habe ich aber gezeigt, wie schon nach einmaligem Electricitätsübergang ein Endzustand erreicht werden kann, der sich von dem Anfangszustande nur durch die Verwechslung zweier gleichen Körper unterscheidet; dieses machte es mir möglich, den Werth von χ/T bei einer bestimmten Temperatur abzuleiten.

Leiden, November 1888.

Zusatz. Auch Herr Parken¹⁾ hat jetzt einen Kreisprocess beschrieben, wobei eine ungeschlossene Kette nur in einer Richtung von Electricität durchflossen wird. Aus der Betrachtung desselben zieht er den Schluss, dass die Constante, welche ich oben in der Gleichung (26) mit C bezeichnet habe, für alle Metalle den gleichen Werth haben muss.

Januar 1889.

II. *Zur Theorie der Thermoelectricität in metallischen Leitern; von Max Planck.*

Einleitung.

Die Theorie der thermoelectrischen Ströme wurde zuerst von W. Thomson²⁾ auf die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmelehre gegründet; sie fand ihren Ausdruck in einer Reihe von Gleichungen, welche gewisse einfache Beziehungen aussprechen zwischen der electromotorischen Kraft eines Thermostromes, den Temperaturen der Löthstellen und den verschiedenen Wärmewirkungen des Stromes, namentlich der Peltier'schen Wärme an der Grenze zweier Leiter und der Thomson'schen Wärme im Innern eines Leiters. Diese Theorie wurde zuerst von Thomson³⁾ selber, dann von Le Roux⁴⁾, neuerdings von Haga⁵⁾, Battelli⁶⁾, Jahn⁷⁾ durch

1) Parken, Phil. Mag. (5) 27. p. 72. 1889.

2) W. Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinb. Decbr. 1851; Phil. Mag. (4) 3. p. 529. 1852; Trans. Edinb. 21. p. 123. 1854 oder Phil. Mag. (4) 11. p. 214. 281. 379. 433. 1856.

3) W. Thomson, Phil. Trans. 146. p. 649. 1856.

4) Le Roux, Ann. de chim. et de phys. (4) 10. p. 201. 1867.

5) Haga, Wied. Ann. 28. p. 179. 1886. Ann. de l'école polyt. de Delft 3. p. 43. 1887.

6) Battelli, Atti della R. Accad. di Torino 22. p. 48. 369. 1887; Rend. della R. Acc. dei Lincei 3. p. 212. 1887.

7) Jahn, Wied. Ann. 34. p. 755. 1888.

Versuche geprüft und im wesentlichen durch die Erfahrung bestätigt. Wie Tait¹⁾ gezeigt hat, kann nach ihr das thermoelectrische Verhalten aller Metalle durch eine einfache graphische Darstellung (das thermoelectrische Diagramm) vollständig zum Ausdruck gebracht werden.

Während die Theorie von Thomson sich nur auf die gegebenen Wärmeerscheinungen bezieht und die Frage nach dem Ursprung der thermoelectrischen Kräfte unberührt lässt, ging Clausius²⁾ in seinen fast gleichzeitig mit Thomson begonnenen Untersuchungen näher auf diese Frage ein, indem er sowohl an den Contactstellen zweier Metalle als auch im Innern eines ungleichmässig erwärmten Metalls electromotorische Kräfte wirksam annahm — eine Auffassung, die von Budde³⁾ weiter ausgebildet wurde, und die, wie letzterer gezeigt hat, genau zu den Thomson'schen Gleichungen führt. Andere Ableitungen, mit demselben Resultat, sind in neuerer Zeit gegeben worden von Duhem⁴⁾, aus seiner Theorie des thermodynamischen Potentials, und von Lorentz⁵⁾, der die Hauptsätze der Wärmetheorie nicht direct auf den thermoelectrischen Strom, sondern auf einen Process anwendet, bei dem die Electricität convectiv durch einen mechanisch bewegten Leiter von einem System auf ein anderes übertragen wird.

Zu den genannten Theorien, welche sämmtlich die thermoelectrischen Kräfte auf Potentialunterschiede zurückführen, steht im wesentlichen Gegensatz die von F. Kohlrausch⁶⁾ aufgestellte Hypothese, nach welcher die den Strom unterhaltende Kraft nicht von electrostatischen Ladungen, sondern direct von der Wärme geliefert wird, welche, indem sie in den Leitern von wärmeren zu kälteren Stellen fliesst, stets eine gewisse Quantität Electricität mit sich führt, ebenso wie

1) Tait, Trans. Edinb. 27. p. 125. 1873.

2) Clausius, Pogg. Ann. 90. p. 513. 1853.

3) Budde, Pogg. Ann. 153. p. 343. 1874; Wied. Ann. 21. p. 277. 1884; 25. p. 564. 1885; 30. p. 664. 1887.

4) Duhem, Le potentiel thermodynamique, p. 191 ff. Paris, 1886. Ann. chim. phys. 12. p. 433. 1887.

5) Lorentz, Beibl. 10. p. 120. 1886. Vgl. auch Lorberg, Wied. Ann. 34. p. 662. 1888.

6) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 156. p. 601. 1875; Wied. Ann. 23. p. 477. 1884.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXVI.

umgekehrt strömende Electricität stets von einem gewissen Wärmefluss begleitet sein soll. Hiernach kämen bei jeder Wärme — und bei jeder Electricitätsleitung zwei verschiedene Ursachen in Betracht, nämlich bei der Wärmeleitung ausser dem Temperaturgefälle die strömende Electricität, bei der Electricitätsleitung ausser dem Potentialgefälle die strömende Wärme.

Einen gewissen Abschluss hat diese Controverse neuerdings gefunden durch die Untersuchungen von Boltzmann¹⁾ welcher ausgeführt hat, dass die Entscheidung über die Zulässigkeit der Theorie von Kohlrausch zusammenfällt mit der Beantwortung der Frage, ob man die in einer Thermokette vor sich gehende Electricitätsleitung und die stets gleichzeitig stattfindende Wärmeleitung als zwei voneinander unabhängige Vorgänge ansehen kann, die sich einfach gegenseitig superponiren, oder ob das nicht erlaubt ist. Im ersten Fall ist natürlich die Theorie von Kohlrausch unhaltbar, im zweiten allgemeineren Fall dagegen führen die Hauptsätze der Wärmelehre zu gewissen Gleichungen, in denen alle genannten Theorien: die von Kohlrausch und die übrigen oben angeführten, ja sogar die von Thomson als specielle Fälle enthalten sind. Boltzmann stellt diese allgemeinen Gleichungen auf und erörtert, in welcher Weise man zu einer experimentellen Entscheidung zu Gunsten der einen oder anderen Theorie gelangen kann, wobei er allerdings überall auf Fragen stösst, die bis jetzt noch als offen zu betrachten sind.

