ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 62.

1. *Galvanometrischer Nachweis der Thermospannung 1. Art beim flüssigen Quecksilber; von Carl Benedicks.*

Inhalt. Einleitung. — I. Versuche mit flüssigem Amalgam. — 1. Einleitendes. — 2. Versuchsanordnung (Apparat 1). a) Drosselgefäß. b) Hitzanordnung. c) Temperaturbestimmung. d) Stromkreis. e) Galvanometer. f) Material. — 3. Beobachtungen und Schlußfolgerung. — II. Versuche mit Quecksilber in Griffelgefäß. — 1. Einleitendes. — 2. Versuchsanordnung. — 3. Beobachtungen und Schlußfolgerungen. a) Deutlicher Effekt (Apparat 2). b) Zeitliche Abhängigkeit. c) Konstante Ausschläge (Apparat 2'). d) Zeichenkontrolle. e) Abhängigkeit der Thermospannung 1. Art des Hg von der Temperaturdifferenz. — III. Versuche mit Quecksilber in Glasgefäß. — 1. Einleitendes. — 2. Herstellung des Apparates 3. — 3. Beobachtungen. a) Effekt deutlich merkbar. b) Ausschalten der Thermospannungen 2. Art. c) Zeichenkontrolle. d) Schlußfolgerung. — IV. Versuche mit Quecksilber in Asbestgefäß. — 1. Einleitendes. — 2. Herstellung von Drosselgefäßen aus Asbest. — 3. Übrige Versuchsanordnung (Apparat 4). — 4. Beobachtungen. a) Vorhandensein des Effekts. b) Temperaturabhängigkeit. c) Mögliche Fehlerquelle. — 5. Beobachtungen mit dem glimmerisolierten Apparat 5. — 6. Weitere Kontrolle. a) Eventueller Unterschied des Hg. b) Eventuelle Mitwirkung des Druckeffektes. c) Vorfindlichkeit der Spannungsursache in der Drosselstelle. d) Wasserkühlung. — V. Überblick der gewonnenen Resultate. — Zusammenfassung.

Einleitung.

In einer Arbeit¹⁾, welche beansprucht, die Existenz der durch Magnus' Satz in Abrede gestellten, nur von der Asymmetrie des Temperaturgefälles abhängigen Thermospannungen eines einmetallischen Kreises („1. Art“) experimentell nachgewiesen zu haben, wurde auch das flüssige Quecksilber mit positivem Resultat untersucht, es gelang aber damals

1) C. Benedicks, *Ann. d. Phys.* (4) **55**. S. 1, 103. 1918; C. r. **163**. S. 751. 1916; **165**. S. 391, 426. 1917; *Rev. de Métall.* **15**. S. 329. 1918.

nicht, die betreffende Thermospannung mit dem Galvanometer sicher nachzuweisen.

Durch diese Arbeit wurde nun neuerdings H. Haga¹⁾ — welchem Forscher ja der Verdienst zukommt, als erster die Existenz des Thomsons effektes in Quecksilber bewiesen zu haben — veranlaßt, nachzuprüfen, ob sich nicht durch die Anwendung zweier gekreuzter Quecksilberstrahlen eine Thermospannung 1. Art dieses Metalles nachweisen ließe; durch diesen Kunstgriff wurde der von mir betonte schädliche Einfluß der Glaswand vermieden. Das Resultat dieses, sowie eines anderen Versuches, wo ebenso strömendes Quecksilber zur Anwendung kam — der gleichfalls von H. Haga in Gemeinschaft mit F. Zernike ausgeführt wurde —, wurde indessen als rein negativ aufgefaßt.

Weiter ist neuerdings G. Borelius²⁾ für die Gültigkeit des Magnusschen Satzes wieder eingetreten, indem er von gewissen Beobachtungen an kaltbearbeiteten Metallen zum Schluß geführt wurde, daß die von mir beschriebenen Thermostrome 1. Art von gewissen hypothetischen Oberflächenerscheinungen vorgetäuscht seien.

Unter diesen Umständen tritt das alte, von Emmet (1884), Matteucci (1887), Henrici (1850), Magnus (1851), Gauguain (1858), Braun (1885)³⁾, und schließlich Haga und Zernike (1919) durchgehends mit negativem Resultat behandelte experimentelle Problem, ob sich im flüssigen Quecksilber am Galvanometer meßbare Thermostrome 1. Art nachweisen lassen, wieder im Vordergrund des Interesses auf dem Gebiet der Thermoelektrizität hervor.⁴⁾

Sind Thermostrome 1. Art in Quecksilber wirklich nicht nachweisbar, dann müssen meine Ausführungen betreffend Thermostrome 1. Art überhaupt wohl als zweifelhaft er-

1) H. Haga u. F. Zernike, Sitzungsber. der Wiss. Akademie zu Amsterdam 29. März 1919; Proceedings 21. Nr. 10. S. 1262.

2) G. Borelius, Ann. d. Phys. 60. S. 381. 1919.

3) Vgl. C. Benedicks, Kritische Studien der Literatur, betreffend Thermospannungen im einmetallischen Kreise. Arkiv f. matem., astro-nomi och fysik. 14. Nr. 20. S. 1—61. Stockholm 1919.

4) Negatives Resultat wurde ebenfalls neuerdings von P. W. Bridgman für flüssiges Hg erhalten: Proc. Amer. Acad. 53, S. 267. 1918. Vgl. Physic. Rev. (2) 14. S. 313. 1919.

scheinen; sind sie aber tatsächlich nachweisbar, dann dürften die fraglichen Einwände in Wegfall kommen.

Aus diesem Grunde habe ich das Problem wieder aufgenommen, und werde im folgenden für die gewonnenen Ergebnisse Bericht erstatten.

I. Versuche mit flüssigem Amalgam.

1. Einleitendes.

Nach den früheren Arbeiten des Verf. mußten die Hauptschwierigkeiten in folgenden Umständen liegen:

1. Dem ausnutzbaren Temperaturintervall sind beim Hg (von Gefrier- und Kochpunkten) verhältnismäßig enge Grenzen gesetzt.

2. Es ist sehr schwierig, ein Glasgefäß herzustellen, wo nicht die Wärmeleitung des Glases bzw. Abweichung von theoretisch günstigster Form, nur ein ungenügend schroffes Temperaturgefälle herbeiführt.

Um die erste Schwierigkeit zu umgehen, wurden die Versuche zunächst mit *flüssigem Wismut-Amalgam* (1 Bi + 1 Pb + 9 Hg; Gewichtsteile) ausgeführt, wo eine erheblich größere Thermokraft zu erwarten ist als beim reinen Hg.

Um der zweiten Schwierigkeit gerecht zu werden, wurde als Material des Gefäßes eine Substanz von geringerer Wärmeleitfähigkeit und leichter Formgebung als Glas, nämlich *Griffelmasse*, gewählt.

Es war mir von vornherein einleuchtend, daß die geeignetste Methode diejenige einer stark verjüngten, zylindrischen, ruhenden Quecksilbermasse sein muß; die Verwendung schnell bewegter Massen, wie sie H. Haga benutzte, gibt möglicherweise zu mehreren perturbierenden Faktoren Veranlassung.

2. Versuchsanordnung.

a) Drosselgefäß.

Das mit Einschnürung versehene Gefäß („Drosselgefäß“; „Apparat 1“) wurde folgendermaßen hergestellt. Ein 85 mm langes Stück eines 5,0 mm dicken gewöhnlichen Griffels von A. W. Faber wird von beiden Seiten gut zentral und gleich tief ausgebohrt (gewöhnlicher Spiralbohrer, 3,0 mm), bis *a a'* (Fig. 1). Das übrigbleibende Stück *a a'* wird mit einem feinen Loch durchbohrt (feinster Spiralbohrer 0,3 mm, in einem 3 mm Stiel zentral angebracht). Es werden dann die inneren Enden der Bohrungen genau symmetrisch sphärisch ausgewölbt,

bis eine Mittelwand von nur etwa 0,3 mm dünnster Dicke $b b'$ entsteht (spezieller, leicht herzustellender Aufräumer mit An-

Fig. 1.

schlag). Schließlich wird genau in der Mitte eine scharfe Rinne $c c'$ am Drehstuhl angebracht. (Abstand $c c' = 2$ mm; Winkel etwa 54° .)

Fig. 2.

Das somit erhaltene, ziemlich zerbrechliche Drosselgefäß wird in einem ausgebohrten bügelformten Halter A (Fig. 2)

aus Topfstein oder dergleichen festgekittet. In die konisch erweiterten Enden des Drosselgefäßes passen zwei nach der Figur geformte Glasröhren $B B'$ (Länge 40 cm, äußere Dicke 4 mm); dieselben sind mit A an einem horizontalen Grundbrett C befestigt.

b) Hitzanordnung.

