2. *Über den Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Stellung der Metalle in der thermoelektrischen Spannungsreihe; von Ernst Wagner.*

Das Studium des thermoelektrischen Verhaltens der Metalle hat dasselbe als ein äußerst empfindliches Reagens auf sehr geringe Änderungen des Materials kennen gelehrt¹⁾: Änderungen, die nicht nur in der stofflich-chemischen Zusammensetzung begründet, sondern ebenso wirksam sind, wenn sie allein durch Eingriffe in die physikalische Natur der Metalle hervorgebracht werden, wie es z. B. der Prozeß des Ziehens und der Härtung ist, des Ausglühens, der Magnetisierung, der temporären und dauernden elastischen Dehnung, der seitlichen Pressung usw. Indessen haben alle diese zahlreichen Untersuchungen zu einfachen und quantitativen Beziehungen nicht geführt.

Des Coudres²⁾ hat auf diesem Gebiet zum erstenmal an einer wohldefinierten Substanz — Quecksilber — quantitative Messungen ausführen können über den Einfluß des hydrostatischen Druckes innerhalb $\frac{1}{2}$ und 2 Atm. auf die Stellung des Hg in der thermoelektrischen Reihe. Er fand nach zwei Methoden übereinstimmend, daß in dem Thermo-
element: Hg ohne Druck in Verbindung mit Hg unter Druck von 1 Atm. bei 1° Temperaturdifferenz der Berührungsstellen eine thermoelektrische Kraft von $2,09 \cdot 10^{-10}$ Volt entsteht, daß diese proportional dem Druck und der Temperaturdifferenz der Berührungsstellen ist und den Strom in der erwärmten Berührungsstelle vom ungedrückten zum gedrückten Hg treibt.

Agricola³⁾ hat dies Resultat unter Ausdehnung bis zu Drucken von 100 Atm. quantitativ genau bestätigt. Er

1) Vgl. G. Wiedemann, Lehre v. d. Elektrizität, II. Bd. 2. Aufl. p. 259. 1894; insbesondere die Arbeiten von W. Thomson, Le Roux, E. Cohn.

2) Th. Des Coudres, Wied. Ann. 43. p. 673. 1891.

3) H. Agricola, Dissertation, Erlangen 1902.

benutzte in Bomben komprimierte Gase als Druckquelle und übertrug den Druck direkt auf das Hg in dickwandigen Glaskapillaren. In gleicher Weise untersuchte er einige sehr verdünnte Amalgame, von denen Bi-, Sn-, Cd-, Sb-Amalgame den gleichen, Zn-, K-, Na-Amalgame einen bis zum dreifachen Betrag des reinen Hg ansteigenden Druckeinfluß ergaben.

Die vorliegende, auf Anregung von Hrn. Geh.-Rat Röntgen unternommene Arbeit handelt von Versuchen, in denen gleichfalls der Einfluß des hydrostatischen Druckes in systematischer Weise auf die Thermoelektrizität sämtlicher mir zugänglicher Metalle und einiger Legierungen untersucht wurde, und zwar für Drucke bis zu 300 Atm. in einem Temperaturintervall der Lötstellen von 0° bis 100° C.

Versuchsanordnung.

Erste Methode.

In einem vertikal gestellten Mannesmann-Stahlrohr (von 2 mm Wandstärke und 20 mm lichter Weite), das die druckübertragende Flüssigkeit (Paraffinöl) enthält, befindet sich das Thermoelement CuMe. Die Cu-Drähte führen auf halber Rohrlänge isoliert und druckdicht heraus zu einer Kompensationsmeßvorrichtung der thermoelektromotorischen Kraft. Das Stahlrohr, welches mittels Verschraubungen gegen den Druck dicht abzuschließen ist, erhält seine Druckzuführung von unten mittels Cu-Kapillaren von der Druckpresse her. Die große Länge des Stahlrohres (1 m), sowie die Anordnung der Temperaturbäder derart, daß die obere Lötstelle von dem Bade höherer Temperatur umgeben wird, verhüten gefährliche Wärmeströmungen in der Druckflüssigkeit und einen zu starken Konvektionsausgleich der Temperaturen. Die Messung der elektromotorischen Kraft, je nachdem das Thermoelement unter Druck steht oder nicht, liefert den gesuchten Einfluß. — Hiergegen ist jedoch einzuwenden, daß auf diese Art nur die *Differenz* des besprochenen Druckeinflusses auf beide Metalle zur Geltung kommen kann. Würde der Druck beide Metalle um gleich viel in der thermoelektrischen Spannungsreihe verschieben, — man denke sich z. B. Me auch durch Cu

ersetzt —, so könnte diese Verschiebung mit dieser Anordnung nicht entdeckt werden.

Abgesehen von diesem prinzipiellen Einwand, bietet diese Methode noch eine sehr erhebliche Schwierigkeit dadurch, daß die Änderung e der Thermokraft durch Druck als kleine Differenz der relativ sehr großen Thermokräfte E_p und E der Kombination MeCu zustande kommt und daher stark durch alle störenden Fehler beeinflusst wird, die E in seiner Konstanz beeinträchtigen, wie insbesondere Temperaturschwankungen der Lötstellen.

Aus diesem Grunde wurde diese Methode im allgemeinen verlassen, da Vorversuche mit ihr obendrein ergaben, daß der zu erwartende Effekt erheblich kleiner war als für Hg. In dem speziellen Fall allerdings, wo e nicht zu klein im Verhältnis zu E ist (z. B. Au—Cu), lieferte sie ein sehr brauchbares Kontrollexperiment (vgl. p. 989).

Methode I würde den höchsten Grad der Vollkommenheit in dem Falle erreichen, wenn das *eine* Metall, z. B. Me unserer Kombination MeCu, die beiden Eigenschaften besäße: 1. keine thermoelektromotorische Differenz gegen Cu und 2. keinen Druckeinfluß auf seine Stellung in der thermoelektrischen Reihe zu haben. Dann würde Methode I direkt und allein die Änderung der thermoelektrischen Stellung des Cu zum Ausdruck bringen. Ein Metall mit diesen Eigenschaften ist aber Cu selbst, *das man dem Drucke entzieht*, indem man es außerhalb des Druckrohres in ein gesondertes Rohr verlegt.

Diese Anordnung liefert unsere definitive

zweite Methode.

Es ist im Prinzip dieselbe, welche Des Coudres und Agricola benutzten. Das Stahlrohr f (Fig. 1), welches den unter Druck zu untersuchenden Draht in sich aufzunehmen hat, hat 2 mm Wandstärke, 5 mm lichte Weite und ist 1 m lang. Die Druckzuführung, die es auf halber Länge empfängt, ist, ebenso wie die Verschlußstücke oben und unten, mittels Stahlkonus c gedichtet, welcher durch Stahlverschraubungen a und b eingepreßt wird. Diese Art der Dichtung hat sich gut bewährt. Um den zu untersuchenden Draht aus dem Druckrohr isoliert herauszuführen, sind die Stahlkonusse mit konischen

Ausbohrungen *d* versehen, in welche ein gut passender Bernstein- (oben) bzw. Hartgummikonus (unten) mit heißem Marineleim eingekittet ist. Durch diese führt in einem Kanal von ca. 0,3 mm Weite ein Kupferdraht nach außen, dem zur Dichtung ein kleines Messingscheibchen *e* aufgelötet ist. — Das geeignete Isoliermaterial ausfindig zu machen, das die

Verbindungsstück von Druck- u. Kompensationsrohr im Siederaum.

Fig. 1 ($\frac{3}{4}$ nat. Größe).

relativ hohe Temperatur der oberen Lötstelle von 100° und zugleich den Druck von 300 Atm. aushält, ohne zu erweichen oder mangelhaft zu isolieren oder zu zerbrechen, war ein sehr beträchtlicher Anteil der Mühe-waltung gewidmet. Mangelnde Iso-lation des Drahtes an diesem Punkte gegen das äußere Rohr hat längere Zeit jede feinere Strommessung ver-eitelt. — Die isoliert durch die Ko-nusse geführten Cu-Drähte setzen sich im Druckrohr in zarten Cu-Drahtspiralen von ca. 2 cm Länge fort, an deren Enden der untersuchte Draht angelötet wird. Hierdurch ist erreicht, daß derselbe ohne Spannung und Stauchung in den Druckraum zu liegen kommt. Gegen Berührung mit dem Stahlrohr wird er durch ein über-gestecktes Glasrohr geschützt. — Das Rohr, in dem der dem Druck nicht ausgesetzte „Kompensations“-Draht (von derselben Sorte, wie der im Druckrohr) verläuft, war aus Messing hergestellt und hat eine kompliziertere Form. Seine Verbindung mit dem Druckrohr geschieht mit Hilfe des auf den Stahlkonus auf-geschraubten Verbindungsstückes *i* aus Messing, in dessen konische Bohrung das Rohr *k* eingepaßt ist. Es hat sich nun im Laufe der Arbeit gezeigt, daß zur Montierung und Isolation der zu untersuchenden Drähte von den Wänden eine Er-weiterung des Kompensationsrohres *kr* da, wo es umbiegt,

sich als notwendig erwies, welche eine freie Zugänglichkeit von außen zu dem Drahte ermöglicht. Der dosenförmige Raum m dient hierzu, in welchen von unten die Rohre k und r münden. Nach der Montierung usw. der Drähte wird dieser Raum luftdicht mit dem aufschraubbaren Deckel n abgeschlossen. Druckrohr f und Kompensationsrohr r verlaufen möglichst nahe beieinander, um magnetische Induktionswirkungen auf die in ihnen liegenden Drähte fernzuhalten. An ihren unteren Enden sind Druck- und Kompensationsrohr in gleicher Weise, wie beschrieben, konisch verbunden jedes mit einem Messingrohr a bzw. b (Fig. 2), in welchen die beiden Drähte vom Galvanometer verlaufen, welche bei c und d ihre Verbindung mit unserem Thermoelement erlangen. Die Isolation der Drähte im Innern des Rohrsystems wurde überall durch Glasrohre bewirkt. Die beiden Paare sich entsprechender Lötstellen $e_1 e_2$ (Fig. 2) und $c d$, von denen jedes Paar für sich je eine eigentliche Lötstelle des Thermoelementes repräsentiert, lagen sich immer möglichst nahe gegenüber.

Schematische Ansicht der Versuchsanordnung.

Fig. 2.

Die Temperaturbäder.

Da ein isothermer Raum noch so bedeutende Materialverschiedenheiten thermoelektromotorisch in Hinsicht auf Stromwirkungen indifferent macht, so liefern Bäder möglichst konstanter Temperatur, die die zwei oben genannten Lötstellenpaare umgeben, bekanntlich ein sehr gutes Mittel, die sonst

sehr gefährlichen Thermokräfte zwischen den Cu-Drähten oben bzw. unten und dem untersuchten Metall zu eliminieren. Da Cu-Drähte unten als Galvanometerleitung doch nicht zu umgehen waren, so behielt ich auch oben als Verbindung zwischen e_1 und e_2 immer Cu bei, obwohl hier in den meisten Fällen derselbe Draht wie der untersuchte zur Verfügung stand.

Das Bad der *tieferen* Temperatur unten war ein Wasserbad von 13 Liter, das auf eine Länge von 35 cm das Rohrsystem umgab. Ein Elektromotor besorgte das Rühren. Es erwies sich als viel praktischer und für uns völlig ausreichend, ein Bad von Zimmertemperatur zu nehmen, statt einer Mischung von Eis und Wasser, welche mehr Wartung und Aufmerksamkeit erfordert und die hier besonders notwendige Durchrührung kaum erlaubt. — Das Bad *höherer* Temperatur, das die oberen Lötstellen umgab, wurde von Dämpfen siedenden Wassers gebildet, die ein doppelwandiges und außen mit Filz geschütztes Siedegefäß *S* durchströmten. Sein gesamtes Volumen betrug 6 Liter und es umgab das Rohrsystem auf eine Länge von 33 cm. Der Ort, wo die zwei Rohre das Siedegefäß verlassen, wurde mit Kork und Glaserkitt gedichtet, die obere Öffnung mit einem großen Kork verschlossen. Seinen Halt bekam das Siedegefäß an dem gleichen Holzgestell, an welchem auch das ganze Rohrsystem mit Schrauben befestigt war. Vom Siedekessel, der 12 Liter Wasser faßte und durch zwei doppelte Bunsenbrenner geheizt wurde, führte der Dampf in einem ziemlich weiten, asbestumwundenen Blechrohr zum Siedegefäß in geringer Ansteigung, um Kondenswasserverstopfungen und damit Schwankungen der Siedetemperatur zu verhüten. Der aus dem Siedegefäß ausströmende Dampf wurde in einer Kondensvorrichtung niedergeschlagen und zum Siedekessel zurückgeleitet.