Ein anderer Weg, als der von Boltzmann eingeschlagene ist der, dass man nicht die allgemeinsten, sondern die einfachsten Annahmen aufsucht, welche bei dem jetzigen Stande der Forschungen die Resultate der Erfahrung befriedigend wiedergeben, und dieselben bis in ihre letzten Consequenzen verfolgt; denn solange sie mit der Erfahrung in keinen Widerspruch treten, besteht nicht nur kein Grund, sie aufzugeben, sondern sie verdienen sogar den Vorzug vor jenen. Ich will daher im Folgenden einmal die bekannten Thomson'schen thermoelectrischen Gesetze aus den nach meiner Ansicht einfachsten Annahmen entwickeln, die sich für die thermoelectrischen

1) Boltzmann, Wien. Ber. 96. 2. Abth. p. 1258. 1887.

Kräfte aus den bekannten Gesetzen der Electrostatik und aus den Hauptsätzen der Wärmelehre ergeben; dieselben schliessen sich am nächsten den von Duhem und von Lorentz vertretenen Anschauungen an; die hauptsächlichsten Abweichungen beziehen sich auf die Formulirung des zweiten Hauptsatzes und die Ableitung des Gesetzes der Spannungsreihe. Sodann werde ich aus denselben Annahmen einige weitere bisher noch nicht besprochene Folgerungen entwickeln, deren Untersuchung möglicherweise mit zu einer Entscheidung der Frage nach der Natur der Thermoelectricität beitragen kann.

§ 1. Voraussetzungen.

Wir machen folgende Annahme: In einem System zweier sich mit reinen Oberflächen berührender metallischer Leiter a und b besteht an der Trennungsfläche eine electrostatische Potentialdifferenz e_{ab} , — positiv, wenn das Potential von a bis b wächst —, deren Werth abhängt von der Natur der Leiter und von der absoluten Temperatur ϑ . Diese (die „wahre“) Potentialdifferenz zweier Metalle darf bekanntlich nicht verwechselt werden mit der sog. Volta'schen Spannung, die durch electroskopische Beobachtungen ermittelt wird, da bei der letzteren erfahrungsgemäss die von fremden Substanzen herührenden Oberflächenschichten stets eine wesentliche Rolle spielen. Dass auch bei absolut reinen Oberflächen eine Potentialdifferenz vorhanden ist, wird durch alle Erfahrungen zum mindesten recht wahrscheinlich gemacht.¹⁾ Wie dieselbe zu Stande kommt, lassen wir vorerst dahingestellt, insbesondere soll die Frage unerörtert bleiben, ob etwa die ponderablen Molecüle durch gewisse Anziehungskräfte auf die Electricitäten wirken, oder ob die lebendige Kraft der Wärmebewegung auf irgend eine Weise die positive Electricität vorwiegend nach dem einen Leiter treibt. Da eine sprungweise auftretende electricische Potentialdifferenz e_{ab} immer das Vorhandensein einer electricischen Doppelschicht von dem Moment $e_{ab}/4\pi$ bedingt, so müssen wir annehmen, dass eine solche an der Berührungsfläche zweier Metalle durch die in ihr stattfindenden eigenthümlichen molecularen Wirkungen gebildet wird.

1) G. Wiedemann, *Electricität* 2. p. 991. 1883.

Wenn die positive Electricitätsmenge ε durch die Contactfläche vom Leiter a zum Leiter b übergeht, so wird infolge des Potentialsprungs die electrostatische Energie um $\varepsilon \cdot e_{ab}$ vergrößert; das Energieprincip fordert daher, dass gleichzeitig an derselben Stelle derselbe Energiebetrag in einer anderen Form zum Verschwinden kommt, und es kann sich die Frage nur darum drehen, welche Energieart es ist, die diesen Verlust erleidet. Hier sind nun von vornherein verschiedene Annahmen möglich. Zunächst bietet sich zur Berücksichtigung dar die Peltier'sche Wärme, die erfahrungsgemäss jedesmal beim Durchgang von Electricität durch eine Contactfläche auftritt und einem bestimmten Umsatz von thermischer Energie entspricht. Ihre Grösse lässt sich durch $\varepsilon \cdot \pi_{ab}$ (in mechanischem Maass) bezeichnen, wobei π_{ab} nur von der Temperatur und der Natur der Leiter a und b abhängt. — Ausser diesen bekannten Energiearten: der electrostatischen und der thermischen, kann aber hier möglicherweise noch eine dritte Energieart ins Spiel kommen, deren Existenz in irgend einer Weise auf der Wechselwirkung der Electricität und der ponderablen Molecüle begründet ist. Wir können uns ja denken, dass jedem Electricitätstheilchen, ganz abgesehen von der durch die Wechselwirkung der Electricitäten unter sich bedingten electrostatischen Energie, ein gewisser Energiebetrag zukomme, abhängig von der Natur des Leiters, in dem es sich gerade befindet, und der Temperatur, ohne Rücksicht auf dessen sonstigen electrischen Zustand. Beim Uebergang des Electricitätstheilchens in einen anderen Leiter wird dann diese Energie um eine bestimmte Grösse verändert, und der Betrag der Aenderung tritt dann mit ein in die Gleichung der Erhaltung der Gesamtenergie.¹⁾ Wie man sich diese Energieart — Budde²⁾ nennt sie „thermisch-electrische“ Energie, ich habe sie a. a. O. als „electromoleculare“ Energie bezeichnet — am anschaulichsten vorzustellen hat, bleibt von vornherein ganz offen; so kann man mit Lorentz annehmen, dass die Electricität ε in den Leitern a und b verschiedene Wärmecapacitäten hat und daher durch den Uebergang von a zu b

1) Planck, Princip der Erhaltung der Energie, p. 213, Leipzig, 1887.

2) Budde, Wied. Ann. 30. p. 690. 1887.