Das Drosselgefäß ist mit zwei gut anschmiegenden Hitzblechen DD' (Fig. 2), d (Fig. 1) aus Kupfer versehen (Dicke 0,4 mm, Breite 10 mm; beiderseitig etwa 7 mm hinausragend).

Die Hitzung geschieht durch eine minimale Flamme (Mikroquarzbrenner) E mit Präzisionsregulierbahn F . E ist durch Anschläge leicht unter D bzw. D' zu bringen. Die Bleche sind gut schwarz oxydiert, damit das nicht gehitzte Blech durch Ausstrahlung gut gekühlt werde.

c) Temperaturbestimmung.

Zur Orientierung über die vorhandenen Temperaturdifferenzen dient ein Kupfer-Konstantanthermoelement. Die Lötstellen sind von Asbest umgeben, in den Aushöhlungen der Hitzbleche bei e Fig. 1 untergebracht. Als Ablesinstrument dient ein Zeigergalvanometer G (Fig. 2) von Hartmann und Braun (Nullpunkt in der Mitte) mit vorgeschaltetem Widerstand R .

Eine Eichung des Thermoelementes (Hg-Thermometer Zincke) ergab ausreichende Proportionalität der Ausschläge und der Temperaturdifferenzen. Es entspricht ein Skalenteil bei verschiedenen R folgenden Temperaturdifferenzen Δt :

R Ohm	Δt °C
700	3,22
1000	4,55
2000	8,87

Die (nach rechts verlaufenden) Ausschläge von G , welche einem Hitzen des rechten Bleches D' entsprechen, werden in den Tabellen mit $+$ bezeichnet.

d) Stromkreis.

Im flüssigen Metall tauchen zwei kurze Eisendrähte H (die weiteren Enden von $B B'$ sind etwas nach oben gebogen);

die äußeren kupfernen Verbindungsdrähte werden durch eine glimmerisolierte Doppelklammer angeschlossen.

Ein thermokraftfreier Umschalter *J* verbindet das Drosselgefäß entweder mit dem Panzergalvanometer *K* oder mit der Wheatstoneschen Brücke *L*.

Der Galvanometerkreis enthält noch bei *M* einen Normalwiderstand von 0,001 Ohm, dem eine geringe bekannte, am Dezimilliamperemeter *N* abzulesende Potentialdifferenz ϵ zugeführt werden kann. Die Einführung einer konstanten Potentialdifferenz dient (außer Empfindlichkeitsbestimmung) dem praktischen Zweck, bei einer Versuchsreihe, durch den Wiederkehr des Galvanometers zu seiner Nullage, sofort zu bemerken, ob der Stromkreis nicht mehr geschlossen ist. Bei der Erhitzung entstehende Kontaktfehler des flüssigen Metalles ist nämlich als die größte praktische Schwierigkeit des Experimentes zu bezeichnen. Denselben Kontrollzweck dient die eben angegebene Wheatstonesche Brücke; an und für sich kommt dem Widerstand des Kreises kaum Interesse zu.

H, J, K, M waren, wie in Fig. 2 angedeutet, durch dicke Metallgefäße gegen Temperaturstörungen geschützt. |

e) Galvanometer.

Das Galvanometer war ein im Institut nach der Konstruktion des Verfassers gebautes hochempfindliches Panzergalvanometer vom inneren Widerstand 12,7 Ohm. Bei einem Skalenabstand von 1,5 m entsprach 1 mm = $4,8 \cdot 10^{-9}$ Volt, wenn im äußeren Kreis der Widerstand 1,4 Ohm war.

Bei dieser Empfindlichkeit erfordert die Einstellung auf eine neue Gleichgewichtslage etwa 30 Sek.

Am Tage ergaben die magnetischen Störungen, bei dieser Empfindlichkeit, nicht selten Schwankungen von 1 mm.

Die Ablesung geschah objektiv (mm-Skale).

f) Material.

Das Amalgam wurde aus 20 g Bi + 20 g Pb + 60 g Hg guter Reinheit hergestellt und zuerst filtriert.

3. Beobachtungen.

Schon einige vorläufige Beobachtungen ließen kräftige Ausschläge hervortreten. Eine längere Beobachtungsreihe ergab folgende Zahlen (Tab. 1). Mit q wird der Widerstand des Drosselgefäßes nebst Zuleitungen bezeichnet.

Tabelle 1. Flüssiges Bi-Amalgam.

$$g = 0,38 \text{ Ohm.}$$

$2 \Delta t$ °C	u mm	$2 \Delta t$ °C	u mm
87	36	171	82
91	33	185	84
135	64	215	140
154	70	216	127
165	80	219	139

Als $2 \Delta t$ wird die doppelte Temperaturdifferenz der Hitzbleche in °C bezeichnet (algebraische Differenz der – und + Ausschläge, die einer Stellung links bzw. rechts des Mikrobrenners entsprechen), als u die Differenz der betreffenden Galvanometerausschläge nach 2,5 Minuten.

Es handelt sich also um recht erhebliche Ausschläge, welche, wie eine graphische Darstellung lehrt, beträchtlich schneller als mit der Temperaturdifferenz proportional steigen. Wegen Reißens des Amalgamfadens bei höherer Erhitzung wurde nur mit einer tatsächlichen Temperaturdifferenz von $\frac{1}{2} \cdot 219^\circ = 110^\circ$ beobachtet.

Indessen zeigte sich, daß die Größe der Ausschläge sehr beträchtlichen Schwankungen unterworfen war. Nach Verschieben des Flüssigkeitsfadens (Aufgießen von etwas Amalgam im einen Schenkel) wurden stark herabgesetzte Ausschläge erhalten. Nach Entleeren und Wiederfüllen des Apparates erhielt man zwar wieder Ausschläge der früheren Größenordnung; ich bekam aber den Eindruck, daß das Amalgam keineswegs ganz homogen war.

Tatsächlich zeigte sich im Binokularmikroskop, daß das Amalgam sich in der Luft sofort mit einer dünnen Haut überzieht. Dies ist der Grund der im allgemeinen unrunder, oft zugespitzten Form der Tropfen des Amalgames.

Unter diesen Umständen will ich die erhaltenen Ausschläge nicht mit Bestimmtheit als von Thermospannungen 1. Art herrührend behaupten. Es ist zwar nicht ausgeschlossen, daß die fragliche Legierung unter Innehalten besonderer Vorsichtsmaßregeln sicher homogen zu erhalten ist; es ist aber sicher, daß an einem solchen zusammengesetzten Körper beobachtete Thermospannungen nie als einwandfrei erscheinen werden.

Es wurde deshalb auf weitere Versuche mit dem Amalgam verzichtet.

Hinzugefügt sei nur, daß die hier am flüssigen Amalgam bei einer tatsächlichen Temperaturdifferenz von nur 110° beobachteten Thermospannungen etwa $140 \cdot 4,8 \cdot 10^{-9}$ Volt = 0,7 Mikrovolt betragen.

Von F. Braun¹⁾ wurde angegeben, daß mit dem fraglichen Amalgam überhaupt eine Potentialdifferenz über 0,5 Mikrovolt (was seine Beobachtungsgrenze war!) nicht zu erhalten ist.

Die von mir beobachteten Werte liegen also immer noch sehr nahe der Beobachtungsgrenze von Braun.

II. Versuche mit Quecksilber im Griffelgefäß.

1. Einleitendes.

Die beim vorigen Versuch erhaltenen Ausschläge, welche trotz der entdeckten ersten Fehlerquelle (Inhomogenität), Thermospannungen 1. Art entsprechen konnten, waren so beträchtlich, daß dies für die Verwendbarkeit der Apparatur auch bei reinem Quecksilber zu sprechen schien, wo erheblich geringere Thermospannung zu erwarten ist. Es wurde deshalb im folgenden zu Quecksilber übergangen, wo jene Fehlerquelle nicht mehr zu befürchten ist.

Das benutzte Quecksilber war im Institut sorgfältig durch Destillation gereinigt.

2. Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war unverändert; selbstverständlich wurde ein neues Drosselgefäß hergestellt („Apparat 2“), damit keine Verunreinigung sollte stattfinden können. Vor dem Füllen wurde unter Erhitzen trockene Luft durch den Apparat gesaugt.

3. Beobachtungen und Schlußfolgerungen.

a) Deutlicher Effekt (Apparat 2).

Die ersten mit Hg erhaltenen Beobachtungen sind in folgender Tabelle angegeben (die allerersten, bei ganz schwacher Erhitzung, sind fortgelassen).

