VI. Ueber die Mitführungstheorie der Thermo-electricität; von F. Kohlrausch.

In der neuen Untersuchung des Hrn. Budde über die Theorie der thermoelectrischen Kräfte¹⁾ wird unter anderem ein Vergleich gezogen zwischen einerseits der allgemein üblich gewesenen Auffassung, welche den Sitz der thermoelectrischen Kraft in den Löthstellen der verschiedenen Leiter sucht — Contacttheorie —, unter besonderer Bezugnahme auf Clausius' bekannte Abhandlung²⁾ und auf den früheren Aufsatz von Budde³⁾ selbst, und andererseits einer abweichenden, von mir früher entwickelten Anschauung, nach welcher die thermoelectromotorische Kraft in dem Wärmestrome zu suchen ist, welcher in jeder thätigen Thermosäule stattfindet — Mitführungstheorie. Ich hatte damals gezeigt, dass man durch einfache Annahmen über die wechselseitige Mitführung von Electricität und Wärme die bekannten Erscheinungen der Thermo-electricität vollständig erklären kann.⁴⁾

Hr. Budde bestreitet das letztere nicht. Er gibt sogar einige weitere Entwicklungen der Mitführungstheorie, indem er den Zusammenhang der thermoelectrischen Kräfte mit der Temperaturdifferenz der Löthstellen eingehender untersucht, als ich damals gethan hatte. Allein er findet in der Mitführungstheorie ein aus der mechanischen Wärmetheorie abgeleitetes inneres Bedenken und dann in dem Wesen der Wärme ein zwingendes Hinderniss gegen meine Auffassung und schliesst diesen Theil seiner Abhandlung (p. 294) mit der Bemerkung, er glaube hiernach, dass die von Kohlrausch befürwortete Theorie fallen zu lassen ist.

Ich beabsichtige nicht, so wenig wie früher, eine Untersuchung darüber zu führen, welche von beiden Theorien die

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

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

3) Budde, Pogg. Ann. 153. p. 343. 1874.

4) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 156. p. 601. 1875; Gött. Nachr. 1874. p. 65. (Die letztgenannte Veröffentlichung ging übrigens dem ersten Aufsätze von Budde voran.)

grössere Wahrscheinlichkeit hat. Die experimentelle Kenntniss der Thermoelectricität scheint mir auch jetzt nicht so weit vorgerückt zu sein, dass man aus den Thatsachen heraus zwischen beiden Auffassungen entscheiden könnte. Ich wünsche hier nur, die beiden Bedenken des Verfassers zu beleuchten.

Hr. Budde sagt erstlich, dass die Mitführungstheorie mit den Forderungen des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie nur dann in Uebereinstimmung sei, wenn die Thermokette sich durch einen zweigliedrigen (quadratischen) Ausdruck als Function der Temperatur darstelle, hält das letztere aber für höchst unwahrscheinlich. Bekanntlich hatte zuerst Avenarius¹⁾ die von Budde bestrittene Behauptung aufgestellt. Beobachtungen von Tait²⁾ hatten für viele Substanzen in auffälligem Maasse dasselbe Gesetz ergeben. Eigene mit H. Ammann³⁾ angestellte Versuche hatten mich selbst früher durch den unerwarteten genauen Anschluss der Resultate an quadratische Formeln überrascht. Der Widerspruch Budde's bezieht sich nicht auf diese Versuche, sondern er sagt: „bei grosser Erwärmung oder starker Erkältung gehen bekanntlich manche Metalle in andere Modificationen über, da wird nun wohl niemand vermuthen, dass die Coëfficienten der beiden Glieder während der Modification constant bleiben“. Dieses will ich gern zugeben, aber ich meine, dass ein in diesem Sinne modificirtes Metall keinen Anspruch mehr darauf erheben kann, derselbe Körper zu sein, wie früher, und dass man deswegen die Forderung, welche Budde doch nur für denselben Körper aufstellte, fallen lassen muss.

Der Verfasser findet aber auch selbst den schwersten Einwand nicht auf dieser Seite, sondern auf einer anderen, die jetzt besprochen werden soll.

Um die sogenannte Peltier'sche Wärme zu erklären, hatte ich unterstellt, dass die strömende Electricität Wärme

1) Avenarius, Pogg. Ann. **99**. p. 406. 1863.

2) Tait, Trans. Edinb. Soc. (1) **27**. p. 125. 1872—1873.

3) F. Kohlrausch und H. Ammann, Pogg. Ann. **141**. p. 460. 1870.

mit sich fortführe. Ich sagte damals nach dem Hinweise auf die Wiedemann-Franz'schen Versuche über Proportionalität zwischen Wärme- und Electricitätsleitung in Metallen: „Jedenfalls liegen in der Wärme und Electricität zwei irgendwie verwandte Dinge vor, welche denselben Raum ausfüllen; und man mag dieselben auffassen, wie man will, so ist zu vermuthen, dass die Bewegung des einen von ihnen auch auf das andere einen bewegenden Einfluss äussert.“ Ich hob noch als einen offenbaren Zusammenhang zwischen Thermoelectricität und Leitungsvermögen hervor, dass die thermoelectrisch wirksamsten Körper durchweg schlechte Leiter sind; ich wies schliesslich auf die Thatsache hin, dass die sogenannte Pyroelectricität sich nur während der Abkühlung oder während der Erwärmung zeigt, also nur dann, wenn die Körper von einem Wärmestrom durchflossen werden.

