselben Metalle her; er fand dann die folgenden Ablenkungen seiner Galvanometernadel:

Strom durch warm von weich nach hart:			
Messing . . . . .	55°	Cadmium . . . . .	25°
Silber . . . . .	46°	Kupfer . . . . .	18°
Stahl . . . . .	45°	Gold mit 9·7 $\frac{1}{100}$ Kupfer	10°
Silber mit 28 $\frac{1}{100}$ Kupfer	40°	Platin . . . . .	5°
Strom durch warm von hart nach weich:			
Neusilber . . . . .	34°	Zinn . . . . .	5°
Zink . . . . .	30°	Eisen . . . . .	4°

Beim Blei war kein Strom nachzuweisen.

BARUS<sup>7)</sup> hat die Aenderung der thermoelektrischen Kraft geradezu als ein Maass für die Härte des Stahles aufgestellt. Der Strom geht durch warm von hart (durch Ablöschen) nach weich; meist auch vom Körper grösseren Leitungswiderstandes nach dem mit kleinerem. BARUS zeigt, dass man praktisch mit der thermoelektrisch definirten Härte operiren kann.

1) Nach der Zusammenstellung in WIED. El. I. c. pag. 284; vergl. W. THOMSON, Papers Vol. II., pag. 296.

2) LE ROUX, Ann. Chim. Phys. (4) 10, pag. 226. 1867.

3) TUNZELMANN, Phil. Mag. (5) 5, pag. 339.

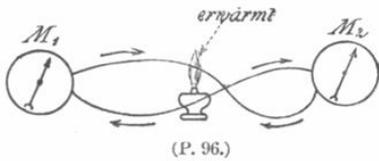
4) COHN, WIED. Ann. 6, pag. 385. 1879.

5) EWING, Beibl. 6, pag. 32. 1882.

6) MAGNUS, l. c.

7) BARUS, WIED. Ann. 7, pag. 383. 1879.

d) Ströme in scheinbar homogenen festen Metallen; desgleichen beim Zusammenlegen eines warmen und eines kalten Drahtes. — Betreffs der zahlreichen Beobachtungen, aus denen sich bisher keine durchgängige Regelmässigkeit ergeben hat, verweisen wir wieder auf WIEDEMANN Galvanismus II, pag. 304 ff.<sup>1)</sup> Wir heben nur folgendes hervor: Wenn die Enden eines Metalldrahtes auf constanter Temperatur gehalten sind und man erwärmt in der Mitte, sorgt aber (etwa durch einseitige Abkühlung mit einem Wasserstrom) für ungleichmässigen Temperaturabfall, so entstehen sehr häufig Ströme; sie wechseln jedoch, wie man leicht beobachten kann, mit der Stelle sehr erheblich ihre Stärke, bisweilen sogar den Sinn, so dass man annehmen kann, es handle sich hier um



den Einfluss von Verunreinigungen etc., welche auf verschiedenen Stellen verschieden vertheilt sind. — Erhitzt man einen gerade ausgestreckten Platindraht, so entsteht nur ein schwacher Strom. Schlingt man nun in denselben einen Knoten und erhitzt seitlich desselben, so entsteht ein

starker Strom (BECQUEREL). Ebenso wenn man statt einen Knoten zu schürzen, eine Stelle des Platindrahtes mit Platinblech oder -draht umwickelt und daneben erhitzt. Der Versuch mit dem Knoten geht aber nach GAUGAIN<sup>2)</sup> nicht, wenn die Theile des Drahtes sich im Knoten nicht berühren. Nach ihm müssen zwei verschieden warme Drahttheile daselbst zusammenstossen. Man erhält die Ströme auch, wenn man den in den Multipliator mit seinen Enden eingeschraubten Platindraht biegt, wie nebenstehend (Fig. 96) angegeben; in den beiden Drahtschlingen läuft dann der Strom, wie die Pfeile angeben. Die Versuche gelingen auch mit anderen Drähten, am besten (z. B. bei Kupfer), wenn die Drähte verschieden hart sind.