1) F. Braun, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. I. S. 289. Berlin 1885; Winkelmanns Handbuch, 2. Aufl. 4. I. S. 743. Leipzig 1905.

Tabelle 2. Hg im Griffelgefäß.

 $R = 1000 \text{ Ohm}; g = 0,24 \text{ Ohm}.$

(Ablesung s von G) Temperaturausschlag bei Erhitzung			$2 \Delta t$ °C	(Ablesung u von K) Galvanometerausschlag bei Erhitzung		
links	rechts	Differenz $r - l$		links	rechts	Differenz $r - l$
- 19	+ 22	+ 41	180	249	252	+ 3
- 19	+ 20	+ 39		248	252	+ 4
- 19	+ 20	+ 39		251	256	+ 5
- 17	+ 19	+ 36		252	256,5	+ 4,5
		+ 39,0				+ 4,1
- 22	+ 22	+ 44	195	252	259,5	+ 7,5
- 18	+ 23	+ 41		252	260,5	+ 7,5
- 21	+ 21,5	+ 42,5		253	259	+ 6
- 22	+ 20	+ 42		251	259,5	+ 8,5
		+ 42,4				+ 7,4

Die Ausschläge wurden jedesmal 1 Minute nach erfolgter Verschiebung des Mikrobrenners abgelesen.

Ogleich die tatsächliche Temperaturdifferenz Δt der Hitzbleche 100° nicht übersteigt, ergeben sich *recht regelmäßige, gut meßbare Ausschläge des Galvanometers von 4 bis 8 Skalenteile*. Dieselben (vom 9. Juli 1919, wie Tab. 9) dürften den ersten sicheren galvanometrischen Nachweis der Thermospannung 1. Art des Hg darstellen.

b) Zeitliche Abhängigkeit.

Indessen wurde bemerkt, daß die Ausschläge nicht konstant waren, sondern mit der Zeit abnahmen. Es wurden deshalb folgende Beobachtungen angestellt. Zusammengehörige Ablesungen der Instrumente G und K (Fig. 2) werden mit $s_1 u_1$ usw. bezeichnet. Die Zahlen der 1. Kolonne geben die Einstellung des Mikrobrenners an. (Vgl. Tab. 8.)

Die Beobachtungen sind in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Da, wie aus der Tabelle ersichtlich, der Quecksilberfaden schon bei einer Brenneinstellung 3,8 riß, konnten nun nur geringe Temperaturdifferenzen benutzt werden (bei s_1 bis s_4 etwa $2 \Delta t = 135^\circ$).

Der Gang der Galvanometerausschläge u ist aber recht regelmäßig: zuerst ein mit der Temperaturkurve s symbater Ausschlag, der in weniger als 1 Min. nach der Verschiebung

Tabelle 3. Hg im Griffelgefäß.

 $R = 1000 \text{ Ohm}; \varrho = 0,248 \text{ Ohm.}$

Brenner- einstellung		Minuten:					
		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
3,6	s_1	—	+ 10,0	+ 12,7	+ 13,8	+ 14,0	+ 14,5
	u_1	275	272,5	273,2	271,6	271,0	270,5
	s_2	- 1,0	- 9,0	- 12,0	- 13,5	- 14,0	- 14,5
	u_2	268,5	269,0	270,5	275,0	275,8	276,1
	s_3	+ 1,5	+ 9,5	+ 12,5	+ 13,6	+ 14,5	+ 14,7
	u_3	278,5	279,0	276,5	275,4	273,8	271,4
	s_4	- 1,0	- 8,8	- 12,0	- 13,3	- 14,0	- 14,5
	u_4	268,0	268,8	271,0	272,9	275,6	277,4
3,8	s_5	- 3,0	- 11,0	- 14,0	- 15	—	—
	u_5	274,5	272,0	276,0	277,0 ¹⁾	—	—

Ser. 5.

Fig. 3.

des Brenners ein Maximum ergibt; dann eine starke Abnahme dieser Ausschläge.

Die erste Periode entspricht den Ausschlägen der Tab. 2. Weiter liegt es nahe, zu vermuten, daß die nachfolgende Abnahme in erster Linie von Seebeckeffekt an den Zuleitungen herrührt.

c) Konstante Ausschläge (Apparat 2').

Da ein Auskochen des mit 40 cm langen Zuleitungen versehenen Apparates 2 außerordentlich schwierig war, wurde folgende Modifikation vorgenommen.

- 1) Strombruch erfolgte hier.

Die in den konischen Erweiterungen des Drosselgefäßes passenden Glasröhren wurden sehr kurz genommen (vgl. Fig. 4), wodurch ein effektiveres Auskochen erleichtert wurde. In

Fig. 4.

Fig. 5.

den Erweiterungen $A A'$ kamen nun etwa 60 cm lange, nur 3 mm dicke Zuleitungsrohre $B B'$; durch kleine Steigrohre $C C'$ waren dieselben leicht zu füllen.

Nach dieser Modifikation („Apparat 2'“) wurde folgende, in Fig. 5 graphisch dargestellte Beobachtungsreihe gewonnen.

Tabelle 4. Hg im Griffelgefäß mit längeren Zuleitungen.
 $R = 2000 \text{ Ohm}$; $q = 0,592 \text{ Ohm}$.

	Minuten:			
	0,5	1,0	1,5	2,0
s_1	- 4	- 10,0	- 13,0	- 13,9
u_1	148,0	147,1	147,1	148,6
s_2	+ 1	+ 7,0	+ 9,5	+ 10,6
u_2	153,8	157,2	159,4	161,0
s_3	- 3	- 10,0	- 12,5	- 13,5
u_3	157,5	157,2	158,0	159,9
s_4	+ 2	+ 7,0	+ 9,5	+ 10,8
u_4	166,0	170,0	172,3	173,5
s_5	- 4	- 12,0	- 13,4	- 41,0
u_5	169,2	168,8	169,0	169,8
s_6	+ 3	+ 7,5	+ 9,8	+ 11,0
u_6	175,6	179,5	181,0	181,2

Wie an Fig. 5 ersichtlich, verlaufen die Ausschläge sehr regelmäßig, sind ein wenig größer als vorher (8 mm) — die Temperaturdifferenz Δt war auf etwa 111° gesteigert — und zwar verlaufen sie in derselben Richtung wie in der 1. Periode der Fig. 3. Von einer Abnahme ist nunmehr, während der Beobachtungszeit von 2 Minuten, nicht die Rede.

d) Zeichenkontrolle.

Nachdem der Effekt also durch die verbesserte Anordnung in großer Reinheit hervorgetreten war, wurde zur wichtigen Zeichenkontrolle übergegangen.

Zu diesem Zweck wurde der Hg-Apparat mit einem Drosselkreuz aus Kupferdrähten ersetzt. Nach der früheren Erfahrung des Verfassers hat Kupferdraht immer eine positive Thermokraft erster Ordnung (der positive elektrische Strom geht in der Drosselstelle vom kalten zum warmen Kupfer). Es zeigte sich nun, daß diejenigen Ausschläge, die mit Kupfer erhalten werden, *die entgegengesetzten sind zu denjenigen, welche mit Quecksilber zum Vorschein kommen.*

Flüssiges Quecksilber ergibt demgemäß eine negative Thermokraft 1. Art, wie es nach den früheren, eingehenden Untersuchungen des Verfassers¹⁾ sein soll.

Es wurde weiter direkt festgestellt, daß eine Erhitzung des Quecksilbers in der Nähe der Elektroden Ausschläge ergibt, die in umgekehrter Richtung verlaufen zu denjenigen der Thermospannung 1. Art.

e) Abhängigkeit der Thermospannung 1. Art des Hg von der Temperaturdifferenz.

Um zu erfahren, wie die Thermospannung des Hg mit der Temperaturdifferenz zunimmt, wurde mit Apparat 2' noch eine Beobachtungsreihe ausgeführt, bei 7 verschiedenen Einstellungen des Mikrobrenners. An den erhaltenen, der Fig. 5 analogen Beobachtungskurven wurden Temperaturdifferenz und Galvanometerausschlag abgelesen. Die so erhaltenen Zahlen sind in Tab. 5 vereinigt. Es sei hinzugefügt, daß bei den größeren Temperaturdifferenzen immer noch eine gewisse Abnahme der Ausschläge merkbar war. Der letzte

1) a. a. O., S. 103.

u -Wert (13) ist ein Einzelwert; die meisten sind aus etwa vier Erhitzungsperioden erhalten.

Tabelle 5. Hg im Griffelgefäß.
Abhängigkeit der Thermospannung 1. Art von der
Temperaturdifferenz.

