**2. Ein für Thermoelektrizität und metallische
Wärmeleitung fundamentaler Effekt;
von Carl Benedicks.**

(Fortsetzung.)

IV. Versuche, welche die Existenz des Effektes direkt beweisen:

2. Flüssiges Quecksilber.

Einleitung. — Obgleich William Thomson durch sorgfältige Experimentaluntersuchungen die reale Existenz des von ihm theoretisch erschlossenen, nach ihm benannten Effektes bewiesen hatte (1856), und obgleich derselbe durch Le Roux für verschiedene Metalle zum Gegenstand eingehender Messungen gemacht worden war (1867), bestand lange Zeit hindurch Zweifel daran, daß der Thomsons Effekt etwas grundsätzlich Neues war; man war geneigt (Clausius u. a.), ihn nur als ein von gewissen — unklar vorgestellten — Molekular- oder Strukturänderungen vorgetäuschten Peltiereffekt anzusehen.¹⁾

Erst nachdem H. Haga¹⁾ die Existenz des Thomsoneffektes an einem *flüssigen Metall* (Hg) festgestellt hatte, konnte bekanntlich diesen Einwänden jeder sachliche Grund entzogen werden.

Es ist nun vorherzusehen, daß ähnliche Einwände immer noch gegen den in dieser Arbeit für feste Metalle bewiesenen thermoelektrischen Effekt (etwa invertierter Thomsons Effekt) erhoben werden können. Ich betrachte deshalb die Beweise seiner Existenz nur dann endgültig zum Abschluß gebracht, wenn es gelungen ist, sie auf flüssiges Metall auszudehnen. Aus diesem Grunde habe ich sehr viele Arbeit an Versuchen, den Nachweis des betreffenden Effektes für Quecksilber zu führen, geopfert, obschon es von vornherein klar war, daß dies viele Schwierigkeiten bereiten würde.

Hier ist nur über das Wichtigste zu berichten.

1) Vgl. H. Haga, Wied. Ann. **82**, p. 131. 1887.

Versuch 16. — *Methode des Versuches 9.*

Anordnung. — Die am meisten aussichtsreiche Methode erschien mir nach der an festen Metallen gewonnenen Erfahrung diejenige der Versuche 9 oder 10, d. h. Aufhängen einer dünnen aus Hg bestehenden Platte mit einseitiger Wärmezuführung im Magnetfelde.

Es bereitete erhebliche rein technische Schwierigkeiten, ein zu diesem Zwecke geeignetes Gefäß zu verfertigen. Den besten Erfolg hatte folgende Ausführung (Fig. 25).

Fig. 25.

Aus 0,12 mm dicken Deckgläsern wurden zwei Stücke 18×8 mm, nebst einigen 1 mm schmalen Leisten, zugeschnitten und mit einer Mischung von Wasserglas und Talk so zusammengekittet, daß die in Fig. 25 ersichtliche Küvette *A* entstand. Rechts oben und unten, wo der Zutritt frei war, sind, über die Küvette greifend, kleine Glasrohre *B B'* angekittet. Diese sind so hergestellt, daß das Ende eines Rohres (äußerer Durchmesser 2,5 mm) zu einem dickwandigen Kügelchen (3 mm) aufgeblasen wurde; es wurde dann die Kugel mit einer diamantierten Stahlscheibe geeigneter Dicke zur Hälfte aufgesägt. Beim oberen Röhrchen ist für die Wärmeausdehnung des Hg ein Reservoir vorgesehen. Nachdem mit Hg gefüllt und unten quecksilberdicht zugeschmolzen war, wurden die die Erhitzung vermittelnden Kupferscheiben *C C'* angebracht; sie waren der Hitzeübertragung wegen mit vorsichtig angelöteten, kleinen Fütterungen aus Kupferblech *D D'* versehen, die um *B B'* festgekittet wurden. (Eine Berührung zwischen Hg und Cu war ausgeschlossen.)

Schließlich ging durch zentrale Löcher in *C C'* ein oben hakenförmig umgebogener Glasstiel *E E'*, welcher einen Spiegel von 7×9 mm trug. Gewicht des fertigen Systems 1,35 g.

Aufgehängt wurde das System im Felde des Elektromagnets (Versuch 10), das aber zunächst nur in einer Feldrichtung benutzt wurde (etwa wie das feste Feld in Versuch 9); übrige Versuchsanordnungen waren genau unverändert.

Beobachtungen. Vgl. Tab. 21.

Tabelle 21.

Quecksilber in konstantem Magnetfelde.

Feld H Gauss	Hitz- strom Amp.	Erhitzung		α mm	α Mittel mm
		oben	unten		
0	1,0	752	752	0	- 1,5
„	„	753	751	- 2	
„	„	753	752	- 1	
500	1,0	940	960	20	19
„	„	945	964	19	
500	1,0	685	708	23	
„	„	681	700	19	19
„	„	681	697	16	
„	„	679	696	17	

Wie aus diesen Beobachtungen ersichtlich, betrugen die von der Erhitzungsdifferenz verursachten Ausschläge im Felde $H = 0$ nur 1—2 Skalenteile.

Ergebnis. — Die in einem Felde $H = 500$, bei zwei verschiedenen Einstellungen, beobachteten Ausschläge ergaben einen Mittelwert 19, was eher mehr als weniger ist wie der bei Kupfer beobachtete Wert (striktter Vergleich doch nicht möglich).

Dieser Versuch (vom 14. Dezember 1916) wurde als Beweis betrachtet, daß der Effekt auch in Quecksilber auftritt.

Versuch 17. — Methode des Versuches 10.

Aufgabe. — Indessen war bei obiger Versuchsreihe nicht kontrolliert worden, daß eine Umkehrung des Feldes auch die Richtung des Ausschlages verändert. Auch war die Feldrichtung außer acht gelassen, so daß die wichtige Zeichenkontrolle des Effekts (in bezug auf das Vorzeichen des Thomson-effektes) ausblieb.

Es wurde deshalb folgende, vollständigere Beobachtungsreihe angestellt (Tab. 22a), in der außerdem die Stärke des Hitzstromes absichtlich vermindert wurde (Tab. 22b).

Beobachtungen. Vgl. Tab. 22a u. b.

Diskussion. — Aus den in der Tab. 22a gegebenen Beobachtungen (vom 31. Dez. 1916 bis 2. Jan. 1917) geht folgendes hervor.

Tabelle 22a.

Quecksilber in veränderlichem Magnetfelde.

Feld H Gauss	Hitz- strom Amp.	Erhitzung		a mm	$\frac{1}{2}(\alpha_a - \alpha_b)$ mm
		oben	unten		
a 0	1,0	757	756	+ 1	
b „	„	755	752	- 3	+ 1
a 250	„	736,5	722	- 14,5	
b „	„	741	726	- 15	
a 500	„	755	776	+ 21	
b „	„	755	775	+ 20	- 17,6
a 740	„	742	726	- 16	
b „	„	745	729	- 16	
a 980	„	758	780	+ 22	
b „	„	758	777	+ 19	- 18,2
a 1400	„	738	725	- 13	
b „	„	743	729	- 14	
a 1980	„	757	780	+ 23	
b „	„	757	776	+ 19	- 17,2
a 2980	„	741	728	- 13	
b „	„	741	729	- 12	
a 3980	„	750	772	+ 22	
b „	„	750	769	+ 19	- 16,5
a 4980	„	739	728	- 11	
b „	„	739	729	- 10	
a 5980	„	737	757	+ 20	
b „	„	735	752	+ 17	- 14,5

Tabelle 22b.