Nicht genügend weite Dampfzuleitungen und überhaupt zu wenig Dampfzufuhr hatten anfänglich die Temperaturkonstanz des Siederaumes recht beeinträchtigt.

Der Druckapparat.

Zur Erzeugung des Druckes diente eine Schraubenkolbenpresse von Schäffer & Budenberg, Magdeburg. Zwischen der Presse und dem Druckrohr, worin der untersuchte Draht

sich befand, war ein größerer, 1—2 Liter fassender Druckraum eingeschaltet, um trotz kleiner Undichtigkeiten im Apparat den Druck möglichst konstant zu erhalten. Zwischen Presse und Reservoir lag ein konischer Abschlußhahn aus Stahl, um die Arbeitsweise der nur stufenweise den Druck erhöhenden Schraube zu ermöglichen. Das Manometer von Schäffer & Budenberg, das an der Presse lag, war in Intervalle von 20 kg/qcm geteilt, so daß auf 2—1 Atm. genau abgelesen werden konnte. Eine Eichung der Manometerangaben geschah mit dem von mir¹⁾ früher beschriebenen Manometer der gleichen Firma, das auf absolute Druckwerte geprüft war. Als Druckflüssigkeit diente Paraffinöl.

Elektrische Schalt- und Meßvorrichtungen.

Die zu erwartende thermoelektromotorische Kraft hatte nach den Vorversuchen die Größenordnung von 10^{-7} Volt pro 100 Atm. und 80° Temperaturdifferenz. Wegen dieser geringen Größe war der Widerstand sowohl der untersuchten Drähte wie der Galvanometerspulen möglichst klein zu wählen bei möglichst großer Stromempfindlichkeit des letzteren. Ich bediente mich also eines Du Bois-Rubensschen Panzergalvanometers mit dreifachem magnetischen Schutz (Type Fig. 1 c, Zeitschr. f. Instr. 20. p. 65. 1900) und konnte das kleinste Gehänge verwenden, wenn das Galvanometer auf einer Juliusschen Aufhängung stand. Die Spulen kleinsten Widerstandes parallel verbunden hatten ca. $2,5 \Omega$, die Stromempfindlichkeit war bei 3 m Skalenabstand vom Spiegel ca. $1 \cdot 10^{-9}$ Amp./Skt., die Spannungsempfindlichkeit im Kreise war ca. $4 \cdot 10^{-9}$ Volt/Skt., da im Mittel der äußere Widerstand ca. $1,5 \Omega$ betrug. Die geringe Größe des Galvanometerspiegels erforderte eine sehr intensive Skalenbeleuchtung bei verdunkeltem Zimmer.

Die Leitungen vom Galvanometer und Thermoelement führten bifilar in geerdeten Bergmannrohren zu einem ganz aus Kupfer gefertigten Stromschlüssel, in dem etwaige Temperaturdifferenzen sich vermöge seiner massiven Konstruktion rasch ausgleichen; außerdem war er noch durch Watte sorgfältigst gegen raschere Temperaturänderungen geschützt. Mit

1) E. Wagner, Ann. d. Phys. 15. p. 906. 1904.

Hilfe eines Kupferstöpsels, dessen Handgriff aus Ebonit war, ließen sich folgende Schaltungen herstellen:

1. Kurzschließung des Galvanometers.
2. Verbindung des Thermoelementes mit dem Galvanometer.
3. Verbindung des Galvanometers mit einer Abzweigungsvorrichtung für kleine Ströme zur Bestimmung der augenblicklichen Empfindlichkeit des Galvanometers.

Fig. 3.

Diese Schaltung zeigt Fig. 3. Die Widerstände W und z wurden einem Edelmanschen Präzisionsrheostaten entnommen, W_1 waren Spulen von 5032 bzw. 10270 Ω. Die Spannung des Akkumulators wurde an einem Präzisionsvoltmeter von Siemens & Halske (0,02 Volt pro Skalenteil) ermittelt. Die Richtigkeit seiner Angaben war kontrolliert mit einer Akkumulatorspannung, die mit einem Weston-element gemessen worden war. Die Korrektur betrug $-0,017$ Volt.

Ich habe zur Messung der gesuchten Thermokraft der Methode der Strommessung im Kreis Thermoelement-Galvanometer verbunden mit einer Widerstandsmessung dieses Kreises den Vorzug gegeben vor einer Kompensation der elektromotorischen Kraft, trotz mancher Vorteile dieser Nullmethode. Da es sich um sehr kleine Ströme und Spiegelablenkungen handelt, so glaubte ich in besagtem einfachsten Stromkreise, in dem nur noch der beschriebene Kupferschalter lag, der während eines Versuches nie berührt wurde, sicherer vor Fehlern geschützt zu sein, die in einem Kompensationskreis durch Thermokräfte leicht auftreten können.

Der Widerstand des Galvanometers inklusive der Leitung zum Kupferschalter wurde am Ende der Arbeit bei zwei Temperaturen mit einer geeichten Wheatstoneschen Brücke ermittelt und der betreffende Wert für jede Versuchstemperatur hieraus entnommen.

Der Widerstand der einzelnen Thermoelemente wurde mit

derselben Wheatstoneschen Brücke bestimmt, und zwar mehrfach bei jedem Metall.

Gang eines Versuches.

Feststellung des gesuchten Druckeinflusses. Kontrollexperimente.

Die Anheizung des Siedekessels mußte einige Stunden vor der eigentlichen Messung geschehen, damit die Temperatur im Beobachtungsraum konstant wurde oder doch einen gleichförmigen Gang annahm. Die Temperatur des Wasserbades und des Galvanometers wurde mit geeichten Thermometern, die des Siedegefäßes mit einem kontrollierten Barometer im Laufe des Versuches mehrfach bestimmt. Die Galvanometernadel zeigte bei offenen Spulen Schwankungen von $\frac{1}{2}$ bis 1 Skt., wenn, wie meistens, während der späten Abendstunden beobachtet wurde. Einem Temperaturgang des Galvanometers ging immer parallel ein Gang der Nadel; dieser wurde später mit Erfolg herabgedrückt, indem man das Galvanometer mit den Panzern von einem Weißblechzylinder umgab und diesen mit Watte ausstopfte. Wurde das zu untersuchende Thermoelement mit dem Galvanometer verbunden, so verursachte dies bei den meisten Metallen weder eine Änderung in der Größe der Schwankungen noch im Gange der Nadel, nur änderte sich die Einstellung je nach der kleinen ursprünglichen thermoelektrischen Differenz der beiden Drähte im Druck- und Kompensationsrohr. Somit konnte die disponible Galvanometerempfindlichkeit voll ausgenützt werden. Dies günstige Resultat — das nicht bei allen Metallen, insbesondere nicht bei solchen mit großer Thermokraft gegen Cu, zutraf — wurde indes erst erreicht, seitdem die erwähnte Bernsteinisolation des Zuführungsdrahtes gegen das Druckrohr und die Kondensation des ausströmenden Heizdampfes in einem von der Wasserleitung durchströmten Rohr eingerichtet worden war. Eine Schwankung von 1 Skt. bedeutet aber, wenn man sie ganz auf Rechnung von Temperaturdifferenzen zwischen den zwei oberen bzw. den zwei unteren Lötstellen setzen würde, z. B. für das Metall Ni eine Temperaturdifferenz von ca. $\frac{1}{10000}^{\circ}\text{C}$. Diese hohe Empfindlichkeit auf Temperaturdifferenzen in den zwei

Lötstellenpaaren mag folgender Versuch zeigen. Löscht man von den für gewöhnlich brennenden zwei Paaren Heizbrennern unter dem Siedekessel das eine Paar plötzlich aus, so zeigen sich z. B. beim Nickel bald darauf Ablenkungen der Nadel von einigen Skt., welche nach wenigen Minuten wieder völlig verschwinden. Das Wiederanzünden bewirkt dieselbe Erscheinung im umgekehrten Sinne. Diese Wirkung ist ohne Zweifel durch die kleine Druck- und also Siedetemperaturdifferenz veranlaßt, welche bei veränderter Menge der Dampfbildung dann eintritt, wenn in der Ausströmungsöffnung der Dampf einige Geschwindigkeit erlangt. Diese kleine Temperaturänderung teilt sich nämlich den beiden Lötstellen ungleich schnell mit, weil die eine in dem dicken Stahlrohr, die andere in dem messingenen Kompensationsrohr liegt; schließlich tritt wieder Temperatúrausgleich der beiden Lötstellen ein und damit verschwindet der Ausschlag. Auf diese Weise erklärt sich auch ungezwungen die Umkehr der Erscheinung beim Wiederanzünden. Ein Überschlagn über die kleine mögliche Druckdifferenz usw. ergibt zudem eine gleiche Größenordnung wie die beobachtete.

Der *eigentliche Druckversuch* verlief nun folgendermaßen.

Sobald die Galvanometerablesungen keinen oder einen unerheblichen Gang zeigen, wird die Skala auf Stromstärken geeicht und darauf der Galvanometergang genügend lange beobachtet. Jetzt wird Druck gegeben. Dies hat zur Folge I. eine temporäre Wirkung, d. h. einen zunächst beträchtlichen Galvanometerausschlag, der sich mit der Zeit verliert, II. eine kleine dauernde Ablenkung bzw. Parallelverschiebung der Gangkurve. Die erste Erscheinung wird ohne Zweifel hervorgerufen durch die von der Druckänderung herrührenden Temperaturänderungen im Paraffinöl, die an der oberen Lötstelle MeCu in dem Öl von 100° in etwas anderer Größe auftreten als an der unteren. Es wird dies bewiesen sowohl durch den zeitlichen Verlauf der Erscheinung als auch durch die Tatsache, daß die dem Kupfer thermoelektrisch am fernsten stehenden Metalle Bi und Konstantan diesen temporären Einfluß am stärksten zeigen. Nach 20 bis 30 Min. war er unmerkbar klein geworden; es blieb die zweite dauernde Druckwirkung, welche offenbar die gesuchte darstellt. Die durch

sie bedingte Einstellung der Nadel bzw. ihr Gang wird gleichfalls 20 bis 30 Min. weiter verfolgt, um der Konstanz dieser Wirkung sicher zu sein. Allzulanges Beobachten bringt die Gefahr einer allmählichen Änderung des gleichmäßigen Ganges im Galvanometer und Willkür in die graphische Interpolation. Dann wird der Druck entspannt. Die beschriebenen temporären starken Bewegungen der Nadel laufen jetzt in umgekehrtem Sinne ab; nach ihrem Ablauf folgt die Ablesung der definitiven Einstellungen unter dem Ausgangsdruck. Hieran schließen sich die erneute Eichung der Skala auf Strom und die Widerstandsbestimmung des Thermoelementes. Die Dauer eines solchen Druckversuches beträgt ca. zwei Stunden; um während dieser langen Dauer das Galvanometer vor Störungen zu bewahren, wurde während der späten Abendzeit beobachtet. Folgende Figuren geben ein Bild der Beobachtungen.

Fig. 4.

Fig. 5.

Bei der Rückkehr zum Ausgangsdruck zeigte sich nun bei sämtlichen untersuchten Metallen eine völlig genaue Rückkehr zur Ausgangsstellung der Galvanometernadel bzw. ein Gang, welcher als eine gerade Fortsetzung des anfänglichen Ganges erschien. Damit war die gesuchte eindeutige Beziehung zwischen Druck und thermoelektrischem Verhalten auch bei den *festen* Metallen festgestellt; eine dauernde¹⁾ Änderung durch Druck konnte dagegen nicht gefunden werden.²⁾

Bevor wir die Kontrollversuche mitteilen, welche den Beweis für die Richtigkeit der hier gegebenen Deutung des gefundenen Druckeinflusses erbringen sollen, besprechen wir einige Bedenken bzw. *Fehlerquellen* in der Versuchsanordnung.