Brenner- einstellung	$2 \Delta t$ °C	u mm
6,0	179	2,8
6,1	195	2,7
6,2	213	3,8
6,3	230	3,8
6,5	275	5,5
6,6	285	9,0
6,7	310	13

Diese Daten sind in Fig. 6 a graphisch dargestellt.

Fig. 6.

Es ergibt sich, daß die gefundenen Thermospannungen 1. Art des Hg viel schneller zunehmen als die beobachteten Temperaturdifferenzen.

In der Figur ist eingezeichnet die Kurve

$$u = 0,89 \cdot 10^{-6} \cdot T^3,$$

wo T für $2 \Delta t$ geschrieben wird.

Wie ersichtlich, gibt dieselbe die Beobachtungen innerhalb der Versuchsfehler recht gut wieder.

Wenigstens in erster Annäherung erscheinen also die Thermospannungen 1. Art des Hg als zu der 3. Dignität des Temperaturgefälles proportional.

Ist eine Temperaturdifferenz von 100° in 0,1 mm vorhanden, ist die resultierende Thermospannung 1000mal größer, als wenn sie in 1,0 mm vorhanden ist.

III. Versuche mit Quecksilber im Glasgefäß.

1. Einleitendes.]

Bei den vorigen Versuchen mit Griffelgefäßen hatte es sich als unmöglich gezeigt, durch Auskochen fremde Gase zu entfernen; es konnten deshalb keine größeren Temperaturdifferenzen als etwa 155° zur Anwendung kommen.

Diese Schwierigkeit schien teilweise auf gasundichte Verbindung zwischen dem Griffelgefäß und den Glasröhren zurückzuführen sein, teilweise aber auf den durch besondere Versuche festgestellten Umstande, daß die Griffelsubstanz bei Erhitzung Wasser abgibt.

Aus diesem Grunde wurde nun zu einem ganz aus Glas bestehenden Apparat übergegangen — wo Gasfreiheit leichter zu bewirken ist — trotz den schon in der Einleitung hervorgerufenen praktischen Schwierigkeiten des Glases.

Da es tatsächlich gelang, mit dem Glasapparat sichere, wenn auch geringfügige Ausschläge zu erhalten, sei die Herstellungsweise in einigen Einzelheiten beschrieben.

2. Herstellung des Apparates 3.

Das eigentliche Drosselgefäß wurde folgendermaßen hergestellt.

Ein Stück Glasröhre von 10 mm äußerem Durchmesser wird in der Mitte etwas aufgeblasen und ausgezogen, so daß es daselbst dünnwandig wird (Fig. 7a). Indem das Rohr in der Gebläseflamme gedreht wird, erhält man leicht eine gleichnamige Verjüngung wie Fig. 7b. Es wird dann das Rohr, *ohne es zu drehen*, in eine kleine, scharfe Flamme vorübergehend hineingeführt: es verjüngt sich dabei an der von der scharfen Flamme getroffenen Seite etwa wie bei C, unten (dabei ist

nicht die Temperatur, sondern die Gebläsewirkung der Flamme ausschlaggebend; eine stille, spitze Flamme ist ungeeignet). Nachdem so ringsum stellenweise verjüngt worden ist, entsteht eine Form etwa wie bei *d*. Die Handhabung des Rohres bereitet bis jetzt keine Schwierigkeit. Um die Drosselstelle beim darauffolgenden Verschmelzen mit den Zuleitungsröhren mechanisch zu schützen, wird sie zunächst mit Siegellack umgeben, dann mit einem gegen Erwärmung des Siegellackes schützenden Gipspropfen (Fig. 7e).

Fig. 7.

Nachdem die Zuleitungen zugeschmolzen und gebührend befestigt worden sind, wird der Gipspropfen mit der Laubsäge zerlegt und entfernt (Anfeuchten!), wonach das Siegellack weggeschmolzen und mit Spiritus abgewischt wird.

Mit diesem Kunstgriffe bietet die Herstellung des Apparates jedem im Glasblasen Geübten keine besondere Schwierigkeit.

Die ungefähre Form der Drosselstelle ist an Fig. 7d zu sehen; die lichte Weite war 0,50—0,52 mm; es wäre leicht, dieselbe noch erheblich zu vermindern.

Der beträchtliche Durchmesser von 10 mm wurde gewählt, um eine verhältnismäßig kräftige Verjüngung leichter zu erhalten; außerdem damit eventuelle Luftausscheidung weniger Einfluß haben sollte.

Beiderseits der Drosselstelle wurden zwei spiralgewundene dünne Glasbänder eingeschoben, um diese empfindliche Stelle beim Auskochen gegen heftige herangeschleuderte Quecksilbermassen zu schützen.

Die 18 cm langen, 5,5 mm dicken Zuleitungsröhren waren nach Fig. 8 gebogen; die sie oben abschließenden Behälter $A A'$

Fig. 8.

waren unten etwas verjüngt und mit eingeschliffenen, durch den Korkstopfen $B B'$ hindurch zu hantierende Glasstöpfchen versehen, wie in der Figur ersichtlich; dies damit beim späteren Nachfüllen von Hg in $A A'$ keine Luft ins eigentliche Drosselgefäß eindringen sollte.

Der Apparat wurde aus Jenenser Durobaxglas angefertigt, um in jeder Hinsicht so widerstandsfähig zu sein wie nur möglich.

Zu den Elektroden führen 40 cm lange, 3 mm dicke Hg-gefüllte Röhren $D D'$. Behufs ihrer bequemen Füllung waren in $B B'$ kleine in der Figur nicht angegebene Steigröhren vorgesehen.

Die die Drosselstelle umgebenden Hitzbleche $E E'$ (Dicke 0,4 mm; ausragende Breite 11 mm) waren kuppelartig geformt, so daß sie bei der Drosselstelle nur 2 mm abstanden; um mit dem Rohr in thermisch guter Berührung zu stehen, war der Zwischenraum mit Graphitkitt ausgefüllt. Die beiden äußeren Hitzbleche $F F'$ wurden für eine spätere Kontrolle angebracht (S. 201).

Für die Temperaturbestimmung waren Kapillare $G G'$ mit Graphitkitt am Glasrohr befestigt.

3. Beobachtungen.

a) Effekt deutlich merkbar.

Daß Aussehen der mit dem Glasapparat (ohne äußere Hitzbleche $F F'$!) gewonnenen Bestimmungen geht aus Fig. 9

hervor ($R = 2000 \text{ Ohm}$, wie bei allen nachfolgenden Versuchen; $\varrho = 0,49 \text{ Ohm}$). Der allgemeine Charakter entspricht recht genau den mit dem Griffelapparat zuerst erhaltenen (Fig. 3), nur sind die Ausschläge jetzt geringer.

Es liegt demgemäß nahe zu vermuten, daß die nach Hitzumkehr zunächst erfolgenden Ausschläge der Thermospannung 1. Art, die nachfolgenden, langsamer erscheinenden Ausschläge in entgegengesetzter Richtung aber fremden Thermospannungen 2. Art entstammen.

Fig. 9.

b) Ausschalten der Thermospannungen 2. Art.

Um dies sicher entscheiden zu können, wurden die äußeren Hitz- bzw. Abkühlungsbleche FF' (Fig. 8) angebracht.

Beim Hitzen der inneren Bleche wurden jetzt die Beobachtungen der Fig. 10 gewonnen; beim mit genau derselben Mikroflamme erfolgenden Erhitzen der äußeren Bleche gingen diejenigen von Fig. 11 hervor.

Es ist aus Fig. 10 ersichtlich, daß schon durch die Anbringung der äußeren Bleche die langsamer erfolgenden Ausschläge — in geradezu überraschender

Fig. 10.

Weise — eliminiert worden sind, indem die äußeren Bleche durch Ausstrahlung gegen die Verbreitung der Wärme zu den Zuleitungen eine recht effektive Schutzwirkung ausüben.

Fig. 11 zeigt, daß beim Erhitzen der äußeren Bleche, wenn an der Drosselstelle nur ein geringfügiges Temperatur-

gefälle entstehen kann, umgekehrt die auf den Thermospannungen 1. Art zurückgeführten Ausschläge eliminiert worden sind; die entgegengesetzten, als Thermospannungen 2. Art gedeuteten, kommen nun allein, und in verstärkter Weise, zum Vorschein.

Einige späteren, unter etwas abgeänderten Druckverhältnissen gewonnene Beobachtungsreihen, wo die inneren Bleche gehitzt wurden, stimmen mit Fig. 10 recht genau überein, brauchen hier aber nicht angeführt zu werden.

c) Zeichenkontrolle.