(bei constanter Temperatur) zu einer Energieänderung Anlass gibt.

Das Einfachste wäre allerdings, diese dritte Energieart als gar nicht vorhanden zu betrachten, und den Energieumsatz allein auf die electrostatische und die thermische Energie zu beschränken. Man würde dann zu dem Schluss genöthigt sein, dass der Zuwachs ϵe_{ab} an electrostatischer Energie ganz und gar von der Peltier'schen Wärme geliefert wird, d. h. dass die letztere einfach das Maass der Potentialdifferenz bildet. Dem scheint freilich die Thatsache zu widersprechen, dass die so aus der Peltier'schen Wärme berechnete Potentialdifferenz e_{ab} durchaus nicht übereinstimmt mit der electroskopischen Volta'schen Spannung; allein seitdem es sich gezeigt hat, dass die letztere gar nicht mit e_{ab} identisch ist, hat jener Widerspruch viel an Gewicht verloren. Daher gibt es eine ganze Anzahl Physiker¹⁾, die sich zu der geschilderten einfachen Ansicht neigen; auch ich habe sie früher für durchführbar gehalten.

Nichtsdestoweniger dürfen wir die in dieser Annahme liegende Beschränkung nicht einführen, sondern müssen hier die allgemeinere Vorstellung offen halten. Es wird sich nämlich durch die fernere Untersuchung ergeben, dass die thermodynamischen Principien, unabhängig von jeder weiteren hypothetischen Vorstellung, nicht nur die Existenz, sondern auch die Grösse der electromolecularen Energie bedingen. Die Begründung dieses Satzes ergibt sich aus der folgenden Darstellung, doch soll schon hier an einem Beispiel gezeigt werden, dass man in der That mit der einfachen Annahme der Proportionalität zwischen Peltier-Effect und Contactdifferenz zu einem Widerspruch mit den Hauptsätzen der Wärmetheorie kommt. Bekanntlich gibt es für jede Combination zweier Metalle eine bestimmte Temperatur, den sogenannten neutralen Punkt, für welche die Peltier'sche Wirkung verschwindet; für Eisen-Kupfer beträgt sie 284°. Denken wir uns nun folgenden Kreisprocess ausgeführt. Zwei in reinmetallischem Contact befindliche, im übrigen isolirte Leiter von Eisen und von Kupfer, die ausser der Contactelectricität

1) Clerk Maxwell, Electricität, § 249. Mascart u. Joubert, Electricität, § 248, § 286.

keine Ladung besitzen, werden zusammen von 0° auf 284° erwärmt, dann getrennt, einzeln auf 0° abgekühlt und dann wieder in leitende Berührung gebracht. Wollte man annehmen, dass bei der Temperatur 284° ausser dem Peltier-Effect auch die Contactdifferenz verschwindet, so wären die sich berührenden Leiter bei dieser Temperatur unelectrisch, ihre Trennung wäre also von keiner inmechanischen Arbeitsleistung begleitet, und wir hätten in dem ganzen Process nur Wechselwirkungen zwischen thermischer und electrostatischer Energie; jedesmal, wenn sich letztere bildet, muss ein äquivalentes Quantum Wärme verschwinden, und umgekehrt. Nun bildet sich die electrostatische Energie bei 0° durch die Herstellung des Contactes und verschwindet bei höheren Temperaturen, folglich verschwindet Wärme bei 0° und bildet sich bei höheren Temperaturen. Durch gehörige Wiederholung dieses Processes liesse sich also beliebig viel Wärme ohne Compensation von 0° auf höhere Temperatur schaffen. — Diesem Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz entgehen wir durch die Annahme der electromolecularen Energie, die sich übrigens auch in allen neueren thermoelectrischen Untersuchungen, von Duhem, Lorentz, Budde, Boltzmann, berücksichtigt findet.

Bezeichnen wir demnach die electromoleculare Energie eines Electricitätstheilchens ϵ im Leiter a mit $\epsilon \cdot u_a$, wobei u_a nur noch von der Temperatur abhängen kann, so wird beim Uebergang zu b die electromoleculare Energie $\epsilon \cdot (u_b - u_a)$ gewonnen. Da nun nach dem Energieprincip die Summe aller Energieänderungen an der Contactfläche = 0, so hat man, mit Weglassung des Factors ϵ :

$$(1) \quad e_{ab} + \pi_{ab} + v_b - u_a = 0.$$

Weitere Voraussetzungen haben wir nicht nöthig.

§ 2. Stationärer thermoelectrischer Strom.

Wenn zwei oder mehrere ungleich erwärmte lineare Leiter zu einer Schliessung vereinigt werden, so können wegen der verschiedenartigen an den Grenzflächen der Leiter herrschenden Potentialdifferenzen e_{ab} die Bedingungen des electrischen Gleichgewichts im allgemeinen nicht sämmtlich erfüllt werden, und es tritt, falls die Temperaturen allenthalben constant ge-

halten werden, ein stationärer thermoelectrischer Strom ein; seine Intensität ergibt sich aus dem Ohm'schen Gesetz. Clausius und Budde haben in ihrer Theorie der thermoelectrischen Ströme angenommen, dass ausser den Contactdifferenzen an den Berührungsflächen je zweier Metalle noch electriche Spannungen im Innern eines ungleichmässig erwärmten Metalls auftreten, und in der That würden die eigenthümlichen thermoelectrischen Erscheinungen zu dieser Annahme nöthigen, wenn ausser der thermischen nur die electrostatische Energie vorhanden wäre. Durch die oben anderweitig begründete Einführung der electromolecularen Energie sind wir aber der Nothwendigkeit jener Hypothese überhoben, und da electriche Spannungen im Innern eines ungleich erwärmten isotropen Leiters weder direct nachgewiesen sind, noch auch sonst sich als wahrscheinlich zeigen, so sehen wir von ihnen ganz ab und nehmen an, dass ungleichmässige Temperatur an und für sich noch keine electriche Spannung bedingt.

Danach rührt die Kraft, welche ein Stromtheilchen im Innern eines Leiters vorwärts treibt, allein von der statischen Electricität des Systems her; bezeichnen wir also mit φ die Potentialfunction, mit i die Stromintensität, so haben wir für irgend einen Punkt eines Leiters a mit dem Widerstand w_a nach dem Ohm'schen Gesetz:

$$i w_a = - \frac{\delta \varphi}{\delta n},$$

wobei wir die positive Richtung des Längenelementes dn stets so wählen, dass i positiv wird. Ist ferner W der Gesamtwiderstand der Schliessung, so ist, über den ganzen Stromkreis integrirt:

$$i W = \sum e_{ab},$$

d. h. die electromotorische Kraft des Stromes ist die algebraische Summe der Contactdifferenzen je zweier aufeinanderfolgender Leiter.

