**VII. Ueber die Temperaturveränderungen, welche
beim Uebergange des elektrischen Stroms von
einem Metalle zum andern hervortreten;
von Dr. Heinrich Buff.**

Neben der Wärmeerregung, welche der elektrische Strom in einem jeden Leiter bewirkt, den er durchdringt, zeigt sich bekanntlich noch ein anderer Temperatureffect an der Uebergangsstelle des Stroms von einem Metalle zu einem anderen. Diese Erscheinung unterscheidet sich aber von der zuerst genannten sehr bezeichnend dadurch, daß sie nicht bloß als eine Erwärmung, sondern auch als eine Abkühlung der Berührungsstelle beider Metalle auftreten kann. Dieselbe ist, wie man weiß, zuerst von Peltier schon im Jahre 1834 beobachtet, aber nicht erklärt worden.

Gelegentlich einer Erwähnung derselben in den Annalen hat Poggen-dorff¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß die Erscheinung in engem Zusammenhange mit der Thermo-Elektricität stehen müsse, denn Erwärmung über die bestehende oder durch einen elektrischen Strom erzeugte Temperatur trete an der Löthstelle zweier ungleichartigen Metalle immer nur dann auf, wenn der erzeugende galvanische Strom von dem (im Sinne der thermo-elektrischen Spannungsreihe) positiven zum negativen Metalle, z. B. vom Antimon zum Wismuth gehe; bei umgekehrter Stromrichtung aber, also bei der Bewegung der Elektricität vom negativen zum positiven Metall zeige sich Abkühlung. Es bilde sich demnach im Schließungsdrahte immer eine thermo-elektrische Erregung, deren Richtung derjenigen des circulirenden hydro-elektrischen Stroms entgegengesetzt sey.

Weitere Abhängigkeitsbeziehungen der Peltier'schen Entdeckung blieben lange Zeit unbekannt, bis diese im

1) Diese Ann. Bd. 43, S. 327.

Jahre 1853 zuerst von Quintus Icilius¹⁾ und bald nachher von Frankenheim²⁾ zum Gegenstande eingehender Studien gemacht wurde.

Das Versuchsverfahren des zuerst genannten Gelehrten bestand im Allgemeinen darin, daß er einen galvanischen Strom von bekannter Stärke während der Zeit von 30 Sekunden durch eine thermo-elektrische Säule aus Antimon- und Wismuthstäben leitete. In Folge dessen wurden in den geraden und ungeraden Löthstellen der Säule entgegengesetzte Temperaturveränderungen hervorgerufen, deren Wirkungen ähnlich wie die des erzeugenden Stromes, nach der Unterbrechung des letztern galvanomotrisch geprüft werden konnten. Aus dem jedesmaligen Verhältnisse beider Stromeffecte folgert Quintus Icilius, *daß die Temperaturunterschiede der geraden und ungeraden Löthstellen von der Erwärmung der Metalle an sich unabhängig bleiben und daß sie im geraden Verhältnisse stehen zur Stärke der erzeugenden Ströme.*

Quintus Icilius hielt die nach seinem Verfahren gewonnenen Resultate für unabhängig von der Erwärmung der Metalle an sich, weil es dabei nur auf die Temperaturen der Löthstelle ankomme. In aller Strenge läßt sich diese Annahme gleichwohl nicht mit dem von ihm ausgesprochenen Gesetze vereinigen. Dieß geht schon aus seinen eigenen Versuchen hervor, welche ungeachtet ihrer großen Genauigkeit und Zuverlässigkeit eine, wenn auch geringe, doch mit der Stromstärke deutliche Zunahme des Quotienten des thermischen Effectes durch die Stromstärke erkennen lassen. Diese Abweichung war auch dem Beobachter selbst keineswegs entgangen³⁾, doch liefs er sie unerklärt.

Bei einer Wiederholung dieser Versuche habe ich die Stärke des erzeugenden hydro-elektrischen Stromes mit-

1) Diese Ann. Bd. 89, S. 377.

2) Diese Ann. Bd. 91, S. 161.

3) Diese Ann. Bd. 89, S. 396.

telst einer guten Weber'schen Tangentenbussole mit einfachem Ringe gemessen. Ein in demselben Schließungsbogen eingeschalteter Rheostat gestattete, die Stromstärken in ziemlich weitem Umfange zu wechseln. Als Elektromotor diente in allen Fällen ein einziges constantes Zink-Kohlenpaar.

Das zur Beobachtung des thermo-elektrischen Effectes benutzte Galvanometer mit astatischer Nadel gehört zu einem Melloni'schen Apparate und stammt noch aus der Werkstätte von Gourjon. Die beiden Nadeln sind aus hartem Stahl verfertigt und halten die ihnen ertheilte magnetische Beschaffenheit sehr fest. Ihre Empfindlichkeit war nach Beendigung der Versuche ganz unverändert geblieben, was mit Sicherheit daraus gefolgert werden durfte, daß die Schwingungszeit (12 Sekunden) des Nadelpaars, so wie dessen Stellung, in der Ruhelage, ungefähr von Osten nach Westen gehend, sich unverändert behauptet hatten.

Die Anzeigen eines derartigen Galvanometers sind bekanntlich unmittelbar nicht vergleichbar unter einander. Es war daher zunächst erforderlich dieselben sowohl untereinander wie mit den Angaben der Tangentenbussole zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wurde von dem Schließungsbogen eines constanten Zink-Kohlenpaares, in welchem die Tangentenbussole eingeschaltet war, eine Abzweigung zu dem astatischen Galvanometer geführt. Es ist nun klar, daß der durch diese Nebenleitung gehende Strom stets eine dem Hauptstrome proportionale Stärke annehmen mußte. Dadurch war folglich ein Mittel gegeben die Ablenkungen der Doppelnadel zu graduiren.