Es wurde festgestellt, daß diejenigen Ausschläge, welche in Fig. 10 allein zum Vorschein kommen, entgegengesetzt

Fig. 11.

waren zu denjenigen, die mit Kupfer zu erhalten sind, d. h. die auf Thermospannungen 1. Art zurückgeführten Ausschläge haben auch bei der Verwendung eines Glasapparates den richtigen, dem negativen Hg zukommenden Sinn.

Des weiteren wurde festgestellt — wie ja ohne weiteres einzusehen war —, daß die Ausschläge der Fig. 11 in derselben Richtung gehen wie eine noch direktere Erhitzung der Zuleitungen.

d) Schlußfolgerung.

Es geht aus dem Angeführten hervor, daß auch mit dem Glasapparat ganz unzweideutige, wenn auch nur geringfügige (2 mm) Ausschläge beobachtet wurden, die von dem Tempe-

raturgefälle an der Drosselstelle, also von Thermospannungen 1. Art, herrühren.

Mit dem Glasapparat waren wegen dem dabei ermöglichten besseren Auskochen größere Temperaturdifferenzen erhalten (um $2 \times 175^\circ$) als früher möglich war anzuwenden; es wurde aber wegen der größeren Schwierigkeit, eine gut geformte Drosselstelle herzustellen, zu einer modifizierten Apparatenart übergegangen.

Wichtig bleibt jedenfalls die Feststellung, daß auch in einem Glasapparat, mit nicht besonders günstig geformter Drosselstelle, eindeutige Ausschläge der Thermokräfte 1. Art zu erhalten sind.

IV. Versuche mit Quecksilber im Asbestgefäß.

1. Einleitendes.

Da kein Material von leichter Formgebung als Glas zu Gebote stand, wo Gase gut zu entfernen sind, wurde zur Vermeidung des sonst bei höherer Erhitzung immer eintretenden Reißens des Quecksilberfadens folgende Veränderung vorgenommen: zu wählen ist ein Material, das bei leichter Formgebung und geringer Wärmeleitfähigkeit für Quecksilber dicht, *für Gase aber durchlässig* ist; dadurch wird den bei der Erhitzung abgeschiedenen Gasen die Gelegenheit geboten, durch die Gefäßwand abzugehen. Ein solches Material ist *Asbest*. Es wurde deshalb — und zwar mit entschiedenem Vorteil — die im folgenden benutzten Drosselgefäße aus Asbest hergestellt. Durchzuführen bleibt weiter eine vergrößerte Sicherheit der Zuleitungen, darauf hinzielend, Seebeckeffekt und eventuellen Druckeffekt auszuschließen.

2. Herstellung von Drosselgefäßen aus Asbest.

Aus (0,5 mm) dünnem Asbestpapier werden 50 mm lange Röhrchen vom Lumen 3 mm hergestellt (etwa 17×50 mm zu schneiden; jede Längskante 5 mm breit mit einer Feile zu verschwindender Dicke zu spitzen; mit Wasser anfeuchten; unter Zuhilfenahme einer geeigneten Rinne um einen Stahldorn von 3 mm festwickeln; über eine Flamme trocknen lassen).

Ein Asbeströhrchen wird, auf dem Dorn sitzend, am einen Ende mit der Feile ringsum zugespitzt, wird dann über den Stahldorn, der am Drehstuhl bis auf eine kurze, sehr feine

Spitze abgerundet worden ist, so gehalten, wie es Fig. 12a angibt. Das freie Ende wird dann angefeuchtet (am besten mit Saliv) und unter Umdrehen zwischen den Fingern oder mit einer halbkugeligen Vertiefung eines Holzstückes gegen den Dorn allmählich angedrückt (wie die gestrichelte Linie es angibt). Es entsteht dadurch ein einseitig, bis auf einem sehr feinen zentralen Loch geschlossenes Asbeströhrchen; es sind deren zwei herzustellen.

Das eine wird in einem gut anpassenden, runden Loch eines bügelgeformten Halters festgekittet (Fig. 12b, links); als Material für den Halter ist massiver Talk recht geeignet (wie dies zum Aufzeichnen auf Eisenblech käuflich ist!), ebenso Topfstein oder dergl.; Kitt aus Talkpulver und mit Wasser

Fig. 12.

verdünntem Wasserglas. Das zweite Asbestrohr, dem eine sehr feine, an einem 3 mm dicken Stiel befestigte Nadel eingeschoben ist, wird dann rechts festgekittet, nachdem die Nadel auch im linken Rohr eingeführt worden ist (das rechte Loch des Halters ist größer als der Rohrdurchmesser, und also Bewegungsfreiheit vorhanden). In der Mitte bleibt noch 0,1 bis 0,2 mm der Nadel frei sichtbar. Um diese künftige Drosselstelle wird nun mit einem sehr feinen Pinsel ganz wenig angefeuchtetes Asbestpulver aufgetragen; es wird mit einer Schlinge feinsten Seidendrahtes ringsum zusammengepreßt. Es kann die Nadel nach kurzwierigem Trocknen entfernt werden, und man ist im Besitz eines ganz brauchbaren Drosselgefäßes.

Vorläufig wurden nicht feinere Nadeln als 0,25 mm benutzt; die Methode gestattet aber eine weitgehende Verfeinerung.

3. Übrige Versuchsanordnung.

In die schwach konisch erweiterten Enden $A A'$ passen 55 cm lange, 3,5 mm dicke Glasröhren, die schnell nach Fig. 13 zusammenlaufen; die aneinander liegenden Strecken BC tauchen behufs Temperatúrausgleiches in eine mit Quecksilber gefüllte Holzrinne. Um jeden Druckeffekt wenn möglich auszuschließen, liegt dieser Teil des Kreises, wo die Temperaturänderungen stattfinden, bis auf einige Millimeter horizontal; das hölzerne Grundbrett, an dem Drosselgefäß und Glasröhre befestigt sind, ruht auf einem Nivellierstativ (vgl. Fig. 18). Erst bei $C C'$ sind die Glasröhren vertikal umgebogen; sie enden in weiteren Behältern D . Die Niveaudifferenz zwischen

Fig. 13.

dem Quecksilber in D und der Grundebene durch $A A'$ betrug 65 mm; diese Niveaudifferenz genügt, um das Quecksilber durch die Drosselstelle leicht hindurchzupressen.

Wie aus dieser Anordnung zu ersehen ist, muß eine Temperaturdifferenz, um eine von Druckunterschied herführende Thermospannung 2. Art verursachen zu können, sich von den Hitzblechen bis $C C'$ fortpflanzen (vgl. weiter unten, S. 210).

Um jedes Erhitzen der Elektroden soweit möglich zu vermeiden, geschah die Stromabnahme durch zwei 1 m lange, 3 mm dicke mit Quecksilber gefüllte Glasröhren; dieselben sind bei E etwas nach unten gebogen; bei F sind die Elektroden (in Berührung mit Hg 1 cm Fe-Draht, in Cu-Draht fortsetzend) mit Picein dicht eingeführt. Bei E enden die Röhren für das bequeme Füllen der freien Rohrenden T-förmig, mit abschließenden Gummischläuchen.

Beinahe die ganzen Strecken EF laufen in einem äußeren, quecksilbergefüllten Glasrohre.

Um gutes Wärmeübertragen zu ergeben, waren die beiden Hitzbleche mit Graphit (+ Wasserglas) angekittet („Apparat 4“).

Vor dem Füllen war das Drosselgefäß gut gehitzt und dabei trockene Luft durchgesaugt. Das Füllen des Apparates geschah in einfachster Weise; irgendwelches nachheriges Auskochen kam wegen der Luftdurchlässigkeit des Asbestrohres gänzlich in Wegfall

4. Beobachtungen.

a) Vorhandensein des Effektes.

Es ergab sich, daß mit diesem Apparat 4 tatsächlich die höchsten Temperaturen bis zum beginnenden Kochen des

Fig. 14.

Quecksilbers erreicht werden konnten, ohne daß ein Reißen des Quecksilberfadens stattfand.

Die erhaltenen Beobachtungen sind in Fig. 14 graphisch wiedergegeben. Es sind ganz unzweideutige Ausschläge vorhanden; sie bestätigen durchaus das frühere Resultat.¹⁾

1) Daß das Galvanometer in dieser und in der folgenden Beobachtungsreihe (Figg. 14 u. 15) fast gar keinen allmählichen Gang aufweist, beruht darauf, daß die Anordnung in Fig. 13 vollständig sym-

Die sorgfältigst ausgeführte Zeichenkontrolle stimmte ebenfalls: auch in Apparat 4 verhält sich das Quecksilber thermoelektrisch negativ.

b) Temperaturabhängigkeit.