Quecksilber in veränderlichem Magnetfelde; Verminderung des Hitzstromes.

Feld H Gauss	Hitz- strom Amp.	Erhitzung		a mm	$\frac{1}{2}(\alpha_a - \alpha_b)$ mm
		oben	unten		
a 0	1,0	794	795	+ 1	
b „	„	805	805	0	+ 0,5
a 500	0,37	751	748	- 3	
b „	„	750,5	747	- 3,5	
a 1000	„	774	777,5	+ 3,5	
b „	„	773	776	- 3	- 3,2
a 1500	0,20	745,5	744,5	- 1,0	
b „	„	745,5	744,5	- 1,0	
a 2000	„	773,2	774,0	+ 0,8	
b „	„	772,8	774,0	+ 1,2	- 1,0

1. Im Felde $H = 0$ ist der Einfluß der Erhitzung zu vernachlässigen.

2. Bei sämtlichen übrigen Feldern beobachtet man einen sehr deutlichen Effekt, und zwar kehrt ohne Ausnahme das Vorzeichen des Ausschlages mit demjenigen des Feldes um. Diese nötige Kontrollbedingung ist also erfüllt. (Daß die Ausschläge nicht symmetrisch sind — die positiven etwas größer als die negativen, dem Betrage nach —, hängt hauptsächlich davon ab, daß die Nullage des Systems ($H = 0$, keine Erhitzung) ziemlich stark auf der Seite der größeren Ausschläge (bei 773) lag; wegen der beträchtlichen Torsion des Quarzfadens werden diejenigen Ausschläge verkleinert, die von dieser Lage am meisten abweichen. Wie schon oben angeführt, kann wegen der Veränderlichkeit der Feldrichtung beim benutzten Elektromagnet dieser Asymmetrie nur mit großer Mühe abgeholfen werden, worauf wenig Gewicht gelegt wurde.

3. Die Größe des algebraischen Mittels der Ausschläge stimmt, für das schon früher benutzte Optimum $H = 500$, sehr gut mit der vorigen Reihe überein (18,2 bzw. 19); die nachfolgende Abnahme ist auf die zunehmende Direktionskraft zurückzuführen, die vom Paramagnetismus der im System benutzten geringen Kupfermenge herrührt.

Soweit ergibt sich eine sehr schöne Bestätigung der Tab. 21 (Existenz des Effektes bei Hg). Dazu können wir noch die Beobachtungen der Tab. 22b hinzufügen: es erschien von einigem Interesse zu erfahren, wie weit man die Stärke des Hitzstromes, unter Beibehalten deutlicher Ausschläge, vermindern konnte.

4. Es ergab sich, daß noch bei einer Stromstärke von nur 0,20 Amp. ein deutlicher Effekt bestehen blieb; hinzugefügt sei dabei, daß bei dieser schwachen Erhitzung die Ausschläge genauer abzulesen sind als sonst.

5. Jetzt kommt aber ein Punkt, wo das Resultat mit den Erwartungen eine ausgesprochene Unstimmigkeit ergab.

Die erhaltenen Ausschläge haben nämlich durchwegs das entgegengesetzte Vorzeichen wie das (in Tab. 11, p. 42) für Kupfer gefundene, und dasselbe Vorzeichen wie dasjenige für Konstantan (Tab. 13, p. 45), während doch nach dem für Hg angegebenen Werte des Thomsonkoeffizienten gerade das Entgegengesetzte zu erwarten ist.

Wir haben nämlich nach K. Baedekers¹⁾ Zusammenstellung folgende Thomsonkoeffizienten bei 0—50° C (in Mikrokalorien pro Coulomb):

Quecksilber	+ 1,62
Kupfer	+ 0,38
Konstantan	- 5,50

Es muß demgemäß das Vorzeichen des neuen Effektes (etwa des invertierten Thomsons effekts) demjenigen des Kupfers, nicht des Konstantans, ähnlich sein.

6. Um jede Verwechslung sicher auszuschließen, wurden die Bestimmungen an Kupfer und an Konstantan in unmittelbarer Folge der Hg-Bestimmungen wiederholt. Es ergab sich dabei eine vollständige Bestätigung des früheren Resultates, wie aus folgender Tabelle ersichtlich.

Tabelle 23.
Kontrollbestimmungen an Kupfer und Konstantan.

Stoff	Feld <i>H</i> Gauss	Hitz- strom Amp.	Erhitzung		α mm	Mittel $\frac{1}{2}(\alpha_a - \alpha_b)$ mm	Nach Tabb. 11 bzw. 13
			oben	unten			
Kupfer	0	1,0	194	194	0	0	—
	a 980	"	187	208	+21	+ 19	+ 21,5
			187	208	+21		
	b "	"	200	183	- 17		
			199	183	- 16		
	a 1400	"	186,5	212	+25,5	+ 22	+ 23,7
			187,5	211,5	+24		
	b "	"	204,5	186	- 18,5		
			204,5	186	- 18,5		
Kon- stantan	a 500	"	782	723	- 59	- 65	- 64
			784	724	- 60		
	b "	"	659	730	+ 71		
			658,5	728	+ 69,5		

Diese Zahlen stimmen sogar in quantitativ zufriedensetzender Weise mit den früher gefundenen überein, wie aus der letzten Spalte ersichtlich.

Die für Quecksilber gefundene Diskrepanz war somit eine unleugbare.

1) K. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. Braunschweig 1911. p. 76.

7. Es wurde dann durch allerlei Abänderungen des benutzten drehbaren Systems versucht, irgendwelche Fehlerquellen in den Beobachtungen der Tab. 22 ausfindig zu machen. Insbesondere wurde die das Quecksilber aufnehmende Küvette, Glasrohrschlingen usw. ohne jede metallisch leitende Substanz hergestellt. Eine unerwartete Schwierigkeit erwuchs dabei, wie sich herausstellte, aus dem Umstande, daß das reine Quecksilber ziemlich stark diamagnetisch ist; die Zugabe irgendeiner para- oder ferromagnetischen Substanz in genau abgepaßter Menge war unvermeidlich, um die Versuchsanordnung benutzen zu können. Durch diese Versuche — von denen allerdings nur wenig gelungen waren — konnte *nicht das geringste Anzeichen gewonnen werden, daß ein anderes Vorzeichen als das in der Tab. 20 gefundene dem Hg zukommen könnte.*

Versuch 18. — Methode des Versuches 11.

Aufgabe. — Nachdem also die Methode des Versuches 10 wiederholt zur Anwendung gekommen war, ohne für Hg den Grund eines Zeichenfehlers zu entschleiern, wurde die verwendete Methode des Versuches 11 für Hg geprüft. Es wurde also versucht, ob es möglich sei, einen durch den thermoelektrischen Effekt bewirkten, nur aus Quecksilber und unleitendem Material bestehenden Rotationsapparat zu konstruieren.