Es sind hierzu die in den zwei folgenden Tabellen zusammengestellten Beobachtungen benutzt worden.

I. Ablenkungen zwischen 0 bis 21°.

Erster Aus- schlag α°	Feste Ablen- kung β°	$\frac{\beta}{\alpha}$	Ablenkung der Tangen- tenbussole α°	$\log \frac{\tan \alpha}{\beta}$
8,25	5,0	0,606	2,25	2,10469
14,50	8,9	0,613	4,20	2,08048
20,20	12,5	0,618	5,50	2,11333
23,30	14,1	0,605	6,20	2,11325
29,50	18,0	0,610	8,25	2,09392
34,00	20,5	0,603	9,15	2,10474
36,00	22,1	0,614	10,05	2,09586
Mittel = 0,610			Mittel = 2,10090	

Das Verhältniß $\frac{\beta}{\tan \alpha}$ zeigt sich bis zur Gränze einer Ablenkung von 21° bis 22° der Doppelnadel, bei allen Versuchen nahezu gleich.

Die kleinen Unterschiede, welche vorkommen, können nur auf Beobachtungsfehlern beruhen. Wenn man daher die Ablenkung von 1° der astatischen Nadel als einen der ablenkenden Kraft 1 proportionalen Ausdruck betrachtet, so wird, wenigstens bis gegen 21° hin, die ablenkende Kraft durch die GröÙe der Ablenkung gemessen. Diese einfache Beziehung erhält sich bekanntlich nicht bei den stärkeren Ablenkungen. Vielmehr sieht man bei zunehmender GröÙe derselben das Verhältniß $\frac{\beta}{\tan \alpha}$ mehr und mehr abnehmen. Gleichwohl macht es keine Schwierigkeit auch diese Ablenkungen auf solche Kräfte zurückzuführen, welche den für die Ablenkungen zwischen 0° bis 21° geltenden proportional sind, und für welche die Ablenkung von 1° als Krafteinheit genommen ist.

II. Ablenkungen über 21° hinaus.

α°	β°	$\frac{\beta}{\alpha}$	α°	$\log \frac{\beta}{\text{tng } \alpha}$	K
35,0	21,0	0,600	9,50	2,09861	21,11
36,0	22,1	0,614	10,05	2,09586	22,35
42,5	25,5	0,600	12,00	2,07907	26,80
45,7	27,0	0,604	13,25	2,05943	29,70
48,8	29,0	0,594	14,25	2,05815	31,99
50,2	30,0	0,600	15,00	2,04907	33,70
52,0	31,75	0,610	16,00	2,04424	36,16
53,0	31,60	0,585	16,20	2,03650	36,60
57,0	33,7	0,590	17,60	2,02074	40,50
59,0	35,0	0,593	18,63	2,01641	42,50
60,0	35,0	0,583	19,15	2,00330	43,81
64,0	37,0	0,580	20,80	1,98857	47,90
66,2	38,1	0,576	21,90	1,97670	50,69
68,0	39,0	0,574	22,85	1,96638	53,12
69,3	40,0	0,577	23,65	1,96066	55,25
74,0	42,0	0,568	26,40	1,92751	62,61
76,0	43,0	0,576	28,00	1,90780	67,03
82,0	45,0	0,550	30,80	1,87788	75,17

Da die ablenkende Kraft eines im Multiplicatorgewinde des astatischen Galvanometers circulirenden Zweigstroms, der Tangente des gleichzeitigen Ablenkungsbogens der Bussolennadel stets proportional seyn muß, so findet man nun leicht die einer beliebigen festen Ablenkung β der Doppelnadel zugehörige ablenkende Kraft mit Hülfe der Gleichung

$$\log K = 2,10090 + \log \text{tng } \alpha;$$

wenn α den der festen Ablenkung β entsprechenden, in derselben Horizontalreihe angegebenen Winkel der Bussolennadel bedeutet. So sind die in der letzten Spalte vorstehender Tabelle unter K aufgezeichneten Werthe gefunden worden. Auf die Grundlage dieser Zahlen wurde eine Curve gezeichnet, mit deren Hülfe dann für jeden am Galvanometer gemessenen festen Ablenkungsbogen die entsprechende Kraft abgemessen werden konnte. Diese Curve ist sehr flach concav nach Außen und verläuft sich auf beiden Seiten nach geraden Linien. Die folgende Tabelle ist mittelst derselben gebildet worden.

III. Verhältniß der festen Ablenkungen zu den ablenkenden Kräften.

β	K	β	K
1	1	32	36,90
20	20	33	39,05
21	21,11	34	41,15
22	22,15	35	43,30
23	23,40	36	45,50
24	24,60	37	47,70
25	26,10	38	50,45
26	27,30	39	53,10
27	28,90	40	56,00
28	30,40	41	59,20
29	32,00	42	62,60
30	33,60	43	67,00
31	35,15	44	71,30
32	36,90	45	75,60

Die festen Ablenkungen der astatischen Nadel lassen sich bei der Verfahrungsweise von Quintus Icilius nicht unmittelbar bestimmen, denn der Hauptstrom war ausgeschlossen und die Temperaturveränderung, die derselbe bewirkt hatte, bereits wieder in der Ausgleichung begriffen, während die Nadel beobachtet wurde. Man mußte sich deshalb begnügen den ersten Ausschlag zu messen, der in wenigen Sekunden erfolgte, um aus diesem dann wieder die feste Ablenkung abzuleiten, welche sich bei unveränderter längerer Dauer der Einwirkung ergeben haben würde.