Die an Fig. 14 abgelesenen Temperaturdifferenzen $2 \Delta t$ und Galvanometerausschläge u sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tabelle 6. Hg im Asbestgefäß.

Abhängigkeit der Thermospannung 1. Art von der Temperaturdifferenz.
 $\varrho = 1,36 \text{ Ohm.}$

Brenner-einstellung	$2 \Delta t$ °C	u mm
(6,4	195	0,5)
6,9	222	2,5
7,1	266	3,1
7,4	320	4,6
8,0	346	5,8
8,5	368	8,0
8,5	370	8,0

(Die erste Zeile gehört einer vorläufigen Reihe mit einer Hitzperiode von nur 2 Minuten).

Bei graphischer Darstellung (Fig. 6c, S. 197) zeigt sich, daß u viel rascher zunimmt als $2 \Delta t$. In der Figur ist eingezeichnet die Kurve

$$u = 0,15 \cdot 10^{-6} \cdot T^3,$$

wo T für $2 \Delta t$ geschrieben wird.

Wie im früheren Falle (S. 197) *schließen sich die Beobachtungen dieser Kurve gut an.*

c) Mögliche Fehlerquelle.

Bei dieser Beobachtungsreihe liegt es nahe, eine besondere Fehlerquelle zu befürchten: der Asbest ist ja kein besonders guter Isolator, und es erscheint nicht als ausgeschlossen, daß in diesem Falle die Beobachtungen von einer Überleitung zwischen dem Quecksilber und den kupfernen Hitzblechen bzw. dem vorhandenen Graphit abhängig sein könnten.

metrisch ist. In der früheren Anordnung Fig. 8 war eine gewisse Einseitigkeit des (nicht gezeichneten) Statives noch vorhanden, und für den Gang des Galvanometers in Figg. 9–11 verantwortlich.

Bei vorgenommener Isolationsprüfung zeigte sich tatsächlich, daß eine Überleitung vorhanden war, die keineswegs ohne weiteres vernachlässigt werden konnte; es ergab sich, daß die Kombination Quecksilber-Asbest-Graphit eine effektive galvanische Spannung von einigen Centivolt ergibt, deren Temperaturveränderung für die beobachteten Ausschläge möglicherweise verantwortlich sein könnte.

Um diese Möglichkeit sicher beurteilen zu können, wurde ein neues Drosselgefäß aus Asbest hergestellt, wo zwischen den kupfernen Hitzblechen und Asbeströhren ein Glimmerblatt eingeschaltet wurde; Graphit wurde ganz vermieden („Apparat 5“).

Bei vorgenommener Isolationsprüfung ergab sich, daß eine Spannung von 0,10 Volt, das durch Galvanometer, Hg, Asbest und Glimmer, Graphit und Kupferblech kurz geschlossen wurde, nunmehr nicht zum geringsten merkbaren Ausschlag Veranlassung gab, dies sowohl in der Kälte, als wenn stark gehitzt wurde.

5. Beobachtungen mit dem glimmerisolierten Apparat 5.

Die mit Apparat 5 gewonnene Beobachtungsreihe ist in Fig. 15 dargestellt.

Daß die Galvanometeraussschläge merkbar geringer sind als mit Apparat 4, hängt teilweise von der weniger guten Wärmeübertragung, teilweise wohl auch von einer ein wenig gestreckteren Form der Drosselstelle ab.

Im ganzen bestätigt diese neue Beobachtungsreihe die frühere aufs beste — auch betreffend der Ausschlagsrichtung. Nur kommt es wahrscheinlich vor, daß das auffallend unregelmäßige Verhalten bei der stärksten Erhitzung in Fig. 14 wirklich auf die besprochene Überleitung zurückführbar ist, denn in Fig. 15 sind diese Unregelmäßigkeiten nicht mehr zu ersehen.

Ein Ausmessen ergab folgende Zahlen.

Tabelle 7. Hg im Asbestgefäß mit Glimmerisolation.
 $\rho = 1,37 \text{ Ohm.}$

Brenner-einstellung	$2 \Delta t$ °C	u mm
7,3	390	6,0
8,0	444	6,8
8,6	477	7,0
9,0	498	9,0

Bei diesen Beobachtungen, die eigentlich nur als Kontrolle des Einflusses der befürchteten Fehlerquelle gedacht waren, ist die Temperatur nur wenig variiert worden; die in Fig. 6 b, S. 197 gegebene graphische Darstellung (Kreise) läßt indessen hervorgehen, daß sie mit einer T^s -Kurve, wie sie auch hier eingezeichnet wurde, ebenfalls genügend gut übereinstimmen.

Fig. 15.

6. Weitere Kontrolle.

Die nun erhaltenen Bestimmungen dürften als recht sicher zu bezeichnen sein. Es schien aber der Mühe wert, noch einige Punkte zu kontrollieren.

a) Eventueller Unterschied des Hg.

So erschien es nicht ganz ausgeschlossen, daß zwischen demjenigen Quecksilber, das im Drosselgefäß mit dem Asbest in Berührung steht, und demjenigen der langen Zuleitungen irgendwelcher, Thermospannungen 2. Art ergebender Unterschied vorhanden wäre, trotz ursprünglicher Identität.

Es wurde deshalb das Quecksilber, das im Drosselgefäß gedient hatte, in ein unverjüngtes U-förmiges Glasrohr ge-

gossen, das mit den langen Zuleitungsröhren verbunden wurde. Gehitzt wurde umwechselnd bei den Berührungsstellen, und zwar mit direkter Flamme.

Es wurde durch zwei Beobachtungsreihen (jede von 6×3 Min.) festgestellt, daß bei einer Erhitzung, welche schon diejenige der wirklichen Versuche erheblich übertraf, nicht die geringste Einwirkung zu spüren war; bei einer noch stärkeren Erhitzung zeigte sich zwar eine schwache Einwirkung in derselben Richtung wie diejenige der Thermospannung 1. Art, sie betrug aber nicht mehr als etwa 1 mm.

Es kann demgemäß geschlossen werden, daß bei den zur Anwendung gekommenen Hitzungen das Quecksilber als durchaus homogen betrachtet werden darf.

b) Eventuelle Mitwirkung des Druckeffektes.

Wenigstens die beiden letzten Apparate waren so angeordnet, daß die Thermospannung 2. Art zwischen Hg unter Druck und Hg ohne Druck nicht sollte einwirken können (kein Druckunterschied in den gehitzten Teilen!).

Es erschien jedenfalls von einigem Interesse, dies einer direkten Prüfung zu unterziehen. Zu diesem Zwecke wurde umwechselnd gerade bei den Umbiegungen *C* bzw. *C'* (Fig. 13) mit der Mikroflamme direkt gehitzt.

Eine Beobachtungsreihe von 6×3 Minuten ließ hervorgehen, daß keine Einwirkung zu verspüren war.

Tatsächlich ergibt sich nach dem von Des Coudres u. a. bestimmten Wert der diesbezüglichen Druckkonstante¹⁾, daß bei der vorhandenen Druckdifferenz von $6,5 \text{ cm} = 0,086 \text{ Atm.}$ erst eine Temperaturdifferenz von 250° C zu einer Spannungsdifferenz wegen Druckunterschieden um

$$4,7 \cdot 10^{-9} \text{ Volt,}$$

d. h. etwa 1 mm Galvanometerausschlag Veranlassung gibt.

Bei den eigentlichen Versuchen dürfte deshalb der Druckeffekt kaum brauchen berücksichtigt zu werden.

Zu bemerken ist aber noch, daß die *Richtung* der von Druckdifferenz herrührenden Thermospannung *entgegengesetzt* ist zu derjenigen Richtung, die sich für die Thermospannung

1) Vgl. z. B. K. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. Braunschweig 1911. S. 60.

1. Art des Hg ergeben hat: es dürfte demgemäß wohl eine allmählich eintretende *Abnahme* der erhaltenen Ausschläge auf den Druckeffekt zurückgeführt werden können, sicher aber nicht die Ausschläge selbst.

c) Vorfindlichkeit der Spannungsursache in der Drosselstelle.