Die Wärmewirkungen des Stromes lassen sich aus dem Energieprincip ableiten. Zunächst haben wir nach Gl. (1) für die Peltier'sche Wärme an der Contactfläche ab , den Strom, wie immer, von a nach b fliessend gedacht, in der Zeiteinheit:

$$i \pi_{ab} = - i e_{ab} + i (u_a - u_b).$$

Betrachten wir weiter die Energieverhältnisse im Innern

eines ungleich erwärmten Leiters a . Jedesmal wenn die Electricitätsmenge i eine unendlich kleine Strecke dn des Leiters durchläuft, in deren Anfangs- und Endpunkt die Werthe der Potentialfunction φ und $\varphi + \partial\varphi/\partial n \cdot dn$ sind, wird die electrostatische Energie um $i \cdot \partial\varphi/\partial n \cdot dn$ vermehrt; ferner haben wir die Aenderung der electromolecularen Energie zu berücksichtigen, da dieselbe aus iu_a in $i(u_a + \partial u_a/\partial n \cdot dn)$ übergeht. Ausserdem kommt nur noch die thermische Energie in Betracht; daher beträgt nach dem Energieprincip die im Element dn in der Zeiteinheit erzeugte Wärme:

$$- i \frac{\partial \varphi}{\partial n} dn - i \frac{\partial u_a}{\partial n} dn$$

oder, wenn wir die obige Ohm'sche Gleichung benutzen und ferner berücksichtigen, dass u_a durch die Temperatur ϑ bestimmt ist:

$$\left(i^2 w_a - i \frac{du_a}{d\vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial n} \right) dn.$$

Die im Leiter erzeugte Wärme besteht also aus zwei Theilen: der eine, stets positive, ist die Joule'sche Wärme, der andere, bald positive, bald negative, ist die Thomson'sche Wärme. In einem Metall, für welches $du_a/d\vartheta$ positiv (wie bei Kupfer) ist die Thomson'sche Wärme positiv, wenn der Strom in der Richtung der abnehmenden Temperatur fliesst ($\partial\vartheta/\partial n < 0$). Im ganzen Stromkreis wird erzeugt: die Joule'sche Wärme $i^2 \cdot W = i \cdot \sum e_{ab}$, die Peltier'sche Wärme: $i \cdot \sum \pi_{ab}$ und die Thomson'sche Wärme: $i \cdot \sum (u_b - u_a)$. Die Summe dieser drei Beträge ist nach p. 566 = 0, wie es das Energieprincip für einen stationären Strom verlangt. Weitere Schlüsse, besonders bezüglich des Zusammenhanges der Grössen e , π und u gestattet unter unseren Voraussetzungen dies Princip allein nicht; wir wenden uns daher nun zum zweiten Hauptsatz, dem Princip der Vermehrung der Entropie.

Da wir von der einfachsten Vorstellung ausgehen, dass die Leitung der Wärme und die Leitung der Electricität, eine jede nach Maassgabe der besonderen für sie in Wirksamkeit tretenden Kräfte, unabhängig nebeneinander hergehen, so dürfen wir das Entropieprincip auf jede der beiden Erscheinungen gesondert anwenden. Denken wir uns einen thermoelectrischen Strom zwischen beliebig vielen linearen Leitern, der

dadurch stationär bleibt, dass jedes Leiterelement des Systems durch äussere Abfuhr oder Zufuhr von Wärme auf constanter Temperatur gehalten wird, so haben wir den Satz, dass die Summe der Entropien aller Körper, die durch den Process irgend welche Veränderungen erleiden, mit der Zeit wächst. Da der Strom stationär ist, so verharren alle Leiterelemente genau im nämlichen Zustand, ihre Entropien sind also constant; die einzige zeitliche Veränderung, die vor sich geht, findet vielmehr im umgebenden Medium statt, das beständig an einigen Stellen Wärme aufnimmt, an anderen Wärme abgibt. Nun beträgt der durch die Aufnahme einer Wärmemenge dQ verursachte Entropiezuwachs dQ/ϑ , folglich ist der Entropiezuwachs des ein Leiterelement dn umgebenden Mediums infolge der durch den Strom erzeugten und nach aussen abgeleiteten Wärme nach dem Ausdruck auf voriger Seite:

$$\left(i^2 w_a - i \frac{du_a}{d\vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial n}\right) \cdot \frac{dn}{\vartheta},$$

während er an einer Contactfläche vermöge der Peltier'schen Wärme $i\pi_{ab}/\vartheta$ beträgt. Daher haben wir für die Summe aller Entropieänderungen:

$$\sum \int \left(i^2 w_a - i \frac{du_a}{d\vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial n}\right) \cdot \frac{dn}{\vartheta} + \sum i \pi_{ab} \geq 0.$$

Dies ist der allgemeine Ausdruck für das Entropieprincip in seiner Anwendung auf einen stationären thermoelectrischen Strom zwischen beliebig vielen metallischen Leitern. Die Summenzeichen beziehen sich auf die verschiedenen Leiter und Löthstellen, das Integral (in der Richtung des Stromes zu nehmen) auf die verschiedenen Elemente eines Leiters.

Das Princip gestattet aber noch weitere Schlüsse. Die obige Ungleichung muss nämlich ihre Giltigkeit auch dann behalten, wenn für i nicht mehr die Intensität des durch die im ganzen Stromkreis wirkende electromotorische Kraft hervorgerufenen stationären Stromes, sondern irgend ein beliebiger anderer Werth gesetzt wird. Denn wir können in dem nämlichen Stromkreis bei den nämlichen Temperaturen aller Leiter und Löthstellen durch geeignete äussere electromotorische Kräfte, etwa durch Bewegung eines Magneten, ganz beliebige Stromintensitäten hervorrufen, und das Princip der Entropie

gilt auch in diesem Fall in der nämlichen Form, weil die aufgewendete äussere mechanische Arbeit keinen Einfluss auf den Werth der Entropien hat, und weil die erzeugten Wärmemengen sich immer durch die oben angewendeten Ausdrücke darstellen. Aus demselben Grunde muss die Formel sogar bestehen bleiben, wenn wir den Strom in umgekehrter Richtung fliessen lassen, wobei dann die Thomson'sche und die Peltier'sche Wärme ihr Vorzeichen umkehren, während die Joule'sche stets positiv bleibt.