Sehr stark werden dieselben, wenn die Oberflächen mit fremden Schichten, die nur sehr dünn zu sein brauchen, bedeckt sind. Solche hat GAUGAIN hergestellt durch Oxydation oder durch »Carburirung« (man erhitzt z. B. einen Silberdraht einige Minuten lang in dem blauen Theil einer Spiritusflamme, wodurch er matt anläuft). Er ordnet diese Oxydschichten ihrer thermoelektrischen Stellung nach in eine Reihe und zeigt, dass der Sinn der Ströme mit dieser Reihe (die aber selbst durch eine Zahl solcher Versuche ermittelt ist) übereinstimmt, sobald man annimmt, dass in der, wenn auch dünnen Oberflächenschicht, die Temperatur nicht constant ist; man hat dann immer ein wirkliches Thermoelement. Für diese Erklärung spricht der Umstand, dass wenn man zwischen zwei Silberdrähte ein noch so dünnes Plättchen Platinblech legt, der Strom immer im Sinne Ag/Pt heiss/Pt kalt/Ag geht.

Die beim raschen Zusammenlegen eines heissen und eines kalten Metalldrahtes entstehenden flüchtigen Ströme hatte schon früher MAGNUS (l. c.) verfolgt; aber auch seine Versuchsergebnisse sind schwer zusammenzufassen.

In grob krystallisirten Metallen, wie Wismuth, spielen jedenfalls die verschiedenen Krystallflächen eine Rolle; z. B. erhielt MATTHIESSEN eine andere thermoelektromotorische Kraft gegen Silber (bei constanter Temperaturdifferenz) je nachdem das Wismuth axial oder äquatorial dem Silber anlag (vergl. No. 20).

<sup>1)</sup> Ausserdem von neuerer Literatur: HOORWEG, WIED. Ann. 9, pag. 552, insbes. 557. 1880. — R. OVERBECK, WIED. Ann. 22, pag. 344. — PILLEUR u. JANNETAZ Beibl. 10, pag. 370. 1886 (gewalzte Platten aus Zink etc.).

<sup>2)</sup> GAUGAIN, Ann. Chem. Phys. (3) 65, pag. 82 ff. 1862.



thermoelektrischen, wenn man darunter allgemein diejenigen versteht, bei welchen Wärme in elektrische Energie verwandelt wird in den Molekülen des Körpers und wo daher der Umsetzungsbetrag von den individuellen Eigenschaften des Stoffes abhängt. Da die Vorgänge aber, sofern es sich bis jetzt lediglich um Thatsachen und die formale Beschreibung derselben handelt, zu den vielfachen Aenderungen der Beschaffenheit der Materie im Magnetfeld gezählt werden können, so nimmt der Ref. an, dass sie dort behandelt werden.

17) Thermoelektrisches Verhalten in Krystallen. Bezüglich der Theorie verweisen wir auf THOMSON, l. c. pag. 266. Genauere Beobachtungen liegen nach Kenntniss des Ref. bis jetzt wenige vor<sup>1)</sup>.

18) Versuche, das thermoelektrische Verhalten mit anderen Eigenschaften in Zusammenhang zu bringen, sind bis jetzt nur wenige gemacht. Da die Ströme keine Aenderungen in ihrem Kreise hervorbringen (wie die Ketten chemische Prozesse), so fehlt die Möglichkeit, Relationen zu derartigen Aenderungen zu finden. Die wenigen Beziehungen zwischen elektromotorischer Kraft, PELTIER- und THOMSON-Effekt sind zwar werthvolle Reciprocitätsrelationen, über die Natur der Erscheinung lehren sie uns aber nicht mehr, als was auch die Abhängigkeit der Kraft von der Temperatur aussagt. Man hat von Anfang an einen Zusammenhang mit der elektrischen Leitungsfähigkeit betont; in der That geben auch im Allgemeinen schlechte Leiter hohe thermoelektrische Kräfte; aber doch nicht in der Art, dass eine durchgängige Regelmässigkeit zu erkennen wäre. Complicirend kommt hinzu, dass man über mindestens zwei thermische Constanten verfügt.

Da das thermoelektrische Verhalten immer von den Constanten zweier Körper abhängt und sich von so vielen Kräften beeinflusst zeigt, so wird man einige Aussicht, einen Einblick zu gewinnen nur dann haben, wenn man zunächst an solchen Fällen die Untersuchung anstellt, wo offenbar ein Material besonders stark den Charakter der Erscheinung beeinflusst; auch sollte man feste Körper zunächst ausschliessen. Ein solches Beispiel liegt vor in dem bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Amalgam, das aus 3 Thln. Hg, 1 Thl. Bi und 1 Thl. Pb besteht. Dieses zeigt nach den Beobachtungen des Ref. (mit Hg combinirt) zwischen etwa 180 und 214° einen Wendepunkt in dem Gang der thermoelektrischen Kraft; die Curve steigt beschleunigt bis 180° (convex gegen die Temperaturaxe), biegt etwas oberhalb dieses Punktes um, wird concav und steigt dann wieder convex weiter. Da andere Combinationen mit Quecksilber ein solches Verhalten nicht erkennen lassen, darf man schliessen, dass es vom Amalgam herrühre. Versuche, welche auf Veranlassung des Referenten ENGLISCH ausführte ergeben nun in der That ein überraschendes Parallellanfen von  $de/dt$  und  $dw/dt$ , wenn  $w$  der Widerstand des Amalgames bedeutet. Innerhalb des charakteristischen Gebietes ist nahezu