Schließlich wurde folgende Konsequenz geprüft: da die erhaltene Thermospannung 1. Art praktisch genommen nur von dem Temperaturgefälle in der Drosselstelle abhängen soll, läßt sich schließen, daß wenigstens in erster Linie eine Überbrückung der Drosselstelle mit einer leitenden Substanz in derselben Weise wirken soll, wie eine Verminderung der benutzten Mikroflamme. Um dies zu prüfen, wurde rings um die Mitte des Drosselgefäßes, zwischen den Hitzblechen, ein schmaler U-gebogener Streifen von Asbestpapier angebracht; daran wurde ein Quecksilbertropfen aufgetan, der also eine Herabsetzung des sonst vorhandenen Temperaturgefälles verursachen mußte. Auf diese Weise wurde eine Beobachtungsreihe gewonnen („Reihe 20“). Es wurden dann Quecksilber und Asbeststreifen entfernt, und mit unveränderter Flamme eine weitere Beobachtungsreihe angestellt („Reihe 21“). An der graphischen Darstellung dieser Beobachtungen wurden, wie im vorigen, Temperaturdifferenzen $2 \Delta t$ und Ausschläge u ermittelt. Gefunden wurde:

Tabelle 8. Hg im Asbestgefäß mit Glimmerisolation; Temperaturdifferenz durch Überbrückung variiert.

Reihe	Brenner-einstellung	$2 \Delta t$ °C	u mm
„20“	7,9	355	2,8
„21“	7,9	435	5,0

Es übt also die Überbrückung der Drosselstelle einen erheblich herabsetzenden Einfluß auf die auftretende Thermospannung aus.

Die somit gewonnenen Beobachtungen sind in Fig. 6b, S. 197 eingetragen (numerierte Vollkreise). Wie ersichtlich, stimmen diese Beobachtungen mit den früheren recht gut überein.

Da der überbrückende Quecksilbertropfen doch auf die

Zuleitungen usw. recht wenig einwirken kann, ist mit diesem Resultat eine Konsequenz bestätigt worden der Grundauffassung, daß die Thermospannung in der Drosselstelle zustande kommt.

d) Wasserkühlung.

Um unter so einfachen und reinen Verhältnissen wie nur möglich zu arbeiten, ist im vorigen ausschließlich die natürliche Luftkühlung des nicht gehitzten Bleches verwendet worden.

Verifiziert wurde aber noch in besonderen Versuchen, daß die Galvanometerausschläge merkbar zunehmen, und schneller erfolgen, wenn das Temperaturgefälle durch Wasserkühlung des augenblicklich nicht gehitzten Bleches vergrößert wird. Dabei wurde einfach das nicht gehitzte Blech mit nasser Baumwolle in Berührung gebracht.

Zu Demonstrationszwecken ist diese Wasserkühlung zu empfehlen.

Zu Demonstrationszwecken würden sich übrigens voraussichtlich kleine, durch andauerndes Auskochen mit Hg gefüllte, einseitig abgerundete Zylinder aus Bimsstein eignen können, welche Hg-gefüllte Glasröhren abschließen; es würde sich möglicherweise damit recht scharfe Drosselwirkung erzielen lassen.

Hinzugefügt sei noch, daß außer den angeführten Beobachtungsreihen zur größeren Sicherheit noch mehrere andere ausgeführt wurden; sie ergaben durchwegs Bestätigung der angeführten Resultate.

V. Überblick der gewonnenen Resultate.

Sämtlichen vorangehenden Untersuchungen ist gemeinsam, daß zur Lösung des vorliegenden experimentellen Problems, außer einem hochempfindlichen Galvanometer, ein durch ein geeignetes *Drosselgefäß* (aus Griffel, Durobaxglas, Asbest) gewonnenes, größtmögliches Temperaturgefälle, unter stationären Verhältnissen, ausgenutzt wird. Die Arbeit wird aber nach zwei verschiedenen Linien geführt. Nach der ersteren wird versucht, die Hauptschwierigkeit, die Kleinheit der Ausschläge auch bei verhältnismäßig großen Temperaturdifferenzen, dadurch zu umgehen, daß ein flüssiges Metall benutzt wird, wo die Thermokraft 1. Art erheblich höher zu erwarten ist als bei Hg. Es wurde tatsächlich (I) bei dem bei Zimmertempe-

ratur flüssigen Wismut-Bleiamalgam, das früher von Braun mit negativem Resultat untersucht wurde, kräftige Ausschläge erhalten ($140 \text{ mm} = 0,7 \text{ Mikrovolt}$). Gleichzeitig wurde aber festgestellt, daß das Amalgam keineswegs als sicher homogen zu betrachten ist; die erhaltenen Ausschläge sind demnach für Thermospannungen 1. Art nicht beweisend.

Das Weiterfolgen dieser Linie würde, um immer noch erhebliche Ausschläge zu gewinnen, dazu geführt haben, Metalle wie Kalium oder Wismut bei Temperaturen oberhalb der Schmelzpunkte zu benutzen. Abgesehen von der größeren Komplikation von Versuchen bei höherer Temperatur, was sie leicht weniger beweiskräftig macht, würde das Problem doch nie als erledigt betrachtet werden, bevor es gerade mit Quecksilber durchgeführt worden wäre.

Es wurde deshalb zu Quecksilber übergegangen. Benutzt wurde ein Apparat mit Drosselgefäß aus Griffelmasse genau derselben Konstruktion wie diejenige, die sich anscheinend bei dem Amalgam bewährt hatte (II).

Schon die ersten Versuche ergaben auch mit Quecksilber positives Resultat. Es wurden z. B. regelmäßige Ausschläge von etwa $7,4 \text{ mm} = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}$ erhalten schon bei einer Temperaturdifferenz der Hitzbleche von nur $\Delta t = \frac{1}{2} \cdot 195^{\circ} = 97,5^{\circ}$. Eine über 1 Minute fortgesetzte Erhitzung ergab allerdings eine auffallende Abnahme der unmittelbar nach Verschieben der Hitzquelle (in 1 Min.) stattfindenden Ausschläge (Fig. 3), dieselbe verschwand aber so gut wie vollständig, wenn längere Zuleitungen vorgesehen wurden (Fig. 5: 8 mm bei $\Delta t = 110^{\circ}$).

Nur verhältnismäßig geringe Temperaturdifferenzen konnten bisher benutzt werden, weil das Drosselgefäß aus Griffelmasse nicht gasfrei zu erhalten war, und der Hg-Faden deshalb bei höherem Erhitzen nicht mehr zusammenhängend blieb.

Es wurde deshalb ein Glasapparat hergestellt. *Auch dieser ergab deutliche, regelmäßige Ausschläge*, wenn auch, wie erwartet, recht klein: $1,5 \text{ mm}$ bei $\Delta t = 185^{\circ}$ (Fig. 9). Dabei hatte allerdings die Erhitzung der Zuleitungen — wie zuerst bei dem vorigen Apparat — einen erheblichen, negativen Einfluß; es wurde $\alpha = 2,2 \text{ mm}$ bei $\Delta t = 182^{\circ}$ erhalten, wenn dieser Einfluß durch zwei hinzukommende Kühlbleche elimi-

nirt wurde (Fig. 10). Dies glückliche Resultat dürfte großenteils der effektiven Form der Hitzbleche zuzuschreiben sein.

Wegen der Schwierigkeit, auch bei stärkerer Erhitzung den Zusammenhang des Metallfadens in einem gasdichten Drosselgefäß zu bewahren, wurde dann als Gefäßsubstanz Asbest benutzt, das für Hg dicht, für Gase aber durchlässig ist, und zwar mit gutem Resultate (Fig. 14).

Als Fehlerquelle konnte dabei mangelnde Isolation des Asbests gefürchtet werden. Auch wenn dieselbe durch Glimmerzwischenlage ausgeschaltet wurde, erhielt man ein wesentlich unverändertes Resultat (Fig. 15).

Bei jedem der benutzten Apparate wurde die wichtige *Zeichenkontrolle* der Ausschläge sorgfältig durchgeführt. Es ergab sich dabei in sämtlichen Fällen, daß die bei Quecksilber erhaltenen, auf Thermospannungen 1. Art zurückgeführten Ausschläge entgegengesetzt sind zu denjenigen, die bei dem positiven Kupfer entstehen. Quecksilber verhält sich also *thermoelektrisch negativ*, wie es nach einer früheren, ausführlichen Darlegung des Verfassers und nach dem Zeichen des Thomson-effektes sein soll.

Kontrolliert wurde weiter, daß eine eventuelle Veränderung des Hg durch Berührung mit der Gefäßsubstanz zu dem erhaltenen Resultat nicht mitwirken konnte, ebenso wenig wie eine vorhandene, geringfügige Druckvariation — deren Einfluß sogar in entgegengesetzter Richtung erfolgt.

Verifiziert wurden noch gewisse Konsequenzen des Umstandes, daß die wirksame Thermospannung gerade in der Drosselstelle vorhanden ist.