Ausführung. — Das erste Hg-Rad bestand aus zwei kurzen Jenenser Durrobaxglaszylindern, konzentrisch an einen (aus einem Uhrglas ausgefrästen) gewölbten (um bei der Erhitzung nicht gefährdet zu werden) Glasring angekittet; der Zwischenraum wurde mit 68 Glimmerscheiben in Zellen radial aufgeteilt (nur jede dritte wurde mit Hg, die anderen mit Kieselgur gefüllt). Von einer näheren Beschreibung sei abgesehen; es sei nur eine photographische Abbildung gegeben (Fig. 26, links).

Das Magnetfeld wurde durch einen besonderen Elektromagnet erhalten.

Dieser Rotationskörper hatte das Verdienst, gegen schroffe Temperaturänderungen recht unempfindlich zu sein (nur spät entstand der an dem Bilde zu sehende Sprung), hatte aber den Nachteil, *sehr schwer* zu sein: Gewicht 155 g (!), was eine sehr erhebliche Spitzenfriktion herbeiführte.

Beobachtungen. — Auch war eine automatische Bewegung nicht zu erhalten. Es zeigte sich aber, daß, wenn bei einer gegebenen Feldrichtung dem Rotor eine gewisse Rotation von außen mitgeteilt und, dieselbe längere Zeit durch eine Erwärmung von oben unterhalten wurde, nunmehr die entgegengesetzte Rotation bei der Erwärmung recht bald vernichtet wurde. Beim Umkehren der Feldrichtung kehrten auch diese *bevorzugten Richtungen* um. Im Felde Null konnte keine derartige Einwirkung wahrgenommen werden.

Fig. 26.

Einige Versuche, die Spitzenfriktion durch die Anwendung einer gegen einen ebenen Karborundumkristall als Steindecke arbeitenden Quarzspitze¹⁾ herabzusetzen, blieben leider ohne nennenswerten Erfolg.

Wenn der Kupferrotor des Versuches 11 mit Porzellanringen sukzessiv beschwert wurde, zeigte sich, daß bei einem Totalgewicht von 55 g die Rotation durch Erwärmung ausblieb. Es darf also keineswegs wundernehmen, wenn das dreimal schwerere Hg-Rad etwas schwerbeweglich war!

1) Vorschlag meines Freundes O. Tenow.

Als der Versuch mit dem schweren Hg-Rotor so wiederholt wurde, daß er in einem langen „Lametta“-Band aufgehängt wurde, ergaben sich kleine Drehungen in demselben Sinne wie vorher.

Es wurde noch aus Glimmer ein bedeutend leichter Hg-Rotor gebaut, mit einem Gewicht von nur 22,5 g (Fig. 26, rechts). Mit demselben wurde erreicht, daß die Rotation bei der Erhitzung von unten von selbst einsetzte; diese Fähigkeit ging aber bald verloren (Ausspritzen des Hg).

Ergebnis. — Das Bemerkenswerte dieser — ungeachtet der darauf verwendeten, nicht unbedeutenden Mühe — nicht sehr beweiskräftigen Rotationsversuche liegt nun darin, daß die gefundene Umdrehungsrichtung in den drei Fällen mit derjenigen des Cu-Rotors, *ceteris paribus*, übereinstimmte. Da indessen die Asymmetrie der leitenden Teile, die hier durch verschiedene Dicke erhalten wurde, die entgegengesetzte war wie beim Cu-Rotor, so bestätigt sich nur die fragliche Diskrepanz. (Wenn dieses Ergebnis etwas unsicher ist, so wurde wenigstens keine Andeutung in entgegengesetzter Richtung gefunden.)

Versuch 19. — Bestimmung des Thomsonkoeffizienten des benutzten Quecksilbers.

Aufgabe. — Nachdem also das von mir in Versuch 16 gefundene Vorzeichen des Effektes in Hg sich nur bestätigt hätte, blieb kaum eine andere Möglichkeit übrig, als daß dem von mir benutzten Quecksilber tatsächlich ein negativer Thomsonkoeffizient zukommen mußte.

Es wurde demgemäß eine solche Bestimmung des Thomsonkoeffizienten vorgenommen.

Anordnung. — Ein Glasrohr wurde in der Mitte verjüngt und U-förmig umgebogen. Die Stromzuführung geschah durch an den Enden seitlich angeschmolzene Rohrstützen (Nickelelektroden); die Temperaturmessung geschah durch die Lötstellen eines Kupfer-Konstantan-Elements, die bis zum verjüngten Teile durch zentrale, einseitig geschlossene Glasröhren eingeführt wurden. Wegen der Verjüngung nahm die Mitte durch die Stromwärme eine (nicht gemessene) erhöhte Temperatur an.

Die Umkehrung einer Stromstärke von 50–52 Amp. ergab recht regelmäßige Ausschläge (dafür ist unbedingt nötig, daß

der warme Teil nach oben und nicht horizontal gerichtet ist!) von etwa 33 Skalenteilen (Grenzwerte 26—36). Es zeigte sich, daß *diejenige Lötstelle sich erwärmte, bei der der Strom vom kälteren zum heißeren Teil ging, d. h. daß der Thomsoneffekt tatsächlich ein negativer war.*

Kontrollversuche mit ähnlicher Anordnung ergaben

für Kupfer positives Vorzeichen

„ Eisen negatives „

wie es sein muß.

Verhielt sich nun das von mir benutzte Quecksilber gegen das von anderen Forschern benutzte abweichend?

Ein Blick in die Originalliteratur beweist, daß dies in keiner Weise der Fall ist. Der Kürze wegen sei nur das Schlußergebnis zusammengestellt; eingeordnet ist noch die obige Bestimmung.

Vorzeichen des Thomsons effekts in Hg:

W. Thomson	1856	theoretisch	negativ
H. Haga	1886	experimentell	„
C. Schoute	1907	„	„
P. Cermak	1910	„	„
C. Benedicks	1917	„	„

Wir können also vollständig überzeugt sein, daß *der Thomsonkoeffizient des Quecksilbers negativ ist.*

Es muß also festgeschlagen werden, daß die diesbezüglichen Angaben K. Baedekers¹⁾ — die sich in seiner Tab. XIV (3 Werte) und in Tab. XVI (2 Werte) vorfinden — falsch sind.²⁾

Um einen bloßen Druckfehler handelt es sich offenbar nicht.³⁾

1) K. Baedeker, l. c. p. 76 bzw. 86.

2) Die nach Baedeker abgedruckten Angaben enthalten jedenfalls diesen Fehler, so bei F. Krüger, Handbuch der Naturwissenschaften, Bd. X. p. 406; W. Deutsch, Metallphysik, Braunschweig 1916.

3) An und für sich ist es ja gänzlich gleichgültig, wie Baedeker dazu kam, diesen Fehler einzuführen (auch wenn derselbe dem Verf. viel Mühe verursacht hat!). Hervorgehoben sei jedoch noch, daß dieser Fehler damit in Zusammenhang stehen dürfte, daß der thermoelektrische Koeffizient β für Hg — entgegen denjenigen der Homologen Zn und Cd — negativ ist; vgl. Baedekers Tab. X. Dieses Minuszeichen hat nun dieser Autor in seiner Tab. XVI ohne weiteres zu + geändert; da β und die Thomsons koeffizienten ja symmetrisch sind, konnte der in Tab. XVI angestellte Vergleich nur dann richtig erscheinen, wenn auch bei letzterem Werte das Zeichen geändert wurde. Hauptsache ist, daß die Aufmerksamkeit auf diesen doppelten Fehler gerichtet wird.

