Auf Grund der soeben beschriebenen Beobachtungen scheint mir die Vermuthung berechtigt zu sein, dass sowohl die Richtung der Rotationsbewegung, als auch das Phosphorescenzlicht, welches bei allen diesen Versuchen beobachtet wird, mit der Vertheilung der Electricität auf der Röhrenwand im Zusammenhange stehen; oder doch wenigstens, dass das Phosphorescenzlicht in keinem directen Verhältnisse zu der Entladung steht, welche im Inneren der Röhre zwischen beiden Electroden auftritt. Hierfür spricht auch der folgende Versuch. Wir haben schon gesehen, dass die Rotation des Glimmerkreuzes auch dann von statten geht, wenn bloß die äussere Oberfläche der Entladungsröhre Electricität von der Maschine aufnimmt, also wenn keine directe Entladung im Inneren der Röhre erscheint. Daraus dürfte folgen, dass zum Auftreten des Phosphorescenzlichtes keine innere Electrode nöthig sei. Demgemäss habe ich eine beiderseits zugeschmolzene Röhre ohne innere Electroden zubereitet, auf deren äusseren Oberfläche bloß zwei 15 cm voneinander entfernte und mit den Polen der Electrisirmaschine verbundene Stanniolringe aufgeschoben waren. Bei einem inneren Drucke von ungefähr 0,003 mm konnte ich, jedoch nur in der Nähe des negativen Poles, helle Phosphorescenz wahrnehmen. Hiermit ist bewiesen, dass das Phosphorescenzlicht in den Entladungsröhren nicht, wie man bisher meinte, auf directem Wege aus der inneren Entladung hervorgeht.

Univ. zu Odessa (Russland), im Nov. 1866.

IX. *Zur Theorie des Zusammenhangs von
Wärme und Electricität;
I. Thermoelectricität der Metalle;
von E. Budde.*

Die im Folgenden entwickelte Theorie ist entsprungen aus der kritischen Behandlung eines Aufsatzes von Lorentz in Leyden¹⁾ über die Anwendung des zweiten Grundsatzes

1) H. A. Lorentz, Arch. Neerl. 20. p. 129. 1885. Beibl. 10. p. 120. 1886.
(Auszug des Verf.)

auf die Thermoelectricität. Im offenbaren Anschluss an die Ansichten von Lorentz hat auch Haga¹⁾ Angriffe gegen die Clausius'sche Theorie der Thermoelectricität gerichtet und dabei zwei Argumente gebraucht, die, wenn sie richtig wären, Einfluss auf jede Theorie der Thermoelectricität haben würden. Ich widme daher zuerst der Haga'schen Abhandlung einige Worte, gehe hierauf zur Kritik der Lorentz'schen über und entwickle dann eine erweiterte Theorie der Thermoelectricität, die auch auf Erscheinungen der Hydrokette Anwendung finden kann.

§ 1. Hr. Haga behauptet zunächst l. c. p. 185, das Vorhandensein eines neutralen Punkts für ein Thermoelement Kupfer-Eisen lasse sich nicht mit der Clausius'schen Theorie erklären. Wenn man aber seine auf diesen Punkt bezüglichen Schlüsse ansieht, so findet man, dass er stillschweigend die Voraussetzung eingeführt hat, nach der Clausius'schen Theorie besitze die electromotorische Kraft in einer Contactstelle Kupfer-Eisen bei allen Temperaturen das gleiche Vorzeichen. (Unter den Haga'schen Figuren findet sich eine im deutschen Text der Abhandlung nicht citirte Fig. 2, die nach dem Zusammenhang offenbar den Verlauf der Potentialfunctionen für grosse Temperaturunterschiede darstellen soll; diese Figur setzt die Differenz in der heissen Löthstelle nahe gleich der in der kalten.) Eine solche Voraussetzung ist der Clausius'schen Theorie völlig fremd; im Gegentheil, wie ich theoretisch und experimentell nachgewiesen habe, verlangt dieselbe, dass die Differenz Cu-Fe ihr Vorzeichen umkehrt, wenn die Temperatur der Löthstelle den Punkt des Maximums — sagen wir mit Haga 275,8° C. — überschreitet; ferner ist die Differenz Cu-Fe proportional mit T , nimmt also jenseits 275,8° C. schneller algebraisch ab, als sie vorher wuchs, sodass, wenn die Löthstelle auf 551,6° C. gebracht wird, die Differenz Cu-Fe nahe doppelt so gross ist, wie bei 0° C., zugleich aber entgegengesetztes Vorzeichen hat. Wenn man damit die Haga'sche Fig. 2 für ein T_2 ,

1) Haga, Wied. Ann. 28. p. 179. 1886.

welches oberhalb $551,6^{\circ}$ C. liegt, richtig construirt, dann sieht sie so aus:

und dann liefert sie die Umkehrung des Stromes. Eigentlich bedarf es hierfür keines besonderen Beweises; derselbe liegt vielmehr schon in der Thatsache, dass die Clausius'sche Theorie zu denselben Strömungsgleichungen führt, wie die Thomson'sche.

Ferner zieht Hr. Haga am Ende seiner Abhandlung einen Schluss, der sich folgendermassen zusammenfassen lässt: „Der Thomsons effect im Quecksilber ist nahe $\frac{1}{3}$ von dem im Wismuth. Nun sind aber die Structuränderungen, welche im krystallinischen Wismuth bei Temperaturerhöhung vor sich gehen, sehr bedeutend, die im Quecksilber dagegen, weil es flüssig ist, verschwindend klein. Wäre also der Thomsons effect, wie die Clausius'sche Theorie es will, eine Folge von Structuränderungen, so müsste er im Quecksilber verschwindend klein sein; da das Gegentheil der Fall ist, kann die Clausius'sche Theorie nicht richtig sein.“

In diesem Schluss ist offenbar das, was ich die „Constitution“ eines Körpers A genannt habe, mit der groben Structur eines makroskopisch heterogenen Körpers verwechselt. „Constitution“ von A im Sinne der Clausius'schen Theorie ist die Beziehung zwischen der in ihm enthaltenen Electricität und den in ihm enthaltenen ponderablen Theilchen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch die krystallinische, faserige etc. Structur einen Antheil an dieser Beziehung hat; im übrigen aber wissen wir von der letzteren nur so viel, wie wir indirect aus der Beobachtung des electrologischen Verhaltens von A erfahren. Direct wissen wir

weder, wie stark sich die Constitution des Wismuths, noch wie stark sich die des Quecksilbers bei Erwärmung um 100° C. ändert. Es kann offenbar ganz wohl der Fall sein, 1) dass im Wismuth bei Erwärmung mehrere Aenderungen vor sich gehen, die einander entgegenwirken, 2) dass z. B. durch Erwärmung der Zusammenhang, welcher die Electricitätstheilchen im Quecksilber mit den ponderablen Theilchen des Metalls verbindet, gelockert wird, während die flüssige Form des Quecksilbers bei dem herrschenden Druck ungeändert bestehen bleibt. Damit wäre für Quecksilber eine von der Temperatur abhängige Constitutionsänderung gegeben, die für die Clausius'sche Theorie völlig genügt. Lässt man derartige Möglichkeiten ausser Acht und macht sich den Haga'schen Vordersatz zu eigen, so kann man auch weiter schliessen: „Die Constitutionsänderungen, welche eine Flüssigkeit durch Temperaturerhöhung erleidet, sind verschwindend klein. Also hat jede Flüssigkeit einen von der Temperatur unabhängigen Ausdehnungscoefficienten, ihre sämtlichen „Molecularconstanten“ sind constant bei Temperaturerhöhungen, ihr electrischer Widerstand ist der absoluten Temperatur proportional etc. etc.“ Jeder einzelne von diesen Schlüssen wäre gerade so berechtigt, wie der Haga'sche, und sie sind alle evident falsch. Ich muss also auch dem zweiten Argument von Haga alle Beweiskraft absprechen.

§ 2. Hr. Lorentz hat mit seiner Einführung des Begriffes $\partial U' / \partial E$ der Theorie einen wirklichen Dienst geleistet; gegen die von ihm gezogenen Schlüsse habe ich aber Einwände zu erheben. Ich setze im Nächstfolgenden voraus, der Leser habe die Abhandlung von Lorentz oder wenigstens den Auszug der Beiblätter vor sich, weil ich sonst, um verständlich zu sein, einen grossen Theil der Abhandlung ausschreiben müsste, und ich benutze dieselben Bezeichnungen, welche Lorentz gebraucht hat. Die Wärme denke man sich ein für alle mal in Arbeitseinheiten gemessen, wie das bei Lorentz geschieht.

In § 16 der Arch. Neerl. (§ 7 der Beiblätter) wird ein Uebertrager untersucht, den man eine willkürliche unendlich

kleine Zustandsänderung durchmachen lässt, und es wird gezeigt, dass für ihn die Grundgleichung lautet:

$$(1) \quad dQ = p dv + \frac{\partial U'}{\partial T} dT.$$

In § 17 (Beibl. § 8) wird mit Hülfe der beiden Uebertrager G_a und G_b das Electricitätsquantum e durch den Contact A/B getrieben und für die abgegebene Arbeit der Ausdruck:

$$(2) \quad w = e \left[\varphi_a - \varphi_b + \left(\frac{\partial U'}{\partial E} \right)_a - \left(\frac{\partial U'}{\partial E} \right)_b \right]$$

abgeleitet.

Die Rechnungen des § 16 sind richtig; es darf aber durchaus nicht vergessen werden, dass sie sich auf eine Oberflächenladung beziehen, ebenso, dass die Arbeit $\pm e \cdot (\partial U' / \partial E)$, welche in § 17 für Vermehrung der Energie der Uebertrager verwendet wird, sich auf eine Oberflächenladung dieser Uebertrager bezieht. Die Eigenschaft, dass eine freie Ladung eines Leiters G nicht im Innern desselben im Gleichgewicht sein kann, gehört bekanntlich zu den wesentlichen Eigenschaften der Electricität; sie kann also nicht durch eine weitere Idealisierung des Kreisprocesses aus der Welt geschafft werden. Nun befindet sich eine Oberflächenladung offenbar in ganz anderem Zustande, als eine Electricitätsmenge im Innern eines Leiters. Sei A der Leiter. Für die Electricität im Innern von A hängt U' (und jede andere Function des Stoffes) offenbar nur ab von den Eigenschaften des Stoffes A . Betrachten wir dagegen eine sogenannte „Oberflächenladung von A “. Dieselbe steckt sicherlich nicht im Metall A ; im Gegentheil, so weit das Metall reicht, findet sie Leitung, folgt also den Kräften, welche sie, normal zur Oberfläche, nach aussen treiben; sie kann erst zum Gleichgewicht kommen, wenn sie den Leiter A ganz verlassen hat, und an der Grenze des umgebenden Isolators Luft angelangt, resp. in die innerste, aus der Luft adsorbirte Adhäsionshaut, welche den Leiter A umgibt, eingedrungen ist. Laden wir eine Franklin'sche Tafel, so können wir bekanntlich die Belege von derselben abziehen, ohne die Ladung mitzunehmen; dieselbe haftet dem Glase an und sitzt entweder auf der Oberfläche oder in der obersten Schicht des Glases.