Hr. Budde findet nun die Annahme, dass die Wärme von der Electricität fortgeführt werde, in dem einfachsten Falle widersinnig. Er meint, es habe keinen Sinn, zu sagen, dass in einem Drahte von constanter Temperatur (der von einem electrischen Strome durchflossen wird) die Wärme, die doch keine Substanz, sondern nur Energie ist, sich bewege. Es können wohl, sagt er, Differenzen der Wärmevertheilung sich ausgleichen, aber wo keine Differenzen sind, ist auch nichts da, dem man die Strömung zuschreiben könnte.

Diese Behauptung, welche allerdings die Erklärung der Peltier'schen Wärme durch Fortführung ausschliessen würde, leuchtet mir nicht ein. Wärme mag sein, was sie wolle; wenn sie überhaupt beweglich ist, so scheint mir, dass die Bewegung, die Ersetzung einer Menge an einem Orte durch eine benachbarte, während die erstere Menge sich nach einem anderen Orte begibt und daselbst eine andere Menge ersetzt, nicht an das Vorhandensein von Differenzen geknüpft sei. Es muss natürlich etwas vorhanden sein, welches diese Fortschiebung veranlasst, und dieses Etwas sollte in meiner Annahme die Electricität sein. Wenn man nicht überhaupt eine solche Wechselwirkung zwischen Wärme und Electricität für unmöglich hält, so besteht gewiss in einem Mangel

von Temperaturdifferenzen kein Einwand gegen die Ortsänderung der Wärme. In einem Dampfleitungsrohre braucht kein Temperaturunterschied zu bestehen, damit der Dampf (durch eine Druckdifferenz an verschiedenen Punkten fortgeschoben) die Wärme mit sich führt. Es fragt sich nur, ob die Electricität (durch eine Potentialdifferenz an verschiedenen Querschnitten eines Drahtes bewegt) auch Wärme mit sich nehmen könne.

Das letztere scheint aber gar nicht so fern zu liegen, ganz besonders, wenn man, wie Budde in dem letzten Abschnitte seiner Abhandlung, sich auf den Standpunkt von W. Weber¹⁾ stellt, dass die Wärme (wie Weber sagt, ganz, oder, wie Budde annimmt, theilweise) im Metall von der Electricität selbst getragen wird. In diesem Falle ist das Mitführen von Wärme durch die Electricität doch eigentlich selbstverständlich, und eine ungleich starke Mitführung in verschiedenen Substanzen ist sehr wahrscheinlich. Hieraus folgt dann einfach die Anhäufung, resp. die Entziehung der Wärme an der Uebertrittsstelle des Stromes aus dem einen in den anderen Leiter, d. h. die nach Peltier benannte Erwärmung oder Abkühlung einer Löthstelle durch den electrischen Strom.

In verschiedenen Körpern mag erstens die Bewegungsenergie der Electricität, als des Wärmeträgers, bei gleicher Temperatur eine andere sein (verschiedene specifische Wärme); oder es wird, vielleicht im Zusammenhange mit dem ungleichen Leitungsvermögen, etwa in der einen Substanz von der Electricität ein anderer Bruchtheil der Gesamtenergie mitgenommen, als in der anderen. Das sind ja Umstände, die sich noch gar nicht übersehen lassen, und deren Kenntniss man zur Zeit billigerweise nicht fordern kann. Weiss man doch noch nicht den Erfahrungssatz zu begründen, dass zwei Körper, welche jeder mit einem dritten dieselbe Temperatur besitzen (d. h. bei deren wechselseitiger Berührung jeder soviel Wärme abgibt, wie er empfängt) dass diese auch untereinander gleich temperirt erscheinen. Der zuerst von Weber²⁾

1) W. Weber, Gött. Nachr. 10. p. 91 ff. der Sep.-Abdr. 1862.

2) Weber, Pogg. Ann. 156. p. 41. 1875.

und, soviel mir bekannt ist, seitdem nur von Budde gemachte Versuch, die Wechselbeziehungen von Electricität und Wärme ins einzelne zu verfolgen, werden schon durch die Anregung zur Behandlung ähnlicher Fragen ein grosses Verdienst beanspruchen dürfen.

Der Einwand Budde's, dass die Bewegung der Wärme in einem Raume von constanter Temperatur undenkbar sei, scheint mir nach dem Vorausgeschickten nicht stichhaltig zu sein. Ich sehe also auch jetzt keinen Grund, aus welchem die Mitführungstheorie der Thermoelectricität nicht dieselbe Berechtigung beanspruchen könnte, wie die Contacttheorie.

Weiteres als dies hatte ich übrigens niemals behauptet. Ja, es liegt auf der Hand, dass beide Theorien einander gar nicht ausschliessen, dass vielmehr in den thermoelectrischen Erscheinungen beide Ursachen zugleich wirken können.

Ich will zum Schluss noch bemerken, dass ich auch früher keineswegs die Absicht gehabt habe, die klaren, grundlegenden Entwicklungen von Clausius (l. c.) anzugreifen. Ich hatte eingangs meines Aufsatzes den Ausdruck gebraucht: Man stösst auf Schwierigkeiten, wenn man (bei der Contacttheorie) zu bestimmten Vorstellungen übergehen will. Hierbei hatte ich aber die Theorie im Auge, welche Edlund auf seine bekannten Messungen der Peltier'schen Wärme anwandte, indem er diese Wärmeentwicklung als ein Maass für die Volta'sche Contactelectricität ansah. Hiergegen wollte ich gerade die Auseinandersetzungen von Clausius geltend machen, der nachgewiesen hatte, dass eine solche Auffassung im allgemeinen nicht gerechtfertigt ist.