Da für kleine Werthe von i die letztere überhaupt gegen die anderen verschwindet, so ist die Giltigkeit der Formel in allen angeführten Fällen offenbar nur möglich, wenn allgemein das auf die Thomson'sche und Peltier'sche Wärme bezügliche Glied verschwindet. Dies ergibt, mit Weglassung des Factors i :

$$-\sum \int \frac{du_a}{d\vartheta} \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \sum \frac{\pi_{ab}}{\vartheta} = 0.$$

Definiren wir nun allgemein:

$$\pi_a = -\vartheta \cdot \int \frac{du_a}{d\vartheta} \frac{d\vartheta}{\vartheta}$$

eine Function, die von der Natur des Leiters a und von der Temperatur ϑ abhängt, und in der noch eine additive lineare homogene Function von ϑ willkürlich ist, so ergibt sich:

$$\sum \left[\frac{\pi_a}{\vartheta} \right] + \sum \frac{\pi_{ab}}{\vartheta} = 0.$$

Hier bedeutet die eckige Klammer, dass man in den Ausdruck noch die Integrationsgrenzen einzusetzen hat, nämlich als obere Grenze die Temperatur des Endpunktes (Austrittsstelle des Stromes), als untere die des Anfangspunktes jedes Leiters, sodass die ganze Gleichungsseite nur die Temperaturen der Contactflächen enthält. Da diese Temperaturen ganz unabhängig voneinander sind, so folgt, dass jedes auf eine einzelne Contactfläche bezügliche Glied der Gleichung einen von ihrer Temperatur unabhängigen Werth hat; daher haben wir z. B. für die Contactfläche ab mit der Temperatur ϑ :

$$\frac{\pi_a}{\vartheta} - \frac{\pi_b}{\vartheta} + \frac{\pi_{ab}}{\vartheta} = \text{const.}$$

Die Grösse der const. richtet sich nach der in der obigen Definition von π_a und π_b noch übrig gelassenen Willkür; wir

wollen dieselbe so ergänzen, dass $\text{const.} = 0$, und haben dann:
 $\pi_{ab} = \pi_b - \pi_a$. Mit Rücksicht hierauf lautet die Gleichung (1)
 p. 566:

$$e_{ab} + \pi_b - \pi_a + u_b - u_a = 0,$$

und, wenn wir allgemein setzen:

$$(2) \quad e_a = -\pi_a - u_a = \vartheta \cdot \int \frac{du_a}{\vartheta} - u_a = \vartheta \cdot \int \frac{u_a}{\vartheta^2} \cdot d\vartheta.$$

$$e_{ab} = e_b - e_a.$$

Dies ist das Gesetz der Spannungsreihe. Dieses Gesetz ist also hier eine Folge des Entropieprinzips, es knüpft sich an die Annahme, dass der Strom nur thermische Wirkungen äussert, und verliert seine Gültigkeit, sobald andere, z. B. chemische Energiearten ins Spiel kommen. Zugleich vermittelt das Princip einen bestimmten Zusammenhang zwischen den Functionen e , π und u und setzt daher in den Stand, das ganze thermoelectrische Verhalten eines Metalls auf eine einzige Temperaturfunction zurückzuführen. Zunächst haben wir für die electromotorische Kraft einer beliebigen Thermokette nach p. 567:

$$\sum e_{ab} = \sum (e_b - e_a).$$

Dieselbe setzt sich also zusammen aus lauter additiven Gliedern, welche jedes für sich nur von einem einzigen Metall und von einer einzigen Temperatur abhängen, wie es der Erfahrung entspricht. Wenn z. B. nur zwei Metalle a und b vorhanden sind, deren Löthstellen auf den Temperaturen ϑ und ϑ' gehalten werden, so ist die electromotorische Kraft des Stromes, positiv, wenn er bei ϑ von a zu b geht:

$$e_b - e_a + e'_a - e'_b.$$

Durch e_a lassen sich nun mit Hilfe der letzten Gleichungen alle thermoelectrischen Functionen des Metalles a in einfacher Weise ausdrücken, was wir im Folgenden thun, indem wir der Kürze halber den Index a fortlassen. Zunächst erhält man durch geeignete Differentiation von (2):

$$u = \vartheta \frac{de}{d\vartheta} - e, \text{ daraus: } \pi = -u - e = -\vartheta \cdot \frac{de}{d\vartheta},$$

wodurch der Peltier-Effect in seiner Abhängigkeit von der electromotorischen Kraft gegeben ist. Diese Gleichung hat kürzlich Jahn¹⁾ durch Versuche bestätigt.

1) Jahn, Wied. Ann. 34. p. 755. 1888.

Der Thomson-Effect im Innern eines ungleich erwärmten Metalls wird bestimmt durch die Grösse:

$$\frac{du}{d\vartheta} = \vartheta \frac{d^2e}{d\vartheta^2} = \frac{\pi}{\vartheta} - \frac{d\pi}{d\vartheta},$$

welche Thomson und Lorentz die spezifische Wärme der positiven Electricität nennen. Man kann also durch Beobachtung der electromotorischen Kraft als Function der Temperatur alle anderen Grössen finden. Nach Avenarius²⁾ ist e eine ganze quadratische Function der Temperatur; daraus würde folgen, dass $du/d\vartheta$ proportional der Temperatur ist (Hypothese von Tait³⁾), und dass π quadratisch von der Temperatur abhängt. Das Gesetz von Avenarius scheint aber kein allgemeines zu sein, es gilt gewiss nicht für Eisen und Nickel. Für den sog. neutralen Punkt zweier Metalle a und b wird $d(e_b - e_a)/d\vartheta = 0$, und der Peltier-Effect verschwindet, nicht aber die Contactdifferenz.

Wir haben also hier die bekannten Thomson'schen Gleichungen, die bisher von der Erfahrung im wesentlichen bestätigt sind.

§ 3. Geladene Leiter.