Schlußergebnis. — Wir kommen also zu folgendem Resultat: Die gefundene, unzweideutige Diskrepanz zwischen dem von mir gefundenen Vorzeichen des neuen Effekts für flüssiges Quecksilber und dem von Baedeker angegebenen Vorzeichen des Thomseffekts dieses Metalles ist restlos verschwunden, indem es sich herausgestellt hat, daß letzteres Vorzeichen falsch ist.

Versuch 20. — Versuch, das Drosselprinzip für Hg zu benutzen.

Aufgabe. — Nachdem also sowohl die Existenz als — wie früher für Kupfer, Blei, Konstantan — auch das notwendig zu erwartende richtige Vorzeichen des fraglichen Effekts in flüssigem Quecksilber experimentell festgelegt worden war, konnte die gestellte Aufgabe als erledigt betrachtet werden.

Da es indessen nicht zu vermeiden ist, daß die vorliegende Arbeit in einem kategorischen Bestreiten des bisher als fundamental angesehenen Magnusschen Satzes oder Gesetzes ausmündet, erschien es noch wünschenswert, diejenigen Mittel zu wählen, deren sich Magnus bei seinem negativen Resultat bedient hatte: an das Nadelgalvanometer angeschlossener, aus Quecksilber bestehender Leiterkreis; oder aber den Grund genau anzugeben, weshalb seine Versuche fehlschlagen mußten.

Vergebliche Vorversuche. — Von den zahlreichen Vorversuchen, die ich angestellt habe — hauptsächlich früher, als mir die Sachlage genügend klar geworden war —, seien hier einige mitgeteilt.

Der allererste der diesbezüglichen Versuche bestrebte einen größeren Temperaturfall in folgender Weise zu erzielen. In der Mitte eines dünnwandigen Glasrohres (Lumen 4 mm) wurde eine dünne Glimmerscheibe angebracht, in die ein Loch von 0,45 mm Durchmesser gebohrt war. Beiderseitig war das Rohr von gut passendem Kupferblech bekleidet, durch welches die Erhitzung bzw. Abkühlung geschehen sollte. Jedes Resultat blieb aus (und würde mit dem jetzigen, empfindlicheren Panzergalvanometer ausbleiben!).

Der nächste Weg war, zu versuchen, ob die Wirkung nicht dadurch verstärkt werden könnte, daß das Quecksilber durch 60 dünnwandige (nicht sehr feine!) Kapillaren unterteilt würde; gleichzeitig wurde der Rohrdurchmesser größer (8,5 mm) und die Glimmerwand mit ca. 90 Löchern versehen; 4 T-Rohrstutzen in der nächsten Nähe sollten evtl. warmes bzw. kaltes Hg zuströmen lassen. Erfolglos.

Es wurde dann der Durchmesser der Glaskapillaren stark vermindert; zwei Bündel, die wechselweise elektrisch erhitzt werden konnten, tauchten in eine Hg-Masse hinunter. Bei dieser Ausführung trat eine erhebliche technische Schwierigkeit hervor: die dünnen Kapillaren so *luftfrei* zu erhalten, daß nicht beim Erhitzen die Hg-Faden reißen. Nur ganz unregelmäßige Ausschläge wurden erhalten.

Um die Kapillaren erfüllt zu bekommen, sollte das warme Hg — das war der nächste Weg — unter Druck ausströmen. In einem Glasrohre (widerstandskräftiges Durrobax; Lumen 8 mm) wurde zunächst ein abschließender Pfropfen (aus demselben Glase) eingeschliffen und dann dieser mit 60 eingefrästen, sehr feinen Rinnen versehen (etwa wie in Palmaers Tropftrichter!). Das asbestgekleidete Rohr war mit einer Heizspule aus Chromnickel versehen (40 Volt). Beim Einsenken in kaltes Hg waren Ausschläge (Vorlesungsgalvanometer) fast immer zu beobachten. Diese waren jedoch von *Stromdurchgang durch Asbestschicht und Glas* verursacht. Auch machte es bedeutende Schwierigkeiten, die Rinnen gleichmäßig gefüllt zu erhalten (elektrischer Widerstand wechselte zwischen ca. 12 und 120 Ohm!).

Um dieselben leichter gleichmäßig gefüllt zu erhalten, die Rinnen des Pfropfens müssen runden Durchschnitt haben.¹⁾

Mit einem solchen Pfropfen wurde ein Rohr zentral ausgerüstet; beiderseitig 1,6 m lange Steigröhre; Erhitzung bzw. Kühlung durch umwundene Bleispiralen (Wasserdampf; Kühlwasser).

Resultat. — Eventuelle Ausschläge von der Größe der Beobachtungsfehler.

Wegen der auffallenden Schwierigkeiten wurde definitiv zur Methode des Versuches 10 übergegangen, die weit aussichtsreicher schien, — und die ja auch zum Ziele führte.

1) Es gelang ein derartiges — für Tropftrichter ausgezeichnetes — Gebilde auf folgende einfache Weise herzustellen. Sehr feine Kapillaren werden in kurze Stücke (10 mm; mechanischer Anschlag!) zerschnitten; gegen einen Kork als Boden werden sie in ein Rohr (dieselbe Glasorte!) eingeführt, bis der Durchschnitt gefüllt ist. Nach Wegziehen des Korkes wird allmählich in der Flamme erhitzt: die Kapillaren kleben zu einem Stück („Glas-Bambusrohr“) zusammen

Heranziehen des Drosselprinzips. — Nachdem ich schließlich in den Besitz des *Drosselprinzips* gekommen war, wurde ein verbesserter Versuch ausgeführt.

Ein dickeres Glasrohr wurde in der Mitte ausgezogen, so daß eine ca. 75 cm lange, 1 mm weite Kapillare entstand; beiderseits blieben dickere Zuleitungen (*A*, *B*, Fig. 27).

In der Mitte wurde die Kapillare nun vor einer Mikroquarzflamme erhitzt und in *seitlicher Richtung ausgezogen*, so daß eine verhältnismäßig dünnwandige Drosselstelle *C* entstand. Dank der Kleinheit der Flamme konnten die Rohrenden noch etwas aufgeblasen werden (vgl. bei *C'*).

Das Rohr wurde dann U-förmig gebogen und an einem Holzbrett *D* befestigt; der Metalldraht *E* dient als Schutz.

Für die Erhitzung (Mikroquarzflamme!) bzw. Vergrößerung der Ausstrahlung waren noch kleine umgebogene Bleche aus Schablonenkupfer, *a* und *b*, vorgesehen.

Beobachtungen. — Aus Beobachtungen mit einigen solchen an das Panzergalvanometer angeschlossenen Apparaten ging folgendes hervor.

1. Es ist recht schwierig, das Quecksilber beiderseits der Drosselstelle identisch zu bekommen (oft immer gleichgerichtete Ausschläge bei gleichzeitiger Erhitzung von *a* und *b*!), obgleich recht reines destilliertes Hg zur Anwendung kommt. Es scheint, daß das Hg in Berührung mit warmem Glas in thermoelektrisch merkbarer Weise *chemisch verändert* wird (die Füllung geschah von der einen Seite).