Das *erste Bedenken* betrifft die Widerstandsänderung, die Metalle unter Druck erfahren. Eine solche kann zwei Wirkungen auf die Galvanometerangaben ausüben. Wenn ursprünglich unter dem Druck Null ein kleiner Thermostrom in dem Thermoelement-Galvanometerkreis fließt, wie dies bei den meisten Metallen zutraf, so wird die Widerstandsänderung des gedrückten Drahtes *erstens* diesen anfänglichen Thermostrom ändern und kann so eine Thermokraft vortäuschen, die gar nicht vorhanden ist oder eine wirklich auftretende fälschen; sie wird *zweitens*, wenn ein solcher anfänglicher Thermostrom nicht besteht, den unter Druck wirklich entstehenden Thermostrom nach dem Ohmschen Gesetz von sich abhängig machen. Indes hat diese in der Tat bestehende³⁾ Widerstandsänderung eine so geringe Größe, daß sie in ihren beiden Wirkungen zu vernachlässigen ist gegenüber der Unruhe der Galvanometernadel. Selbst bei dem in dieser Hinsicht am meisten betroffenen Versuch mit dem Wismut — seine Widerstandsänderung durch Druck ist sehr groß und zudem lag hier der

1) Eine *dauernde* Materialänderung durch hydrostatischen Druck haben, freilich erst unter erheblich größeren Drucken (10 000—20 000 Atm.) W. Spring und Georg W. A. Kahlbaum (Zeitschr. f. anorg. Chem. 29. p. 258. 1902) festgestellt. E. Lisells Versuche dagegen haben bis 2700 Atm., wenigstens bezüglich des elektrischen Widerstandes, *keine* dauernden Änderungen ergeben. Unsere Versuche reichen nur bis zu 300 Atm.

2) Vgl. aber die Versuche am Zn und Cd p. 984.

3) E. Lisell, Dissertation, Upsala 1902; W. E. Williams, Phil. Mag. 13. (6) p. 635. 1907.

weitaus größte Widerstand des Stromkreises im Thermoelement selbst — betrug die Korrektur nur $\frac{1}{400}$ des beobachteten Thermostromes.

Ein *zweites Bedenken* liegt versteckter und betrifft die oben erwähnte eventuell sehr hohe Empfindlichkeit der oberen warmen und unteren kalten Lötstelle des *gedrückten* Drahtes gegen Kupfer auf Temperaturänderungen, die diese Lötstellen in *verschiedenem* Maße treffen. Die hierdurch entstehenden Thermostrome machten sich, wie erwähnt, im Anschluß an die zum Versuch notwendigen, plötzlich bewirkten großen Druckänderungen bemerkbar. Nun bestand meistens im Drucksystem eine kleine, zeitlich konstante Undichtigkeit, die ebenfalls eine *zeitlich konstante* Abkühlung der beiden Lötstellen gegen ihre Bäder in *verschiedenem* Grade zur Folge haben muß: es fragt sich, ob die hierdurch hervorgerufenen Thermostrome eine beobachtbare Größe erreichen. Sie würden überdies die bedenkliche Eigenschaft haben, mit steigendem Druck anzusteigen.

Offenbar wird dieser Einfluß nur an den Metallen bemerkbar werden, die stark thermoelektrisch different gegen Kupfer sind; diese reagieren nun aber auch stark auf die kleinen Temperaturschwankungen der Bäder, veranlassen also größere Galvanometerunruhe im allgemeinen und erschweren die Beobachtung. Ich habe mich trotzdem am Nickel durch folgende Versuche und Überlegungen von der Kleinheit der betreffenden Wirkung überzeugt.

1. Eine Verdoppelung der Undichtigkeit bei gleichem Druck muß deren Wirkung verdoppeln. An dem eigentlichen Druckeinfluß konnte aber keine Änderung hierdurch hervorgerufen werden.

2. Wenn man von höheren Drucken her auf halbem Druck untersucht, so wird ein durch kleine Undichtigkeit bewirkter Druckverlust auf lange Zeit überkompensiert oder ausgeglichen dadurch, daß das beim Expandieren abgekühlte große Druckreservoir allmählich sich wieder auf Zimmertemperatur erwärmt. Ich habe indessen auch nicht bei der auf diese Weise veränderten Druckabnahme pro Zeiteinheit eine Änderung des wahren Druckeinflusses gefunden.

3. Es wurde, nachdem ein Druck von 140 Atm. längere Zeit hindurch konstante Galvanometerangaben ergeben hatte,

eine plötzliche kleine Änderung dieses Druckes hervorgebracht und die darauf folgenden Einstellungen der sehr leichten Nadel beobachtet. Fig. 6 stellt die Beobachtungen dar für $p = 140$ Atm. und $\Delta p = 8$ Atm.

Fig. 6.

Die Kurve ist anzusehen als Ausdruck für die mit der Zeit fortschreitende Ausgleichung einer plötzlichen Temperaturänderung $\Delta \tau_0$ gegen eine isotherme Umgebung, die durch Zufuhr der Wärmemenge Q zu einem Körper mit dem Wasserwert W entstanden ist. $\Delta \tau_0$ hat sein ungefähres Maß in dem maximalen Ausschlag. Da die Ausgleichskurve leidlich gut durch eine Exponentialfunktion darstellbar ist, so darf das Newtonsche Abkühlungsgesetz als erfüllt angenommen werden. Bedeutet c die Konstante in diesem Gesetze — die bei 1° Temperaturgefälle zur Umgebung in 1 Sek. abgegebene Wärmemenge —, so lautet die Beziehung des Temperatenausgleiches ($\Delta \tau$ Temperaturunterschied gegen die Umgebung, t Zeit):

$$\Delta \tau = \Delta \tau_0 \cdot e^{-\alpha t},$$

wo

$$\alpha = \frac{c}{W} \quad \text{und} \quad \Delta \tau_0 = \frac{Q}{W}.$$

Dasjenige Temperaturgefälle τ_1 gegen die Umgebung, das dauernd erhalten werden kann, wenn pro Zeiteinheit im System die Wärmemenge q entwickelt (oder verbraucht) wird, ist aber

$$\tau_1 = \frac{q}{c} = \left(\frac{q}{Q} \right) \cdot \frac{\Delta \tau_0}{\alpha}.$$

q/Q ist bekannt und gleich der Undichtigkeit (Druckänderung pro Zeiteinheit) dividiert durch die plötzliche Druckänderung Δp zur Herstellung obiger Abkühlungskurve.

In ungünstigen Fällen betrug die Undichtigkeit
 $= - 0,01 \text{ Atm./Sek.}$

α ergibt sich aus der Kurve $= 0,05$.

Folglich findet man

$$\tau_1 = \frac{\Delta \tau_0}{40} = \underline{1,4 \text{ Skt.}}$$

Für gewöhnlich war die Dichtigkeit des Apparates erheblich besser und zudem sind die meisten Metalle gegen Cu thermoelektrisch viel indifferenter als Ni. Es sind daher von diesem Einfluß aus keine Fehler in den Versuchsergebnissen zu befürchten.

Ein anderer störender Einfluß machte sich anfänglich geltend, nachdem der Druck entspannt war. Die Galvanometerangaben stimmten häufig nicht mit den zu erwartenden überein, die vor der Druckwirkung bestanden. Es scheint dies von der komprimierten Luft veranlaßt zu sein, die sich bisweilen im oberen Teil des Druckrohres befand und nach der Öffnung des Druckhahnes zur Atmosphäre sich langsam gegen den Widerstand der Kupferkapillaren expandierend das heiße Öl aus dem oberen Teil des Druckrohres nach dem kälteren unteren Teil vor sich herschiebt und auf diese Weise leicht beträchtlichere Temperaturänderungen an den Stellen des Temperaturabfalles am Draht verursachen kann. Abhilfe brachte ein Abschluß des Drucksystems gegen die Atmosphäre, bald nachdem expandiert war.

Im folgenden sind die *Kontrollexperimente* angegeben, die weitere Belege für das tatsächliche Bestehen des gesuchten Druckeinflusses liefern:

1. Seine Proportionalität mit dem Druck.

2. Seine Proportionalität mit der Temperaturdifferenz der Bäder; diese wurde freilich nur für das kleine Intervall $100^\circ - 80^\circ \text{ C.}$ bei einigen Metallen nachgewiesen. Insbesondere verschwand streng, wenn keine Temperaturdifferenz der Lötstellen bestand, der Druckeinfluß bis zu 300 Atm.

3. Die Übereinstimmung des von uns gefundenen Wertes am Hg mit dem von Des Coudres und Agricola.

4. Die Bestätigung der Werte, die am Cu und Au einzeln (nach Methode II) bestimmt wurden, durch eine Messung an

der Kombination Cu-Au nach Methode I, die wirklich die Differenz jener absoluten Werte lieferte.

Es ergab sich ferner, daß die Messungen, die an demselben Exemplar an verschiedenen Tagen erhalten wurden, zwischen denen der Apparat die Temperatur des Zimmers annahm, miteinander übereinstimmten, sowie daß verschiedene Exemplare aus derselben Drahtsorte (Kupfer) denselben Druckeinfluß zeigten (vgl. die Messungen).

Messungen.

Im folgenden sind in chronologischer Ordnung die an den einzelnen Metallen ausgeführten Messungen mitgeteilt. Wenn ein Gang in den Galvanometerablenkungen beobachtet wurde, so werden diejenigen Stellungen aufgeführt, welche nach der graphischen Darstellung die geeignetsten waren. Sämtliche Angaben sind schon auf die geeichten Instrumente bezogen.

I. Wismut (elektrolytisch).

Bezogen von Hartmann & Braun, Frankfurt, als Draht von 0,30 mm Durchmesser. Wegen der leichten Zerreißbarkeit des Materials wurde der Draht an seinen Enden in dünne Kupferhülsen gelötet, die fest verbunden waren mit einer Messingkappe, welche auf den Glasrohren steckte, in denen der Bi-Draht lag, so daß dieser beim Montieren vor jedem Zug geschützt war. Wegen der Gefahr an der oberen Lötstelle, daß sich eine unter 100° schmelzbare Legierung zwischen Bi und dem Lot bilde, wurde mit Bi selbst verlötet.

Die Bedeutung der Buchstaben über den einzelnen Kolonnen der Tabellen ist folgende:

t	die Temperatur in Celsiusgraden der unteren Lötstelle.
T	" " " " " oberen " .
E	Spannung des Akkumulators in Volt.
W_G	Widerstand des Galvanometerkreises in Ω .
W_{Th}	" " Thermoelementes in Ω .
P	Druck im Druckrohr in kg/qcm ($P = 0$ = gew. Atmosphärendruck).
S	die zu P gehörige Einstellung des Galvanometers auf der Skala in Skt.
α	der in Fig. 3 gezeichnete Abzweigwiderstand in Ω ($W_1 = 10270 \Omega$ und $W = 10000 \Omega$), welcher gemäß einer graphischen Interpolation der Skaleneichung auf Strom für die Galvanometer-einstellung S erlangt wird.

$\frac{x_P - x_0}{P}$ liefert x pro 1 kg/qcm und damit ein Urteil über die Proportionalität des Druckes mit dem gesuchten Einfluß.
 e die pro 1 kg/qcm und 1° Temperaturdifferenz der Lötstellen bezogene thermoelektromotorische Kraft in Volt.