Indem wir von der Absicht ausgehen, die Consequenzen der geschilderten Vorstellungen mit Hilfe der thermodynamischen Principien möglichst weit auszudehnen, wenden wir uns hier noch zu der Untersuchung eines Systems beweglicher electricisirter metallischer Leiter, in welchen nicht, wie bei stationären Thermoströmen, der electricische Zustand constant bleibt, sondern sich mit der Zeit ändert; wir haben dann nicht nur auf Wärmewirkungen, sondern auch auf die electricischen Wirkungen Rücksicht zu nehmen. Wenn wir uns auf die Betrachtung von Gleichgewichtszuständen beschränken, so kommen nach den oben von uns gemachten Annahmen hier ausser der mechanischen Arbeit noch drei Energiearten in Betracht: die thermische, die electromoleculare und die electrostatische Energie.³⁾ Letztere ist, wie bekannt, $= \frac{1}{2} \sum \varepsilon \cdot \varphi$, wenn ε die electricische

1) Avenarius, Pogg. Ann. 119. p. 406. 637. 1863; 122. p. 193. 1864; 149. p. 372. 1873.

2) Tait, Trans. Edinb. 1870—71. p. 308; 1871—72. p. 597.

3) Bndde, Wied. Ann. 30. p. 664. 1887 berücksichtigt ausserdem noch eine Energieart, die vom umgebenden Isolator abhängt. Dieselbe ist hier im Interesse der Einfachheit ausser Betracht gelassen.

Ladung irgend eines Leiterelementes, φ die Potentialfunction an dem Orte des Elementes vorstellt, und die Summirung sich auf die ganze Ladung des Systems erstreckt. Falls im System Contactflächen zweier Metalle vorkommen, so bestehen dort electriche Doppelschichten, deren Ladungen im allgemeinen bei der Berechnung obiger Summe auch mit berücksichtigt werden müssen. Setzt man aber, wie wir es hier thun wollen, die Grössen der Contactflächen als klein gegen die übrigen Dimensionen der Leiter voraus, so kann man von der durch ihre Ladung bedingten Energie absehen und braucht die ϵ nur auf die freien electriche Ladungen der Leiter zu beziehen. Dann äussert sich das Vorhandensein der Doppelschichten nur in den Werthen von φ . Nach dem Princip der Erhaltung der Energie ist die Summe der electrostatischen, electromolecularen, thermischen und mechanischen Energie mit der Zeit unveränderlich.

Wenn nun sämmtliche Leiter einzeln electriche isolirt sind und sich unter dem Einfluss äusserer mechanischer Kräfte, sowie der von ihren Ladungen ausgehenden electrostatischen Wirkungen bewegen, in der Art, dass jeden Augenblick im ganzen System electriche und mechanisches Gleichgewicht besteht (also unendlich langsam), so findet der Umsatz nur zwischen der mechanischen und der electrostatischen Energie statt: jeder mechanischen Arbeitsleistung entspricht ein äquivalenter Zuwachs der electrostatischen Energie, und zwar offenbar in umkehrbarer Weise. Denn Wärmewirkungen können nicht auftreten, weil die Bewegungen der Electricitäten nur innerhalb der Leiter, und zwar stets bei gleichmässigem Potentialniveau erfolgen, und die electromoleculare Energie kann auch nicht verändert werden, weil die Gesamtladungen und die Temperaturen der Leiter constant bleiben.

Wenn aber in dem System Contacte vorkommen, d. h. metallisch verbundene, im übrigen isolirte Leiterpaare mit beliebigen Ladungen, so wird bei einer derartigen Bewegung die Herstellung des durch die augenblickliche Constellation der Leiter bedingten electriche Gleichgewichts einen Durchgang von positiver Electricität (die wir uns allein beweglich denken können) durch die Berührungsfläche nöthig machen, und dadurch wird ein Umsatz von thermischer (Peltier'scher) und electromolecularer Energie bedingt, der offenbar von der-

selben Grössenordnung ist, wie die Aenderungen der mechanischen und electrostatischen Energie. Wir können uns übrigens die Peltier'sche Wärme sofort in die Umgebung abgeleitet, resp. aus ihr hergeleitet und dadurch die Temperatur der Contactfläche constant erhalten denken; dann ist der Process zugleich vollkommen reversibel, und wir haben hier den Fall einer umkehrbaren wechselseitigen Umwandlung von Wärme, Electricität und mechanischer Arbeit.

Gehen wir nun über zur Anwendung des Entropieprinzips auf Prozesse der betrachteten Art. Die Summe der Entropien aller Körper, welche durch einen Process irgend welche Veränderungen erleiden, muss nach dem Princip mit der Zeit wachsen, für reversible Prozesse constant bleiben. Wenn in einem Process ausser den mechanischen nur thermodynamische Wirkungen vorkommen, so ist die Entropie eines Körpers die aus der Wärmetheorie bekannte Function seines molecularen Zustandes; wenn aber ausserdem electricische Veränderungen auftreten, so wird man, um den Gesamtausdruck der Entropie zu erhalten, eine neue Entropieart berücksichtigen müssen: die electricische Entropie, deren Existenz und Grösse sich durch folgende Ueberlegung ergibt. Sobald durch einen reversibeln Process Wärme in Electricität verwandelt wird, bleibt die Gesamtentropie unverändert. Da nun durch Verschwinden von Wärme die thermodynamische Entropie abnimmt, muss als Compensation eine andere Entropieart: die electricische Entropie, um denselben Betrag wachsen. Hat man einmal den allgemeinen Ausdruck der electricischen Entropie als Function des electricischen Zustandes eines Körpers gefunden, so muss unter Berücksichtigung dieser Entropieart für alle electricisch-thermischen Prozesse das Princip der Vermehrung der Entropie in vollständiger Allgemeinheit gelten.

Es ist leicht, für unseren Fall den Ausdruck der electricischen Entropie aufzustellen. Die electricische Entropie eines isolirten, geladenen, im electricischen Gleichgewicht befindlichen Leiters wird abhängen können von seiner Ladung $E = \sum e$, seiner Potentialfunction φ , seiner Temperatur ϑ und von der Natur des Leiters. Wenn sich der Leiter vollständig isolirt, in der oben zuerst beschriebenen Weise bewegt, sodass in jedem Augenblick electricisches und mechanisches Gleich-

gewicht besteht, so ist der Process reversibel, und die Gesamt-entropie aller an dem Process beteiligten Körper bleibt constant. Wärmewirkungen treten nicht ein, also bleibt die thermische Entropie ungeändert, und infolge dessen die electriche auch. Da aber bei der geschilderten Bewegung sich die Potentialfunction im Leiter beliebig ändern kann, so ergibt sich, dass die electriche Entropie des Leiters nicht von dem Werth der Potentialfunction φ abhängt; es bleibt noch die Abhängigkeit von E , ϑ und der Natur des Leiters.