Ueber das Verhältniß $\frac{\beta}{a}$, des ersten Ausschlags zur Ablenkung bei meinem Galvanometer, geben die drei vordersten Spalten der Tafeln I und II die nöthige Auskunft. Zwischen 0 bis 30° Ablenkung wurde diese durch Multiplication des Ausschlages mit 0,61 bestimmt. Bei den größeren Ausschlägen nahm aber der Quotient $\frac{\beta}{a}$ in merklicher Weise ab. Der Grund mag darin liegen, daß zwischen beiden Nadeln, zur Dämpfung der Schwingungen, eine Messingscheibe, parallel zur Schwingungsebene angebracht war.

Quintus Icilius hatte den Hauptstrom, um einen hinlänglich starken Wärmeeffect zu erzielen, durch eine thermo-elektrische Säule aus 32 Paaren Antimon-Wis-

muthstäben gesendet. In Folge der großen Empfindlichkeit meines astatischen Galvanometers genügte jedoch zum Zweck der nachstehend beschriebenen Versuche ein einziges Paar von 5^{mm} dicken cylindrischen Stäben. Dieselben waren an einem Ende mit abgefeilten ebenen Flächen aufeinandergelegt und fest zusammengebunden; an den äußeren Enden hatte man dicke Kupferdrähte eingelöthet, durch welche zuerst der Hauptstrom eingeführt, dann nach Unterbrechung desselben durch raschen Wechsel der Draht-Verbindung der Zusammenhang mit dem astatischen Galvanometer hergestellt wurde. Um den schädlichen Einfluß von Luftströmungen zu verhüten, stand dieses thermo-elektrische Paar, ganz so, wie Quintus Icilius empfohlen hat, unter einem cylindrischen Metallgefäße, übrigens von der Luft frei umspült. Bedeutende störende Temperatureinwirkungen wurden dadurch stets entfernt gehalten. Die Dauer des hydro-elektrischen oder Hauptstroms betrug jedesmal 30 Sekunden.

Die Versuche und deren Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle niedergelegt. Der erste Ausschlag ist wie vorher mit α , die daraus berechnete Ablenkung mit β , die Kraft mit K , die Angabe der Tangentenbussole mit α bezeichnet.

α	β	K	α	$\log \frac{K}{\operatorname{tg} \alpha}$
11,4	6,95	6,95	5,1	1,89136
15,0	9,15	9,15	6,6	1,89807
21,75	13,27	13,27	9,0	1,92316
32,5	19,83	19,83	13,6	1,91364
41,0	24,60	25,50	15,1	1,97546
60,5	35,70	44,84	28,6	1,91510

Also auch bei diesen Versuchen zeigte sich eine allmähliche Zunahme des Verhältnisses des thermischen Effectes zu der Stärke des Hauptstroms, so daß es den Anschein haben könnte, die Temperaturänderungen an der Uebergangsfläche von einem zu einem andern Metalle seyen zwar

annähernd aber doch nicht genau der Stärke des erzeugenden Hauptstroms proportional. Indessen liefs sich für diese Abweichung von dem einfachen Ausdruck des Gesetzes doch auch noch ein anderer Grund geltend machen. Die thermischen Effecte an den verschiedenen Verbindungsstellen einer thermo-elektrischen Kette, welche sich bald durch Erwärmung bald durch Abkühlung zu erkennen geben, und deren jedesmaligen Werth wir zur Abkürzung mit y bezeichnen wollen, sind nämlich stets von solchen Wärmewirkungen begleitet, die vom Leitungswiderstand abhängig und, wie bekannt, dem Quadrate der Stromstärke proportional sind. Diese zweite Art von Einwirkungen, welche hier den Namen x führen mögen, bleiben allerdings ohne Einfluß auf das Galvanometer, wenn sie an allen Verbindungsstellen eine gleiche Stärke behaupten; dagegen müssen sie bei ungleicher Beschaffenheit der Berührungsstellen mit der zunehmenden Stromstärke mehr und mehr fühlbar werden, da ihr ungleich wirksamer Einfluß mit dem Quadrate, derjenige der Werthe y aber nur im einfachen Verhältnisse der Stromstärke zunimmt. Eine solche Ungleichheit war nun bei dem beschriebenen thermo-elektrischen Paar unzweifelhaft vorhanden; denn, wie schon bemerkt, an den beiden Enden desselben waren Kupferdrähte eingelöthet, während in der Mitte Antimon und Wismuth mit ebenen Flächen einander nur berührten, wenn auch allerdings gegeneinander gedrückt waren. Um einen von diesem Umstande etwa abhängigen störenden Einfluß möglichst zu beseitigen, wurden jetzt beide Stäbe an ihrer Verbindungsstelle mit leicht flüssigem Metalle zusammengelöthet, dann mit dem so veränderten Apparate die vorherbeschriebenen Versuche wiederholt. Es wurden nach dieser Abänderung die folgenden Resultate gewonnen.