Tabelle 1.

t ° C.	T ° C.	W_G Ω	W_{Th} Ω	E Volt	P kg/qcm	S Skt.	x Ω	$\frac{x_P - x_0}{P} \cdot 10^4$	$e \cdot 10^{12}$ Volt
0	98,5	11,0	28,5	1,99					
					0	138	16,0		
					254	466	39,2	915	
0	98,3	11,0	28,5	1,99					
					287	507	42,2	915	705
					0	143	17,75		
12,7	98,3	11,0	28,70	1,995					
					178	378	33,65	922	692
					0	203	31,3		
18,7	98,4	10,92	28,90	2,00					
					242	450	50,6		715
					0	—	37,00		
					189	—	50,65	722	
					87	—	43,46	742	711

Der Mittelwert sämtlicher Versuche unter Berücksichtigung ihrer Gewichte ergibt:

$$e = + 707 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

Das positive Vorzeichen soll die Richtung der Thermokraft bezeichnen, die an der wärmeren Lötstelle den Strom vom nicht gedrückten zum gedrückten Metall treibt. Man kann daher auch sagen, der Druck verschiebt das Wismut in der thermoelektrischen Spannungsreihe nach dem Antimon zu.

II. Konstanten A.

Handelsware, Draht von 1 mm Durchmesser.

Die Einstellungen der Galvanometernadel waren — infolge der hohen thermoelektrischen Differenz des Metalles gegen Kupfer — um ca. 3 mm schwankend.

Ferner zeigte die Beobachtung einen Gang im Thermoelement an, so daß graphisch interpoliert werden mußte. Die Gangkurven zeigten einen sehr befriedigend parallelen linearen Verlauf.

Tabelle 2.

t ° C.	T ° C.	W_G Ω	W_{Th} Ω	E Volt	P kg/qcm	S Skt.	α Ω	$e \cdot 10^{12}$ Volt
17,0	98,5	10,94	1,33	1,993	0	136,5	4,07	30,9
					271	197,0	1,20	
17,1	98,5	11,00	1,33	2,000	0	156,5	3,68	31,3
					264	214,2	0,88	

Mittelwert: $+31,1 \cdot 10^{-12}$ Volt.

Ein dritter Versuch, bei dem die Empfindlichkeit des Galvanometers nicht genügend bestimmt worden war, mag wenigstens die Proportionalität des Druckes und der Nadelablenkungen dartun.

Druck P in kg/qcm . .	238	238	121	121
Galv. Ablenkung α in Skt.	47	46,2	23,7	25,5
P/α	5,11		4,92	

III. Kupfer (elektrolytisch).

Bezogen von Heddernheim als Draht von ca. 1 mm Durchmesser. Da in diesem Falle die gesamte Leitung aus Kupfer bestand, so waren dementsprechend nur sehr geringe Störungen bei Druckänderung zu bemerken. Der Gang in den Galvanometerangaben war ebenfalls gering, teils unmerklich.

Tabelle 3.

t ° C.	T ° C.	W_G Ω	W_{Th} Ω	E Volt	P kg/qcm	n Skt.	n' Skt.	$e \cdot 10^{12}$ Volt
18,2	98,3	10,90	0,33	1,989	222	5,6	19,5	3,6
					267	5,5	19,5	2,9
15,8	98,4	3,27	0,33	1,993	271	9,2	9,4	3,1
					284	8,8	9,1	2,9
16,8	98,5	3,29	0,33	1,989	294	15,2	12,3	3,6

Der Mittelwert ergibt: $e = +3,2 \cdot 10^{-12}$ Volt.

n bedeutet in allen Tabellen die Anzahl Skalenteile Skalenablenkung, die der Druck P bewirkt; n' die Skalenablenkung, wenn in unserer Anordnung zur Messung der (konstanten) Galvanometerempfindlichkeit (vgl. Fig. 3) $z = 1 \Omega$ war. Zur Berechnung von e dient folgende Formel:

$$e = \frac{n \cdot (W_G + W_{Th}) E}{n' \cdot (T - t) \cdot P \cdot (10000 + z_1) \cdot 10270}.$$

z_1 bedeutet die Anzahl Ω in der genannten Anordnung für z , welche dieselbe Einstellung der Nadel bewirkt, wie der mittlere gemessene Druck ($P/2$). Seit dem zweiten Versuch obiger Tabelle waren die Galvanometerspulen parallel verbunden.

IV. Gold.

Als chemisch rein bezogen von der Gold- und Silber-Scheideanstalt (vorm. Rössler) Frankfurt a. M. Draht von $\frac{1}{2}$ mm Durchmesser; ziemlich hart gezogen. Der Gang der Nadel war sehr gering (5 Skt. in 2 Stunden), die Einstellungen ruhig. Die Bezeichnungen sind dieselben wie für Kupfer (elektrolytisch).

Tabelle 4.

t ° C.	T ° C.	W_G Ω	W_{Th} Ω	E Volt	P kg/qcm	n Skt.	n' Skt.	$e \cdot 10^{12}$ Volt
15,5	98,1	3,28	0,54	1,990	266	17,6	12,8	4,63
16,3	98,1	3,28	0,54	1,990	287	18,5	12,4	4,69
16,5	98,1	3,28	0,54	1,990	139	8,8	12,3	4,66
16,8	98,3	3,28	0,54	1,989	286	17,6	12,4	4,50

Der Mittelwert ergibt sich

$$e = + 4,61 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

V. Silber.

Als chemisch rein von der genannten Gold- und Silber-scheideanstalt bezogen. Der Draht hatte einen Durchmesser von $\frac{1}{2}$ mm und war hart gezogen. Der Gang der Nadel war gering.

Tabelle 5.

t ° C.	T ° C.	E Volt	W_G Ω	W_{Th} Ω	P kg/qcm	n Skt.	n' Skt.	$e \cdot 10^{12}$ Volt
14,5	98,7	1,989	3,29	0,46	129	14,5	11,2	8,6
					284	32,3	11,2	8,8
16,0	98,6	1,987	3,30	0,46	288	31,9	11,2	8,7
17,1	98,6	1,987	3,31	0,46	244	25,0	11,4	8,0

Der Mittelwert beträgt:

$$e = + 8,7 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

VI. Konstantan B.

Draht von 1 mm Dicke, aus anderem Vorrat als Konstantan A (vgl. Tab. II). Bei diesem Versuch wurde die hohe Empfindlichkeit der Anordnung auf kleine Druckänderungen zum erstenmal wahrgenommen. Eine plötzliche Vermehrung des Druckes um 3 Atm. bewirkte 60 Skt. Ausschlag. Die hohe thermoelektrische Differenz von Konstantan zu Kupfer ist hier maßgebend. — Die Bezeichnungen sind analog denen bei Bi.

Tabelle 6.

t ° C.	T ° C.	E Volt	W_G Ω	W_{Th} Ω	P kg/qcm	S Skt.	α Ω	$e \cdot 10^{12}$ Volt
17,1	98,5	1,987	3,28	1,09	0	116,2	3,53	
					260	26,0	10,23	26,8
					0	120	3,25	
					285	23,0	10,40	26,1
17,1	98,5	1,987	3,27	1,09	0	64,5	7,4	
					129	16,5	10,9	28,2
					15	56,2	7,97	
					183	0,8	11,97	24,8
16,8	98,3	1,987	3,27	1,09	0	339	6,1	
					278	238,4	13,0	25,7

Der letzte Versuch zeigt eine weniger befriedigende Regelmäßigkeit des Galvanometerganges; seine Resultate werden darum mit $\frac{1}{2}$ Gewicht angesetzt. Das Gesamtmittel aller Werte liefert:

$$e = + 26,4 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

VII. Blei.

Von Kahlbaum, Berlin. Draht von 1 mm Durchmesser. Von hier ab lagen im Galvanometerkreis bei der Empfindlichkeitsbestimmung (Fig. 3) $5032 \Omega = W_1$ anstatt 10270Ω wie bisher.

Tabelle 7.

t ° C.	T ° C.	E Volt	W_G Ω	W_{Th} Ω	P kg/qcm	n Skt.	n' Skt.	$e \cdot 10^{12}$ Volt
16,9	98,5	1,987	3,29	1,00	157	13,0	27,2	6,3
					289	21,3	27,2	5,7
					81	4,4	27,2	4,2

Der Mittelwert ist:

$$e = + 5,6 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

VIII. Nickel.

Bezogen von Kahlbaum, Berlin. Der Draht hatte 1 mm Durchmesser und war sehr hart gezogen.

Tabelle 8.

Versuch I.

t ° C.	T ° C.	E Volt	W_G Ω	W_{Th} Ω	P kg/qcm	S Skt.	S' Skt.	n' Skt.	$e \cdot 10^{12}$ Volt
16,7	98,4	1,985	3,30	0,54	0	344	341,6	24,5	8,46
					137	325,0	326,6		
					250	313,5	313,8		
					246	315,0	314,3		
					139	328,0	326,2		
					0	339,5	341,6		

Versuch II.

t ° C.	T ° C.	E Volt	W_G Ω	W_{Th} Ω	P kg/qcm	S Skt.	n Skt.	n' Skt.	n'' Skt.	$e \cdot 10^{12}$ Volt
19,3	98,0	1,983	3,31	0,54	0	352,6		23,4		
					289	313,5	36,5		36,5	
					132	332	15,5		17,3	
					0	340				10,7
					159	319	20,0		20,8	

Versuch III.

t	T	E	W_G	W_{Th}	P	S	n	n'	$e \cdot 10^{12}$
18,0	98,2	1,983	3,29	0,54	0	343		24	
					280	317	34		9,5
					0	355			

Der Mittelwert ergibt sich für

$$e = + 9,6 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

Im Versuch I bedeuten die Zahlen unter S' den zum Druck P proportionalen *linearen* Verlauf der Nadelablenkung, welcher sich den beobachteten Ablenkungen S möglichst nahe anschließt (entnommen einer graphischen Darstellung von P und S).

Während Versuch II herrschte ein großer Gang, gemäß seiner graphischen Berücksichtigung erhält man die Ablenkungen n in Skalenteilen für die entsprechenden Überdrucke P . n'' gibt die ausgeglichenen Ablenkungen für einen dem Druck P genau proportionalen Verlauf.

n' bedeutet überall das Gleiche wie bei Kupfer (elektrolytisch) (vgl. oben).

Die geringe Übereinstimmung der Resultate in den drei Versuchen entspricht den stark schwankenden Einstellungen der Nadel, die bis zu 10 Skt. innerhalb einer Beobachtungszeit von 20 Min. anstiegen und besonders nach Druckentspannung bemerkbar waren.

Es ist wahrscheinlich, daß außer der an sich großen thermoelektrischen Differenz des Nickels gegen das Kupfer die große Härte und Unhomogenität des Drahtes dies bewirkt hat.

IX. Eisen.

Gewöhnlicher Draht von 1 mm Durchmesser, weich.

Tabelle 9.

t ° C.	T ° C.	W_G Ω	W_{Th} Ω	E Volt	P kg/qcm	S Skt.	n' Skt.	$e \cdot 10^{12}$ Volt
16,8	98,3	3,27	0,62	1,979	0	179,5	20,7	11,4
					280	214,8		
					0	179,0		13,6
					141	200,0		
16,0	98,2	3,29	0,62	1,98	0	390,0	38	10,7
					288	327,0		
20,6	98,3	3,30	0,62	1,98			α_Ω	
					0	207,2	10,00	12,9
					278	154,5	11,56	
					0	217,0	9,72	12,3
					298	154,5	11,56	
					142	136,0	10,66	13,2
					0	218,0	9,70	
					0	214,5	9,78	14,7
					131	183,0	10,75	

Der Mittelwert ergibt sich

$$e = + 12,5 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

Beim Eisen wurden einige Versuche angeschlossen über den *Einfluß des Magnetismus auf sein thermoelektrisches Verhalten*. Es kam hierbei zu statten, daß der eine Draht in einem stählernen Rohr, der andere dicht daneben in einem Messingrohr lag, so daß ein magnetisches Feld nur den letzteren im wesentlichen betraf. Ein stählernes hufeisenförmiges magnetisches Magazin genügte für den Versuch. Es zeigte sich dessen Einfluß am stärksten — über 250 mm Nadelablenkung — an den Stellen stärksten Temperaturgefälles am Draht. Nach Entfernung des Magneten kehrte die Nadel fast völlig zu ihrem Ausgangspunkt zurück; in stärkeren Feldern schien sie eine

dauernde Ablenkung zu erleiden. Die Ablenkung fand im gleichen Sinne statt, wenn die Richtung des Feldes senkrecht oder parallel zur Drahtrichtung lief und änderte ihr Vorzeichen nicht, wenn die Pole vertauscht wurden. Die Richtung des Thermostromes lief an der erwärmten Lötstelle vom unmagnetisierten zum magnetisierten Eisen. Der störende Einfluß des Magneten direkt auf die Galvanometernadel bewirkte nur einige Skalenteile.