Da demgemäß meines Erachtens das gewonnene Resultat durch keine bis jetzt bekannte Fehlerquelle vorgetäuscht sein kann und sich insbesondere als unabhängig von der Gefäßsubstanz erwiesen hat, dürfte behauptet werden, daß nunmehr *das Vorhandensein von Thermospannungen 1. Art in einem flüssigen Metall galvanometrisch sicher nachgewiesen worden ist.*

Die bei den schließlichen Versuchen noch vorhandene, obgleich stark heruntergedrückte Abnahme der von Thermospannungen 1. Art verursachten Ausschläge, kann auf mehrere verschiedene Ursachen zurückgeführt werden, wie: 1. noch nicht vollständig ausgeschlossener Seebeckeffekt bei den Elektroden oder 2. Druckeffekt, welche beide sicher in einer zu

den Thermospannungen 1. Art entgegengesetzten Richtung verlaufen. Weiter könnte 3. eine schwache chemische Einwirkung und vielleicht — obgleich kaum wahrscheinlich — 4. eine im Drosselgefäß bei höherer Erhitzung entstehende Wirbelbewegung mitwirken; theoretisch müssen noch 5. vorhandene Durchschnittsveränderungen des Quecksilberfadens außerhalb der Drosselstelle mitwirken — jedoch nur mit einem praktisch wohl ganz zu vernachlässigenden Betrag.

Außerdem wurden einige quantitative Messungen vorgenommen der Beziehung zwischen Thermospannung 1. Art des Quecksilbers und dem Temperaturgefälle, wie dies durch die Temperaturdifferenz der Hitzbleche hervortritt.

Es wurde bei sämtlichen Versuchen (auch bei denen mit Amalgam) eine bedeutend schnellere Zunahme beobachtet als es einer Linearität entsprechen würde. Und zwar ergab sich bei den drei diesbezüglichen Beobachtungsreihen, daß die Thermospannung 1. Art u mit der Temperaturdifferenz T durch folgendes Gesetz verbunden ist:

$$u = k \cdot T^2.$$

Wenn u in Mikrovolt (10^{-6} Volt) und T in $^{\circ}\text{C}$ gerechnet wird, bekommt die Konstante k folgende numerischen Werte:

$k = 1,9 \cdot 10^{-9}$ für Apparat 2 aus Griffelmasse (Fig. 6a),

$k = 0,7 \cdot 10^{-9}$ „ „ 4 aus Asbest (Fig. 6c),

$k = 0,35 \cdot 10^{-9}$ „ „ 5 aus Asbest (Fig. 6b).

Je schärfer die Verjüngung bei der Drosselstelle, je niedriger die Wärmeleitfähigkeit, und je besser die Wärmeübertragung zwischen Hitzblech und Quecksilber, um so höher ist k .¹⁾

Die gefundene Abhängigkeit von der dritten Potenz des Temperaturgefälles dürfte besser als andere Umstände erklären, daß der Effekt verschwindend ist, sobald nicht ganz besonders schroffe Temperaturgefälle vorhanden sind.

Es bereitet demgemäß kaum eine Schwierigkeit, den negativen Erfolg der älteren Forscher einzusehen. Außer einem

1) Die Ursache, daß k bei Apparat 2 beträchtlich größer ist als bei Apparat 4 und 5, dürfte darin liegen, daß bei jenem die Zwischenwand erheblich dünner war als bei diesem. Die theoretisch günstigste Form hängt von der Wärmeleitfähigkeit der Substanzen ab. Diesbezügliche Versuche sind im Gange im hiesigen Laboratorium.

hochempfindlichen Galvanometer — wie ein solcher z. B. Magnus nicht zu Gebote stand, waren in vorliegender Arbeit besondere praktische Kunstgriffe nötig.

Betreffend die mit modernen Hilfsmitteln ausgeführte Untersuchung von H. Haga und F. Zernike (1919), dessen Resultat als negativ angegeben wurde, ist folgendes zu bemerken. Diese Forscher beobachteten tatsächlich einen Mehrausschlag von $1,5 \text{ mm} = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}$, bei einer Temperaturdifferenz von etwa $\Delta t = 300^\circ \text{ C}$, wenn die Berührung der Strahlen nur minimal war; der übrige Ausschlag (etwa $3 \text{ mm} = 7,10^{-8} \text{ Volt}$) stammte vom Druckeffekt her. Diese Autoren selbst heben hervor, daß der fragliche Mehrausschlag auf innere molekulare Veränderungen des Hg (Allotropie) zurückgeführt werden könnte; wegen der hohen Stromgeschwindigkeit würden solche Veränderungen eventuell keine Zeit finden, sich auszugleichen. Verfasser kann dieser Auffassung nicht beistimmen. Gerade Hg ist eins der wenigen Metalle, wo nichts auf allotrope Umwandlungen hindeutet; ihrer Annahme ist also gänzlich unbewiesen. Andererseits ist zu beachten, daß die benutzten Strahlen so dünn waren ($0,10\text{--}0,13 \text{ mm}$), daß die Drosselwirkung nur als eine ganz schwache zu erwarten ist, außer möglicherweise bei ganz minimaler Berührung. Nun ist 1. die *Größenordnung* des von H. Haga und F. Zernike beobachteten, auf Thermospannung 1. Art des Hg zurückführbaren Ausschlags genau dieselbe wie diejenige der von mir festgestellten Spannungen; die an die Spitze gestellten Beobachtungen von mir ergaben z. B. Spannungen $1,9 \cdot 10^{-8}$ bis $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}$, bei geringerer Temperaturdifferenz, aber wohl günstigerem Drosselverhältnis.

Weiter hat die von diesen Forschern beobachtete Spannung gerade die von mir gefundene 2. *korrekte Richtung*. Bei meinen Versuchen war die Anordnung nach dem Vorigen eine derartige (die Temperaturdifferenzen wurden im stärker gedruckten Hg hervorgerufen), daß von Druckeffekt herrührende Ausschläge in entgegengesetzter Richtung zu den Thermospannungen 1. Art verlaufen. Bei Haga und Lernikes Versuchen entstand dagegen die Temperaturdifferenz *umgekehrt in dem unter niedrigerem Druck stehenden Hg*; der Druckeffekt muß demnach in derselben Richtung wirken als die Thermospannung 1. Art. Da nun eben nach dem Befund dieser

Forscher beide Ausschläge in derselben Richtung verlaufen, ist auch die Richtung des Mehrausschlages diejenige, die bei ihrer Anordnung der Thermospannung 1. Art zukommen muß.

Aus diesen Gründen glaube ich annehmen zu dürfen, daß schon in dem fraglichen Versuche die langgesuchte Thermospannung 1. Art richtig hervortritt.

Im Lichte des nunmehr Bekannten erscheint es ebenfalls nicht ausgeschlossen, daß nicht die vom Verfasser früher in einem neu hergestellten Drosselapparat aus Glaskapillaren beobachtete Spannung von $2 \text{ mm} = 10 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}$ (1 mm dabei $= 5 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}$) der Wirklichkeit entsprechen könnte; die Erhitzung war dabei eine recht hohe.

Es ist demnach wohl in unzweideutiger Weise das Resultat gewonnen:

Auch im flüssigen Metall existieren, entgegen Magnus' Satz, Thermospannungen 1. Art, welche bei geeigneten, aber recht verschiedenartigen Versuchsanordnungen an einem empfindlichen Galvanometer meßbar sind; ihre Größe scheint mit der 3. Potenz des Temperaturgefälles anzusteigen.¹⁾

Zusammenfassung.

1. Es ist festgestellt worden, daß in flüssigem Quecksilber bei starker Asymmetrie des Temperaturgefälles Thermospannungen 1. Art vorhanden und am Galvanometer meßbar sind — entgegen der bisherigen Meinung („Magnus' Satz“).

Es werden dazu nötige Apparate („Drosselgefäße“) eingehend beschrieben.

2. Die Thermospannungen 1. Art des Quecksilbers sind vom Temperaturgefälle außerordentlich stark abhängig. Bei drei verschiedenen Drosselapparaten wurde zwischen Thermospannung 1. Art u und Temperaturdifferenz der Hitzbleche T folgende Beziehung gewonnen: $u = k T^3$, wo k eine Apparatenkonstante darstellt.

Stockholm, Physik. Institut d. Universität, Aug. 1919.

1) Es ist mir ein Vergnügen bemerken zu können, daß H. Borelius a. a. O. (S. 401) richtig eingesehen hat, daß „ein eventueller Asymmetrieeffekt“, d. h. die Thermospannung 1. Art eines geschlossenen homogenen Leiters, in erster Annäherung mit der dritten Potenz des Temperaturgefälles ansteigen muß.

(Eingegangen 23. September 1919.)