Betrachten wir weiter einen dem vorigen ähnlichen reversiblen Process, bei welchem aber, wie oben geschildert, Contactflächen je zweier Leiter ins Spiel kommen, an denen Wärme, electrostatische und electromoleculare Energie umgesetzt wird, so bleibt ebenfalls die Gesamtentropie constant. Nun wird beim Durchgang der Electricitätsmenge ε durch eine Contactfläche ab in der Richtung von a zu b die Peltier'sche Wärme $\varepsilon \cdot \pi_{ab}$ entwickelt, also die thermische Entropie um $\varepsilon \pi_{ab}/\vartheta$ vergrößert; daher ändert sich die electriche Entropie des Systems bei diesem Vorgang um den entgegengesetzten Betrag, d. h. um $-\varepsilon \pi_{ab}/\vartheta = -\varepsilon/\vartheta (\pi_b - \pi_a)$. Da aber die electriche Entropie des Systems die Summe der bez. Entropien der einzelnen Leiter sein wird, so wächst die electriche Entropie des Leiters b bei der Aufnahme von ε um $-\varepsilon \cdot \pi_b/\vartheta$, während die des Leiters a sich bei der Abgabe von ε um $+\varepsilon \cdot \pi_a/\vartheta$ ändert. Daraus ergibt sich die gesammte electriche Entropie eines der beiden Leiter durch einfache Summation über alle Elemente ε der Ladung, indem berücksichtigt wird, dass π nicht von ε abhängt; wir erhalten dadurch für die electriche Entropie eines geladenen, im Gleichgewicht befindlichen Leiters den Ausdruck $-\pi/\vartheta \cdot \Sigma \varepsilon$. Hierbei ist $\Sigma \varepsilon = E$ die (positive oder negative) Ladung, π hängt in bekannter Weise von der Temperatur und der Natur des Leiters ab, nicht von seiner Ladung, während die Potentialfunction φ überhaupt nicht in den Ausdruck eingeht. Danach ist die electriche Entropie eines Systems von Leitern mit den Ladungen E : $-\Sigma E \cdot \pi/\vartheta = \Sigma E \cdot d\pi/d\vartheta$ (s. p. 571).

Dieser Satz lässt eine Menge von Folgerungen zu, indem wir nun allgemein sagen können: In einem Process, welcher beliebige mechanische, thermische und electriche Veränderungen

herbeiführt, muss die Summe der thermischen und electricischen Entropien aller an dem Process beteiligten Körper mit der Zeit zunehmen, im Grenzfall constant bleiben. Wenn wir die Temperaturfunction $-\pi/\vartheta = de/d\vartheta$ die „electricische Valenz“ des Leiters nennen¹⁾, so kommt jedem Leiter, unabhängig von seinem electricischen Zustand, eine bestimmte nur von seiner Natur und der Temperatur abhängige electricische Valenz zu, und die electricische Entropie ist das Product seiner Ladung in seine Valenz. Wir wollen von den Folgerungen, die sich hier darbieten, nur einige aussprechen.

Die gegenseitige Verwandlungsfähigkeit von mechanischer Arbeit, Wärme und Electricität ist an bestimmte angebbare Gesetzmässigkeiten geknüpft. Electricität lässt sich vollkommen umkehrbar in mechanische Arbeit verwandeln, wenn alle die Electricität enthaltenden Leiter gleiche Valenz besitzen, oder, anders ausgedrückt: wenn die Electricität sich überall auf gleicher Valenz befindet. Denn dann ist die electricische Entropie, wie die mechanische, $= 0$, weil die negative Electricität die entgegengesetzte Entropie hat, als die positive. In der That lassen sich leicht derartige Processe beschreiben.²⁾

Wenn aber die positive Electricität sich auf höherer Valenz befindet, als die negative, so lässt sich die electricische Energie nicht ohne eine Compensation (im Clausius'schen Sinne) in Arbeit verwandeln. So z. B. kann die Electricität, die durch Berührung zweier vorher unelectrischer Metalle entsteht, niemals vollständig in Arbeit umgesetzt werden.

Wie die Wärme von höherer zu tieferer Temperatur, so strebt die positive Electricität von Leitern kleinerer Valenz zu solchen grösserer Valenz überzugehen; denn der umgekehrte Vorgang lässt sich nicht ohne Compensation vollziehen. Dieser Satz ist natürlich nur in dem Sinne zu verstehen, als er das Gesetz der Vermehrung der Entropie in Worte fasst; sonst könnte er zu Missverständnissen führen. So z. B. darf man gegen ihn nicht etwa den Umstand anführen, dass zwei sich berührende Metalle sich nur bis zu einer gewissen Grenze

1) Diese Bezeichnung ist dem von Helmholtz'schen Ausdruck „Galvanischer Werth“ (Wied. Ann. 11. p. 748. 1880) nachgebildet, darf jedoch nicht damit verwechselt werden.

2) Braun, Wied. Ann. 5. p. 190. 1878.

entgegengesetzt laden. Denn durch Erregung von Electricität wird immer anderweitige Energie verbraucht, so in diesem Fall Wärme, und dadurch wird die thermodynamische Entropie verkleinert. Der Process erreicht also dann sein Ende, wenn durch weitere Scheidung der Electricitäten die Gesamtentropie verkleinert werden würde. In der That liesse sich leicht nachweisen, dass der thatsächlich eintretende Gleichgewichtszustand dem Maximum der Gesamtentropie entspricht.