α	β	K	α	$\log \frac{K}{\tan \alpha}$	$75,86 \tan \alpha$
29,20	17,81	17,81	13,1	1,88385	17,65
29,75	18,15	18,21	13,5	1,87853	18,21
44,50	27,14	29,52	21,4	1,87695	29,73
49,60	30,26	44,00	25,0	1,87281	35,37
53,00	32,33	37,62	25,7	1,89303	36,50
53,10	32,39	37,73	26,7	1,87517	38,15
54,00	32,94	33,92	27,0	1,87865	39,49

$$1,88000 = \log 75,86$$

Eine aufmerksame Betrachtung, insbesondere der beiden letzten Spalten dieser Tabelle läßt erkennen, daß durch die innige Verbindung beider Stäbe an der Uebergangsstelle und durch die Vermehrung der Berührungspunkte an dieser Gränzfläche, die beobachtete Unregelmäßigkeit, wenigstens innerhalb des Umfangs der gewählten Stromstärken verschwand. Es ist demnach die Folgerung gestattet: *daß die vom Uebergange des elektrischen Stroms von einem Metalle zum andern abhängige Temperaturveränderung um so genauer dem Gesetze der Proportionalität mit der Stromstärke gehorcht, je mehr es gelungen ist, gleichzeitig andere Ursachen der Wärmeerregung an der Uebergangsstelle entfernt zu halten.*

Weiter oben ist schon hervorgehoben worden, daß auch Frankenheim sich mit dem Studium der Peltier'schen Entdeckung beschäftigt hat. Die Beobachtungsweise, welche hauptsächlich seine Aufmerksamkeit in Anspruch nahm, gewährt den Vortheil, daß sie gestattet die beiden Wärmewirkungen x und y , welche bei dem Experimente gleichzeitig auftreten, durch Rechnung zu trennen.

Frankenheim entschied sich nämlich nach verschiedenen Vorversuchen schließlicb zur Anwendung des Peltier'schen Kreuzes. Dieses besteht bekanntlich aus zweien kreuzweise übereinander gelegten, in der Mitte zusammengelötheten Stäben von Wismuth und Antimon oder zweien andern in der thermo-elektrischen Reihe weit von einander entfernten Metallen. Zwei benachbarten Enden eines

solchen Kreuzes wurden mit einer galvanischen Kette und einer Tangentenbussole, die beiden andern mit einem Galvanometer mit Doppelnadel verbunden. Die Stärke des durch die Hydrokette in dem ersten Schließungsbogen erzeugten Stroms, des Hauptstroms, wurde mit der Bussole gemessen. Zur Bestimmung des gleichzeitig im zweiten Schließungsbogen cirkulirenden, viel schwächeren Stroms diente das empfindlichere Meßinstrument.

Frankenheim nahm nun von vornherein an, daß an der Kreuzungsstelle zwei Wärmeeffecte zusammenfallen, nämlich die vom gewöhnlichen Leiterwiderstande abhängige Erwärmung und die durch den Uebergang vom einen Metalle zum andern bewirkte Temperaturveränderung. Wird die eine mit x , die andere mit y bezeichnet, so bleibt x unabhängig von der Richtung des Hauptstroms; dagegen wechselt y das Zeichen, wenn durch *dieselbe* Verbindungsstelle der Hauptstrom abwechselnd in entgegengesetzter Richtung geführt wird. So entstehen zwei Gleichungen

$$x + y = a$$

$$\text{und } x - y = b,$$

mit deren Hülfe sowohl x wie y aus geeigneten Versuchen abgeleitet werden kann.

Die Richtigkeit dieses Gedankens ist gewiß nicht zu bezweifeln. Gleichwohl sind Frankenheim's Versuche dadurch unbrauchbar geworden, daß er die jedesmalige Temperatur der Kreuzungsstelle während der Fortdauer des Hauptstroms zu messen versuchte. Er glaubte sogar in dieser Anordnung einen wesentlichen Vorzug seines Verfahrens zu erblicken, indem man, wie er sagt, mit der Ablesung des Galvanometers warten könne, bis sich constante Verhältnisse festgestellt haben, der Kreuzungspunkt also zu einer festen Temperatur gekommen sey. Die Beobachtung der Stärke des thermo-elektrischen Stroms erst nach Unterbrechung des Hauptstroms und nachdem dieser eine bestimmte Anzahl Secunden hindurch eingewirkt habe, hielt Frankenheim für unsicher, weil Fehlern unterworfen, die sich nicht in Rechnung ziehen lassen. Ueber die

Beschaffenheit dieser Fehler unterliefs er jedoch sich auszusprechen.

Den mit seinem empfindlichen Galvanometer gemessenen Strom scheint Frankenheim ohne nähere Prüfung als den reinen Effect einer thermo-elektrischen Einwirkung gehalten zu haben. Diefs war nun aber keineswegs der Fall; der vermeintliche Thermostrom war vielmehr zum grofsen Theil eine Abzweigung des Hauptstroms.

In der That, wer Gelegenheit findet den Versuch mit dem Peltier'schen Kreuze nach der von Frankenheim empfohlenen Weise zu wiederholen, dem kann es nicht entgehen, dafs die Einwirkung auf die Doppelnadel mit dem gröfsten Theil ihrer Stärke unmittelbar nach der Schließung des Hauptstroms eintritt. Mißst man die Gröfse des ersten Ausschlags, unterbricht dann nur die Nebenkette und erneuert den Versuch erst nachdem die Nadel wieder zur Ruhe gekommen war, so wird man gewöhnlich nur eine geringe Aenderung in der vorher gefundenen Gröfse des Ausschlags wahrnehmen. So zeigte sich bei einem Antimon-Wismuth-Kreuz, dessen Stäbe sich mit abgefeilten Flächen berührten, aber nicht zusammengelöthet waren, unter dem Eindrucke eines Hauptstroms, welcher die Nadel der Tangentenbussole um $5^{\circ},4$ abgelenkt hatte, unmittelbar nach der Schließung ein erster Ausschlag der Doppelnadel von 62° . Die darauf erfolgende feste Ablenkung betrug 36° , und erhielt sich einige Minuten hindurch unverändert. Der erste Ausschlag nachher wiederholt stieg nur auf $63^{\circ},5$. Eine thermo-elektrische Erregung der Kreuzungsstelle mußte gleichwohl unterdessen stattgefunden haben. Sie konnte jedoch erst nach Ausschluß des Hauptstroms, bei abgekürztem Schließungsbogen der Thermokette deutlich wahrnehmbar gemacht werden.