Aehnliches dürfte stattfinden, wenn wir z. B. „eine Kupferkugel mit Electricität laden“; wir laden dann eigentlich nicht das Kupfer, sondern die ihm zunächst adhärirende Luftschicht. Wenn wir die Kupferkugel entfernen könnten, ohne diese Luftschicht mitzunehmen, so würden wir unzweifelhaft das Kupfer nachher unelectrisch finden. Die Electricität einer sogenannten Oberflächenladung des Körpers A befindet sich also in einem Zustand, wo ihre Eigenschaften sicherlich nicht von dem Stoff A allein abhängen; sie hängen jedenfalls mit ab von dem Stoff des umgebenden Isolators, und wahrscheinlich hängen sie vorwiegend von diesem Isolator ab, sodass A nur einen verschwindend geringen Einfluss auf sie hat. Dies gilt für alle vom Stoff abhängigen Eigenschaften der Electricität, solange dieselbe in Gleichgewichtsvertheilung ist, insbesondere gilt es also auch für die Function $\partial U' / \partial E$. Machen wir die Annahme, $\partial U' / \partial E$ sei vom Stoff des Ladungsträgers abhängig, so ist streng zwischen dem $\partial U' / \partial E$ einer Oberflächenladung von A und dem $\partial U' / \partial E$ einer im Innern von A befindlichen Electricitätsmenge zu unterscheiden; wir wollen das $\partial U' / \partial E$ der Oberflächenladung mit $\partial U'_w / \partial E$, das der Körperladung mit $\partial U'_i / \partial E$ bezeichnen. Dann ist U'_i sicher von U'_w verschieden; $\partial U'_i / \partial E$ hängt nur vom Stoff A ab, $\partial U'_w / \partial E$ auch vom Stoff des umgebenden Isolators, und wahrscheinlich vorwiegend oder ausschliesslich vom letzteren.

Die Betrachtungen, durch welche Lorentz in seinem § 17 die Energiezunahme der Uebertrager bestimmt, betreffen nun die Oberflächenladung der letzteren; in dem entsprechenden Ausdruck für w ist also $\partial U'_w / \partial E$ für $\partial U' / \partial E$ zu schreiben; Gl. (2) lautet demnach, richtig gestellt:

$$(3) \quad w = e \left[\varphi_a - \varphi_b + \left(\frac{\partial U'_w}{\partial E} \right)_a - \left(\frac{\partial U'_w}{\partial E} \right)_b \right].$$

Und dieser Gleichung sieht man nun sofort an, dass w nicht diejenige Wärmemenge sein kann, die in der Contactfläche zwischen A und B erscheint. Denn die Contactarbeit hängt offenbar nur von den Stoffen A und B ab, während die zweite Hälfte von w nach dem oben Gesagten wesentlich vom Stoff des umgebenden Isolators abhängt. Wenn also Lorentz

seine Grösse w ohne weiteres für die in der Berührungsfläche geleistete (Peltier'sche) Wärmeentwicklung nimmt, so ist das nicht zulässig.

Man könnte auf den Gedanken kommen, auf Grund von Gl. (3) nunmehr zu schliessen: „Die Arbeit $e(\partial U'_\omega/\partial E)_a - e(\partial U'_\omega/\partial E)_b$ kann, wenn sie überhaupt einen von Null verschiedenen Werth hat, nirgends wo anders zum Vorschein kommen, als an der Oberfläche der Stoffe A und B , vermuthlich auf den Uebertragern. Also erscheint in der Contactfläche nur die Wärmemenge $e(\varphi_a - \varphi_b)$; d. h. an jeder Stelle eines vorhandenen Thermoelements wird so viel und nur so viel Wärme entwickelt, wie der dort herrschenden Potentialdifferenz entspricht, und das heisst: die Clausius'sche Theorie ist allein richtig.“

Der Schluss ist aber falsch; die einzig zulässige Folgerung aus Gl. (3) lautet vielmehr:

„Das Princip der Erhaltung der Energie gibt mit dem Lorentz'schen Process allein keinen Aufschluss über die Grösse $\partial U'_i/\partial E$. Die letztere kann vielmehr, ohne Gl. (3) zu stören, jeden beliebigen Werth haben. Nehmen wir willkürlich an, $\partial U'_i/\partial E$ und $\partial^2 U'_i/\partial E \partial T$ haben einen von Null verschiedenen Werth, so gibt folgende Betrachtung Aufschluss über die Entstehung der Wärme bei der Durchtreibung von e durch den Contact: Statt (3) können wir schreiben:

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} w = e \left[\varphi_a - \varphi_b + \left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E} \right)_a - \left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E} \right)_b + \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E} \right)_a - \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E} \right)_b \right. \\ \left. - \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E} \right)_a + \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E} \right)_b \right], \end{aligned} \right.$$

und hier können wir w in zwei Theile w_1 und w_2 zerlegen, welche folgende Werthe haben:

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} w_1 &= e \left[\varphi_a - \varphi_b + \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E} \right)_a - \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E} \right)_b \right], \\ w_2 &= e \left[\left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E} - \frac{\partial U'_i}{\partial E} \right)_a - \left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E} - \frac{\partial U'_i}{\partial E} \right)_b \right]. \end{aligned} \right.$$

Diesen beiden Grössen steht deutlich an der Stirn geschrieben, wodurch und wo sie erzeugt werden. Nämlich:

In dem Augenblick und an der Stelle, wo e ins Innere des Stoffes A eindringt, geht e aus dem Zustande der Oberflächenladung in den Zustand neutraler innerer Electricität über. Also verwandelt sich dort sein U_ω in U'_i . Dementsprechend verlangt der Uebergang den Arbeitsaufwand:

$$e \left[\frac{\partial U'_i}{\partial E} - \frac{\partial U_\omega}{\partial E} \right]_a,$$

und wenn e wieder aus B hervor an die Oberfläche von G_b tritt, so ist dazu der Arbeitsaufwand:

$$- e \left[\frac{\partial U'_i}{\partial E} - \frac{\partial U_\omega}{\partial E} \right]_b$$

erforderlich. Die beiden Uebergänge machen also zusammen die Wärmemenge:

$$- e \left[\left(\frac{\partial U'_i}{\partial E} - \frac{\partial U_\omega}{\partial E} \right)_a - \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E} - \frac{\partial U_\omega}{\partial E} \right)_b \right]$$

frei. Das ist w_2 . Die frei werdende Wärme w_2 verdankt also ihren Ursprung dem Uebergang von e aus dem Oberflächen- in den inneren Zustand und umgekehrt; demgemäss erscheint sie auch an den Stellen, wo dieser Uebergang stattfindet, d. h. an der Oberfläche von G_a und G_b , in der nächsten Umgebung des Punktes, in welchem A und B von G_a und G_b berührt werden, ev. an der Oberfläche des dünnen Drahtes, der die Berührung herstellt.

In der Contactfläche dagegen, wo A und B einander berühren, erleidet e zunächst die Arbeit, welche aus der Aenderung von φ hervorgeht, das ist $e(\varphi_a - \varphi_b)$. Ferner hatte e vor dem Durchgang durch die Contactfläche den Betrag $e(\partial U'_i / \partial E)_a$ von nicht electrostatischer Energie, nachher hat es den Betrag $e(\partial U'_i / \partial E)_b$, also wird in der Contactfläche frei $e[(\partial U'_i / \partial E)_a - (\partial U'_i / \partial E)_b]$. Die ganze an der Contactfläche auftretende Wärme ist also:

$$e \left[(\varphi_a - \varphi_b) + \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E} \right)_a - \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E} \right)_b \right].$$

Das ist w_1 . Da aber, wenn man w_1 und w_2 addirt, die Glieder mit U'_i sich herausheben, so bleibt $\partial U'_i / \partial E$ vollkommen unbestimmt und willkürlich.

Im gewöhnlichen Thermoelement kommt nun ein Uebergang der Electricität aus dem Oberflächen- in den inneren Zustand (und umgekehrt) überhaupt nicht vor, wenn der Strom einmal stationär geworden ist; dort tritt also die Wärmebildung w_2 nicht auf, dieselbe wird vielmehr erst durch die Anwendung der Lorentz'schen Uebertrager in den Process hineingebracht. Für w_1 aber bleibt die Folgerung: „Der erste Satz der mechanischen Wärmetheorie gibt mit dem Lorentz'schen Process allein keinen Aufschluss darüber, ob zwischen den verschiedenen warmen Theilen eines und desselben Leiters Potentialdifferenzen anzunehmen sind oder nicht.

Ist es überhaupt möglich, aus dem ersten Grundsatz bei Lorentz'scher Betrachtungsweise näheres über U' zu erfahren, so muss das gelingen, wenn wir einen Kreisprocess betrachten, bei dem wir ein Quantum e einerseits durch einen Lorentz'schen Uebertrager auf höhere Temperatur bringen und es andererseits durch Leitung auf seine Anfangstemperatur zurückführen. Man denke sich einen Leiter A , der an einem Ende die Temperatur T , am anderen die Temperatur $T + dT$ hat, dazu einen Lorentz'schen Uebertrager vom Stoff A . Mit Hülfe des letzteren entziehe man dem Leiter am kalten Ende das Electricitätsquantum e , erhöhe dann die Temperatur des Uebertragers um dT und gebe hierauf dem Leiter A am warmen Ende das Quantum e zurück. (Wie eine Hälfte der jetzt folgenden Untersuchung hat Lorentz in § 24 der Arch. Neerl. [in den Beiblättern nicht citirt] bereits angebahnt, aber seine Rechnung ist aus doppeltem Grunde nicht correct: erstens ist der Unterschied zwischen U'_w und U'_i nicht beachtet, zweitens sind Grössen von der Ordnung edT einfach vernachlässigt.)

Das kalte Ende des Leiters A stehe mit einem grossen Reservoir R_1 von gleichem Stoff in Verbindung, welches die Temperatur T und das Potentialniveau φ hat; das warme mit einem entsprechenden R_2 von der Temperatur $T + dT$; beide seien in electrischem Gleichgewicht, das Potentialniveau von R_2 wird also $\varphi + (d\varphi/dT)dT$ sein. Durch den Contact fliesst dann von R_2 nach R_1 hin ein stationärer Wärme-

strom; dieser ist nicht umkehrbar; das stört aber die Untersuchung nicht, denn wir werden den zweiten Satz der mechanischen Wärmetheorie nur auf die umkehrbaren Processe anwenden, die am Uebertrager G vorgenommen werden¹⁾; für diese hat Lorentz in seinem § 16 bereits das Erforderliche berechnet. Die Marke a führen wir bis auf weiteres nicht mehr, weil alle hier behandelten Grössen sich selbstverständlich auf den Stoff A beziehen.