Die wechselseitige Umwandlung von Electricität und Wärme ist bedingt durch die Valenz der Electricität und die Temperatur der Wärme, es kommt eben auf die Entropien der betr. zu vergleichenden Zustände an. Der Uebergang vollzieht sich ohne Compensation immer in der Richtung von dem Zustand kleinerer Entropie zu dem Zustand grösserer Entropie. — Betrachten wir noch zwei hierhergehörige reversible Processe. Der eine besteht einfach in der Erwärmung eines einzelnen geladenen isolirten Leiters durch äussere Wärmezufuhr von der Temperatur ϑ auf $\vartheta + d\vartheta$. Während die Ladung E und mit ihr die electrostatische Energie ungeändert bleibt (die Volumenänderung des Leiters kann vernachlässigt werden), wächst die electromoleculare Energie Eu hierbei um $E \cdot du/d\vartheta \cdot d\vartheta$. Die äussere Wärmezufuhr muss also nach dem Energieprincip um diesen Betrag grösser sein, als wenn der Leiter ungeladen wäre (daher die Bezeichnung von $du/d\vartheta$ als spezifische Wärme der Electricität). Da der Process reversibel ist, so bleibt die Gesamtentropie constant.

In der That: die thermodynamische Entropie verändert sich um $-E/\vartheta \cdot du/d\vartheta \cdot d\vartheta$, weil das umgebende Medium entsprechend mehr Wärme abgegeben hat, als der thermischen Energie des Leiters zu Gute gekommen ist. Andererseits verändert sich die electricische Entropie $E(de/d\vartheta)$ um $E \cdot d(de/d\vartheta)$. Die Summe dieser beiden Beträge ergibt:

$$E \cdot \left[-\frac{du}{\vartheta} + d\left(\frac{de}{d\vartheta}\right) \right],$$

und ist = 0 mit Rücksicht auf die allgemein gültige Relation p. 572.

$$\frac{du}{d\vartheta} = \vartheta \frac{d^2e}{d\vartheta^2},$$

welche auch hier hätte abgeleitet werden können.

Der andere zu erwähnende reversible Process besteht in der ganz ähnlichen Erwärmung zweier in Berührung befindlicher, im übrigen isolirter Leiter a und b , die nur durch den Contact electrisch sein mögen. Durch die Temperaturerhöhung $d\vartheta$ verändert sich die Potentialdifferenz e_{ab} um de_{ab} , und dadurch die Ladungen der beiden Leiter: E_b und E_a , wobei $E_b = -E_a = E$, um dE , resp. $-dE$. Berechnen wir zunächst den Betrag der von aussen zuzuführenden Wärme. Die electrostatische Energie der beiden Leiter ist allgemein $\frac{1}{2} \sum \varepsilon \varphi$, also hier $\frac{1}{2} E e_{ab}$, ihre Aenderung beträgt mithin $\frac{1}{2} d(E e_{ab})$, die electromoleculare Energie ist allgemein $E(u_b - u_a)$, also ihre Aenderung $d(E(u_b - u_a))$. Daraus folgt nach dem Energieprincip, dass ausser der Wärme, die zur Erhöhung der thermischen Energie der Leiter von aussen zugeführt wird, noch das Wärmequantum:

$$\frac{1}{2} d(E e_{ab}) + d(E(u_b - u_a)) = dQ,$$

dem umgebenden Medium entzogen werden muss, um den mit der Temperaturerhöhung verbundenen Zuwachs an electrostatischer und electromolecularer Energie zu decken.

Die Gesamtentropie muss constant bleiben. Nun beträgt die ganze Aenderung der thermodynamischen Entropie nach der soeben angestellten Berechnung $-dQ/\vartheta$, die der electrischen Entropie:

$$d\left(E \frac{de_b}{d\vartheta} - E \frac{de_a}{d\vartheta}\right) = d\left(E \frac{de_{ab}}{d\vartheta}\right),$$

also die Summe beider Aenderungen:

$$- \frac{dQ}{\vartheta} + d\left(E \frac{de_{ab}}{d\vartheta}\right).$$

Dieser Ausdruck ist in der That identisch $= 0$, wie sich leicht ergibt, wenn man die Relation zwischen u und e benutzt, und ausserdem berücksichtigt, dass die Ladung E proportional ist der Potentialdifferenz e_{ab} . Zugleich wird hierdurch eine werthvolle Bestätigung der Verträglichkeit unserer Annahmen mit den Principien der Thermodynamik geliefert. Bemerkenswerth ist dabei noch besonders, dass die von Clausius und Budde eingeführten electrischen Spannungen im Innern ungleich erwärmter Metalle zwar die Thomson'sche Wärme erklären, aber bei der Untersuchung dieses letzten

Falles nicht genügen würden, was hier jedoch nicht näher gezeigt werden soll.

Alle hier vorgetragenen Sätze sind strenge Folgerungen der beiden Hauptsätze der Wärmetheorie aus den Vorstellungen, von denen wir ursprünglich ausgingen. Dieselben sind untereinander verträglich und verdienen als die einfachsten so lange den Vorzug vor allen übrigen, als sie allen Forderungen der Erfahrung genügen. Sollte sich aber, wofür bis jetzt keine Vermuthung zu sprechen scheint, einmal eine einzige Folgerung als mit der Erfahrung in Widerspruch erweisen, so müsste man sich entschliessen, auf dem von Boltzmann bezeichneten Wege zu einer weitergehenden Umgestaltung der aus den bisherigen Erfahrungen hervorgegangenen Anschauungen zu schreiten, wie sie durch die Mitführungstheorie von Kohlrausch bereits angebahnt ist.

Kiel, December 1888.

III. *Ueber electrische Entladungen; von E. Wiedemann und H. Ebert.*

(Hierzu Taf. VIII Fig. 1–2.)

Die im Folgenden im Anschluss an unsere früheren Beobachtungen¹⁾ beschriebenen Versuche hatten den Zweck, festzustellen, ob gewisse Beziehungen zwischen dem Lichtäther und der Electricität bei den Gasentladungen bestehen, sei es, dass letztere sich an den Electroden anhäuft, sei es, dass sie das Gas durchsetzt. An der Kathode entwickelt sich bekanntlich ein eigenthümlicher Zustand, welcher dem Austritt der Electricität in den umgebenden Gasraum einen ausserordentlich grossen Widerstand entgegensetzt.²⁾ Wir können uns denselben hervorgerufen denken durch Veränderungen im freien Aether; jedenfalls ist zu untersuchen, ob sich die optischen Eigenschaften des die Kathode umgebenden Mediums bei der Ausbildung dieses Zustandes ändern oder nicht.

1) E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. **33.** p. 241. 1888 und **35.** p. 209. 1888.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. **20.** p. 771. 1838.