X. Aluminium.

Bezogen von Kahlbaum-Berlin als Draht von 1 mm Durchmesser. Um die Drähte an die Kupferleitungen anzulöten, wurden ihre Enden verkupfert.

Die Einstellungen der Galvanometernadel waren sehr ruhig; ohne diesen glücklichen Umstand würde der sehr kleine Druckeinfluß kaum bemerkt worden sein.

Tabelle 10.

t ° C.	T ° C.	W_G Ω	W_{Th} Ω	E Volt	S Skt.	n' Skt.	P kg/qcm	$e \cdot 10^{12}$ Volt
16,1	98,0	3,27	0,42	1,979	382,7 384,5	26,5	0 224	0,54
16,6	98,1	3,29	0,45	1,98	414,5 418,5 422,5 426,0	38,0	0 290 0 292	0,65 0,57
17,4	98,1	3,29	0,45	1,98	422,0 425,5	38,0	0 288	0,59

Der Mittelwert ergibt für

$$e = - 0,59 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

XI. Magnesium.

Bezogen von Kahlbaum-Berlin als Draht von 1 mm Durchmesser. Wie bei Aluminium wurden die Drahtenden verkupfert, um sie an die Kupferleitung zu löten.

Tabelle 11.

t ° C.	T ° C.	E Volt	W_G Ω	W_{Th} Ω	P kg/qcm	S Skt.	n' Skt.	$e \cdot 10^{12}$ Volt
15,1	98,8	1,98	3,29	0,46	3	339	31,2	7,9
					296	297,5		
16,1	98,8	1,98	3,29	0,46	4	323,8	29,5	9,6
					287	279,0		
					6	322,8		
					138	304,8		
					2	317,3		
					128	299,7		
					292	271,2		
16,5	98,5	1,98	3,30	0,49	0	354,0	20,8	354,5
					91	344,8		345,0
					194	335,0		334,3
					298	323,8		324,3
					187	335,4		335,4
					89	345,8		345,4

Der Mittelwert ist:

$$e = - 8,9 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

Im letzten Versuch stehen die aus einer linearen Interpolation der S -Werte im $S-P$ -Diagramm gewonnenen Zahlen S' , die sich den S -Werten am besten anpassen; aus den S' -Werten ist dann e berechnet.

XII. Platin.

Als chemisch rein von Heraeus bezogen. Draht von $\frac{1}{2}$ mm Dicke; hart gezogen. — z' bzw. S' bedeuten möglichst gute lineare Anpassungen an die z - bzw. S -Werte.

Tabelle 12.

t °C.	T °C.	W_G Ω	W_{Th} Ω	E Volt	P kg/qcm	S Skt.	z beob. Ω	z' ber. Ω	$e \cdot 10^{12}$ Volt
13,6	98,8	3,29	1,31	2,011	0	297,5	0,75	0,72	18,2
					146	255,0	1,96	1,96	
					296	212,0	3,25	3,24	
					135	269,0	1,89	1,86	
					8	316,0	0,74	0,78	
					167	269,5	2,06	2,13	
					8	320,2	0,78	0,78	

t	T	W_G	W_{Th}	E	P	S	S'	n'	$e \cdot 10^{12}$
14,1	98,7	3,30	1,31	2,007	0	331,7	332,2	36,5	19,2
					199	268,0	267,5		
					299	235,5	235,5		
					141	284,3	286,7		
					16	329,0	327,2		
					0	352,0		17,4	
					157	306,2			

t	T	W_G	W_{Th}	E	P	S	z	$e \cdot 10^{12}$
0,0	98,8	3,29	1,26	2,003	0	359,8	0,73	19,1
					216	279,5	2,99	
					4	358,0	0,77	
					219	278,3	3,02	19,1
					7	357,0	0,81	
29,7	98,8	3,32	1,34	2,00	0	481,0	0,18	18,8
					228	431,5	1,78	
28,4	98,8	3,32	1,34	2,00	208	449,5	1,21	19,6
					11	492,1	-0,19	

Der Mittelwert liefert:

$$e = + 18,6 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

XIII. *Palladium.*

Als chemisch rein von Heraeus bezogen. Der Draht hatte einen Durchmesser von 0,5 mm und war sehr hart gezogen; deshalb wurde er elektrisch ausgeglüht.

Tabelle 13.

t ° C.	T ° C.	W_G Ω	W_{Th} Ω	E Volt	P kg/qcm	S Skt.	α Ω	α' Ω	$e \cdot 10^{12}$ Volt
19,1	98,6	3,31	1,52	1,99	13	232,5	14,19	14,17	23,8
					144	173,5	15,43	15,45	
					285	100,8	16,87	16,84	
					16	225,8	14,34	14,32	
					260	110,3	16,72	16,75	
0,0	98,7	3,28	1,49	1,99	11	299,2	20,48	—	24,7
					264	360,3	23,73	—	
0,0	98,8	3,28	1,49	1,99	12	305,9	20,83	—	22,7
					167	340,5	22,68	—	
0,0	98,9	3,29	1,49	1,99	9	331,0	20,71	—	23,1
					284	391,5	24,02	—	

Als Gesamtmittel ergibt sich:

$$e = + 23,7 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

XIV. *Zinn.*

Von Kahlbaum in Stangenform bezogen. Um es in Draht auszuziehen, wurde es geschmolzen in ein erhitztes Glasrohr eingesogen, hierauf durch sehr allmählich sich verengende Lochreihen eines erhitzten Zieheisens gezogen. Dicke $\frac{1}{2}$ mm.

Tabelle 14.

t ° C.	T ° C.	W_G Ω	W_{Th} Ω	E Volt	P kg/qcm	n Skt.	n' Skt.	$e \cdot 10^{12}$ Volt
19,9	98,4	3,29	1,14	1,98	174	2,45	22	1,4
16,6	98,2	3,29	1,14	1,98	269	6,6	55	0,96
					253	4,5	55	0,69
16,5	98,1	3,29	1,14	1,98	262	5,0	55	0,75
16,4	98,4	3,29	1,14	1,98	179	5,2	66	0,94

Als Mittelwert ergibt sich:

$$e = - 0,95 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

n bedeutet die Ablenkung der Galvanometernadel, die durch den Überdruck P über die gewöhnliche Atmosphäre hervorgebracht wurde. n' hat die übliche Bedeutung.

XV. Quecksilber.

Das Hg war im Vakuum destilliert worden. Die beiden mit dem Hg gefüllten Glasrohre hatten ihre untere Zuleitung in eingeschmolzenen Platindrähten. Das Kompensationsrohr war auch oben zugeschmolzen und hatte dort eine Pt-Zuleitung. Das Rohr, welches in dem Stahlrohr dem Druck ausgesetzt wurde, war oben offen, die Zuleitung besorgte hier ein amalgamierter Kupferdraht. Die Durchmesser der Hg-Füllungen waren 2—3 mm.

Tabelle 15.

t ° C.	T ° C.	W_G Ω	W_{Th} Ω	E Volt	P kg/qcm	z Ω	$e \cdot 10^{12}$ Volt
19,1	98,0	3,31	0,63	1,969	10	1,51	
					131	16,19	236
19,0	98,0	3,30	0,63	1,971	10	1,30	
					292	35,29	235
					10	1,30	
					91	10,84	229
17,6	98,4	3,30	0,63	1,971	10	1,29	
					191	23,73	235

Der Mittelwert sämtlicher Werte ergibt:

$$e = + 231 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

Des Coudres fand:

$$e = + 203 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

Agricola:

$$e = + 214 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

Diese Verschiedenheit braucht nicht allein in Meßfehlern begründet zu sein, sondern kann auch durch geringe Verunreinigungen veranlaßt worden sein, da Agricola beobachtete, daß Amalgame von 2 Promille Gehalt den Druckeinfluß auf das Dreifache steigern.

XVIa. Kupfer.

Gewöhnlicher Leitungsdraht von ca. 0,7 mm Durchmesser. Da Cu in thermoelektrischer und anderer Hinsicht oft sehr verschiedene Qualitäten zeigt, so wurde zum Vergleich mit dem elektrolytischen Material (vgl. oben Nr. III) auch ein gewöhnlicher Leitungsdraht untersucht.

Tabelle 16a.

t ° C.	T ° C.	W_G Ω	W_{Th} Ω	E Volt	P kg/qcm	n Skt.	n' Skt.	$e \cdot 10^{12}$ Volt
17,4	98,4	3,29	0,39	1,99	216	5,8	15,5	3,1
17,4	98,4	3,29	0,39	1,99	249	6,8	15,0	3,3

Als Mittel ergibt sich:

$$e = + 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

Bei diesem Versuch wurde das schwerere Gehänge des Panzergalvanometers benutzt, um ruhigere Einstellungen zu erzielen. In der Tat zeigten die beobachteten Einstellungen gegen die interpolierte lineare Kurve Abweichungen von nur 0,1—0,2 Skt., obwohl eine Juliussche Aufhängung nicht benutzt wurde.

An einem *anderen Exemplar* derselben Kupferdrahtsorte waren die ersten Vorversuche angestellt worden. Da damals noch einige Fehlerquellen störten, insbesondere die Kondensationseinrichtung des ausströmenden Wasserdampfes noch nicht ihre günstige Wirkung auf die Ruhe der Nadel entfaltet hatte,

so begnügte ich mich mit erheblicherer Ungenauigkeit des Resultates. Weil aber dieses Exemplar später (vgl. Nr. XIX) zu dem Kontrollversuch „Au-Ku“ verwandt wurde, so teile ich die an ihm gewonnenen Werte ebenfalls mit.

XVIb. Kupfer.

Tabelle 16 b.

$T - t$ ° C.	P kg/qcm	n Skt.	$e \cdot 10^{12}$ Volt
82,2	290	7,5	3,2
98,5	284	8	2,9
98,5	296	10,7	3,6
81,9	282	7	
81,9	187	4,2	2,9
81,9	99	2,5	
98,6	292	8,6	2,8
82,4	292	7,7	3,0

Der Mittelwert ergibt:

$$e = + 3,1 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

Die Übereinstimmung mit XVIa ist innerhalb der Meßfehler.

Cadmium und Zink.

Diese beiden chemisch nahe verwandten Metalle, die beide durch grobe kristallinische Struktur auffallen, zeigten gegenüber allen anderen untersuchten ein *besonderes Verhalten* unter Druck. Die durch diesen hervorgerufene Thermokraft erreichte nicht sogleich, bzw. nach Ablauf der sekundären Einwirkungen, die sich an jede Druckänderung anschließen, ihren definitiven Betrag, sondern allmählich nach einigen Stunden; ebenso langsam verschwand der einmal erreichte Betrag, nachdem der Druck aufgehoben war, und zwar völlig, so daß der Ausgangswert wieder erreicht wurde.

In Rücksicht auf dies eigenartige Verhalten sind von besonderer Wichtigkeit die ebenfalls besonderen Bedingungen, unter denen gerade diese beiden Metalldrähte hergestellt und untersucht werden mußten. Die Herstellungsweise war die unter Zinn erwähnte; sie schloß eine geringe Oxydbildung nicht aus. (Das Ausgangsmaterial stammte von Kahlbaum.) Doch scheint eine wesentliche Verunreinigung hierdurch nicht entstanden zu sein, da die beiden Drähte thermoelektrisch eine sehr gute Übereinstimmung zeigen mit dem Material, das in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von Jäger und Diesselhorst¹⁾ benutzt worden war; vgl. Tab. 21.

Eine Folge der schwierigen Herstellung war, daß wir nicht Drähte von genügender Länge (2 m) erhielten, um die beiden Drähte im Druck- und Kompensationsrohr aus demselben Stück zu nehmen. Es zeigte sich daher zwischen den beiden benutzten Exemplaren eine erhebliche ursprüngliche Thermokraft, welche es nötig machte, die große Nadelablenkung durch den Astasierungsmagneten zu kompensieren.