Erster Act: Der Uebertrager G wird bei der Temperatur T und bei der Ladung E , die ihm das Potentialniveau φ ertheilt, durch einen langen, sehr dünnen Draht mit dem kalten Ende von A in Verbindung gesetzt, und seine Capacität um dC vergrößert, sodass von A das unendlich kleine Quantum e auf ihn übergeht. Die Bedingung hierfür ist $dC = e/\varphi$.

Arbeit der äusseren Kräfte $dl_1 = \partial (\frac{1}{2} E \varphi) / \partial C \cdot dC$, mit der Nebenbedingung $E = \text{const.}$, welche durch die unendliche Kleinheit vom e begründet ist:

$$dl_1 = \frac{\partial}{\partial C} \left(\frac{1}{2} \frac{E^2}{C} \right) dC = -\frac{1}{2} \frac{E^2}{C^2} dC = -\frac{1}{2} \varphi^2 dC.$$

$$dl_1 = -\frac{1}{2} e \varphi.$$

Die Zunahme der gewöhnlichen electrostatischen Energie von G wollen wir mit dW_1 bezeichnen. Dieselbe ist:

$$e \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{2} E \varphi \right),$$

wobei φ wegen der Grösse von R_1 als constant angesehen werden kann. Also:

$$dW_1 = +\frac{1}{2} e \varphi.$$

Zugleich hat die nicht electrostatische Energie von g zugenommen um:

$$dU_1' = e \frac{\partial U_\omega'}{\partial E}.$$

Endzustand von G nach dem ersten Act: Temperatur T , Ladung $E + e$, Potentialniveau φ , Gasvolumen v , Capacität $C_1 = C_0 + (e/\varphi)$, wenn C_0 der Anfangswerth der Capacität ist.

1) Siehe übrigens unten p. 682.

Zweiter Act: G wird durch adiabatische Compression des in ihm enthaltenen Gases um dT erwärmt, nachdem es von A losgelöst worden.

Arbeit der äusseren Kräfte $-p dv$, wenn p der Druck und v das Volumen des Gases. dv ist aus Gl. (1) mit der Bedingung $dQ = 0$ zu bestimmen, also, wie bei Lorentz:

$$dv_2 = -\frac{1}{p} \frac{\partial U'_\omega}{\partial T} dT \text{ für die Ladung } E + e,$$

d. i., wenn wir unter $\partial U'_\omega / \partial T$ schlechthin die auf die Ladung E bezügliche Grösse verstehen:

$$dv_2 = -\frac{1}{p} \left[\frac{\partial U'_\omega}{\partial T} + e \frac{\partial^2 U'_\omega}{\partial E \partial T} \right] dT.$$

Bezeichnen wir übrigens die geleistete Arbeit der äusseren Kräfte mit dl_2 und die Vermehrung der Energie von G bei diesem Act mit dU_2 , so ist:

$$dU_2 = dl_2.$$

Endzustand von G : Temperatur $T + dT$, Ladung $E + e$, Potentialfunction φ , Endvolum:

$$v - \frac{1}{p} \left[\frac{\partial U'_\omega}{\partial T} + e \frac{\partial^2 U'_\omega}{\partial E \partial T} \right] dT.$$

Capacität $C_2 = C_1 = C_0 + (e/\varphi)$.

Dritter Act: Während G isolirt bleibt, ändern wir die Capacität von G soweit ab, dass die Potentialfunction den Werth $\varphi + (d\varphi/dT) dT$ erhält. Die Arbeit der äusseren Kräfte sei dl_3 , die Zunahme der electrostatischen Energie dW_3 , dann ist:

$$dl_3 = dW_3.$$

Die Capacitätsänderung ist bestimmt durch die Bedingung:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial C} dC = \frac{\partial \varphi}{\partial T} dT; \text{ da } \varphi = \frac{E+e}{C_1} \text{ so folgt:}$$

$$-\frac{E+e}{C_1^2} dC = \frac{\partial \varphi}{\partial T} dT, \quad \text{oder:}$$

$$dC = -\frac{C_1}{\varphi} \frac{d\varphi}{dT} dT = -\left(\frac{C_0}{\varphi} + \frac{e}{\varphi^2}\right) \frac{d\varphi}{dT} dT.$$

$$\text{Endzustand: } T + dT, \quad E + e, \quad \varphi + \frac{d\varphi}{dT} dT,$$

$$v - \frac{1}{p} \left[\frac{\partial U'_\omega}{\partial T} + e \frac{\partial^2 U'_\omega}{\partial E \partial T} \right] dT. \quad C_0 + \frac{e}{\varphi} - \left(\frac{C_0}{\varphi} + \frac{e}{\varphi^2}\right) \frac{\partial \varphi}{\partial T} dT.$$

Vierter Act: G tritt mit dem warmen Ende von A in Berührung, und durch erneuerte Verkleinerung von C wird das Quantum e auf A zurückbefördert. dC ist bestimmt durch die Bedingung „ $dC = -(e \varphi)$ “ bei der Temperatur $T + dT$, also:

$$dC = -\frac{e}{\varphi + \frac{d\varphi}{dT}dT} = -\frac{e}{\varphi} \left(1 - \frac{1}{\varphi} \frac{d\varphi}{dT} dT\right).$$

Arbeit der äusseren Kräfte analog dl_1 :

$$dl_1 = +\frac{1}{2}e \left(\varphi + \frac{d\varphi}{dT} dT\right).$$

Zunahme der electrostatischen Energie auf G :

$$dW_4 = -\frac{1}{2}e \left(\varphi + \frac{d\varphi}{dT} dT\right).$$

Zunahme der nicht electrostatischen Energie von G :

$$dU_4 = -e \left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E} + \frac{\partial^2 U'_\omega}{\partial E \partial T} dT \right).$$

$$\text{Endzustand } T + dT, \quad E, \quad \varphi + \frac{d\varphi}{dT} dT,$$

$$v - \frac{1}{p} \left[\frac{\partial U'_\omega}{\partial T} + e \frac{\partial^2 U'}{\partial E \partial T} \right] dT, \quad C_4 = C_0 - \frac{C_0}{\varphi} \frac{d\varphi}{dT} dT.$$

(Die übrigen Glieder von C heben sich.)

Fünfter Act: Wir trennen G von A und ändern C soweit, dass die Potentialfunction wieder auf φ zurückgeht. Es ist die Arbeit der äusseren Kräfte gleich der Vermehrung der electrostatischen Energie:

$$dl_5 = dW_5,$$

und für dC haben wir die Bedingung:

$$-\frac{d\varphi}{dT} dT = \frac{\partial \varphi}{\partial C} dC.$$

woraus:

$$dC = + \frac{C_4}{\varphi} \frac{d\varphi}{dT} dT = \frac{C_0}{\varphi} \frac{d\varphi}{dT} dT,$$

mit Vernachlässigung des Gliedes von der Ordnung dT^2 .

$$\text{Endzustand } T + dT, \quad E, \quad \varphi, \quad v - \frac{1}{p} \left[\frac{\partial U'_\omega}{\partial T} + e \frac{\partial^2 U'_\omega}{\partial E \partial T} \right] dT, \quad C_0.$$

Sechster Act: Adiabatische Ausdehnung des Gases in G , um die Temperatur auf T herabzubringen; äussere Arbeit und Energiezunahme sind gleich:

$$dl_g = dU_g,$$

dv ist bestimmt durch $dv = (1/p)(\partial U'_w/\partial T)$ für die Ladung E . Endzustand:

$$T, \quad E, \quad \varphi, \quad v - \frac{e}{p} \frac{\partial^2 U'_w}{\partial E \partial T} dT, \quad C_0.$$

Nach dem sechsten Act ist nun A völlig in seinem Anfangszustande, und in G unterscheidet sich nur noch v von seinem Anfangswerth. Da aber die Energie von G nicht von v abhängt, hat G dieselbe Energie wie zu Anfang. (Wir können noch v durch eine isothermische Ausdehnung des Gases auf seinen Anfangswerth zurückbringen, indem wir das Reservoir R_1 von A ablösen, mit G in Verbindung setzen und dann das Gas isothermisch ausdehnen. Dabei wird aus R_1 die Wärmemenge $e(\partial^2 U'_w/\partial E \partial T) \partial T$ entnommen und zur Ueberwindung der äusseren Kräfte verbraucht. Der Process hat aber keinen Einfluss auf A mehr, weil R_1 von A isolirt ist.) Nach dem ersten Grundsatz muss also die Summe der äusseren Arbeiten für die sechs Acte, vermindert um die Energiezunahmen derselben sechs Acte, gleich sein der beim Process erzeugten Wärme w . Summirt man die obigen Gleichungen entsprechend diesem Satz, so findet sich:

$$(6) \quad w = e \left[\frac{d\varphi}{dT} dT + \frac{d^2 U'_w}{\partial E \partial T} dT \right].$$

Andererseits können wir durch directe Betrachtung der Arbeiten, welche beim Uebergang von e auf G , beim Durchgang durch A und beim Rückgang auf A geleistet werden, eine zweite Wärmebilanz aufstellen, die folgendermassen lautet:

Das Quantum e geht, um aus A an die Oberfläche von G zu treten, bei der Temperatur T aus dem Zustand innerer Electricität in den Zustand der Oberflächenladungen über. Dabei nimmt seine Energie zu um $(\partial U'_w/\partial E - \partial U'_i/\partial E)e$, also nimmt sie ab um:

$$w_1 = -e \left(\frac{\partial U'_w}{\partial E} - \frac{\partial U'_i}{\partial E} \right)$$

für die Temperatur T . Die Wärmemenge w_1 erscheint also an dem Oberflächenbezirke, wo der Uebergang aus dem einen in den anderen Zustand stattfindet, d. h. der Hauptsache nach auf dem Zuleitungsdraht und auf der Oberfläche von G .

Beim Rückgang von e auf A findet der umgekehrte Process statt, e geht aus dem Oberflächen- in den inneren Zustand über, und zwar bei der Temperatur $T + dT$; dabei wird die Wärmemenge:

$$w_2 = + e \left[\frac{\partial U'_w}{\partial E} - \frac{\partial U'_i}{\partial E} + \frac{\partial^2 U'_w}{\partial E \partial T} dT - \frac{\partial^2 U'_i}{\partial E \partial T} dT \right]$$

frei; diese findet sich wieder auf der Oberfläche von G und auf dem Draht.