$$de/dt = k \cdot dw/dt.$$

Liegt darin auch die Andeutung einer Beziehung ausgesprochen, so entbehrt sie doch offenbar noch der Allgemeinheit<sup>2)</sup>. Natürlich könnte nur die Differenz von  $dw/dt$  für beide Leiter entscheidend sein; dieser einfachen Annahme widersprechen andere Thatsachen; man müsste daher an die complicirtere Form

$$de/dt = k_1 \frac{dw_1}{dt} - k_2 \frac{dw_2}{dt}$$

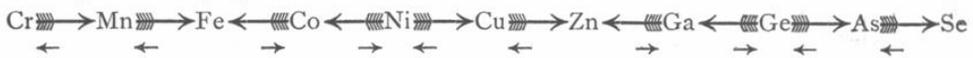
<sup>1)</sup> vergl. TH. LIEBISCH, WIED. Ann. 39, pag. 390. 1890. Discussion der Beobachtungen von H. BÄCKSTRÖM an Eisenglanz und Zurückführung derselben auf THOMSON'S Ausdruck.

<sup>2)</sup> BIDWELL, Proc. Roy. Soc. 37, pag. 25. 1884; Beibl. 9, pag. 53. 1885.

denken und annehmen, dass das zweite Glied im speciellen Falle klein oder nahezu constant sei. Bestimmt man den Faktor  $k_1$ , indem man unter  $w$  den absoluten Widerstand von  $1 \text{ cm}^3$  versteht, so ergibt sich derselbe zu rund  $100 [G^{\frac{1}{2}} C^{-\frac{1}{2}} S^{-1}]$ . Es wird die weitere Aufgabe sein, diesen Faktor und seine Dimension zu deuten.

Bezüglich des THOMSON-Effektes schliesst BIDWELL<sup>1)</sup>; dass er proportional sei dem Produkt aus der specifischen Wärme in den specifischen Widerstand minus der mit einer Constanten multiplicirten Ausdehnung.

Einen Versuch in anderer Richtung hat P. BACHMETJEW<sup>2)</sup> gemacht. Ordnet man die Elemente, wie in dem periodischen System, nach ihren Atomgewichten, so findet er, dass in den meisten Fällen der Thermostrom je zweimal nach links, dann zweimal nach rechts, dann wieder zweimal nach links geht u. s. w., z. B. wenn wir aus der Mitte der Reihe Elemente herausgreifen (wo möglichst Beobachtungen vorliegen):



Nur in wenigen Fällen stimmt die Regel nicht; natürlich können Verunreinigungen dabei vorliegen. Man hat dagegen hervorgehoben, dass die thermoelektrische Kraft ihr Zeichen oft mit der Temperatur ändere. Natürlich wird ohne ausgedehnte weitere Untersuchungen an reinen Stoffen, für welche BACHMETJEW auch Material ansammelt, eine Entscheidung nicht möglich sein. —

Auch die Ströme, welche die einzelnen Elemente liefern, wenn man einen gedehnten Draht mit einem nicht gedehnten aus demselben Metalle thermoelektrisch combinirt, lassen sich nach BACHMETJEW in das Schema einfügen. Die kleinen Pfeile bedeuten die Richtung der Kraft des Elementes im normalen Zustand gegen dasselbe im gedehnten Zustande. Sie gehen immer gegen die grossen (gefiederten) Pfeile. Es wäre die Deutung nahegelegen, dass die Molekulargewichte entscheidend seien und die mechanische Aenderung, ebenso wie Temperaturerhöhung, die Zahl der Atome im Molekül ändere, was, ebenso wie es durch die Aenderung der Dampfdichte angedeutet wird, continuirlich erfolgen würde. Zu dem Schlusse, dass auch die grob mechanischen Aenderungen, wie Zug, Biegung, Härten, Anlassen etc. mit intermolekularen, also gewissermaassen chemischen Vorgängen verbunden sind, war auch der Referent von seinen Untersuchungen her gekommen.