Ich habe mich aber vergeblich bemüht, den oben geschilderten abnormen Druckeinfluß auf diese Besonderheiten zurückzuführen: weder Inhomogenität der Drähte und entsprechender Thomsons Effekt, noch Peltierwärmen in den Lötstellen (vermöge des zwar erheblicheren, aber in bezug hierauf immer noch sehr kleinen Thermostromes) können zur Aufklärung des Verhaltens herangezogen werden. Es bleibt nur anzunehmen, daß wirklich der Druck seine thermoelektrisch wirkenden Änderungen in beiden Metallen unter den obwaltenden Temperaturen *langsam* zustande bringt, etwa, indem er die kristallinische Anordnung allmählich ändert. Eine Stütze findet unsere Annahme in dem beim Zink bekannten merkwürdigen Verhalten, in der Nähe von 100° seinen kristallinen Bau so auffallend zu verändern, daß es bald spröde und brüchig, bald wieder geschmeidig und dehnbar wird, in welchem letzterem Zustande es auch von uns zu Draht gezogen werden konnte.

1) W. Jäger u. H. Diesselhorst, Wissenschaftl. Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 3. p. 424. 1900.

XVII. Cadmium.

Tabelle 17.

t ° C.	T ° C.	W_G Ω	W_{Th} Ω	E Volt	P kg/qcm	α Ω	$e \cdot 10^{12}$ Volt
20,3	98,6	3,31	0,87	1,95	14	99,18	37,3
					175	102,12	
18,2	98,8	3,30	0,87	2,00	29	98,19	39,3
					217	101,80	
18,9	98,9	3,30	0,87	2,00	23	97,10	34,3
					202	100,10	
19,9	98,9	3,31	0,87	2,00	18	95,11	32,1
					103	96,41	
19,8	98,8	3,31	0,87	2,00	22	94,15	36,8
					262	98,41	

Als Mittelwert ergibt sich:

$$e = + 36,3 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

Die Proportionalität der Thermokraft mit dem sie erzeugenden Druck ist innerhalb der Fehler der Einzelresultate

Fig. 7.

gewahrt. Unter Berücksichtigung der langen Dauer eines ganzen Versuches von 5—6 Stunden, innerhalb deren sich die Nadeleinstellung, die Temperatur der Bäder usw. änderten,

auf welch letztere wieder der große ursprüngliche Thermostrom zwischen den beiden Drähten stark reagiert, kann die Übereinstimmung der Einzelwerte als wohl befriedigend bezeichnet werden. Die Kurve in Fig. 7 zeigt den zeitlichen Verlauf der Druckeinwirkung; ca. $2\frac{1}{2}$ Stunden nach Änderung des Druckes um 240 Atm. wird die erzeugte Thermokraft merklich konstant.

Es verdient bemerkt zu werden, daß die ursprüngliche Thermokraft zwischen den beiden Drähten — auf gleichen Druck und gleiche Temperaturdifferenz der Lötstellen bezogen — im Verlauf aller Versuche, die sich über ca. 1 Woche erstrecken, eine deutliche gleichmäßig fortschreitende Verkleinerung um ca. 3 Proz. zeigt, weil diese Erscheinung ebenfalls auf eine instabile Modifikation des Metalles hindeutet und eine Stütze für unsere obige Anschauung bietet über die zeitlich allmähliche Einwirkung des Druckes.

XVIII. Zink.

Tabelle 18.

t ° C.	T ° C.	W_{Th} Ω	W_G Ω	E Volt	P kg/qcm	z Ω	$e \cdot 10^{12}$ Volt	
17,0	98,3	0,70	3,30	1,98	86	2,04	46	I
17,2	98,4	0,70	3,30	1,98	133	3,60	52	II
18,0	98,0	0,70	3,30	1,98	10	71,00	67	III
					106	67,70		
19,0	98,0	0,70	3,30	1,98	14	68,30	59	IV
					252	61,26		
18,0	98,0	0,70	3,30	1,98	20	69,58	55	V
					105	67,18		

Als Mittelwert ergibt sich aus den am besten verlaufenen beiden letzten Versuchen

$$e = + 57 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

Die Versuche I und II verliefen weniger regelmäßig als die folgenden. Unter P und z sind bei I und II gleich die Differenzen der Drucke und der zugehörigen Widerstände in der immer benutzten Nebenschlußschaltung angegeben,

während bei den übrigen Versuchen die zu den Einzeldrucken P gehörigen Widerstände selbst in der betreffenden Schaltung verzeichnet sind.

Aus IV und V folgt Proportionalität zwischen Druck und Thermokraft. Eine 7 Stunden währende Beobachtung der Wirkung eines Druckes von 100 Atm. zeigte, daß nach ca. 4 Stunden merkliche Konstanz der Wirkung eintrat.

Um die Natur der merkwürdigen langsam sich herstellenden Einwirkung des Druckes auf die Thermokraft zu prüfen, wurde ein Versuch gemacht, bei dem die *obere Lötstelle* statt auf Siedetemperatur des Wassers, *in die tiefere Temperatur von 66° gebracht* wurde mittels Dämpfen siedenden Methylalkohols. Wenn der Druck eine allmähliche Umwandlung des Kristallcharakters im Zink zur Folge hat, wie wir oben annahmen, so ist es wahrscheinlich, zumal Zink in der Nähe von 100° seine physikalische Natur so stark ändert, daß sowohl die Dauer als die Größe jener Umwandlung eine Abhängigkeit von der Temperatur zeigen würde. Folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse:

Zink bei tieferer Temperatur.

Tabelle 18a.

t ° C.	T ° C.	W_{Th} Ω	W_G Ω	E Volt	P kg/qcm	z Ω	$k \cdot 10^5$	$e \cdot 10^{12}$ Volt	
20,0	66,0	0,68	3,30	1,97	7	38,22	1167	39,4	
					194	35,94			
					191	35,97	1174		
					7	38,13			

Die durch 1 kg/qcm bei 1° Differenz der Temperaturen der Lötstellen erzeugte Thermokraft ist

$$e = +39 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

Unter k ist die auf eine Atmosphäre reduzierte Abnahme von z aufgeführt. Aus ihrer Konstanz bei Druckzu- und -wiederabnahme erkennt man die genaue Reversibilität der Druckwirkung. Die *Größe* der erzeugten Thermokraft pro 1° und 1 Atm. ist bei der zuletzt angewandten niederen Tempe-

ratur der oberen Lötstelle (66°) in der Tat wesentlich kleiner als bei der früheren (98°).

Diese starke Änderung der durch den Druck erzeugten Thermokraft um fast den doppelten Betrag mit steigender Temperatur, deutet wohl darauf hin, daß mit steigender Temperatur große Veränderungen im Metall stattfinden. Was die *zeitlichen Änderungen* der Thermokraft unter konstantem Druck betrifft, so lehrt der Versuch, daß die definitive Druckwirkung bei der tieferen Temperatur schon nach Ablauf von etwas geringerer Zeit statt hat, als bei 98° dazu nötig waren. Je mehr man sich also von der die Umwandlungen im Zink begünstigenden Temperatur entfernt, desto schneller stellt sich die definitive Einwirkung des Druckes her, desto normaler verhält sich das Metall. Hierdurch scheint sich ein Bedenken zu zerstreuen, das aus Lisells Untersuchung über den Druckeinfluß auf den elektrischen Widerstand der Metalle gegen unsere Beobachtung einer *allmählich* sich herstellenden Druckwirkung sich geltend machen ließe. Lisell hat auch Zn bis 300 Atm. untersucht und wie bei sämtlichen Metallen *keine zeitlichen* Änderungen unter konstantem Druck beobachtet. Da nun — worauf unten p. 997 genauer eingegangen wird — nach den Anschauungen der Elektronentheorie der Metalle Thermokraft und elektrisches Leitvermögen miteinander verknüpft sind, so hätte auch das Leitvermögen eine zeitlich sich allmählich herstellende Druckeinwirkung zeigen sollen. Indes hat Lisell *bei Zimmertemperatur* gemessen; bei dieser scheint demnach (in Übereinstimmung mit unserem zuletzt mitgeteilten Versuch) der zeitliche Ablauf mindestens so schnell zu erfolgen, als Zeit nötig ist, um die sekundären, die Messung störenden Temperatureinflüsse ablaufen zu lassen (ca. $\frac{1}{2}$ Stunde). Eine Untersuchung des Druckeinflusses auf das Leitvermögen *bei 100°* würde bei Zn in diesem Zusammenhange Interesse bieten. — Die mitgeteilten Beobachtungen am Cd und Zn legen die Vermutung nahe, daß diese Metalle bei ca. 100° unter konstantem Druck auch bezüglich des Volumens eine Nachwirkung zeigen werden.

XIX. Gold-Kupfer.

Der oben p. 957 beschriebene Kontrollversuch wurde an den unter Nr. IV und XVI untersuchten Exemplaren aus-

geführt, da die Messungen der thermoelektrischen Kräfte zwischen allen untersuchten Drähten ergeben hatten (vgl. p. 992), daß diese beiden Metalle sich thermoelektrisch fast indifferent gegeneinander verhielten. Freilich war auch nur eine kleine *Differenz* des Druckeinflusses — welche Methode I allein mißt — auf die Stellung der beiden Metalle in der thermoelektrischen Reihe zu erwarten:

$$= + (4,6 - 3,2) \cdot 10^{-12} \text{ Volt} = + 1,4 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

Tabelle 19.

t ° C.	T ° C.	W_G Ω	W_{Th} Ω	E Volt	P kg/qcm	n Skt.	n' Skt.	$e \cdot 10^{12}$ Volt
18,8	98,5	3,28	0,40	1,96	165	6,0	33,6	1,94
16,9	98,3	3,29	0,40	1,96	162	5,5	31	1,93
					155	5,5	31	2,02

Der Mittelwert beträgt:

$$e = + 1,9 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

Die Übereinstimmung mit dem oben berechneten Wert ist in Anbetracht seiner Kleinheit genügend gut, so daß in ihr eine gegenseitige Bestätigung der beiden Untersuchungsmethoden vorliegt.

XX. Manganin.

Käuflicher Draht von 1 mm Durchmesser. Wegen seiner großen Härte wurde er elektrisch ausgeglüht. Benutzt wurde, wie bei Kupfer XVI, das schwerere Magnetgehänge.

Tabelle 20.

t ° C.	T ° C.	W_G Ω	W_{Th} Ω	E Volt	P kg/qcm	n Skt.	n' Skt.	$e \cdot 10^{12}$ Volt
16,6	98,5	3,27	1,26	1,99	182	12,3	17,5	8,4
15,9	98,4	3,26	1,26	2,00	179	12,9	17,9	8,8
16,4	98,3	3,27	1,26	1,99	92	5,7	17,2	7,9

Als Mittelwert ergibt sich für

$$e = - 8,5 \cdot 10^{-12} \text{ Volt.}$$

Die Stellung der untersuchten Metalle in der thermoelektrischen Spannungsreihe.

Diese Untersuchung war gefordert einmal, um das Material der verwendeten Drähte thermoelektrisch zu definieren und dann auch deshalb, weil sich möglicherweise eine Beziehung erwarten ließ zwischen dem gegenseitigen thermoelektrischen Verhalten und dem Einfluß des Druckes darauf.