Die Vorgänge in A reduciren sich nun offenbar darauf, dass e einmal durch Leitung vom warmen zum kalten Ende von A hintransportirt wird. Am warmen Ende von A hat e die nicht electrostatische Energie:

$$e \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E} + \frac{\partial^2 U'_i}{\partial E \partial T} dT \right),$$

am kalten hat es: $e \frac{\partial U'_i}{\partial E}.$

Die Differenz:

$$w_3 = e \frac{\partial^2 U'_i}{\partial E \partial T} dT$$

muss als Wärme in A zum Vorschein kommen.

Ferner ändert sich beim Durchgang durch A das Potentialniveau von e um $\delta \varphi = -(d\varphi/dT) dT$; dabei leisten die electrostatischen Kräfte von e die Arbeit:

$$w_4 = - e \delta \varphi = e \frac{\partial \varphi}{\partial T} dT,$$

die wieder als Wärme erscheint. Die Summe der vier Grössen w_1 bis w_4 muss die beim Process in und auf A , resp. auf dem Zuleitungsdraht erzeugte Wärme sein. Dieselbe ist:

$$(7) \quad w = e \frac{d\varphi}{dT} dT + e \frac{\partial^2 U'_w}{\partial E \partial T} dT$$

in genauer Uebereinstimmung mit (6). Diese Uebereinstimmung findet statt, welche Werthe man auch für $\partial U'_i/\partial E$

und $\partial U'_\omega / \partial E$ annehmen möge. Wir erhalten also vorläufig nichts weiter als das anscheinend unfruchtbare, in Wirklichkeit aber wichtige Resultat: „Der Lorentz'sche Process lässt die Wärmecapacität der Electricität völlig unbestimmt.“ Man erhält übereinstimmende Gleichungen, wenn man die Differentialcoefficienten $\partial U_i / \partial E$ und $\partial U'_\omega / \partial E$ als ganz beliebige Functionen von T ansieht.

(Anmerkung. Ich gebrauche den Namen „Wärmecapacität“ der Electricität für $\partial^2 U' / \partial E \partial T$, um nicht mit dem W. Thomson'schen Ausdruck „specifische Wärme der El.“ in Collision zu gerathen. Es wird sich nämlich später zeigen, dass die Wärmecapacität der Electricität wahrscheinlich etwas ganz anderes ist als Thomson's Grösse σ .)

Wir können nun aber durch einfache Ueberlegung a priori einen vorläufigen, wahrscheinlichen Aufschluss über $\partial U'_\omega / \partial E$ und $\partial U'_i / \partial E$ erhalten. Steckt eine Ladung in einem Isolator, so hat sie keine Beweglichkeit von einem Molecül zum anderen, also wahrscheinlich auch keine andere Bewegung als diejenige, die sie etwa dadurch erhält, dass sie an den thermischen Schwingungen der ponderablen Molecüle des Isolators theilnimmt. Da nun ferner wahrscheinlich ist, dass die „Masse“ (der Trägheitscoefficient) der Electricitätstheilchen sehr klein gegen die Masse der ponderablen Molecüle sei, so folgt, dass die lebendige Kraft der Electricität in Isolatoren verschwindet, weil die Electricität daselbst sich nicht schneller bewegt als die ponderablen Molecüle. Da nun aber eine Oberflächenladung, wie oben gezeigt wurde, wesentlich in dem Isolator steckt, der das „geladene“ Metall umgibt, so folgt weiter, dass wahrscheinlich:

$$(8) \quad \frac{\partial^2 U'_\omega}{\partial E \partial T} = 0$$

ist, wenigstens mit derselben Annäherung, womit der Isolator, in den die Oberflächenladung eindringt, ein vollkommener Isolator ist.

Anders steht es um metallische Leiter. Legen wir, um eine bestimmte Vorstellung zu haben, W. Weber's Stoff-

hypothese zu Grunde, so ist anzunehmen, dass in den Metallen Electricitätsatome enthalten sind, die sich wenigstens zum Theil planetarisch frei zwischen den ponderablen Moleculen des Metalls bewegen. Da ist nun ganz wohl denkbar, dass diese freien electrischen Theilchen einen merklichen **Antheil** an der Wärmeenergie des Metalls haben; denn wenn das Princip der Gleichheit von Action und Reaction auch nur in entfernter Annäherung erfüllt ist, so müssen die freien Electricitätstheilchen in eben dem Maasse, wie sie leichter sind, als die ponderablen Moleculé, eine bedeutende lebendige Kraft besitzen. (Eine andere, allgemeinere Auffassung der „Wärmecapacität der Electricität“ wird unten angedeutet.) $\partial^2 U_i' / \partial E \partial T$ und $\partial U_i' / \partial E$ können also in den Metallen ganz wohl recht merkliche Werthe haben.

Mit Gl. (8) reducirt sich Gl. (3) auf:

$$(9) \quad \text{Wahrscheinlich ist: } w = e(q_a - q_b).$$

Dass damit das ganze Gebäude der Lorentz'schen Schlüsse zusammenstürzt, ist klar; aber es bedarf dazu der Gl. (9) nicht. Es genügt vielmehr die Gl. (3) mit den Theilgleichungen (5), um zu zeigen, dass man aus Gl. (3), der berechtigten Gl. (2), allein nichts über den eigentlichen Vorgang in der Contactfläche A/B erschliessen kann, dass also alle diejenigen Schlüsse, welche bei Lorentz auf den § 16 folgen, unrichtig sind. Brauchbar bleibt nur der § 16 und die vorangegangene Klarstellung der Grundlagen.

Aus Gl. (9) ist nun aber nicht der Schluss zu ziehen: „Die Wärmemenge $e(q_a - q_b)$ wird im Contactpunkt entwickelt, und die Clausius'sche Theorie ist allein richtig“; denn wenn $\partial U_i' / \partial E$ einen merklichen Werth hat, stellt $e(q_a - q_b)$ nicht vollständig die im Contactpunkt erscheinende Wärme dar; der einzige zulässige Schluss heisst vielmehr: Der Lorentz'sche Uebertragungsprocess liefert an sich keinen Aufschluss über das Verhalten der Electricität im Contact; er ist unbrauchbar, weil er einen wenigstens möglichen Theil der Contactwärme verdeckt. Soll ein Process für die Theorie brauchbar sein, so darf in

demselben kein Uebergang der transportirten Electricität aus dem Innern auf die Oberfläche der Leiter und umgekehrt vorkommen, weil offenbar bei jedem derartigen Uebergang die Wärmecapacität der inneren Electricität aus der Rechnung verschwindet. Der Transport der Electricität muss also blos durch gewöhnliche Leitung im Innern des Contacts erfolgen, d. h. das Normalinstrument, an dem die Theorie entwickelt werden muss, ist das gewöhnliche Thermoelement.

Für dieses sind nun die Lorentz'schen Rechnungen trotz der oben gegen sie gemachten Einwürfe keineswegs werthlos. Der Uebertragerprocess gestattet zwar nicht, wie Lorentz es gethan hat, einen bestimmten Schluss auf die Existenz endlicher Werthe von $\partial U'/\partial E$ zu ziehen, wohl aber gestattet er, wenn man willkürlich annimmt, $\partial U'_i/\partial E$ habe von Null verschiedene Werthe, anzugeben, in welcher Art diese Werthe $\partial U'_i/\partial E$ in die Wärmeentwicklung an Contactstellen eingehen. Die betreffenden Schlüsse sind im Obigen schon enthalten; doch ist es zweckmässig, sie hier noch einmal hervorzuheben:

a) Gegeben sei ein Contact A/B zwischen zwei verschiedenen Metallen von gleicher Temperatur. Mittelst des Lorentz'schen Processes treiben wir das Quantum e durch die Berührungsfläche. Die Wärmemenge, welche an allen beim Process beteiligten Körpern frei wird, ist nach Gl. (3):

$$w = e \left[\varphi_a - \varphi_b + \left(\frac{\partial U_\omega}{\partial E} \right)_a - \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E} \right)_b \right].$$

Von dieser Wärmemenge lässt sich derjenige Antheil, der an den äusseren Oberflächen der thätigen Körper erscheint, angeben, und es lässt sich auch behaupten, dass er auftreten muss, sobald die $\partial U'_i/\partial E$ einen angebbaren Werth haben; mag nämlich $\partial U'_\omega/\partial E$ gleich oder nicht gleich Null sein, jedenfalls vermindert sich die Energie von e um:

$$e \left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E} - \frac{\partial U'_i}{\partial E} \right),$$

wenn e ohne Mitwirkung einer angebbaren Potentialdifferenz von der Oberfläche eines Körpers in sein Inneres übergeht,

und vice versa. An den Oberflächen wird also diejenige Wärmemenge frei, welche in Gl. (5) als w_2 beziffert ist:

$$w_2 = e \left[\left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E} - \frac{\partial U'_i}{\partial E} \right)_a - \left(\frac{\partial U'_\omega}{\partial E} - \frac{\partial U'_i}{\partial E} \right)_b \right].$$

Dann folgt aber weiter, dass die wahre Wärmeentwicklung in der Contactfläche A/B dargestellt wird durch $w - w_2$ oder:

$$(I) \quad w_1 = e \left[\varphi_a - \varphi_b + \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E} \right)_a - \left(\frac{\partial U'_i}{\partial E} \right)_b \right].$$

b) Handelt es sich um einen Contact zwischen zwei verschiedenen temperirten Stellen eines und desselben Metalls, so ergibt sich mittelst ganz analoger Schlüsse aus Gl. (6) und den vorbereitenden Aufstellungen zu Gl. (7), dass e im Contact $\tau/\tau + d\tau$ die Wärme entwickelt:

$$e \left[\frac{d\varphi}{dT} + \frac{\partial^2 U'_i}{\partial E \partial T} \right] \partial T.$$

In beiden Fällen, ad a) wie ad b) hängt also die im Contact entwickelte Wärme nicht ausschliesslich von der dort gegebenen Potentialdifferenz ab, sondern gleichzeitig von der Aenderung der Grösse $e \partial U'_i / \partial E$, welche beim Ueberschreiten der Contactfläche eintritt. In diesem Satz tritt der Werth des Lorentz'schen Verfahrens zu Tage.