19) Bezüglich der weiteren theoretischen Speculationen und Hypothesen verweisen wir auf die Abhandlungen. W. WEBER<sup>3)</sup> geht aus von der Vorstellung, dass die Elektrizität in Leitern im Zustande AMPÈRE'scher Molecularströme sich befinde und daher die Wärmeenergie des Leiters identisch sei mit der Bewegungsenergie der AMPÈRE'schen Ströme. Wenn nun auch Temperaturgleichheit an gewisse Verhältnisse in der Stärke und Beschaffenheit der AMPÈRE'schen Ströme in zwei Leitern gebunden ist, so können doch im einen Körper grössere Massen von Elektrizität mit geringerer Geschwindigkeit, im anderen kleinere Massen mit grösserer Geschwindigkeit sich bewegen. Wenn nun ein Strom die Contactstelle zweier Leiter passirt und etwa aus demjenigen kommt, wo die Elektrizität mit geringerer Geschwindigkeit sich bewegt, so kommt dieser in die

<sup>1)</sup> Vergl. auch BELLATI und LUSSANA, Beibl. 12, pag. 268. 1888, welche bei Selensilber etwas Aehnliches fanden, dagegen bei Selenkupfer keinen solchen Parallelismus.

<sup>2)</sup> BACHMETJEW, EXNER's Repertorium 26, pag. 705. 1890.

<sup>3)</sup> W. WEBER, Elektrodyn. Maassbestimmungen. Abh. d. kgl. Sächs. Ges. d. W. X. Bd. 1871.

erste Schicht des zweiten Leiters eindringenden Elektrizität eine geringere lebendige Kraft zu. Die aus der ersten Schicht des zweiten Leiters in die folgende transportirte Elektrizitätsmenge repräsentirt eine grössere lebendige Kraft, d. h. der zweite Leiter giebt an der Contactstelle mehr lebendige Kraft ab als er empfängt — es tritt eine Abnahme der Temperatur ein. So würde sich der PELTIER-Effekt erklären. Aus den gleichen Anschauungen leitet er auch die thermoelektrische Kraft ab.

F. KOHLRAUSCH<sup>1)</sup> macht die Annahme, dass jeder Wärmestrom von einem elektrischen begleitet sei und umgekehrt. Beide stehen in einem von der Natur des Leiters abhängigen Verhältniss. Die wärmebewegende Kraft des Stromes ist proportional der elektromotorischen Kraft des Wärmestromes in demselben Körper angenommen (wegen der Proportionalität zwischen Wärme- und Elektrizitätsleitung). Diese Annahme führt zu ähnlichen Schlüssen wie THOMSON'S Theorie. Gegen die KOHLRAUSCH'sche Hypothese sind Bedenken namentlich von BUDE<sup>2)</sup> erhoben worden.

LODGE<sup>3)</sup> geht aus von der Vorstellung, dass durch die Schwingungen der Moleküle eine elektromotorische Kraft erzeugt werde, die einen Strom hervorrufe.

Eine grosse Reihe theoretischer Untersuchungen suchen das Unbefriedigende der THOMSON'schen Theorie, dass nur ein Theil der wirklichen Vorgänge umkehrbar ist, zu umgehen (LORENTZ<sup>4)</sup>, BUDE, LORBERG, PARKER). Andere gehen von den allgemeinsten Annahmen aus (DUHEM) und nehmen Rücksicht darauf, wie die nicht umkehrbaren Prozesse die anderen beeinflussen können (BOLTZMANN), wieder andere suchen von den einfachsten Annahmen aus die Consequenzen zu ziehen (PLANCK). Zunächst scheinen uns aber doch, so lange nicht vielleicht durch ganz neue Erscheinungen der Weg zu einer plausiblen Vorstellung gebahnt wird, systematische Untersuchungen an gut charakterisirtem Material (flüssigen metallischen Leitern) zu fehlen.

BOLTZMANN, Wien. Ber. 96, 2. Abthlg., pag. 1258. 1887.

P. DUCHEM, Ann. de l'école normale (3) 2, pag. 263—302, 405—424. 1885.

H. A. LORENTZ, Arch. Néerl. 20, pag. 129. 1885.

DUHEM, Compt. rend. 104, pag. 1606. 1887. Beibl. II, pag. 726. 1887.