Auch andere Zeichen einer schwachen chemischen Einwirkung wurden wahrgenommen.

2. Wenn die Erhitzung so weit getrieben wurde, daß Kochen einsetzte, waren in der Regel deutliche, einseitige Ausschläge zu beobachten. Es wurde nicht entschieden, ob dies *nur* auf den dabei eintretenden Abbrüchen der *Leitung* beruht (dabei kommen ja etwaige in der geschlossenen *Leitung* vorhandene, fremde Thermokräfte zum Vorschein).

Fig. 27.

8. In gewissen Fällen beobachtete man außerdem kleine Ausschläge, die beim Erhitzen der anderen Seite ihre Richtung änderten. So ergab ein Rohr bei den ersten, vorsichtigen Erhitzungen folgende Ablesungen.

Tabelle 24.

Thermospannung 1. Art in Quecksilber.

Erhitzung bei	Ausschlag mm
a	— 5
	— 5
b	+ 3
	+ 2,5
a	— 3

Auf eine Erhitzung der fremden Lötstelle (Pt-Elektroden in *A* und *B*, Fig. 27!) konnten diese Ausschläge unmöglich zurückgeführt werden (dasselbe Erhitzen der langen Kapillare bedeutend näher an *A* bzw. *B* war ohne Einfluß!). — Nulllage des Galvanometers ideal konstant.

Ergebnis. — Als sicheres Resultat, d. h. als *Galvanometerausschläge der Thermokraft 1. Art des Hg*, wage ich Obiges nicht zu behaupten; denn bei fortgesetztem stärkeren Erhitzen wurden die Ausschläge *nur negative* (chemische Einwirkung?).

Anstatt die Versuche dieser Art — die immer, wie wir sehen werden, an der Grenze des Erreichbaren zu erwarten sind — fortzusetzen, werden wir abschließend noch einen Versuch mit festem Platin anführen, welcher für die Versuche mit Quecksilber klärend wirken wird.

Versuch 21. — *Einfluß der Wärmeleitung eines den Drosselpunkt umgebenden Mediums.*

Aufgabe. — Da eine Quecksilbermasse nicht ohne ein Gefäß irgendwelcher Art zur Untersuchung gelangen kann, und nur durch die Anwendung einer Drosselstelle an wahrnehmbare Ausschläge zu denken ist, ist es von Interesse, zu erfahren, wie eine solche von der Wärmeleitung der Gefäßsubstanz beeinflußt wird.

Anordnung. — Die in Versuch 15e benutzten dicken Platindrähte (1 mm) wurden zwischen Asbestplatten be-

festigt. Die herausragenden, ein Drosselkreuz bildenden Enden wurden vor dem Gebläse stark erhitzt, so daß Zusammenschweißen erfolgte (Fig. 28 I). Es wurde an das Panzergalvanometer angeschlossen.

Beobachtungen. — Da eine konstante, minimale Mikroquarzflamme 2 mm unter den freien Enden *a* und *b* placiert wurde, erhält man die in folgender Tabelle unter I angegebenen hohen Werte (Mittel 223).¹⁾

Es wurde dann die Kreuzstelle mit einer Spur niedrig schmelzendem Bleiglas (Einschmelzglas) umgeben (gut oxydierende, aber nicht heiße Flamme!). Das Aussehen des glasbekleideten Kreuzes war ungefähr das in Fig. 28 II angegebene.

Die nun bei genau derselben Erhitzung wie früher erhaltenen Ausschläge sind unter II angegeben. Nach Zugabe von etwas mehr Glas (Aussehen wie etwa Fig. 28 III) erhielt man die übrigbleibenden Ablesungen.

Fig. 28.

Tabelle 25.

Herabsetzung der Thermospannung eines Drosselkreuzes durch umgebendes Medium.

Zustand der Drosselstelle	Erhitzen bei	Ausschlag mm	Mittel
I. Ohne Glas (Fig. 28 I)	a	— 215	223
	b	+ 225	
	a	— 230	
II. Mit einer Spur Glas umgeben (Fig. 28 II)	a	— 87	92
	b	+ 97	
	a	— 91	
III. Mit mehr Glas (Fig. 28 III)	a	— 40	43
	b	+ 52	
	a	— 37	

Ergebnis. — Diese Beobachtungen beweisen folgendes.

Die Umkleidung des Drosselpunktes schon mit einer sehr geringen Glasmenge — während übrige Umstände konstant gehalten werden — *genügt, um die Stärke des Thermostromes 1. Art von 223 auf 92 herunterzudrücken.*

1) Die Verbindung von dem Draht *a* mit einem + -Pol ergibt Ausschläge, die als + bezeichnet werden.

Die Zugabe einer etwas dickeren Glasumkleidung genügt, um die Stärke auf 43, d. h. auf $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Wertes herabzusetzen.

Die somit demonstrierte, überaus *große Empfindlichkeit einer Drosselstelle gegen ein umhüllendes Medium* konnte von vornherein erwartet werden: die Größe des Temperaturgefälles — das als der ausschlaggebende Faktor gelten kann — muß ja beträchtlich vermindert werden, wenn — wie in unserem Falle — das Glas einen beträchtlichen Teil des Wärmetransportes übernimmt. Tatsächlich nähert sich ja die wirksame Sektion des metallischen Leiters ja fast dem mathematischen Punkte, so daß die umgebende Glasmasse, wenn auch an sich schlechter leitend, doch einen beträchtlichen Einfluß ausüben muß.

Liegt nun statt Platin ein Metall wie Quecksilber vor, dessen Wärmeleitfähigkeit kaum den zehnten Teil derjenigen des Pt beträgt, *dann muß eine Glasumhüllung noch viel stärker die Effektivität des Drosselkreuzes herabsetzen.*

Die Schwierigkeiten, ein effektives Drosselkreuz aus Quecksilber herzustellen. — Wir sind jetzt im Besitze aller derjenigen Umstände, die beachtet werden müssen, wenn es sich um die Erzeugung irgendwelcher höheren Thermospannung mit *flüssigem Quecksilber* handelt.

Wegen des durch den Koch- und Gefrierpunkt bedingten *beschränkten Temperaturgebietes*, das bei Hg zur Verfügung steht, ist eine sehr empfindliche Versuchsanordnung unbedingt erforderlich. Außer

1. einem genügend empfindlichen Galvanometer ist also nötig,

2. daß man zwei verschieden temperierte Quecksilbermassen herstellen kann, *die sich nur in einem fast mathematisch kleinen Punkte berühren,*

3. ohne daß diese Drosselstelle von irgendeiner beträchtlichen Menge (an der Wärmeleitung teilnehmender) Fremdstanz, wie Glas, bedeckt ist; dieselbe muß außerdem, um sichere Resultate erzielen zu können,

4. dem Quecksilber gegenüber genügend indifferent sein, was mit Glas kaum der Fall sein dürfte.

Nichts ist natürlicher, als daß Magnus' Bestrebungen — seien sie für ihre Zeit noch so hervorragend —, dieses

Problem zu bewältigen, nur fehlschlagen konnten. Schon seinem Galvanometer fehlte wohl die genügende Empfindlichkeit.¹⁾

Wie man nach diesen Auseinandersetzungen findet, gehört das Problem heute noch zu den physikalisch-technisch schwierigsten (gerade aus diesem Grunde ist Verfasser gegen das schließliche positive Resultat von Versuch 20 [Tab. 24] ein wenig skeptisch, obgleich dabei keine direkten Fehlerquellen anzuführen waren).