Wenn man Haupt- und Nebenschließung nur nacheinander zur Wirksamkeit kommen läfst, so zeigt sich eine nur augenblickliche Einwirkung des Hauptstroms in der Regel ungenügend, um nachher einen deutlichen Ausschlag

der Doppelnadel hervorzubringen, während länger dauernde Schließungen der galvanischen Kette bis zu einer gewissen Gränze hin stetig zunehmende Ausschläge der astatischen Nadel zur Folge haben.

Hatte man ein Kreuz aus solchen Stäben gebildet, welche bezüglich ihres thermo-elektrischen Verhaltens einander nahe kommen, so konnte gleichwohl eine starke Einwirkung auf die Doppelnadel entstehen, sobald beide Ketten, die im Kreuze ihren Vereinigungspunkt fanden, gleichzeitig geschlossen werden. Selbst bei Kupferdrähten, die an reiner Stelle kreuzweise übereinandergelegt und zusammengeprefst wurden, blieb eine kräftige Wirkung auf die astatische Nadel nicht aus. In allen Fällen verminderte sich die Stärke des Ausschlages bei zunehmender Innigkeit der Berührung beider Stäbe an der Uebergangsstelle. Waren die Stäbe zusammengelöthet worden, so änderte sich die Richtung des Nebenstroms, je nach der Art der Verlöthung. Bei einem Kreuze, das aus einer Kupferplatte geschnitten worden war, nahm gleichwohl eine merkliche elektrische Strömung ihren Weg durch das Galvanometergewinde, sobald die beschriebene Leitung in Form eines Achters vollständig geschlossen wurde.

Diese verschiedenen Erfahrungen dürften wohl ein vollständiges Zeugniß liefern, daß dem in der Nebenschließung des Peltier'schen Kreuzes auftretenden Strome eine Abzweigung des Hauptstroms in beträchtlicher Menge beigemengt ist. Diese Thatsache war übrigens aus theoretischen Gründen vorauszusehen und würde einer experimentellen Darlegung wohl kaum bedurft haben, wäre die gegentheilige Ansicht nicht weit verbreitet und selbst in Lehrbüchern vertreten.

Wenn nun in einem Antimon-Wismuth-Kreuze der Hauptstrom vom Antimon zum Wismuth geht, so setzt seine Abzweigung z ihren Weg durch den Antimonstab fort; dieselbe Richtung nimmt der von x und y abhängige Thermostrom, da die Uebergangsstelle durch beide Einflüsse

erwärmt wird. Die Wirkung auf das Galvanometer ist folglich durch die Gleichung

$$A = x + y + z$$

dargestellt. Wird der Hauptstrom in der Richtung vom Wismuth zum Antimon geleitet, so geht die Abzweigung z im Wismuthstabe weiter und vereinigt sich in ihrem Fortschreiten nach dem Galvanometer mit dem von der elektromotorischen Thätigkeit y abhängigen Thermostrome, weil dieser jetzt vom Antimon zum Wismuth läuft. Dagegen behauptet die elektromotorische Kraft x , d. h. die vom Leitungswiderstande an der Uebergangsstelle abhängige Wärmebildung ihre frühere Richtung vom Wismuth zum Antimon. Die Gesamtwirkung auf die Nadel ist demnach jetzt durch die Gleichung

$$B = x - y - z$$

ausgedrückt. Man erkennt sogleich, daß die Gleichungen A und B wohl geeignet seyn können, x zu bestimmen, daß aber z und y sich nicht trennen lassen. Was also Frankenheim als proportional der Stärke des hydroelektrischen Stroms gefunden hatte, war der Hauptsache nach eine Abzweigung des letzteren.

Das Versehen, welches Frankenheim begangen hat, liegt indessen in der Art, wie er seine Methode ausführt, nicht in dem Grundgedanken derselben. Dieser verspricht vielmehr gewisse Vortheile, wenn nach dem Vorgange von Quintus Icilius, der Thermostrom erst nach Untersuchung des Hydrostroms in Circulation gesetzt und gemessen wird. Ich entschloß mich daher die Erscheinung auch nach dieser Seite zu prüfen. Allerdings mußte bei dieser Abänderung der Beobachtungsweise auf eine constante Einwirkung auf die Doppelnadel verzichtet werden. Da jedoch die Vorsicht gebraucht wurde nur den ersten Ausschlag zu messen, da ferner die Zeit eines ersten Ausschlages sich immer ziemlich gleich blieb und sich nur auf wenige Sekunden erstreckte, da endlich die Abkühlung eines erwärmten Körpers, so wie umgekehrt die Erwärmung eines abgekühlten, in gleichen Zeitabschnitten der Größe des Temperatur-

unterschiedes proportional ist, so durfte man erwarten, daß das Verhältniß der Stromstärke zu der Wärmewirkung an der Kreuzungsstelle aus den zusammengehörigen Anzeigen beider Maßinstrumente, auch in diesem Falle mit hinlänglicher Deutlichkeit hervortreten werde. Ueberdies sprachen auch die vorher schon beschriebenen Versuche für diese Annahme, zumal die allgemeinen Anordnungen bei den folgenden Versuchen dieselben blieben wie bei den früheren.