BUDE, WIED. Ann. 30, pag. 664. 1887 (im Anschluss an die Arbeit von LORENTZ).

LORBERG, WIED. Ann. 34, pag. 662, 736. 1888.

J. PARKER, Phil. Mag. (5) 26, pag. 353; 27, pag. 72.

H. A. LORENTZ, WIED. Ann. 36, pag. 593. 1889.

M. PLANCK, WIED. Ann. 36, pag. 624. 1889.

1) F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 156, pag. 601. 1875.

2) BUDE, WIED. Ann. 21, pag. 277. 1884. Dagegen F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 23, pag. 477. 1884.

3) LODGE, Phil. Mag. (5) 2, pag. 524. 1876.

4) LORENTZ setzt die ganze Energie  $U$  eines Körpers  $U = U' + \frac{1}{2}E\varphi$ , wenn  $E$  die elektrische Ladung,  $\varphi$  sein Potential bedeutet. Dabei wird aber  $U'$  auch noch als Function der Elektrisirung betrachtet. Er leitet daraus den folgenden Schluss ab: Ist die Potentialdifferenz zweier Metalle nicht lineare Function der Temperatur, so ist  $\frac{\partial^2 U'}{\partial E \partial T} \geq 0$ , woraus folgt, dass  $\frac{\partial U'}{\partial T}$ , d. h. die Wärmecapacität des Körpers von seiner Ladung abhängig ist; und zwar wird sie je nach dem Vorzeichen derselben in entgegengesetztem Sinne beeinflusst. BUDE unterscheidet wieder zwischen  $\frac{\partial U' i}{\partial E}$  und  $\frac{\partial U' \omega}{\partial E}$ , wo der Index  $i$  sich auf Elektrizität im Innern, der Index  $\omega$  sich auf solche an der Oberfläche bezieht; der erstere Quotient ist nur von der Natur des Leiters, der letztere auch vom umgebenden Medium abhängig zu denken. — PLANCK führt den Begriff der elektrischen Entropie ein. Betreffs des Näheren muss auf die Originalabhandlungen verwiesen werden.

## III. Einige numerische Angaben.

20) Nach MATTHIESSEN<sup>1)</sup> sind, die elektromotorische Kraft zwischen reinem Silber und Kupfer gleich 1 gesetzt, die thermoelektrischen Kräfte gegen Silber:

Wismuth (käufl., gepr. Draht) . . . . .	+35·81	Antimon (rein, gepresst) . . . . .	+ 0·04
Wismuth (rein) . . . . .	32·91	Silber (rein, hart) . . . . .	+ 0·00
Wismuthkrystall (axial) <sup>2)</sup> . . . . .	24·59	Gaskohle . . . . .	— 0·06
Wismuthkrystall (äquatorial) <sup>3)</sup> . . . . .	17·17	Zink (rein, gepresst) . . . . .	— 0·21
Cobalt No. 1 (gepresst) . . . . .	8·98	Kupfer (galvanoplastisch) . . . . .	— 0·24
Kalium . . . . .	5·49	Cadmium (rein) . . . . .	— 0·33
Argentan (hart) . . . . .	5·24	Antimon (käufl., gepresst) . . . . .	— 1·90
Nickel (eisenhaltig) . . . . .	5·02	Strontium (gepresst) . . . . .	— 2·03
Cobalt No. 2 . . . . .	3·75	Lithium (gepresst) . . . . .	— 3·77
Palladium (hart) . . . . .	3·56	Arsen (rein) . . . . .	— 3·83
Natrium . . . . .	3·09	Calcium (gepresst) . . . . .	— 4·26
Quecksilber . . . . .	2·52	Eisen (Clavierdraht No. 4) . . . . .	— 5·22
Aluminium (hart) <sup>4)</sup> . . . . .	1·82	Antimon (axial) . . . . .	— 6·96
Magnesium (gepresst) <sup>5)</sup> . . . . .	1·17	Antimon (äquatorial) . . . . .	— 9·43
Blei (rein) . . . . .	1·03	Rother Phosphor . . . . .	— 9·60
Zinn (rein, gepresst) . . . . .	+ 1·00	Antimon (rein, gegossen) . . . . .	— 9·87
Kupfer No. 1 käuflich . . . . .	+ 1·00	12 Thle. Wismuth, 1 Thl. Zinn —	13·67
Kupfer No. 2 käuflich . . . . .	+ 0·92	2 Thle. Antimon, 1 Thl. Zink —	22·70
Platin käuflich . . . . .	+ 0·72	Tellur . . . . .	—179·80
Gold (rein, hart) . . . . .	+ 0·61	Selen . . . . .	—290·00
Iridium . . . . .	+ 0·16		