Zur Messung der thermoelektrischen Kraft e zwischen den einzelnen Drähten bediente ich mich der Kompensationschaltung Fig. 8. Die Spannung E des Akkumulators wurde an dem Präzisionsvoltmeter gemessen. W_1 und W_2 sind einem Präzisionsrheostaten von Edelmann entnommen. Als Galvanometer diente ein Deprez-d'Arsonval-Instrument von Siemens & Halske von 1000 Ω innerem Widerstand und einer Empfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro Skt. Die Drähte wurden in zwei Gruppen nach Methode I (p. 956) in dem

Fig. 8.

dort beschriebenen Strahlrohr und in der angegebenen Weise montiert, durch Glasrohre gegenseitig isoliert und *sämtlich gegen Kupfer Nr. XVI geprüft*. Die Temperatur der oberen Lötstellen war stets die Siedetemperatur des Wassers. Dagegen konnte die Temperatur des unteren Wasserbades variiert werden. Um hier Temperaturen von $40-66^\circ \text{C}$. zu erhalten, habe ich mich mit großem Vorteil der Heizung durch gewöhnliche Glühlampen bedient, die mit der Glasbirne nach unten *fast* vollkommen in das Wasserbad eingetaucht werden. (Man muß sich aber davor hüten, die metallene Fassung der Birne mit einzutauchen, damit nicht von dieser die hohe elektrische Spannung der städtischen Leitung auf Apparat und Galvanometer übergeht.) Auf diese Weise lassen sich mit Leichtigkeit unter stetem Rühren des Elektromotors Temperaturen bis 66° und höher in dem 12 Liter haltenden Bad halbe Stunden lang auf zehntel Grade konstant erhalten. Die benutzten Thermometer waren verglichen mit einem Präzisionsthermometer, das von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht war. —

Thermokraft der untersuchten Metalle gegen Kupfer, XVI.

Tabelle 21.

	1	2	3	4
T	98,3°	98,2°	Material der P.-T. R.	
t	0,0°	42,8°		
$\frac{T+t}{2}$	49,2°	70,5°	18°	100°
	Mikrovolt	Mikrovolt	Mikrovolt	Mikrovolt
Konstantan A . . .	+ 42,21	+ 43,9	+ 39,2	+ 45,3
„ B . . .	+ 41,16	+ 42,8		
Gold	- 0,05	- 0,03	0	0
Eisen	- 9,87	- 8,98	{ - 11,1 - 8,4	- 7,6 unrein - 5,5 reiner
Blei	+ 3,09	+ 3,23	+ 2,9	+ 3,4
Silber	+ 0,10	+ 0,14	0	+ 0,2
Kupfer, elektrolyt.	+ 0,18	+ 0,19	—	—

T	98,5°	98,5°	Material der P.-T. R.	
t	0,0°	47,4°		
$\frac{T+t}{2}$	49,3°	73°	18°	100°
Nickel	+ 22,60	+ 23,7	+ 22,3	+ 25,1
Aluminium . . .	+ 3,56	+ 3,70	+ 3,2	+ 3,7
Platin	+ 7,58	+ 8,30	+ 6,1	+ 8,8
Magnesium . . .	+ 3,33	+ 3,53	—	—
Zinn	+ 3,28	+ 3,54	+ 2,6	+ 3,5
Palladium . . .	+ 10,50	+ 11,4	+ 11,5	+ 14,9
Zink	- 0,22	- 0,37	{ + 0,9 - 0,1	+ 0,4 unrein - 0,6 rein
Cadmium	- 1,46	- 2,09	- 0,6	- 2,3

$\frac{T+t}{2}$	49°		18°	100°
Wismut	+ 80		+ 73,3	+ 71,0
Quecksilber . . .	+ 7,21		—	—
Manganin	- 0,48		+ 1,6	+ 1,4
$\left(\frac{T+t}{2} = 60^{\circ}\right)$				

Die vorstehende Tab. 21 enthält die Messungen unter Spalte 1 und 2 bei den Temperaturen T und t der oberen bzw. unteren Lötstelle. Die angegebenen Thermokräfte beziehen sich also auf die mittleren Temperaturen $\frac{T+t}{2}$. Zum Vergleich sind aus der Arbeit von Jäger und Diesselhorst¹⁾, unter Spalte 3 und 4 die betreffenden Thermokräfte *ebenfalls gegen Kupfer* für 18° und 100° angegeben.

Der Vergleich unserer Resultate mit denen der Reichsanstalt lehrt, daß sowohl der Größe der thermoelektrischen Kraft nach als auch in bezug auf deren Abhängigkeit von der Temperatur in beiden Fällen ähnliches Material vorlag. Palladium und Manganin machen hiervon eine geringfügige Ausnahme.

Vergleichende Zusammenstellung der Messungen.

In der folgenden Haupttabelle 22 sind die in dieser Arbeit untersuchten Metalle in einer Reihe angeordnet, die nach zunehmendem Einfluß des Druckes auf ihre Stellung in der thermoelektrischen Spannungsreihe fortschreitet. Spalte 1 enthält die betreffende thermoelektrische Kraft $e \cdot 10^{12}$ Volt bezogen auf 1° Temperaturdifferenz der Lötstellen, sowie auf den Druck von 1 kg/qcm. Das positive Vorzeichen soll anzeigen, daß die geweckte Thermokraft den Strom in der erwärmten Lötstelle vom nicht gedrückten zum gedrückten Metall treibt oder auch, daß der Druck das Metall in der Spannungsreihe nach Antimon verschiebt.

Wenn wir diese Zahlen, wie sie unmittelbar der Versuch liefert, ohne Korrekturen im Hinblick auf speziellere Vorstellungen über den Mechanismus der Thermokraft, miteinander vergleichen, so zeigt sich folgendes:

1. Seinem extremen Charakter entsprechend erfährt Wismut den größten Druckeinfluß; Quecksilber steht an zweiter Stelle. Die übrigen Metalle zeigen einen sehr verschiedenen Einfluß; bei einigen verschwindet er fast ganz.

2. Das Vorzeichen des Einflusses zeigt bei den meisten Metallen eine Verschiebung durch Druck nach Antimon an

1) W. Jäger u. H. Diesselhorst, Wissenschaftl. Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 3. p. 424. 1900.

Tabelle 22.

	1	2	3	4	5	6	7	8
	Thermokraft unter Druck $e \cdot 10^{12}$ Volt	Thermokraft gegen Kupfer Mikrovolt	Kom- pressi- bilität $\frac{d v}{v} \cdot 10^7$	Elektronen- dichte $\frac{d N}{N} \cdot 10^7$	Druckeinfluß auf die elektr. Leitfähigkeit $\frac{d(Nl)}{Nl}$	freie Weglänge $\frac{d l}{l} \cdot 10^7$	Zahl der Elektronen im Gramm $\left(\frac{d v + d N}{v + N}\right) 10^7$	$\frac{d l}{l}$ $\frac{d v}{v}$
	(58°)	(60°)	(18°)	(58°)	(18°)	(ca. 38°)		
Mg	8,9	+ 3,4	29	1,02	—	—	—30	—
Manganin	8,5	— 0,5	8,1	— 0,98	— 19	— 18	— 9,1	+ 6,7
Sn	— 0,95	+ 3,4	19	— 0,11	—	—	— 19,1	—
Al	— 0,59	+ 3,6	14	— 0,07	+ 44 ³⁾	+ 44	— 14,0	— 9,4
Cu	3,2	0	7,4	+ 0,37	+ 21,2	+ 20,8	— 7,0	— 8,4
Cu (elektrolyt.)	+ 3,2	+ 0,19	7,4	+ 0,37	+ 21,2	+ 20,8	—	—
Au	+ 4,6	— 0,04	6,3	+ 0,53	—	—	— 5,8	—
Pb	+ 5,6	+ 3,2	24	+ 0,65	+ 148	+ 147	— 23,3	— 18
Ag	+ 8,7	+ 0,12	9,6	+ 1,0	+ 38	+ 37	— 8,6	— 12
Ni	+ 9,6	+ 23,2	5,6	+ 1,10	+ 15,7	+ 14,6	— 4,5	— 8
Fe	+ 12,5	— 9,4	6,0	+ 1,44	—	—	— 4,6	—
Pt	+ 18,6	+ 7,9	4,0	+ 2,14	+ 19	+ 16,9	— 1,9	— 13
Pd	+ 23,7	+ 11,0	5,6	+ 2,6	—	—	— 3,0	—
Konstantan A	+ 31,1	+ 43,1	6,3	+ 3,58	—	—	— 3,0	—
Konstantan B	+ 26,4	+ 42,0	6,3	+ 3,04	+ 6,4	+ 3,1	— 3,0	— 1,5
Cd	+ 36,3	— 1,8	21	+ 4,17	—	—	— 16,8	—
Zn	+ 40 ¹⁾	+ 0,30	17	+ 4,6	+ 65	+ 60	— 12,4	— 11
Hg	+ 23,4	+ 7,2	39	+ 26,9	+ 323 ³⁾	+ 296	— 12	— 23
Bi	+ 707	+ 80	30	+ 81,3	— 187 ²⁾	— 268	+ 51	+ 27

1) Für Zn wurde der kleinere Wert gewählt; vgl. die Versuche Tab. 18a.

2) Nach W. E. Williams' von Röntgen veranlaßten Versuchen, l. c.

3) De Forest Palmer, Amer. Journ. of Science 4. p. 1. 1897.

(+ Vorzeichen); nur einige — diese aber mit Sicherheit — werden nach Wismut verschoben. Es ist darum wohl möglich, daß es Metalle gibt, die durch Druck streng keinen Einfluß erfahren, vgl. Al und Sn.

3. Von kleinen *Verunreinigungen* scheint der Druckeinfluß auf die Thermokraft nicht abzuhängen, wie die Übereinstimmung des Wertes für elektrolytisches Kupfer mit dem für gewöhnliches Kupfer beweist. Selbst bei der Legierung Konstantan zeigen die beiden verschiedenen Sorten *A* und *B* eine genügend gute Übereinstimmung (vgl. dagegen Agricolas Resultate an verdünnten Amalgamen).

4. Es fällt auf, daß *chemisch-verwandte* Metalle in unserer Reihe benachbart stehen. Dies trifft zu für:

Ag–Au–Cu, Ni–Fe, Pt–Pd, Cd–Zn–Hg.

5. Die beiden *Legierungen* Konstantan und Manganin zeigen kein besonderes Verhalten, sondern stehen zwischen den reinen Metallen. Der Einfluß auf Konstantan ist größer als auf die Komponenten dieser Legierung.

Die Bemerkungen unter 3. und 4. regen dazu an, den soeben besprochenen Druckeinfluß auf die Thermokraft mit anderen Eigenschaften der Metalle, insbesondere mit ihrer Stellung untereinander in der *thermoelektrischen Spannungsreihe* in Vergleich zu setzen.

6. Spalte 2 liefert die diesbezüglichen Werte aus Tab. 21 auf Cu bezogen und für die mittlere Temperatur der Lötstellen von 60° umgerechnet. Auffallend ist bei diesem Vergleich (Spalte 1 und 2) die *völlige Beziehungslosigkeit* sowohl der absoluten Größe der Beträge nach, wie auch bezüglich des Vorzeichens. Ni und Fe z. B. sind in bezug auf den Druckeinfluß Nachbarn, thermoelektrisch sind sie sehr different. Umgekehrt erfahren Nachbarn in der thermoelektrischen Reihe wie Hg und Pt einen 12fach verschiedenen Druckeinfluß auf diese ihre Stellung. Es besteht also keine Beziehung, wie sie zu vermuten wäre, etwa derart, daß ein Metall um so weniger gegen Antimon durch Druck verschoben würde, je näher es bereits dem Antimon steht.

Eine andere Folgerung läßt sich ziehen beim Vergleich von Spalte 1 und 2, die die *Verwendbarkeit gewöhnlicher Thermoelemente* — geeigneten Materiales mit hoher Thermokraft —

zur *Temperaturmessung unter hohem Druck* betrifft.¹⁾ Es zeigt sich nämlich, daß bei den wirksamsten und gebräuchlichsten Kombinationen, z. B. Eisen–Konstantan oder Eisen–Nickel, die Thermokraft unter einem Druck von 1000 Atm. sich nur um $\frac{1}{3000}$ bzw. $\frac{1}{10000}$ ihres Wertes ändert. (Diese kleine Korrektion ließe sich übrigens experimentell auf folgende Weise umgehen, wenn man den Fall hat, daß die eine Lötstelle sich unter Druck auf einer unbekannten und zu messenden Temperatur, die andere Lötstelle druckfrei auf einer Normaltemperatur sich befindet. Man braucht nur diese letztere soweit zu verändern, bis der Thermostrom verschwindet, dann zeigt sie die unbekannte Temperatur an.)