Versuche über die Temperaturveränderungen an der Kreuzungsstelle
von Antimon und Wismuth.

Die beiden verwendeten Stäbe des Kreuzes waren cylindrisch, von 9^{cm} Länge und 5 bis 6^{mm} Dicke. An den vier Enden waren Kupferdrähte von 2^{mm},5 Dicke eingeschmolzen, von welchen das eine Paar zu dem Multipliegewinde des astatischen Galvanometers führte, das andere mit dem Bunsen'schen Paare, der Tangentenbussole und dem Stromregulator in leitender Verbindung stand. An der Kreuzungsstelle berührten sich beide Stäbe zunächst nur unter mäßigem Drucke.

Den Hauptstrom liefs man bei drei verschiedenen Stärken desselben, abwechselnd vom Antimon zum Wismuth und in umgekehrter Richtung je 30 Sekunden hindurch circuliren. Mit dem 30^{sten} Sekundenschlag wurde die Hydrokette unterbrochen und in demselben Augenblicke die Thermokette geschlossen.

Die Richtung der Ablenkung blieb in allen Fällen dieselbe, im Sinne einer Erwärmung der Kreuzungsstelle. Die Vorzeichen der ersten Ausschläge sollen daher nur die jedesmalige Richtung des Hauptstroms andeuten.

α	β	K	α	x	y	$\frac{x}{\tan^2 \alpha}$	$\frac{y}{\tan \alpha}$
+ 18,3 — 8,2	11,16 5,00	11,16 5,00	14,5	8,08	3,08	120,8	11,92
+ 32,4 — 19,75	19,76 12,05	19,76 12,05					
+ 53,0 — 36,25	32,54 22,26	37,60 22,48	27,7	30,04	7,56	109,0	14,40

Die Zahlenergebnisse dieser Versuche sind in drei Gruppen geordnet. Wenden wir unsere Aufmerksamkeit zuerst auf die ablenkende Kraft K , so folgt aus der ersten Gruppe

$$\begin{aligned} 11,16 &= x + y \\ 5,00 &= x - y. \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich die dem Quadrate der Stromstärke proportionale Wärmewirkung

$$x = 8,08,$$

der dem einfachen Verhältniß der Stromstärke entsprechende Wärmeeffect

$$y = 3,08.$$

In derselben Weise sind die andern Werthe von x und y berechnet worden. Sie kommen, wie aus den zwei letzten Spalten der Tabelle zu ersehen, dem verlangten Gesetze hinlänglich nahe, um jede andere Combination auszuschließen. Da hierüber, bezüglich der Werthe x ohnedies kein Zweifel seyn konnte, so erschien es von Interesse das Kreuz in der Art abzuändern, daß die elektromotorische Thätigkeit y einen größern Einfluß erhalten mußte. In dieser Absicht wurden die beiden das Kreuz bildenden cylindrischen Stäbe an der Berührungsstelle eben gefeilt, mit möglichst breiten, glatten Flächen kreuzweise übereinander gelegt und fest zusammen gebunden.

In Folge dieser Abänderung veränderte die astatische Nadel ihre Richtung, so oft der Hauptstrom vor der Unterbrechung im negativen Sinne, d. h. vom Wismuth zum Antimon gegangen war, daher eine Temperaturerniedrigung

bewirkt hatte. Die GröÙe der jedesmaligen negativen Ablenkung β , sowie die entsprechende ablenkende Kraft K , sind deshalb in der folgenden Tabelle mit dem Zeichen — behaftet. Zeit wie vorher 30 Sekunden.

α	β	K	α	x	y	$\frac{x}{\tan^2 \alpha}$	$\frac{y}{\tan \alpha}$
+ 4,3 — 4,2	2,60 — 2,56	2,60 — 2,56	7,60	0,40	2,58	—	19,34
+ 18,3 — 12,2	11,22 — 7,44	11,22 — 7,44					
+ 22,3 — 14,1	13,60 — 8,60	13,60 — 8,60	25,25	1,88	9,33	8,452	19,78
+ 35,9 — 16,9	21,90 — 10,31	22,05 — 10,31					
+ 44,0 — 15,0	26,40 — 9,15	27,94 — 9,15	30,2	2,50	11,10	7,371	19,06
+ 66,0 — 11,9	38,00 — 7,26	50,45 — 7,26					
+ 44,0 — 15,0	26,40 — 9,15	27,94 — 9,15	40,3	5,87	16,18	8,161	19,08
+ 66,0 — 11,9	38,00 — 7,26	50,45 — 7,26					
+ 44,0 — 15,0	26,40 — 9,15	27,94 — 9,15	45,1	8,63	18,55	9,615	18,48
+ 66,0 — 11,9	38,00 — 7,26	50,45 — 7,26					
+ 66,0 — 11,9	38,00 — 7,26	50,45 — 7,26	55,3	21,60	28,86	10,350	19,98
+ 66,0 — 11,9	38,00 — 7,26	50,45 — 7,26					

Obschon die Nadel selbst bei den stärksten hier angewendeten Hydroströmen nach der negativen Seite umschlug, so oft der Strom vom Wismuth zum Antimon durch die Kreuzungsstelle lief, so ist es doch unverkennbar, daß die vom Leitungswiderstand abhängige Erwärmung der Uebergangsstelle, welche bei den schwächeren Strömen nur einen geringen Einfluß zu behaupten vermochte, in Folge ihrer stetigen raschen Zunahme, bei noch größeren Stromstärken als die hier vorkommenden, die Wirkung y schließlich erreicht und sogar überschritten haben würde.