Die Temperaturen lagen etwa zwischen 4° und 40° C. Zur Reduction auf absolutes Maass macht MATTHIESSEN die Angabe, dass ein aus Kupfer No. 1 und Argentan gebildetes Thermoelement, dessen Temperaturen resp. 7° und 25° C. waren, in WEBER'schem Maass die elektromotorische Kraft  $18·4 \cdot 10^6$  (*mgr, mm, sec*) d. h. 184 Mikrovolt besass.

21) E. BECQUEREL's Bestimmungen. Seine Zahlen beziehen sich auf den Fall, dass die eine Löhstelle 0°, die andere 100° C. hat. Er verglich sie mit einem Bi/Sb-element; seine elektromotorische Kraft (0° und 100°) war = 0·004826 Daniell. Das Vorzeichen + heisst wieder, dass der Strom zum mit + bezeichneten Körper durch die erwärmte Stelle fliesst.

## Antimonlegirungen (mit Kupfer combinirt).

		Daniell = 1000 gesetzt
Antimon 806	} gleiche Aequivalent; sehr brüchig . . . . .	+ 21·41
Cadmium 696		
Antimon 4	} sehr brüchig . . . . .	+ 13·80
Cadmium 2		
Zink 1		
Antimon 806	} résistant . . . . .	+ 13·00
Cadmium 696		
$\frac{1}{10}$ der Mischung Wismuth		

1) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 103, pag. 412. 1858.

2) Spaltungsebene in Richtung des Stromes.

3) Spaltungsebene senkrecht zur Richtung des Stromes. Vergl. auch SVANBERG, POGG. Ann., Ergänzungsband III., pag. 153. 1853.

4) 2·34 Si; 5·89 Fe; 91·77 % Al.

5) Gepresst immer für durch »Pressen hergestellten Draht«.

		Daniell = 1000 gesetzt
Antimon 806	} gleiche Aequivalent; brüchig . . .	+ 9.02
Zink 406		
Antimon 806	} résistant <sup>1)</sup> . . . . .	+ 7.75
Zink 406		
$\frac{1}{10}$ der Mischung Wismuth		
Antimon 4	} ein wenig brüchig . . . . .	+ 7.31
Cadmium 2		
Blei 1		
Zink 1		
Antimon 4	} assez résistant . . . . .	+ 4.52
Cadmium 2		
Zink 1		
Zinn 1		
Antimon 2	} assez résistant . . . . .	+ 4.23
Zink 1		
Zinn 1		
Antimon 12	} . . . . .	+ 3.45
Cadmium 10		
Zink 3		
Antimon 10	} . . . . .	+ 1.14
Tellur 1		
Antimon 10	} Antimon 10, Natrium 1 giebt ungefähr gleichen Werth . . . . .	+ 1.00
Wismuth 1		
Antimon 4	} sehr hart und schmelzbar . . . . .	+ 0.41
Eisen 1		
Antimon 8, Magnesium 1	+ 0.31	
Antimon 8, Blei 1	+ 0.14	

## Wismuthlegirungen (mit Kupfer combinirt).

		Daniell = 1000 gesetzt
Wismuth . . . . .		- 3.91
„ 2, Antimon 1 . . . . .		- 2.95
„ 4, „ 1 . . . . .		- 4.63
„ 8, „ 1 . . . . .		- 5.73
„ 10, „ 1 . . . . .		- 6.20 <sup>2)</sup>
„ 12, „ 1 . . . . .		- 6.08
„ 2, Zinn 1 . . . . .		+ 0.74
„ 10, Selen 1 . . . . .		- 2.11
„ 12, Zink 1 . . . . .		- 2.73
„ 12, Arsen 1 . . . . .		- 4.22
Wismuth und Schwefelwismuth zu gleichen Theilen zusammengeschmolzen		- 6.19