Man bemerkt leicht, dass Gl. (I) im Grunde genau das aussagt, was Lorentz in die Gl. (2) hineininterpretirt hat, indem er fälschlich annahm, das U' der Gl. (2) sei U'_i . Nur wissen wir jetzt, dass die Gl. (I) nicht mit Hülfe von Lorentz'schen Uebertragungsprocessen weiter verfolgt werden darf, sondern blos mit Verwendung von Thermoelementen, in denen die strömende Electricität nicht auf die Oberflächen übergeht. Und infolge der Beachtung dieses Umstandes werden wir zu Resultaten kommen, die von den Lorentz'schen wesentlich abweichen. Insbesondere wird sich herausstellen, dass die neue Theorie nur eine Verallgemeinerung der Clausius'schen ist, und, wie diese, auf den Satz hinausläuft: „Zwei verschieden temperirte Stellen eines und desselben Metalls verhalten sich gegen einander wie zwei Stücke von verschiedenem Metall.“

§ 3. Die Theorie des Thermoelements wollen wir jetzt entwickeln mit der Grundannahme:

I. „Es ist möglich und sogar wahrscheinlich, dass die Electricität in metallischen Leitern einen endlichen Antheil an der Wärmeenergie der Leiter hat.“

Unsere frühere Grösse $\partial U_i' / \partial E$ ist dann, wenn wir uns vorläufig unitarisch ausdrücken (nähere Erklärung folgt weiter unten) der Antheil, den eine strömungsfähige Electricitätseinheit an der Wärmeenergie des betreffenden Leiters hat; wir bezeichnen $\partial U_i' / \partial E$ von nun an durch den einfachen Buchstaben c .

Zunächst betrachten wir ein Thermoelement aus den Metallen A und B , welches an der einen Contactstelle (1) die Temperatur T , an der anderen (2) die Temperatur $T + dT$ hat. In einem solchen Thermoelement fliesst, abgesehen von den rein thermoelectrischen Vorgängen ein nicht umkehrbarer Wärmestrom von der heissen zur kalten Löthstelle. Diesem gemäss stellen wir zuvörderst folgende Erwägung an:

Betrachtet werde ein thermodynamischer Process, der aus zwei Classen von Theilprocessen besteht. Die eine Classe sei ein umkehrbarer Kreisprocess oder eine beliebige Reihe von umkehrbaren Kreisprocessen, die andere Classe sei irgend eine Reihe von nicht umkehrbaren Vorgängen. Es werde vorausgesetzt, dass wir die Elemente aller umkehrbaren Prozesse kennen. Bei irgend einem Vorgange, der in den Gesamtprocess eingeht, werde die Wärmemenge dQ bei der Temperatur T aus Arbeit erzeugt. Dann lautet das Carnot'sche Princip in der Clausius'schen Fassung:

$$(10) \quad \int \frac{dQ}{T} \cong 0,$$

wo das Gleichheitszeichen nur für den Fall gilt, dass die nicht umkehrbaren Vorgänge verschwinden. Die Gleichung lässt sich noch bestimmter fassen. Wir bezeichnen mit dQ_1 die Wärmemengen, welche ihren Ursprung den umkehrbaren Theilprocessen der ersten Classe verdanken, und mit dQ_2 diejenigen, welche bei den nicht umkehrbaren Processen der zweiten Classe zum Vorschein kommen. Dann kann man statt (10) schreiben:

$$(11) \quad \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dQ_2}{T}, \quad (12) \quad \int \frac{dQ_1}{T} = 0.$$

Beweis: Die erste dieser Gleichungen zieht offenbar die zweite nach sich und umgekehrt, wir brauchen also nur eine zu beweisen. Irgend ein Kreisprocess der ersten Classe muss nun offenbar die Eigenschaft haben, dass dQ_1 für seinen Verlauf ein und dieselbe Function von T und den anderen Grundvariablen bleibt. Denn wäre das nicht der Fall, so müssten in ihm Operationen von qualitativ verschiedener Art vorkommen, die einander nicht in der Art aufheben könnten, dass der Anfangszustand wieder hergestellt würde. Besteht z. B. ein Theil eines Kreisprocesses darin, dass ein Gas ausgedehnt wird, so muss der zweite Theil dahin resultiren, dass das Gas wieder zusammengepresst wird, und es kann an die Stelle dieser Zusammendrückung nicht ein Process von anderer Art, z. B. eine Magnetisirung des Gases treten. Für Ausdehnung und Zusammendrückung aber ist dQ ein und dieselbe Function der Grundvariablen T, p , etc., wenn auch natürlich die Grundvariablen selbst bei der Ausdehnung einen anderen Werth haben können, als bei der Zusammenpressung. Fassen wir nun das Carnot'sche Princip in die Zeuner'sche Form: „Die Temperatur ist der integrirende Divisor der bei umkehrbaren Operationen erzeugten Wärme“, so folgt, dass für jeden einzelnen Kreisprocess der ersten Classe jedes dQ_1/T ein genaues Differential, und dass für die Theilvorgänge, aus denen der einzelne Kreisprocess sich zusammensetzt, dQ_1/T ein und dieselbe Function der Grundvariablen ist. Daraus folgt aber, dass $\int dQ_1/T$ für jeden einzelnen Kreisprocess zu Null wird, weil derselbe sämtliche Grundvariablen wieder auf ihre Anfangswerthe zurückführt, ganz einerlei, ob ausser dem dQ_1 noch andere dQ_2 existiren oder nicht. Damit ist aber Gl. (12) und mit ihr auch Gl. (11) bewiesen.

Gl. (12) sagt nun aber: Wenn ein umkehrbarer Kreisprocess und ein nicht umkehrbarer Process an ein und demselben Körpersystem einander superponirt sind, so kann man auf den ersten Process allein den zweiten Satz der Thermo-

dynamik anwenden, gerade so, als ob der zweite Process nicht existirte.

Man bemerkt leicht, dass dieser Satz der ganzen angewandten Thermodynamik bereits zu Grunde liegt — jeder-mann berechnet z. B. die Vorgänge in einer realen Dampfmaschine in der Art, dass er die Wärmeleitung für die Rechnung von den umkehrbaren Processen des Motors absondert. Für uns besagt der Satz (12): 1) dass die von W. Thomson und Clausius eingeführte Behandlung des Thermoelementes berechtigt war, 2) dass wir gleichfalls den Strom der geleiteten Wärme im Thermoelement neben den umkehrbaren Processen des Elementes herlaufen lassen können, ohne uns um ihn zu kümmern. Zu berücksichtigen wäre er nur, wenn wir einen selbständigen Grund für die Annahme hätten, dass die thermoelectrische Action von der Geschwindigkeit der Wärme in den Leitern abhinge; wenn das aber der Fall wäre, dann müsste es möglich sein, durch asymmetrische Erwärmung eines homogenen Drahtes einen Thermostrom zu erzeugen, und das ist bekanntlich nicht möglich.

Durch unser Thermoelement gehe ein Strom von der Intensität J in der Richtung von A_1 nach B_1 . Derselbe transportirt in der Zeiteinheit das Quantum J durch die Löthstelle (1). Ist nun φ_a das Potentialniveau von A bei der Temperatur T , φ_b dasjenige von B , so erzeugt die Potentialänderung an J die Arbeit:

$$J(\varphi_a - \varphi_b),$$

welche als Wärme zum Vorschein kommt. Ist zugleich c_a die specifische Wärmeenergie der Electricität in A und c_b die in B , so verliert die Electricität beim Durchgang durch die Löthstelle die Energie:

$$J(c_a - c_b),$$

und diese muss gleichfalls an der Löthstelle als Wärme erscheinen. Also wird die gesammte Wärmeproduction in (1):

$$(13) \quad w_1 = J[\varphi_a + c_a - (\varphi_b + c_b)].$$

Zu weiterer Vereinfachung setzen wir noch für jedes Metall:

$$(14) \quad \varphi + c = \chi, \quad \text{dann wird (13):}$$

$$(15) \quad w_1 = J(\chi_a - \chi_b),$$

und χ ist eine Temperaturfunction, da sowohl φ wie c Temperaturfunctionen sind. An der warmen Löthstelle wird die Wärmemenge:

$$(16) \quad w_2 = -J \left[\chi_a + \frac{\partial \chi_a}{\partial T} dT - \left(\chi_b + \frac{\partial \chi_b}{\partial T} dT \right) \right]$$

producirt;

$$(17) \quad -(w_1 + w_2) = J \left(\frac{\partial \chi_a}{\partial T} dT - \frac{\partial \chi_b}{\partial T} dT \right)$$

ist die Wärmemenge, welche in beiden Löthstellen zusammen verbraucht wird, d. h. nach dem ersten Grundsatz, es ist das Quantum, welches als Joule'sche Wärmeentwicklung auf dem Kreise zum Vorschein kommt, wenn J der von dem Element selbst erzeugte Strom ist. Ist R der Widerstand des Gesamtkreises, so ist demnach:

$$(18) \quad J \left(\frac{\partial \chi_a}{\partial T} - \frac{\partial \chi_b}{\partial T} \right) dT = J^2 R \quad \text{oder:}$$

$$(19) \quad \left(\frac{\partial \chi_a}{\partial T} - \frac{\partial \chi_b}{\partial T} \right) dT = JR = dE,$$

wenn dE nunmehr die electromotorische Kraft des Gesamtkreises bezeichnet. Dabei ist die Wärmemenge, welche von der warmen zur kalten Löthstelle übertragen wird:

$$J(\chi_a - \chi_b).$$

Der Strom fliesst also in der von uns angenommenen Richtung, wenn $\chi_a > \chi_b$, und der zweite Grundsatz liefert die Gleichung:

$$(20) \quad \frac{J \left(\frac{\partial \chi_a}{\partial T} - \frac{\partial \chi_b}{\partial T} \right) dT}{J(\chi_a - \chi_b)} = \frac{dT}{T} \quad \text{oder:}$$

$$(21) \quad \chi_a - \chi_b = T\varepsilon, \quad (22) \quad dE = \varepsilon dT,$$

wo ε eine Constante ist. Die Existenz einer thermoelectrischen Spannungsreihe beweist, dass ε aufgefasst werden darf als die Differenz zweier Grössen α und β , von denen die erste blos durch das Metall A , die zweite blos durch B bestimmt ist. Wir können also auch schreiben:

$$(23) \quad \chi_a - \chi_b = (\alpha - \beta) T, \quad (24) \quad E = (\alpha - \beta) dT.$$

Man sieht sofort, dass die hier aufgestellten Grundgleichungen des unendlich schwachen Thermoelementes vollständig mit den Clausius'schen übereinstimmen, wenn man in diesen die Potentialfunction durch unser χ ersetzt.