Auch eine verlängerte Wirkungszeit wirkt in diesem Sinne. Dieses ergibt sich z. B. aus den folgenden Versuchsgruppen.

	α	β	K	$\overset{z}{\text{Sekunden}}$	x	y
26,9	+ 20,0	12,20	12,20	30	2,32	9,88
	- 12,4	- 7,56	- 7,56			
	+ 23,0	14,03	14,03	60	3,88	10,16
	- 10,3	- 6,28	- 5,28			
	+ 25,9	15,80	15,80	180	5,95	9,85
	- 6,4	- 3,90	- 3,90			
43,1	+ 3,94	24,03	24,63	30	7,59	17,05
	- 15,5	- 9,46	- 9,46			
	+ 47,4	28,91	31,86	60	12,46	19,41
	- 11,4	- 6,95	- 6,95			
	55,1	33,61	40,33	180	19,79	21,54
	- 4,5	- 2,75	- 2,75			

Durch eine über 30 Sekunden hinaus verlängerte Wirkungszeit des Hauptstroms, werden wesentlich nur die Werthe x , deren nähere Erforschung hier nur eine untergeordnete Bedeutung hat, vergrößert. Zugleich aber wird die Temperatur der Kreuzungsstelle, so wie diejenige der beiden Zuleitungsschenkel des Kreuzes erhöht, und in Folge dessen eine Quelle von Fehlern unnöthiger Weise verstärkt.

Hierdurch rechtfertigt sich eine Wirkungszeit von 30 Sekunden, unter welche man jedoch nicht weiter herunter zu gehen wagte, um nicht die Genauigkeit der Zeitbestimmung zu gefährden. Diese Zahl ist deßhalb auch bei der folgenden Versuchreihe beibehalten worden, zu welcher dasselbe Kreuz benutzt wurde, mit der Abänderung jedoch, daß man die beiden Stäbe an ihrer Berührungsfläche mit leichtflüssigem Metalle zusammengelöthet hatte. Die Berührungspunkte an der Uebergangsstelle mußten dadurch bedeutend vermehrt worden seyn, und es war zu erwarten, daß die vom Leitungswiderstand abhängige Wärmewirkung noch mehr wie vorher zurücktreten werde. Hier folgen die Zahlenergebnisse.

α	β	K	α	x	y	$\frac{y}{\operatorname{tg} \alpha}$
+ 5,0 — 4,6	3,05 — 2,81	3,05 — 2,81	7,5	0,12	2,93	22,25
+ 9,2 — 8,4	5,61 — 5,12	5,61 — 5,12				
+ 11,0 — 10,2	6,71 — 6,22	6,71 — 6,22	13,8	0,25	5,37	21,86
+ 13,5 — 12,7	8,24 — 7,75	8,74 — 7,75				
+ 17,4 — 15,4	10,61 — 9,39	10,61 — 9,39	17,0	0,25	6,47	21,16
+ 21,3 — 19,3	13,5 — 11,5	13,5 — 11,5				
+ 26,75 — 24,75	16,61 — 14,61	16,61 — 14,61	21,3	0,25	8,00	20,52
+ 31,5 — 29,5	20,71 — 18,71	20,71 — 18,71				
+ 37,0 — 35,0	25,01 — 23,01	25,01 — 23,01	26,75	0,61	10,00	19,84
+ 43,8 — 41,8	30,72 — 28,72	30,72 — 28,72				
+ 52,2 — 50,2	38,45 — 36,45	38,45 — 36,45	52,2	5,47	22,98	17,82
+ 60,0 — 58,0	46,18 — 44,18	46,18 — 44,18				

Die Werthe von x gelangen in der That erst bei den grössten Stärken des Hauptstroms zu einer in Betracht kommenden Geltung. Abgesehen von dieser Erfahrung, daß man es in der Hand hat, durch genügende Vermehrung der Uebergangspunkte an der Kreuzungsstelle, die Werthe x und y auch auf experimentellem Wege fast vollständig zu trennen, bietet jedoch das Zusammenlöthen der Stäbe keinen Vortheil. Die Wärme, die sich in den beiden Aesten des Kreuzes entwickelte, durch welche der Hauptstrom cirkulirte, wurde der Uebergangsstelle rascher als bei den früheren Versuchen zugeführt, und in Folge dessen konnte die Wirkung der Abkühlung nicht zur vollen Entwicklung kommen. Man erkannte dies alsbald aus dem Umstande, daß die nach der negativen Seite abgelenkte Nadel rasch wieder zurückwich, die positive Seite überschritt und hier einen beträchtlich größeren Ausschlag machte als vorher auf der andern Seite, überdies sich jetzt längere Zeit auf der positiven Seite behauptete. Die mit der zunehmenden Stärke des Hauptstroms abnehmenden Quotienten $\frac{y}{\operatorname{tg} \alpha}$ erklären sich aus diesem Verhalten.