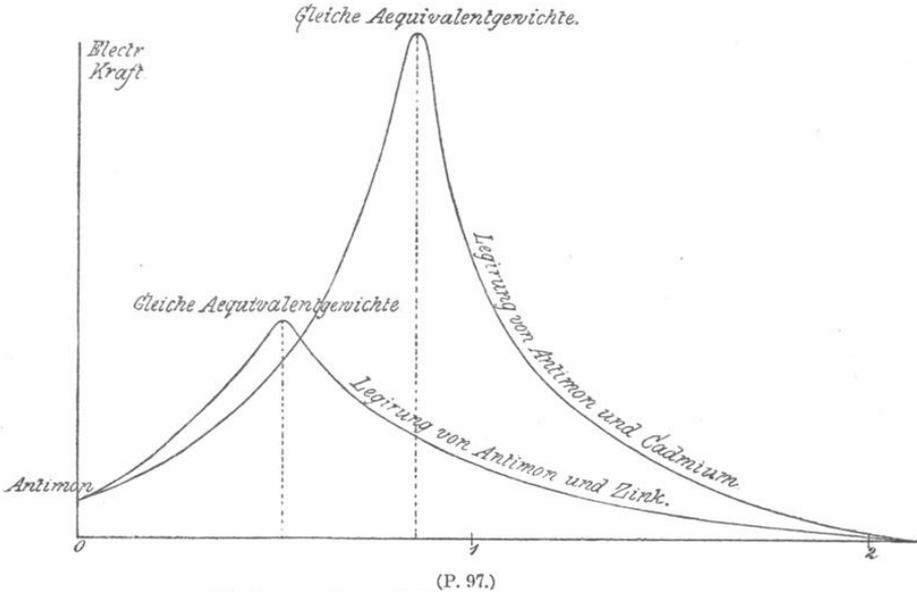
Interessant und der Verfolgung werth sind die Beobachtungen, dass die thermoelektrische Kraft von Legirungen bei continuirlich wechselnder Zusammensetzung ein Maximum erreicht, sobald beide Stoffe nach gleichen Aequivalentverhältnissen gemischt sind<sup>3)</sup>. Fig. 97 erläutert dies; als Abscisse ist das Verhältniss der Metallgewichte aufgetragen.

<sup>1)</sup> Als BEQUEREL'sches Antimon bezeichnet.

<sup>2)</sup> Als BECQUEREL'sches Wismuth bezeichnet.

<sup>3)</sup> l. c. pag. 410; vergl. auch u. A. ROLLMANN, POGG. Ann. 83, pag. 77; 84, pag. 275. 1851; 89, pag. 90. 1853.

Sehr grosse Kräfte geben die Schwefelmetalle; sie sind aber je nach ihrer Behandlungsweise sehr variabel; im besten Zustande würden, mit Neusilber combinirt, bei 100° Temperaturdifferenz 29 Elemente = 1 Daniell sein.



(P. 97.)  
Einige andere Zahlen sind (gegen Kupfer):

	Daniell = 1000
Tellur . . . . .	+ 39.95
Schwefelkupfer (Sulfür) { Maximum . . . . .	+ 32.7
{ Mittel . . . . .	+ 18.3
Eisen, gewöhnliches . . . . .	+ 0.95
Silber . . . . .	+ 0.03
Blei . . . . .	- 0.19
Quecksilber . . . . .	- 0.48
Nickel . . . . .	- 1.63
Cobalt . . . . .	- 2.24
BEQUEREL's Wismuth . . . . .	- 6.20

Bezüglich weiterer Zahlen müssen wir auf WIEDEMANN's Galvanismus und die dort angeführte Literatur verweisen. Sie verlieren sich in zuviel Einzelheiten.

Weitere Literatur:

R. BUNSEN, POGG. Ann. 123, pag. 505. 1864. (Pyrolusit steht über dem Wismuth und natürlicher Kupferkies noch weit über dem Pyrolusit; Pyrolusit/Pt kann bis auf  $\frac{1}{10}$  Volt gebracht werden.)

W. FLIGHT, Phil. Mag. (4) 30, pag. 337. 1865 prüft qualitativ eine grosse Zahl von Mineralien und ordnet sie in eine Reihe. Geschmolzener Kupferglanz liegt jenseits des Tellurs.

SCHRAUF und DANA, Abh. Wien. Acad. (21) 69, pag. 142. 1874 (Untersuchung einer grossen Zahl von Mineralien; man findet oft + und - Stellen in scheinbar regellosester Folge auf einem Krystall z. B. Pyrit wechseln; in anderen Fällen wieder grosse Regelmässigkeit; das Innere und die Oberfläche verhalten sich gleich, wieder in anderen kommt man aus einer positiven Schicht zu einem negativen Kern; eine Beziehung zu Hemiedrie ist nicht erkennbar, dagegen scheint einem Wechsel des thermoelektrischen Verhaltens stets ein Wechsel der chemischen Bestandtheile, jedenfalls immer - in den constatirbaren Fällen - eine Veränderung der Dichte zu entsprechen).