7. Ein Vergleich des Druckeinflusses auf die Thermokraft (Spalte 1) mit der *Kompressibilität* der Metalle, die sich unter Spalte 3 nach E. Grüneisens²⁾ Zusammenstellung (hier auf 1 kg/qcm reduziert) findet, zeigt keine einfachen Beziehungen zwischen beiden. Reduziert man etwa den Druckeinfluß auf gleiche Volumänderung der Metalle, so ergibt sich keine einleuchtende Gesetzmäßigkeit in der Reihe. —

8. Ein Vergleich unserer Messungen mit dem von E. Cohn³⁾ untersuchten *thermoelektrischen Verhalten der Metalle unter Längszug* innerhalb der Elastizitätsgrenze ist leider nur qualitativ möglich, da Cohn absolute Werte nicht gewann. Er hat an Fe, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn seine Versuche gemacht, die bei den vier letzten Metallen einen sehr kleinen, bei Pd einen viel größeren, bei Fe einen in komplizierterer Weise von der Vorgeschichte der elastischen Beanspruchung abhängigen Einfluß ergaben, welcher mit Ausnahme des Zn eine solche Richtung hatte, daß der durch Zug hervorgerufene Thermostrom in der erwärmten Lötstelle vom gedehnten zum nicht gedehnten Draht floß. Da die Deformation durch Zug eine *Volumvergrößerung* in sich schließt, so würde es nach unseren Versuchen möglich sein, bei allen Metallen mit Ausnahme des Zn

1) Vgl. eine solche Anwendung von Pt- und PtRd-Elementen von G. Tammann: „Über den Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt des Zinns und Wismuts,“ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 40. p. 56. 1904; desgl. bei W. E. Williams, l. c.

2) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 26. p. 398. 1908.

3) E. Cohn, Wied. Ann. 6. p. 385. 1879.

den durch Zug geweckten Thermostrom als allein von jener Volumänderung herrührend anzunehmen, falls man sich auf die Erklärung des Vorzeichens beschränkt. Da das *flüssige* Quecksilber einen so bedeutenden Druckeinfluß bei unseren Versuchen zeigt, so wäre eine solche Annahme durchaus nicht abzuweisen. Von Experimenten in dieser Richtung hängt die Entscheidung der Frage ab, ob auch die dem festen Aggregatzustand allein mögliche Deformation der reinen Scherung thermoelektrisch wirksam wird.

Wenden wir uns nun zu einer Betrachtung unserer Versuchsergebnisse (Spalte 1) an Hand der *Elektronentheorie der Metalle*, wie sie im Anschluß an E. Rieckes und P. Drudes grundlegende Arbeiten von H. A. Lorentz¹⁾ am eingehendsten durchgearbeitet worden ist, so bleiben wir uns des hypothetischen Inhaltes des folgenden wohl bewußt. Diese Theorie macht bekanntlich die Voraussetzung, daß in einem Metall *freie* negative Elektronen zwischen den Körpermolekülen vorhanden sind, die im Temperaturgleichgewicht mit diesen stehen, und daß auf deren Zusammenstöße die Anschauungen der kinetischen Gastheorie, insbesondere das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz, anwendbar sind. Auf Grund dieser Annahmen erlaubt die Elektronentheorie die elektromotorische Kraft e eines Thermoelementes pro 1° C. aus dem Verhältnis der Anzahl N von freien Elektronen, die im ccm der beiden Metalle 1 und 2 enthalten sind, nach folgender einfacher Formel zu berechnen:

$$e = \frac{2\alpha}{3\varepsilon} \log \text{nat} \frac{N_1}{N_2}.$$

α bedeutet hier die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung, die pro Grad Celsius in jedem Teilchen enthalten ist, das im Temperaturgleichgewicht mit seiner Umgebung ist. ε ist das elektrische Elementarquantum. Nach Planck²⁾ haben diese beiden universellen Konstanten folgende Werte:

$$\alpha = 2 \cdot 10^{-16} \text{ Erg/Grad},$$

$$\varepsilon = 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ absol. elektromagn. Einheiten.}$$

1) H. A. Lorentz, „The motion of electrons in metallic bodies.“ Kon. Ak. v. Wetensch. te Amsterdam 1905.

2) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, Leipzig 1906. p. 162.

Bezieht man sich auf Volt und auf den Fall sehr kleiner Werte von e , der uns hier interessiert, so erhalten wir:

$$e \cdot 1,15 \cdot 10^4 = \frac{N_1 - N_2}{N_2} = \frac{dN}{N}.$$

Wenden wir diese Formel auf unsere Versuche an, so liefert sie uns die Kenntnis, um wieviel verhältnismäßig durch Druck in einem Metall die Anzahl der freien Elektronen sich *im ccm* ändert. In Spalte 4 sind diese Werte berechnet pro 1 kg/qcm (sie sind offenbar proportional mit den Zahlen der Spalte 1). Das positive Vorzeichen bedeutet eine Vermehrung der Elektronendichte durch Druck.

Würde diese bei allen Metallen positiv und gleich der Vermehrung der *ponderabeln* Dichte sein, wie sie unter Spalte 3 aufgeführt ist — was keineswegs zutrifft —, so würde daraus folgen, daß der Druck die Anzahl der freien Elektronen *pro Atom oder Gramm* des betreffenden Metalles *nicht* ändert. Die wirkliche relative Änderung der (aus Spalte 3 und 4) *pro Gramm* berechneten Elektronenanzahl durch Druck findet man unter Spalte 7. Positives Vorzeichen bedeutet Vermehrung. Es ist bemerkenswert, daß mit Ausnahme von Wismut die räumliche Dichteänderung der Elektronen kleiner und meistens erheblich kleiner als die entsprechende ponderable Dichteänderung ist. Infolgedessen muß dem Druck eine der Größenordnung nach mit der Kompressibilität vergleichbare Wirkung auf den Dissoziationsgrad der freien Elektronen in der gleichen Masse metallischer Substanz zugeschrieben werden; und zwar tritt bei allen mit Ausnahme des Wismut eine Verminderung der Dissoziation der Elektronen ein. Wismut zeigt nicht nur eine Vermehrung, sondern erreicht zugleich den höchsten absoluten Betrag.

Weitere Folgerungen, die sich aus den Anschauungen der Elektronentheorie ziehen lassen, ergeben sich aus einer Vergleichung¹⁾ des in dieser Arbeit behandelten Einflusses des

1) Eine solche Vergleichung ist trotz des verschiedenen Drahtmaterials bei den entsprechenden Versuchen erlaubt, wie die sehr gute Übereinstimmung der Resultate an mehreren Stücken von Manganindraht bei Lisell beweist und ferner die Kongruenz der Werte am Blei und Manganin bei Lisell und Williams und endlich unsere eigenen Erfahrungen (vgl. p. 995) an verschiedenen Sorten des gleichen Metalles.

Druckes auf die Thermokraft mit dem von anderer Seite¹⁾ untersuchten *Druckeinfluß auf das elektrische Leitvermögen* einiger Metalle. Spalte 5 enthält die darauf bezüglichen Resultate [auf 1 kg/qcm und das (spezifische) Leitvermögen reduziert]. Positives Vorzeichen bedeutet Vergrößerung der Leitfähigkeit unter Druck. Elektronentheoretisch stellt sich nämlich die elektrische Leitfähigkeit bei gegebener Temperatur dar als proportional dem Produkt aus der Anzahl N der freien Elektronen im ccm und deren mittleren freien Weglänge l bzw. ihrer Beweglichkeit. In welchem Grade nun der Druck N oder l einzeln verändert, das konnte aus diesen Zahlen allein nicht gefolgert werden. Auf Grund der Elektronentheorie kann nun durch den Vergleich mit Spalte 4 diese Trennung erreicht werden. Es zeigt sich hierbei, daß bei sämtlichen Metallen der Druck bei weitem in höherem Grade die freie Weglänge verändern muß als die Anzahl der Elektronen. Spalte 6 zeigt diesen Druckeinfluß auf die freie Weglänge l .

Hier fällt nun auf, daß der Druck bei den meisten Metallen diese freie Weglänge *vergrößern* soll. Der Widersinn dieser Folgerung ist solange zwingend und muß als eine bedenkliche Konsequenz aus den Annahmen der Elektronentheorie angesehen werden, als man sich die Atome der Metalle als starre Gebilde denkt, deren Zwischenraum den Elektronen als Raum für deren freie Weglängen zur Verfügung steht und welcher durch Druck ohne Zweifel *verkleinert* wird. Läßt man aber eine geeignete Gruppierung bzw. Assoziation der Atome durch Druck zu, wie sie J. J. Thomson²⁾ in Betracht zieht, eine Anschauung, die als Erklärung für eine Druckeinwirkung physikalisch-chemischer Art auf die kristallinische Struktur der Metalle angesehen werden kann, so könnten hiermit obige Folgerungen ihre Erklärung finden.

Einen kurzen Hinweis verdient endlich die Tatsache, daß die unter Spalte 6 stehenden Änderungen der Beweglichkeit

1) E. Lisell l. c.; W. E. Williams l. c.; Winkelmanns Handbuch der Physik, Elektrizität u. Magnetismus Bd. I. p. 359. 2. Aufl.

2) J. J. Thomson, Korpuskulartheorie der Materie, p. 70. Braunschweig 1908.

der Elektronen durch Druck *ungefähr* proportional den Änderungen der Lineardimensionen $\left(\frac{1}{3} \frac{dv}{v}\right)$ der Metalle durch Druck sind; vgl. Spalte 8. Die beiden Legierungen und insbesondere Wismut fallen aus der Reihe heraus.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Unterwirft man Metalle allseitigem hydrostatischen Druck, so werden sie thermoelektrisch different gegenüber dem nicht komprimierten Zustand. Die hervorgerufene Thermokraft ist proportional dem Druck und der Temperaturdifferenz der Lötstellen; insbesondere kehrt das vom Druck befreite Metall in seinen früheren thermoelektrischen Zustand zurück.

Die Untersuchung umfaßt 15 Metalle und 2 Legierungen (vgl. Tab. 22) und erstreckt sich auf einen Druckbereich bis zu 300 kg/qcm und auf das Temperaturintervall von 0° bis 100° C.

2. Die *Richtung* der vom Druck erzeugten Thermokraft bedeutet bei den meisten Metallen (in der betreffenden Tabelle mit + bezeichnet) eine Verschiebung des gedrückten Metalles in der thermoelektrischen Spannungsreihe nach Antimon. Der *Wert* der durch 1 kg/qcm bei 1° Temperaturdifferenz der Lötstellen entstehenden Thermokraft in Volt ist in der Tabelle unter Spalte 1 zu finden; die *Genauigkeit* der Messungen ist im Mittel einige Prozent.

3. Bei *Cadmium* und *Zink* stellte sich der zu den einzelnen Drucken gehörige Wert der Thermokraft *zeitlich allmählich* her (innerhalb weniger Stunden); ebenso allmählich — und zwar völlig — verschwand er wieder, nachdem der Druck zu wirken aufgehört hatte. Wahrscheinlich hängt diese Erscheinung mit einer durch Druck verursachten *allmählichen Umwandlung* kristallinisch-verschiedener Phasen zusammen, wie sie wenigstens bei Zn in der Nähe der angewandten Temperatur der wärmeren Lötstelle (100°) bekannt ist.

4. Wenn man die *Elektronentheorie der Metalle* auf unsere Messungen *anwendet*, so folgt *erstens*, daß durch Druck die Anzahl der freien Elektronen *im ccm* der meisten Metalle zu-

nimmt (Spalte 4, Tab. 22), dagegen *im Gramm Metall* (Spalte 7) abnimmt und in Verbindung mit Messungen, die über den Druckeinfluß auf das elektrische Leitvermögen der Metalle vorliegen (vgl. Spalte 5), *zweitens*, daß dieser letztere Einfluß in weit höherem Grade auf eine Vergrößerung der Beweglichkeit (Spalte 6) der freien Elektronen als auf die Änderung ihrer Dichte zurückzuführen ist.

München, Physik. Institut der Universität, Juli 1908.

(Eingegangen 2. Oktober 1908.)