Die Erscheinung der Erwärmung und Erkältung an der Uebergangsstelle zweier Metalle, je nach der Richtung eines cirkulirenden Stroms hat bis jetzt keine befriedigende Erklärung gefunden. Ich glaube mich indessen nicht zu irren, wenn ich annehme, daß sie von derselben Ursache abhängig ist, welche von vielen Physikern als die Quelle thermo-elektrischer Ströme betrachtet wird, nämlich von der thermo-elektrischen Erregung und einer derselben entsprechenden thermo-elektrischen Differenz an der Uebergangsstelle zwischen zwei ungleichartigen Leitern.

Die in einem beliebigen Leiter durch den elektrischen Strom in der Zeiteinheit erzeugte Wärme beträgt bekanntlich

$$w = a q^2 \frac{l j}{d^2}.$$

In diesem Ausdrucke bedeutet $\frac{j l}{d^2}$ den reducirten Leitungswiderstand, a eine Constante und q die Stromstärke, gemessen durch ihre Einwirkung auf eine Magnetsadel. Es ist also q der in der Zeiteinheit cirkulirenden Elektrizitätsmenge proportional, oder auch es ist

$$q = \alpha E,$$

wenn E diese Elektrizitätsmenge und α eine Constante vorstellt.

Es sey nun z diejenige Zeit, in welcher die Einheit der Elektrizitätsmenge sich im Umlauf befindet, so ist

$$z : 1 = 1 : E,$$

$$\text{daher } Ez = 1 \text{ und } q = \alpha E = \frac{\alpha}{z}.$$

Hieraus folgt:

$$w = a \alpha \frac{q}{z} \cdot \frac{l j}{d^2} {}^1).$$

Die in einem beliebigen Abschnitte eines Schließungsboogens entwickelte Wärmemenge steht im geraden Verhält-

1) In dieser Form ist das Gesetz der Wärmeentbindung in Stromleitern zuerst von P. Riess in seinen berühmten Abhandlungen aus den Jahren 1837 und 1838 gegeben worden. Die verwandten Arbeiten von Joule und Lenz sind erst mehrere Jahre später bekannt geworden.

nifs zum reducirten Leitungswiderstande desselben. Sie verhält sich ferner wie die in der Zeiteinheit in Umlauf gesetzte Elektricitätsmenge und umgekehrt wie die Entladungszeit der Einheit des elektrischen Fluidums.

Die GröÙe E und z stehen in einer solchen Beziehung zu einander, daß eine Vermehrung von E um das n fache eine Verminderung von z um den n ten Theil zur Folge hat.

Um E zu vermehren, bedarf es, bei unverändert bleibendem Leitungswiderstande, einer verhältnißmäßigen Vergrößerung der elektromotorischen Kraft, oder, was dasselbe bedeutet, einer verhältnißmäßigen Zunahme der Dichtigkeit an den Polen der offenen Kette.

Die Abkürzung der Entladungszeit bis auf $\frac{1}{n}$ ist folglich gleichbedeutend mit der n fachen Zunahme der elektromotorischen Kraft. Man kann daher auch sagen: *Die Wärmeentbindung verhält sich wie die in der Zeiteinheit in Umlauf gesetzte Elektricitätsmenge multiplicirt mit der elektromotorischen Kraft der Kette.*

Die elektromotorische Kraft vertheilt sich bekanntlich, einem Gefälle ähnlich, über den ganzen Umkreis einer geschlossenen Kette, in der Art, daß bei jedem Elemente des Schließungsbogens, ein seinem reducirten Leitungswiderstande proportionaler Kraftantheil sich vorfindet. Dieser Kraftantheil steigt und sinkt in demselben Verhältnisse, in welchem die gesammte Triebkraft sich ändert.

In jedem Bogenelemente wird daher eine Wärmemenge erzeugt, die, weil sie dem besonderen Kraftantheil proportional ist, welchen das Element in Anspruch nimmt, auch der elektromotorischen Kraft der Kette proportional gesetzt werden kann.

Nun zeigt sich an jeder Uebergangsstelle von einem Metalle zum andern eine thermo-elektrische Erregungskraft von gleicher oder von entgegengesetzter Richtung zur Triebkraft des circulirenden Stroms. Ist letzterer z. B. gezwungen vom Antimon zum Wismuth überzutreten, so

findet er an der Gränze beider Metalle einen Widerstand, denn an dieser Stelle herrscht eine fortdauernde Anregung einen elektrischen Strom in der Richtung vom Wismuth zum Antimon in Bewegung zu setzen. Dieser Widerstand, den gleichzeitig vorhandenen Leitungswiderstand vergrößernd, hat eine Anhäufung der elektrischen Kraft an der betreffenden Stelle und somit eine Wärmeentwicklung zur Folge. Diese erhöhte Wärmeerzeugung an der Gränzfläche zweier Mittel, indem man sie mit derjenigen an irgend einer andern Stelle desselben Stromkreises vergleicht, steht im Verhältniße der elektromotorischen Thätigkeiten an beiden Stellen. Sie ist folglich der einfachen Stromstärke und nicht dem Quadrate derselben proportional.

Wenn der elektrische Strom vom Wismuth zum Antimon übergeht, hat die Erregungskraft an der Gränzfläche beider Körper gleiche Richtung mit der Bewegung der Elektrizität. Diese Kraft kommt daher von der zur Ausgleichung des gewöhnlichen Leitungswiderstandes nothwendigen Kraft in Abzug. So kann es geschehen, daß der Widerstand an dieser Stelle nicht nur verschwindet, sondern sogar einen negativen Werth gewinnt.

Gießen am 25. März 1875.