Die Ursache liegt aber keineswegs darin, daß für Hg die fragliche Thermokraft 1. Art fehlt — ihre Existenz wurde ja mit einer anderen, für diese Aufgabe weit geeigneteren Methode (Versuche 16 und 17) sicher nachgewiesen —, sondern darin, daß dem Quecksilber, wie jeder Flüssigkeit, eigene geometrische Formgebung fehlt.

Man muß unbedingt F. C. Henrici²⁾ recht geben, als er behauptete, daß Vorsselman de Heer irrig war, da er in Quecksilber einen Thermostrom gefunden zu haben glaubte.

Zusammenfassung. — Das negative Resultat von Magnus darf, nach dem was hier angeführt wurde, keineswegs gegen die Existenz der Thermokräfte 1. Art auch in flüssigem Metall angeführt werden.

C. Übersicht der experimentellen Errungenschaften.

Bevor zu einer theoretischen Diskussion übergegangen wird, wollen wir, um das Studium der Frage zu erleichtern, eine Rückschau halten auf die gewonnenen experimentellen Resultate.

Anlaß zur Untersuchung ergab die aus der *phoretischen Elektronentheorie* — deren Grundlagen vom Verfasser³⁾ gelegt worden sind — entspringende Folgerung, daß das Wiedemann-Franzsche Gesetz nur durch einen bisher unbekannten thermo-

1) Die Magnussche Methode, nur gerade beim Zusammenbringen von heißem und kaltem Hg zu beobachten, ist ja an sich weniger sicher als die hier benutzten stationären Methoden, könnte aber vielleicht in Verbindung mit einem empfindlichen Saitengalvanometer mit Vorteil benutzt werden (im ersten, unendlich kurzen Zeitmoment muß ja das Temperaturgefälle recht groß sein können).

2) F. C. Henrici, Pogg. Ann. 80. p. 170. 1850.

3) C. Benedicks, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik, I. c.

elektrischen, auch in ganz homogenem Metalle auftretenden Effekt ihre rationelle Erklärung finden kann. Dieser Effekt sollte etwa zum Thomsons Effekt in derselben Beziehung stehen wie der Seebeckeffekt zum Peltiereffekt.

Die experimentelle Behandlung des Problems: Existenzbeweise des fraglichen Effekts zu erschaffen, ging deshalb von einigen orientierenden Versuchen über die bekannten *Heterogeneffekte* (Seebeck-Peltiereffekt) aus.

I. Versuche über die Beziehungen zwischen den Heterogeneffekten und der Wärmeleitfähigkeit.

Ein gewöhnliches, aus zwei Metalldrähten bestehendes Thermoelement wurde erhitzt in der Nähe einer Berührungsstelle; die beiden kalten Drahtenden seien entweder 1. in Berührung oder 2. voneinander getrennt.

Der im Falle 1 entstehende Thermostrom (Seebeck) muß ja, in Übereinstimmung mit dem zweiten Hauptsatze, Wärme von der erhitzten Berührungsstelle (durch Peltiereffekt) fortleiten; im Falle 2 wird Wärme (leitend) *nur* durch die reine *Wärmeleitung* der Metalldrähte überführt.

Im Falle 1 muß also die (resultierende oder scheinbare) Wärmeleitfähigkeit des Thermoelements *höher* erscheinen als im Falle 2.

Versuch 1 sollte die — demgemäß — *abkühlende Wirkung des Stromschließens* eines Thermoelements zur Erscheinung bringen. Resultat: die Wirkung war *unmerklich klein*. Die Ursache dieses Befundes ist einleuchtend diejenige, daß der Widerstand der Drähte zu beträchtlich ist.

Versuch 2 realisiert Fall 1 und 2 *gleichzeitig*, und zwar dadurch, daß zwei in der Mitte erhitzte Kupfer- bzw. Konstantanbänder einerseits 1. der *Länge nach verlötet* (Widerstand der möglichen lokalen Thermokreise also minimal!), andererseits 2. *voneinander isoliert* sind. Resultat: Die scheinbare Wärmeleitfähigkeit erweist sich im Falle 1 merkbar höher als im Falle 2 (Temperaturdifferenz mit einem Galvanometer bestimmt!).

Versuch 3 demonstriert dieselbe (nach der Wärmetheorie nötige, aber recht instruktive) Tatsache (unter Benutzung temperaturempfindlicher Farbe).

Durch diese orientierenden Versuche wird folgende Schlußfolgerung einleuchtend: Ein *heterogener*, der Länge nach zusammengelöteter Leiter (wo also kräftige lokale Thermoströme entstehen können!) bekommt tatsächlich *eine merkbar verminderte Wärmeleitfähigkeit, wenn die Teile voneinander isoliert werden.*

Es kommt jetzt darauf an, für die *Homogeneffekte* (erwarteter Effekt, Thomseffekt) Analoges experimentell herauszufinden.

II. Versuche über die Beziehungen zwischen den Homogeneffekten und der Wärmeleitfähigkeit.

Wenn nun auch in einem ungleich temperierten, homogenen Metall, der Annahme nach, Thermoströme, „die zwar sehr stark, aber wohl etwa als Mikrowirbelströme auftreten“, regelmäßig wirksam sind, so muß man erwarten, daß *die Wärmeleitfähigkeit merkbar vermindert wird, wenn das Metall genügend fein unterteilt wird* (zunächst als in Richtung des Wärmestromes isolierte Drähte).

Versuch 4 bestand teilweise in vorbereitenden genauen Bestimmungen bezüglich der Anwendungsmöglichkeit eines von der Firma AEG. für Selbstinduktionszwecke hergestellten, fein unterteilten Kupferkabels (135 isolierte 0,07 mm dicke Drähte).

Eine direkte Übertragung des Versuches 2 auf den homogenen Fall ergibt: gleichzeitiger Vergleich der Wärmeleitfähigkeit 1. eines (grundsätzlich) *massiven Leiters* und 2. eines (etwa aus dem fraglichen Kabel hergestellten) *Bündels von genau gleicher Länge und Kupfersektion* (und also auch Kupfermasse!), denen demgemäß genau dieselbe elektrische Leitfähigkeit zukommt.

Der Versuch ergab zunächst kein sicheres Resultat.

Versuch 5. Der anzustellende Vergleich wurde, größerer Sicherheit wegen, mit einer *thermischen Wheatstoneschen Brücke* durchgeführt. *Erstes positives Resultat: Wärmeleitfähigkeit im 2. Falle merkbar herabgesetzt.* Unterteilungsgrad des Kabels also genügend.

Versuch 6 stellte grundsätzlich ein Zurückkehren zu der einfacheren Anordnung des Versuches 4 dar, wurde aber als

Präzisionsversuch ausgeführt, wo mögliche Fehlerquellen berücksichtigt und eingehend diskutiert wurden.

Resultat: der gefundene Effekt sicher bestätigt; die Verminderung der Wärmeleitfähigkeit im Falle 2 (mit vorhandenem Unterteilungsgrad) scheint wenigstens ca. 5—10 Proz. zu betragen.