Aus Gl. (21) folgt, dass die electromotorische Kraft eines Thermoelementes eine lineare Function der activen Temperaturdifferenz sein muss. Diesen Satz bestätigt die Erfahrung nicht. In der That ist bei Aufstellung der Gl. (18) und demgemäss auch für alle folgenden Gleichungen implicite die Annahme gemacht, dass die electromotorische Kraft der Kette blos in den Löthstellen ihren Sitz habe. Die Erfahrung weist somit darauf hin, dass diese Annahme falsch ist; Gl. (18) bis (24) sind demnach ungenau, und wenn man eine Theorie haben will, die für beliebige Temperaturgrenzen tauglich sein soll, so muss statt Gl. (18) eine neue Grundgleichung gebildet werden mit der Annahme, dass nicht blos die Löthstellen, sondern auch diejenigen Stellen, in denen kaltes und warmes Metall derselben Art einander berühren, reversible Wärme entwickeln, wenn ein Strom durchgeht. Dann haben wir Folgendes: Der Strom J erzeugt in der Löthstelle (1) gemäss Gl. (15) die Wärmemenge:

$$(15) \quad w_1 = J(\chi_a - \chi_b).$$

In der heissen Löthstelle (2) erzeugt derselbe:

$$(16) \quad w_2 = -J\left(\chi_a - \chi_b + \frac{\partial}{\partial T}(\chi_a - \chi_b) dT\right).$$

Ausserdem geht er im Metall B von der kalten zur warmen, im Metall A von der warmen zur kalten Löthstelle hin. Die Wärmemenge, welche der Strom Eins in irgend einem Metall beim Durchgange von der Temperatur $T+dT$ zur Temperatur T erzeugt, können wir willkürlich mit σdT bezeichnen, wo σ eine unbekannte Temperaturfunction; dann erzeugt J in B das Quantum Wärme:

$$(25) \quad w_3 = -J\sigma_b dT \quad \text{und in } A:$$

$$w_4 = J\sigma_a dT.$$

Die gesammte reversible Wärmeerzeugung ist also:

$$(27) \quad w = -J \left[\frac{\partial}{\partial T} (\chi_a - \chi_b) + \sigma_b - \sigma_a \right] dT.$$

Da diese entgegengesetzt gleich der Joule'schen Wärmeezeugung sein muss, wenn J der Strom ist, der aus der electromotorischen Kraft des Elementes selbst hervorgeht, so folgt, analog Gl. (19):

$$(28) \quad dE = \frac{\partial}{\partial T} (\chi_a - \chi_b) dT + (\sigma_b - \sigma_a) dT.$$

Ferner ergibt der zweite Grundsatz nach Weglassung des Factors J mit den Gleichungen (15), (16), (25), (26):

$$(29) \quad \frac{\chi_a - \chi_b}{T} - \frac{\chi_a - \chi_b + \frac{\partial}{\partial T} (\chi_a - \chi_b) dT}{T + dT} + \frac{\sigma_a - \sigma_b}{T} dT = 0.$$

d. i. mit Weglassung der Grössen zweiter Ordnung:

$$(30) \quad \frac{\partial}{\partial T} (\chi_a - \chi_b) - \frac{\chi_a - \chi_b}{T} = \sigma_a - \sigma_b.$$

Das ist, wie der Leser schon bemerkt haben wird, Sir W. Thomson's Grundgleichung, da $\chi_a - \chi_b$ die electromotorische Differenz der Löthstelle von der Temperatur T ist. Damit ist klar, dass man die ganze Thomson'sche Theorie erhält, wenn man die Formeln in derselben Weise wie Thomson weiter verfolgt. In der That muss die Thomson'sche Theorie sich jeder Deutung der „electromotorischen Differenzen“ anpassen, weil sie gar keine Nebenannahme über dieselben macht.

Wir können nun aber auch die Theorie in folgender Weise weiter entwickeln: Da Gl. (30) für ganz beliebige A und B gelten muss, zerlegt sie sich in die beiden Theile:

$$\sigma_a = \frac{\partial \chi_a}{\partial T} - \frac{\chi_a}{T}, \quad \sigma_b = \frac{\partial \chi_b}{\partial T} - \frac{\chi_b}{T}$$

oder kürzer, es ist für jeden Stoff bei passender Bestimmung der willkürlichen Constante, die in χ enthalten ist:

$$(31) \quad \sigma = \frac{\partial \chi}{\partial T} - \frac{\chi}{T}.$$

Demnach entwickelt der Strom J :
im Contact A/B die Wärmemenge $J(\chi_a - \chi_b)_T$,
auf dem Drahte A an der Stelle $T/(T + dT)$ die Wärme
 $((\partial \chi_a / \partial T) - (\chi_a / T)) J dT$.

Wir können nun willkürlich setzen:

$$(32) \quad \chi_a = \alpha T \text{ und ebenso } \chi_b = \beta T,$$

wo α und β zwei Temperaturfunctionen sind, deren Definition eben durch die vorstehenden Gleichungen gegeben ist. Dann entwickelt J :

im Contact A/B die Wärme $J(\alpha - \beta) T$,

auf dem Drahte A an der Stelle $T/(T + dT)$ die Wärme:

$$J dT \left(\frac{\partial(\alpha T)}{\partial T} - \alpha \right) \quad \text{oder} \quad JT \frac{\partial \alpha}{\partial T} dT \quad \text{oder kürzer} \quad JT d\alpha.$$

Betrachten wir also ein Thermoelement (AB) , dessen Löthstelle (1) die Temperatur T_1 , (2) die Temperatur T_2 hat, so ist die gesammte Wärmeentwicklung auf diesem W , wenn der Strom in (1) von A nach B geht, und:

$$(33) \quad \frac{W}{J} = T_1(\alpha_1 - \beta_1) - \int_{T_1}^{T_2} T d\beta + T_2(\beta_2 - \alpha_2) - \int_{T_2}^{T_1} T d\alpha.$$

— W/J ist zugleich die electromotorische Kraft E des Elementes.

Hieraus folgt durch Differentiation nach T_2 :

$$(34) \quad \frac{\partial E}{\partial T_2} = \alpha_2 - \beta_2,$$

wobei $\partial E / \partial T_2$ in der Richtung von B nach A hin gerechnet ist, da ja dies die Richtung des Stromes in der zweiten Löthstelle ist. An derselben Löthstelle erzeugt der Strom J , der von B_2 nach A_2 geht, die Peltier'sche Wärme:

$$(35) \quad \Pi = -J(\alpha_2 - \beta_2) T_2, \quad \text{also:}$$

$$(36) \quad \Pi = -JT \frac{\partial E}{\partial T}.$$

Die Gleichungen (33), (34), (35) haben genau dieselbe Form, wie die Gleichungen meiner früheren, der erweiterten Clausius'schen Theorie.¹⁾ Man kann dieselben auch direct ableiten, ich habe aber den Umweg über die Thomson'sche Theorie vorgezogen, um zu zeigen, dass die Formeln (32) bis (35) sich nur in der Form, aber keineswegs im Inhalt von

1) Budde, Wied. Ann. 21. p. 277. 1884.

den Formeln der Thomson'schen Theorie unterscheiden. So führen sie denn auch zu der Thomson'schen Schlussgleichung (36). Und diese Identität des Inhaltes bleibt bestehen, welche Annahme man auch über c machen möge; denn beide Formelsysteme enthalten nur die Grössen χ und $d\chi/dT$, ohne dass φ und c jemals getrennt in ihnen auftreten. Man kann also nach Belieben die Thomson'sche oder meine Darstellung der thermoelectrischen Erscheinungen benutzen; nur ist in der letzteren die Grösse χ nicht mehr schlechthin eine Potentialfunction, sondern eine Summe $\varphi + c$, Potentialfunction plus thermischer Energie der strömungsfähigen Electricitätseinheit. Da χ in der neuen Theorie dieselbe Rolle spielt, wie die „thermoelectrische Potentialfunction“ in der alten, so nenne ich χ kurz die „thermoelectrische Kräftefunction“.

Zur Vervollständigung ist nun noch anzugeben, wie gross die Differenz der thermoelectrischen Kräftefunctionen zwischen den beiden Enden eines homogenen Drahtes ist, wenn diese Enden die Temperaturen T_1 und T_2 haben. Der Unterschied ist offenbar¹⁾:

$$(37) \quad \chi_2 - \chi_1 = T_2 a_2 - T_1 a_1.$$

§ 4. Wir haben im Vorstehenden in der That eine neue Theorie der Thermoelectricität gewonnen. Dieselbe passt sich der Thomson'schen Theorie vollkommen an, geht aber insofern über dieselbe hinaus, als sie die Entstehung der Peltier'schen Wärme auf eine bestimmte Ursache, nämlich auf die Existenz der Functionen χ zurückführt. Dabei steht sie der älteren, von mir aus der Clausius'schen Grundgleichung abgeleiteten Theorie so nahe, dass man sämtliche Formeln der letzteren auf sie anwenden kann. Nur ist

1) In meiner oben citirten Abhandlung habe ich im Vorbeigehen gesagt, der Potentialunterschied zwischen dem warmen und dem kalten

Ende eines homogenen Drahtes sei $\int_{T_1}^{T_2} T d\alpha$. Das war unrichtig, auch von meinem damaligen Standpunkte aus. $\int T d\alpha$ ist die auf dem Drahte A entwickelte reversible Wärme; der Potentialunterschied aber wird auch nach der alten Theorie, in der $c = 0$ gesetzt ist, $\chi_2 - \chi_1$, also die obige Grösse $T_2 a_2 - T_1 a_1$.

dabei unter χ nicht nothwendig eine reine Potentialfunction φ , sondern eine Summe $\varphi + c$ zu verstehen. Das Verhältniss der beiden Grössen φ und c bleibt bis jetzt völlig unbestimmt.

Gerade in dieser Unbestimmtheit liegt der wichtige neue Aufschluss, den die Untersuchung gibt. Aus ihr geht hervor: es ist nicht erforderlich, dass die „electromotorische Kraft“ einer Contactstelle nothwendig eine Potentialdifferenz sei. Macht man die Annahme, dass die Electricität einen specifischen Antheil an der Wärmeenergie der Metalle habe, so ist der Begriff „electromotorische Kraft eines Metallcontactes“ verschieden von dem Begriffe „Potentialdifferenz des Contactes“; die electromotorische Kraft des Contactes ist dann die Summe aus Potentialdifferenz $\varphi_a - \varphi_b$ und thermisch-electrischer Energiedifferenz $c_a - c_b$.

Dieser Satz kann vielleicht eine bedeutende Wichtigkeit für die Electricitätslehre bekommen; ehe ich aber auf seine Anwendung eingehe, sind noch einige Bemerkungen nachzutragen.

Zunächst ist zu untersuchen, was c darstellt, wenn man sich den Electricitätsstrom dualistisch vorstellt, ohne eine specialisirende Annahme von der Art, wie W. Weber und Neumann sie gemacht haben (siehe unten), hinzuzufügen. Wir wollen dabei, wie bisher, die Weber'sche Vorstellung vom Aggregatzustand der Electricität in Metallen zu Grunde legen.¹⁾

1) Die im Text gegebenen Betrachtungen lassen sich auch anstellen mit der allgemeineren Annahme, dass die electricischen Wirkungen eines Molecüls von einer zur Zeit nicht vorstellbaren, unbekannten Eigenthümlichkeit desselben abhängen, wenn man nur annimmt, diese Eigenthümlichkeit sei an einen gewissen specifischen Antheil der lebendigen Kraft des Molecüls geknüpft. Es ist dabei auch denkbar, dass der Antheil der lebendigen Kraft, welcher einer von beiden Electricitäten, z. B. den $+e$, entspricht, negativ sei, d. h. dass ein mit $+e$ behaftetes Molecül weniger lebendige Kraft besitzt, als ein nicht electricisches. Auch dann kann die Weber'sche Hypothese noch immer als ein Bild für den wirklichen Vorgang in Metallen benutzt werden, man muss nur die Möglichkeit zulassen, dass eine der beiden Grössen M_a und N_a , die im Text eingeführt werden, in sich negativ sein könne. Die Rechnung wird durch eine derartige Annahme nicht gestört.