A. CAMPBELL, Beibl. 13, pag. 820. 1889. WOOD'sches Metall zeigt beim Durchgang durch den Schmelzpunkt keine plötzliche Aenderung der elektrischen Kraft; nur die Tangente scheint unzeitig zu sein oder wenigstens rasch zu wechseln. Aehnliche Resultate hatte schon früher OBERMEYER und FITZ-GERALD-MINARELLI bei anderen Metallen erhalten. OBERMEYER, Wien. Ber. 66 (2), pag. 65. 1872; FITZ-GERALD-MINARELLI, Wien. Ber. 71 (2), pag. 694. 1875.  
F. BRAUN.

## Die elektrische Beleuchtung.

### I. Das elektrische Bogenlicht.

Der elektrische Lichtbogen entsteht, wenn man den Strom einer Elektrizitätsquelle (Batterie, Dynamomaschine, Akkumulator), welche mindestens 40 Volt Spannung besitzt, zwischen zwei Kohlenelektroden durch eine dünne Luftschicht übergehen lässt. Auch bei anderen Substanzen für die Elektroden als Kohle bildet sich ein Lichtbogen, praktisch zur Beleuchtung verwendet wird jedoch nur das Bogenlicht zwischen Kohlenelektroden.

Die beiden Kohlen müssen vor der Trennung erst zur Berührung gebracht worden sein, um überhaupt dem Strom den Durchgang zu gestatten. Ist das geschehen und werden die Kohlen dann getrennt, gewöhnlich bis auf einen Abstand von 2—4 mm, so geht der Strom durch die Luftschicht zwischen ihnen, in welcher Kohletheilchen sich befinden, über. Dieser Strom erwärmt die Kohlen und bringt deren Enden, die an die Luftschicht grenzen, zur hellen Weissgluth, wenn er stark genug ist. Zugleich bringt er auch die festen Theilchen in der Luftschicht zum Glühen und diese bilden den eigentlichen Lichtbogen. Dagegen ist die Lichtstärke dieses Lichtbogens sehr unbedeutend im Vergleich zu der Lichtstärke, welche die Enden der beiden Elektroden besitzen und ausstrahlen. Die positive Kohle (d. h. die mit dem positiven Pol verbundene) ist 4—5 mal so hell, als die negative. Zugleich mit diesem Durchgang des Stromes findet eine Zerstäubung der Kohlen statt, welche auch wesentlich die positive Kohle betrifft. Es fliegen von der positiven und negativen Kohle dauernd Theilchen fort und gehen sowohl in den Zwischenraum, wo sie den Lichtbogen bilden, als seitlich nach aussen. Dabei höhlt sich die positive Kohle aus und bildet einen Krater, während die negative Kohle sich zuspitzt. Wenn das Bogenlicht zur Beleuchtung benutzt wird, so wird deswegen die positive Kohle, die kraterartig vertieft ist und hell leuchtet, über der negativen angebracht, um möglichst viel Licht seitlich nach unten zu werfen. Die Hitze des Lichtbogens verbrennt beide Kohlen und zwar von der positiven etwa doppelt so viel, wie von der negativen. Man giebt deshalb häufig der positiven Kohle den doppelten Querschnitt, damit beide Kohlen dieselbe Zeit aushalten.

Die Stromstärke in den Bogenlampen lässt man je nach der Grösse zwischen 3 und 20 Ampère variiren und rechnet bei einer Bogenlampe mittlerer Grösse für jedes Ampère etwa 100 Normalkerzen Helligkeit. Schwächere Bogenlampen als mit ca. 300 Normalkerzen werden nicht benutzt, ebenso nur ausnahmsweise stärkere als für ca. 3000 Normalkerzen. Der Zusammenhang zwischen Stromstärke und mittlerer Helligkeit ist aus praktischen Ergebnissen von W. KOHLRAUSCH<sup>1)</sup> in folgender Tabelle vereinigt worden.

<sup>1)</sup> W. KOHLRAUSCH in Handbuch der Architektur III 4 (2. Aufl.), pag. 63. 1891.