Versuch 7 war die homogene Parallele zu Versuch 3. Der Unterschied war sogar mit temperaturempfindlicher Farbe gut zu demonstrieren.

Versuch 8. Das zunächst für Kupfer gewonnene Resultat wurde für *Platin bestätigt*, und zwar in der Form dünnster Folie (Dicke 0,007 mm), die 1. so dicht wie möglich, 2. mit dünner Zwischenlagerung von Glimmerschuppen zu Zylindern desselben Durchmessers aufgewunden wurde.

Schlußfolgerung. — *Die Wärmeleitfähigkeit der Metalle ist nicht, wie bisher angenommen, eine dem betreffenden Metall ohne weiteres charakteristische Größe, sondern sie nimmt mit steigendem Unterteilungsgrad des Metalles ab.*

Dies stellt einen *indirekten Beweis* dar für die Realität der theoretisch erschlossenen thermoelektrischen Ströme im homogenen Metall; denn sonst ist für die somit festgestellte Abnahme der Wärmeleitfähigkeit kein Grund anzugeben.

III. Versuche, welche die Existenz des erwarteten thermoelektrischen Effektes direkt bewirken. 1. Feste Metalle und Legierungen.

A. *Stromdurchflossener Leiter in einem Magnetfelde drehbar aufgehängt.* (Wegen eines geringen Widerstandes kann die Stromstärke auch bei kleinen Spannungen große Beträge annehmen.)

Versuch 9. Das zu untersuchende Metall, Kupfer, wurde als bewegliches System in einem unveränderlichen Magnetfelde aufgehängt, und zwar als dünne Platte, die von oben oder von unten (durch Strahlung) *unsymmetrisch* erhitzt wurde.

Erhalten wurden *reproduzierbare, regelmäßige Ausschläge*, welche die ersten direkten Existenzbeweise des erwarteten Effekts waren.

Versuch 10 umfaßt mehrere verschiedene Beobachtungsreihen. Der Hauptunterschied gegen vorigen Versuch ist, daß ein Elektromagnet zur Anwendung kam. Sicher wurde fest-

gestellt, daß aufsteigende Luft usw. keinen Fehler verursacht, daß das Vorzeichen der Ausschläge mit der Feldrichtung umkehrt, daß ihre Größe im allgemeinen mit der Feldstärke zunimmt usw.

Besonders wichtig war die Feststellung, daß für das *Blei*, wo der Thomseffekt ja nahezu Null (schwach positiv) ist, auch die erhaltenen Ausschläge nahezu Null (schwach positiv) waren; ebenso wurde festgestellt, daß für *Konstantan*, wo der Thomseffekt negativ ist, und zwar sehr stark, auch negative Ausschläge, und zwar außerordentlich starke, erhalten wurden.

Versuch 11. Das Prinzip des vorigen Versuches wurde zur Konstruktion eines *kontinuierlich rotierenden thermoelektrischen Motors* verwertet. Seine konstante Arbeitsleistung schließt mehrere sonst mögliche Fehlerquellen vollständig aus.

B. *Der stromdurchflossene Leiter verursacht die Drehung einer Magnetnadel.*

Versuch 12. Die Parallele zu Seebecks klassischer Demonstration (mit Magnetnadelpaar auf Spitze). Kräftige Ausschläge; Resultat jedoch etwas unsicher, da das im Kreise eingehende Kupfer nicht beiderseits identisch war.

Versuch 13. Der Kreis besteht aus identischem Material (Kupferkabel allein), so zusammengelötet, daß bei der Erhitzung eine Strecke von höherem Temperaturgefälle entsteht; Apparat an ein Panzergalvanometer angeschlossen. Resultat: sehr kräftiger Effekt.

Versuch 14. Der Kreis besteht ausschließlich aus dem unveränderten Kupferkabel, *ohne jeden Fremdmetall*; Temperaturgefälle durch mit Glimmer isolierte Kupferbacken erhalten. Resultat: auch bezüglich der Richtung dasselbe wie in den Versuchen 12 und 13.

Mit diesem Versuch 14, der schon als sehr *rein* zu bezeichnen ist (Inhomogenität usw. ausgeschlossen!), war wenigstens (in Anbetracht von Abschnitt IV!) die Aufgabe als erledigt zu betrachten, experimentelle Beweise zu liefern dafür, daß *in einem homogenen Leiter, durch Verschiedenheit des Temperaturgefälles allein, Thermospannungen entstehen, die durch ein angeschlossenes Galvanometer gemessen werden können.* Dieselben wurden als *Thermospannungen 1. Art* bezeichnet.

Das benutzte Galvanometer war jedoch (Versuche 13 u. 14) ein hochempfindliches, und das Problem stellte sich naturgemäß ein: wie ist die rationelle Anordnung zu wählen, damit diese Thermospannungen — deren Existenz somit auch galvanometrisch bewiesen worden war — *eine hohe, auch mit unempfindlichen Galvanometern meßbare Stärke* annehmen sollen?

Die Lösung dieses Problems wird durch das Drosselprinzip gegeben (p. 58). Darauf fußend, wurden eine Reihe verschiedener Experimente (unter der gemeinsamen Bezeichnung von Versuch 15) ausgeführt.

Versuch 15a demonstrierte vorläufig die am meisten charakteristische Eigenschaft eines *thermoelektrischen Drosselkreuzes* dadurch, daß einfach zwei Platindrähte, deren einer hoch erhitzt war, gekreuzt zusammengeführt wurden. Resultat: außerordentlich kräftige, das Vorzeichen mit demjenigen des Temperaturgefälles regelmäßig wechselnde Ausschläge an einem gewöhnlichen Vorlesungsgalvanometer.

Ein historischer Rückblick machte darauf aufmerksam, daß wir durch das Drosselprinzip auf eine schon längst von Becquerel u. a. benutzte Anordnung gestoßen sind (Berührung zwischen heißem und kaltem Draht), wo Thermoströme beobachtet, aber nur etwa als die Folge vorhandener Inhomogenität usw. unrichtig gedeutet wurden.

Versuch 15b bewies, durch verbesserte, stationäre Hitzanordnung für zwei gekreuzt aufeinander gelegte Platindrähte, daß die Ausschläge nicht vorübergehend, sondern *stationär* sind, unabhängig von der Lage der Berührungsstelle usw.

Versuch 15c. Das Drosselkreuz wurde *aus einem einzigen Metallstück* hergestellt, und zwar einfach dadurch, daß die gekreuzten (von Anfang an zusammengehörigen) 0,25 mm dicken Platindrähte durch eine hohe Erhitzung wieder zu einem Stück verschweißt wurden. An diesem Kreuze war der Effekt ganz unverändert (der in 15a und 15b vorhandene äußere Druck an dem Kreuzpunkte also ohne Einfluß!); es wurden Beobachtungen ermöglicht, die außerordentlich große (Inhomogenitäten ausschließende) Regelmäßigkeit aufweisen (Fig. 28, p. 65).

Die Beobachtungsmethode wurde durch eine besonders eingeführte *Mikroquarzflamme* ermöglicht, die für viele Zwecke der physikalischen Technik nützlich ist.