Gegeben seien die einander berührenden Metalle A und B . Zur Zeit t gehe der Strom J durch dieselben. Dies J wird dann z. B. in A aus zwei Theilströmen bestehen, die $m_a J$ und $n_a J$ sind, wo m und n zwei echte Brüche von der Eigenschaft $m + n = 1$ sind; der erste Theilstrom $m_a J$ führt die strömungsfähige positive, der zweite, $n_a J$, die strömungsfähige negative Electricität in A fort. Dabei können m und n in B andere Werthe haben als in A , wo dann in B die beiden Theilströme $m_b J$ und $n_b J$ existiren. Es liege B „rechts“ von A , und der Strom J gehe von A nach B hin. Der Strom J führt dann in A während der Zeiteinheit die Quantität $m_a J$ von positiver Electricität durch irgend einen Querschnitt in der Richtung von links nach rechts und die Quantität $-n_a J$ von negativer Electricität von rechts nach links. Der Grundannahme gemäss schreiben wir den Theilchen $\pm e$, aus welchen die Quanta $m_a J$ und $n_a J$ bestehen, eine endliche, wenn auch kleine Masse zu. Es sei $M_a J$ die Masse der positiven Quantität $+m_a J$, und $N_a J$ die Masse der negativen Quantität $-n_a J$.

Der Strom J , aus dem Inneren von A kommend, liefert in der Contactfläche in der Zeiteinheit:

die Masse $M_a J$ von positiver Electricität

ab und nimmt die Masse $N_a J$ von negativer Electricität fort, d. h. er liefert ab:

die Masse $-N_a J$ von negativer Electricität.

Der Strom, welcher von der Contactfläche aus in B eindringt, nimmt entsprechend von der Contactfläche fort die Massen:

$M_b J$ von positiver, und $-N_b J$ von negativer Electricität.

Es sammelt sich also in der Zeiteinheit in der Contactfläche A/B an die Masse:

$(M_a - M_b) J$ von positiver,

$(N_b - N_a) J$ von negativer Electricität.

Ist der Strom im ganzen Verlauf der Leitung gleich stark, so hat J in beiden vorstehenden Ausdrücken den-

selben Werth. Die angesammelten Grössen repräsentiren die Quantitäten:

$$\begin{aligned}(m_a - m_b)J &\text{ von positiver,} \\ (n_a - n_b)J &\text{ von negativer El.}\end{aligned}$$

Da die Bedingung $m + n = 1$ für beide Körper gilt, so ist identisch:

$$m_a - m_b = -(n_a - n_b),$$

also findet keine Ansammlung von freier Electricität in der Contactfläche statt. Sind aber die beiden Bedingungen:

$$(35) \quad m_a = m_b, \quad n_a = n_b$$

nicht einzeln erfüllt, so tritt in der Contactfläche A/B eine (positive oder negative) Ansammlung von neutraler Electricität ein; denn dort kommt in der Zeiteinheit die Quantität $(m_a - m_b)J$ von positiver und die Quantität $(n_a - n_b)$ von negativer Electricität an, welche letztere dem absoluten Werth nach eben so gross ist, wie erstere; beide verbinden sich also zu neutraler Electricität und werden in A/B angehäuft.

Was eine solche Ansammlung von neutraler Electricität bedeutet, das würden wir deutlich übersehen können, wenn A und B Electrolyte wären. Denken wir uns z. B. einen Augenblick lang A als Kupfersulfatlösung, B als Zinksulfatlösung. Wenn dann $M_a > M_b$ ist, so kommen in der Zeiteinheit mehr Kupferatome von links nach rechts in der Contactfläche an, als Zinkatome fortgehen; zugleich kommt von rechts, da nun auch $N_b > N_a$ sein muss, eine grössere Zahl von SO_4 , als links fortgenommen wird. Also bildet sich in der Contactfläche eine Ansammlung von CuSO_4 , indem die überschüssigen Cu sich mit den ihnen an Zahl gleichen SO_4 verbinden. Diese Ansammlung von CuSO_4 repräsentirt zugleich unsere Ansammlung von neutraler Electricität, da ja die Cu positive, die SO_4 negative Electricität mit sich führen. Der Process fällt offenbar unter den Begriff „Wanderung der Ionen.“ Klar ist, dass er einen Diffusionsvorgang einleitet, der dahin strebt, die überschüssigen CuSO_4 über die ganze Lösung zu vertheilen, und dass der Strom erst wirklich stationär wird, wenn dieser Diffusionsvorgang sich mit den übrigen Processen in der Flüssigkeit ins Gleichgewicht ge-

setzt hat, so dass alle zusammen den chemischen Bestand des Electrolyten nicht mehr verändern.

In Metallen haben wir keine so ganz bestimmte Vorstellung davon, was eine (positive oder negative) Ansammlung von neutraler Electricität bedeutet. Es wird aber jedenfalls erlaubt sein, nach Analogie der Electrolyte zu schliessen, dass, wenn eine solche stattfindet, sie Kräfte auslöst, die der Ansammlung entgegenwirken. In der That, wenn sich im Contact A/B neutrale Electricität anhäufen soll, so müssen einzelne Molecüle A und B die ihnen zukommenden Theilchen e verlieren; ihre Anziehungen treten also ins Spiel und suchen den natürlichen Zustand des Metalles wieder herzustellen. Es entsteht also eine secundäre Strömung, welche neben dem eigentlichen Strom J hergeht und die neutrale Electricität an ihren natürlichen Platz zurückführt. Mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer derartigen secundären Strömung können wir die Strömung electrischer Masse an irgend einer Stelle von A , wie folgt, darstellen:

Der Strom J führt an der betrachteten Stelle durch den Querschnitt von A in der Zeiteinheit:

die Masse $M_a J$ von positiver Electricität von links nach rechts,

die Masse $N_a J$ von negativer Electricität von rechts nach links.

Zugleich existirt an derselben Stelle ein secundärer Strom von neutraler Electricität; dieser führt:

die Masse $\delta_a J$ von positiver Electricität von links nach rechts,

und die Masse $\delta_a' J$ von negativer Electricität von links nach rechts.

Der primäre und secundäre Strom zusammen führen also:

$(M_a + \delta_a) J$ von positiver Electricität von links nach rechts, und

$(N_a - \delta_a') J$ von negativer Electricität von rechts nach links.

Und wenn nun der Strom in A und B wirklich stationär sein soll, so muss sich in jedem der beiden Metalle die unbekannte Grösse δ so regeln, dass:

$$M_a + \delta_a = M_b + \delta_b, \quad N_a - \delta_a' = N_b - \delta_b'$$

ist; mit anderen Worten: Der Quotient $(M + \delta)/(N - \delta')$ muss für alle Metalle desselben Stromkreises constant werden.

Die electricischen Quantitäten der electricischen Massen $M + \delta$ und $N - \delta'$ können wir kurz mit μ und $-\nu$ bezeichnen; dann zerfällt also der Strom J , wenn er wirklich constant geworden ist, in den positiven Theilstrom μJ und den negativen νJ ; dabei ist $\mu + \nu = 1$ und μ/ν für den metallischen Stromkreis constant.

Hat in A die Masse:

$(M_a + \delta_a)J$ die Wärmeenergie $\tau_a(M_a + \delta_a)J$,

und die Masse:

$(N_a - \delta'_a)J$ die Wärmeenergie $\tau'_a(N_a - \delta'_a)J$,

so ist zu setzen:

$$(36) \quad c_a = \tau_a(M_a + \delta_a) - \tau'_a(N_a - \delta'_a),$$

und entsprechend:

$$c_b = \tau_b(M_b + \delta_b) - \tau'_b(N_b - \delta'_b).$$

Denn mit diesen Festsetzungen ist offenbar $J(c_a - c_b)$ der Verlust an lebendiger Kraft, den der Strom J herbeiführt, wenn er eine Zeiteinheit lang von A nach B übergeht.

Das ist die allgemeinste mögliche Bedeutung der Grösse c . Praktisch dürfte sich Gl. (36) bedeutend vereinfachen. Hat nämlich δ_a einen endlichen Werth, so muss dieser Werth nicht blos vom Stoff A , sondern gleichzeitig von allen anderen Metallen, mit denen A zum Stromkreise verbunden ist, abhängen; denn die Grösse δ_a hängt ab von der Electricitätsanhäufung an beiden Enden von A , und die hängt nicht von A allein, sondern von B und den übrigen Metallen im Kreise ab. Es müsste also z. B. das Verhalten der Mittelpartie eines Eisendrahts, der mit Kupfer und Zink verbunden ist, gegen einen beliebig durchgeleiteten Strom J ein anderes sein, als wenn derselbe Eisendraht mit Gold und Blei verbunden wäre. Von einem derartigen Unterschied hat noch niemand etwas wahrgenommen; demnach ist wahrscheinlich, dass die Grössen δ gleich Null oder wenigstens sehr klein sind, mit anderen Worten, dass das Verhältniss m/n von Natur für alle Metalle ganz oder sehr nahe den gleichen Werth hat.

Wahrscheinlich ist also:

$$c_a = \tau_a M_a - \tau_a' N_a,$$

und zugleich $(M_a/N_a) = (M_b/N_b)$ u. s. w. Die Annahme, M/N sei für alle Metalle eine ein für alle mal vorausbestimmte Grösse, ist in zwei Gestalten schon gemacht worden: Weber's Doppelstromhypothese ist die Annahme, dass M überall gleich $\pm N$ (oder $m = n$) sei; Neumann's unitarischer Strom entsteht, wenn man $M/N = 0$ oder ∞ , also $m = 1$ und $n = 0$, oder $m = 0$ und $n = 1$ setzt. Ich habe die vorstehende Betrachtung in ihrer weitläufigen Allgemeinheit hingestellt, um das Feld für künftige Untersuchungen über derartige Annahmen völlig frei zu halten.

Es mag noch hervorgehoben werden, dass aus der Annahme, c habe für die Metalle im allgemeinen einen merklichen Werth, keineswegs hervorgeht, dass die Electricität im galvanischen Strom ein merkliches Beharrungsvermögen zeigen müsse. Denn wenn ein galvanischer Strom durch ein Metall geht, so lässt sich die Bewegung der e -Theilchen in diesem Metall in zwei Theile zerlegen: der eine Theil ist ungeordnete, thermische, der andere ist geordnete, Strömungsbewegung. Die Annahme, c habe merkliche Werthe, besagt nun, dass die ungeordneten thermischen Bewegungen der e -Theilchen eine merkliche lebendige Kraft besitzen; daraus folgt nicht, dass auch die lebendige Kraft der geordneten Bewegung von merklicher Grösse ist; im Gegentheil, es lässt sich nachweisen, dass das Ohm'sche Gesetz gleichbedeutend ist mit dem Satze: bei allen praktisch herstellbaren Stromdichtigkeiten ist die lebendige Kraft der Strömungsbewegung sehr klein gegen die lebendige Kraft der thermischen Bewegungen, welche die e -Theilchen gleichzeitig ausführen. Die c können also erhebliche Beträge haben, ohne dass sich deshalb bei der galvanischen Strömung eine merkliche Trägheit nachweisen liesse.

Mit der Annahme, c habe einen endlichen Werth, ist der Grundgedanke der Kohlrausch'schen Thermoelectricitätstheorie¹⁾ in meine Theorie eingeführt; denn dieser Grundgedanke ist nichts anderes als die Annahme, dass die Elec-

tricität in den Metallen Wärmecapacität besitze; für unrichtig hielt und halte ich an der Kohlrausch'schen Theorie nur die Nebenannahme, dass die Löthstellen in der Thermokette unthätig seien; diese fällt im Obigen fort.

§ 5. Wir kehren nun zu den im Eingang von § 4 aufgestellten Satz zurück: „Nimmt man an, dass c für die Metalle endliche Werthe besitze, so ist die electromotorische Kraft eines Metallcontacts A/B nicht die Potentialdifferenz $\varphi_a - \varphi_b$, sondern die Summe $\varphi_a + c_a - (\varphi_b + c_b)$.“

Wenn wir die Potentialdifferenz $\varphi_a - \varphi_b$ kennen, so ergibt sich der Werth von $c_a - c_b$ mit Hülfe von Gl. (36). In derselben ist nämlich:

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial T} &= \alpha - \beta = \frac{\chi_a - \chi_b}{T} \\ &= \frac{\varphi_a - \varphi_b + c_a - c_b}{T},\end{aligned}$$

und wenn der Strom im Contact von A nach B geht, so wird damit:

$$H = J(\varphi_a - \varphi_b + c_a - c_b), \text{ also:}$$

$$(37) \quad c_a - c_b = \frac{H}{J} - (\varphi_a - \varphi_b).$$

Wenn wir nun die Voraussetzung machen dürften, dass der Volta'sche Fundamentalversuch in irgend einer Form, z. B. in v. Zahn's bekannten Experimenten, die wahre Potentialfunctions-differenz der Metalle A und B erkennen liesse, und wenn wir die so ermittelte Niveaudifferenz, die zwischen A und B wirklich besteht, die Volta'sche Differenz A/B nennen, so wären folgende Schlüsse zu ziehen:

„ $\varphi_a - \varphi_b$ ist in Gl. (37) und in allem, was vorangeht, diejenige Potentialfunctions-differenz, die wirklich zwischen A und B besteht, also die Volta'sche. Damit ist das leidige alte Räthsel vom Unterschiede zwischen thermoelectrischer Kräftefunctions-differenz und Volta'scher Differenz gelöst; es ist

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 156. p. 601. 1875.

nachgewiesen, warum die aus dem Peltier'schen Phänomen erschlossene Differenz A/B nicht mit der electrometrisch bestimmten Volta'schen übereinstimmt; die thermoelectrische Differenz A/B ist eben etwas anderes als die Volta'sche, diese unterscheidet sich von ihr durch den Subtrahendus $c_a - c_b$. Dies $c_a - c_b$ ist aus Gl. (37) zu bestimmen. In Gl. (37) ist nun bekanntlich Π/J eine Grösse, die gegen $\varphi_a - \varphi_b$ fast verschwindet, wenigstens bei den besser bekannten Metallpaaren, also folgt, dass bei diesen:

$$c_a - c_b \text{ beinahe gleich } -(\varphi_a - \varphi_b)$$

ist, eine Relation, für die eine rationelle Begründung zu finden sein muss.“

„Die Werthe von $c_a - c_b$ sind nach dieser Gleichung im allgemeinen recht hoch, und wer sich an die Thomson'sche Bedeutung der Bezeichnung „specifische Wärme der Electricität“ gewöhnt hat, dem werden sie überraschend hoch vorkommen. Darin liegt aber kein Einwurf, sondern eher eine Bestätigung der Theorie. Denn, wenn wir mit W. Weber die Masse der freien Electricitätstheilchen im Metall sehr klein gegen die Masse der ponderablen Molecüle setzen, so folgt, dass die lebendige Kraft der ersteren einen grossen Bruchtheil von der gesammten Wärmeenergie des Metalles ausmacht. Weber selbst lässt, wie bekannt, die lebendige Kraft der ponderablen Molecüle gegen die der e -Theilchen völlig verschwinden.“

„Gl.(37) lässt sich ferner in die Wiedemann'sche Strombildungstheorie vom Jahre 1870¹⁾ einführen und hebt dann die letzte Schwierigkeit, welche in dieser noch enthalten war. G. Wiedemann nimmt z. B. an, in einem Contact Kupfer/Zink sei vorhanden die electromotorische Kraft $\text{Cu}|\text{Zn}$, welche dem Volta'schen Potentialunterschied entspricht. Er theilt dieselbe nun in zwei Theile, von denen der eine durch Einklammerung ausgezeichnet wird; der eine heisst (Cu/Zn) und ist unwirksam, der andere ist Cu/Zn und ist wirksam. Mir scheint nun, dass eine „electromotorische Kraft, die vorhanden ist und doch nicht wirkt“, ein Begriff oder wenigstens

1) G. Wiedemann, Electricität 1. p. 255. 1882.

ein Ausdruck ist, der mit sich selbst im Widerspruch steht. Sagt man dagegen: Im Contact Kupfer-Zink ist vorhanden:

- 1) die Potentialdifferenz $\text{Cu}|\text{Zn}$ oder $\varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}$;
- 2) die thermische Energiedifferenz $-(\text{Cu}|\text{Zn})$ oder $c_{\text{Cu}} - c_{\text{Zn}}$,

und die Summe beider ist:

$$\begin{aligned} (\varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}) + (c_{\text{Cu}} - c_{\text{Zn}}) &= \text{Cu}|\text{Zn} - (\text{Cu}|\text{Zn}) \\ &= \text{Cu}|\text{Zn}, \end{aligned}$$

Man sieht auch leicht, dass die c nothwendig eine Spannungsreihe besitzen, welche alle existirenden Körper, auch die Electrolyte, umfasst; denn, wie auch die Wärmeenergie der Electricität in Electrolyten beschaffen sein mag, klar ist, dass c an irgend einer Stelle s_1 des Stromes s nur abhängt von dem Zustand, der in s_1 herrscht, also, wenn die Marken 1, 2, 3 drei verschiedene Stoffe des Stromes bezeichnen, so ist immer:

$$(c_1 - c_2) + (c_2 - c_3) = (c_1 - c_3).$$

Das ist aber die Eigenschaft, welche die eingeklammerten Grössen $(\text{Zn}|\text{Cu})$ u. s. w. der Wiedemann'schen Theorie haben müssen; es steht also nichts im Wege, dass wir:

$$c_{\text{Cu}} - c_{\text{Zn}} = -(\text{Cu}|\text{Zn}),$$

setzen und damit die Theorie der hydroelectrischen Kette auf einen gemeinsamen Gesichtspunkt mit der Theorie der Thermokette bringen.“

„Hr. Wiedemann motivirt die „Unwirksamkeit der eingeklammerten Differenzen“ mit dem v. Helmholtz'schen Satz, dass die Metalle als Ganzes die eine oder die andere Electricitätsart vorwiegend anziehen. Sobald man der Electricität in Metallen lebendige Kraft zuschreibt, deutet sich dies so: Das Electricitätsquantum Q gehe von A zu B über, und Q bestehe aus discreten Theilchen $\pm e$. Im Körper A ist nun ein Theil der e von den ponderablen Molecülen A festgelegt, sodass sie an diesen Molecülen haften und nur die verhältnissmässig unbedeutenden Bewegungen der letzteren mitmachen; ein anderer Theil bewegt sich planetarisch zwischen den ponderablen Molecülen umher. In der Fest-

legung gewisser e äussert sich eben die spezifische Anziehung des Metalls A gegen diese e -Theilchen. Geht nun Q von A nach B hinüber, so werden im allgemeinen gewisse e , die in A frei waren, in B festgelegt sein, oder umgekehrt, und zugleich wird das Virial der freien e in B möglicher Weise ein anderes sein, als in A . Daraus ergibt sich, dass die actuelle thermische Energie des Quantum Q im allgemeinen verändert wird, wenn Q von A zu B übergeht; dieser Aenderung entspricht die Arbeit $Q(c_a - c_b)$. Diese Arbeit wird so ist die Theorie von jedem inneren Widerspruch befreit. von den Kräften geleistet, welche die Festlegung ausführen. Die Grössen $J(c_a - c_b)$ der Stromtheorie sind also in der That Arbeiten derjenigen specifischen Anziehungskräfte, mit welchen die Metalle auf die Electricitäten wirken.“

Die vorstehenden Schlüsse können aber zur Zeit nicht mit Sicherheit verwendet werden, weil, wie ein Blick auf die Geschichte des Volta'schen Versuchs zeigt, die Voraussetzung nicht erfüllt ist, dass wir den wahren Werth der Potentialdifferenz $\varphi_a - \varphi_b$ für irgend ein Metallpaar mit Sicherheit kennen.¹⁾ Der in Anführungszeichen gesetzte Passus besitzt also nur bedingte Giltigkeit; unter „wahrer Potentialdifferenz“ A/B ist wahrscheinlich etwas anderes zu verstehen, als die unsichere Grösse, die wir heutzutage Volta'sche Differenz nennen. Wenn jene wahre Potentialdifferenz einmal fest bestimmt ist, dann werden auch die obigen Schlüsse festere Gestalt gewinnen.

X. Ueber ein auf die Contacttheorie bezüglicher Experiment Exner's; von W. von Uljanin.

Im Jahre 1882 ist die Beschreibung eines Versuches von Exner²⁾ erschienen, durch welchen er besser als durch alle vorhergehenden, die Unhaltbarkeit der Contacttheorie

1) Vgl. insbesondere Brown, Nat. 35. p. 142. 1886.

2) F. Exner, Wien. Ber. 86. p. 551. 1882.