Versuch 15d benutzte ein verschweißtes Drosselkreuz aus nur 0,05 mm dickem Platindraht. Ausgezeichnetes Demonstrationsobjekt: wenn durch die unter- (oder über-!) gestellte Mikroquarzflamme die Schenkellänge des glühenden Kreuzes überall gleich ist, bleibt das Galvanometer in der Nullage; Verschieben des Hitzpunktes, so daß ein Schenkel bevorzugt wird, ergibt sofort entsprechende Ausschläge. — „Innere, durch die Erhitzung entstandene mechanische Spannungen“ bei dieser geringen Drahtdicke und hohen Temperatur anzunehmen, wäre kaum ansprechend!

Versuch 15e läßt einen wichtigen Punkt zutage treten: die überaus große Empfindlichkeit der Thermospannung 1. Art eines Drosselkreuzes für eine Veränderung der Berührungsfläche; nur wenn diese *äußerst klein* ist, wird die Thermospannung 1. Art eine hohe (Fig. 24, p. 69).

Versuch 15f läßt, mittels eines Drosselkreuzes aus Siliciumeisen, das Vorhandensein *außerordentlich starker* Thermospannungen 1. Art in diesem Material hervorgehen.

Durch *Versuch 15g* konnte festgestellt werden, daß ein Drosselkreuz aus Graphit Thermospannungen 1. Art ergibt, die etwa 1,3mal größer sind als die Thermospannung des bekannten Le Chatelierschen Thermoelements (Pt/PtRh 10 Proz.).

Noch höhere Thermospannungen wurden in *Versuch 15h* für ein Thermoelement 1. Art aus Wolfram festgestellt (ca. 0,02 Volt).

Genau verfolgt wurde die als Fehlerquelle zu befürchtende Einwirkung einer Oxydschicht (die bei den früheren Versuchen absichtlich ausgeschlossen war); bei Cu, Ta, Fe sowie bei Na ergibt eine Oxydschicht Zeichenveränderung.

Schließlich wurden am gesamten dem Verfasser zugänglichen Material Bestimmungen des Vorzeichens des Effekts vorgenommen (Tab. 20, p. 77). In wenigstens 22 als ganz sicher zu bezeichnenden Fällen wurde, wie die Theorie erfordert, deutliche Parallelität mit dem Vorzeichen des Thomsoneffekts gefunden; einige weniger sichere Fälle ergaben ebenso ausnahmslose Übereinstimmung.

IV. Versuche, welche die Existenz des erwarteten thermoelektrischen Effektes direkt beweisen. 2. Flüssiges Quecksilber.

Die bekannten zählbaren Einwände gegen die selbständige — von dem Peltiereffekt unabhängige — Existenz des Thomsoneffekts führten dazu, *die Realität unseres Effekts auch für Quecksilber nachzuweisen* (wie Haga diejenige des Thomsoneffekts für Quecksilber bewies und dadurch die fraglichen Einwände zum Verschwinden brachte).

Als am meisten aussichtsreich wurde in den *Versuchen 15 und 17* die Methode der Versuche 9 und 10 gewählt. Resultat: Es wurde bei Hg *ein sehr deutlicher Effekt gefunden, sein Vorzeichen aber war gerade das entgegengesetzte von demjenigen, das von dem als positiv angegebenen (Baedeker) Thomsoneffekts des Hg notwendig gefordert wird.*

Versuch 18. Die „flüssige“ Parallele zu Versuch 11 (Rotationsapparat) ergab kein sehr zuverlässiges Resultat, schien aber jedenfalls die Existenz und das paradoxe Vorzeichen des Effekts in Hg zu bestätigen.

Versuch 19 bestand einfach in einer experimentellen Bestimmung des Vorzeichens des Thomsoneffekts des benutzten Quecksilbers. Resultat: In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen sämtlicher Vorgänger wurde das Vorzeichen als *ein negatives* gefunden. Die genannte Angabe war also falsch und die Diskrepanz restlos verschwunden.

Versuch 20 konnte außerdem, durch Anwendung — soweit möglich — des Drosselprinzips, am Panzergalvanometer kleine Ausschläge erhalten, die jedoch nicht als ganz sicher anzugeben sind. Um die Schwierigkeiten, welche mit dem Nachweise des Effekts in Hg — durch ein Galvanometer — notwendig verbunden sind, zu beleuchten, wurde angestellt folgender

Versuch 21. Dadurch wurde gezeigt, in welchem hohen Maße die Thermospannung eines gegebenen Drosselkreuzes von der geringsten Menge eines den Drosselpunkt umgebenden, auch verhältnismäßig schlecht wärmeleitenden Stoffes (Glas) herabgesetzt wird.

Die nötigen Bedingungen, um durch ein Galvanometer größere Ausschläge für Hg zu erhalten, konnten im einzelnen angegeben werden; nach den jetzigen Kenntnissen ist es ohne

weiteres verständlich, daß die Versuche von Magnus, einen Effekt nachzuweisen, scheitern mußten. Sein negatives Resultat kann nicht weiter gegen die Realität einer stromliefernden Thermospannung in Hg angeführt werden — die außerdem in den Versuchen 16 und 17 nach einer besseren Methode sicher nachgewiesen wurde.

Zusammenfassung.

Aus diesem Rückblick dürfte genügend klar hervorgehen, daß keine Mühe gespart worden ist, um indirekte und direkte Methoden, sowohl einfachere Demonstrations- wie eingehende Präzisionsausführungen der verschiedenster Art ausfindig zu machen, um sichere Existenzbeweise des erwarteten Effekts, sowohl für festen als für flüssigen homogenen Leiter, reichlich und reiflich zu schaffen. Als besonders überzeugend dürfte die Tatsache wirken können, daß ein arbeitsleistender neuer Rotationsapparat gebaut werden konnte, und daß die Feststellung des Effekts in Quecksilber ein Vorzeichen ergab, das zum Korrigieren des Zeichens einer verbreiterten Angabe des Thomseffekts dieses Metalles führte.

Wir können demnach behaupten, daß *die Existenz des Effekts sicher bewiesen worden ist*; die noch reichlich übriggbleibende quantitative Forschungsarbeit betrifft die Natur, nicht die Existenz des Effekts.

D. Allgemeine Diskussion.

Unter den zahlreichen Konsequenzen, teilweise fundamentaler Art, welche dem vorliegenden Resultate entspringen, seien die folgenden kurz berücksichtigt.

1. Ersatz für den „Magnussatz“.

a) Die erste und unmittelbarste Konsequenz des vorliegenden experimentellen Resultates ist, daß *der für die Thermoelektrizität bisher als grundlegend bezeichnete negative „Satz von Magnus“ („Loi de Magnus“) keine Gültigkeit mehr beanspruchen kann.*

Es muß im Gegenteil folgender positiver Satz als experimentell bewiesen festgeschlagen werden:

In einem homogenen Leiter werden stromliefernde Potentialdifferenzen durch Asymmetrie des Temperaturgefälles hervorgerufen.

Dieselben wurden als „*Thermospannungen 1. Art*“ bezeichnet; der betreffende, sie erzeugende Leiter als „*Thermoelement 1. Art*“.¹⁾ Die Bezeichnungen „*Thermospannungen 2. Art*“, „*Thermoelement 2. Art*“ werden demgemäß für die gewöhnlichen, aus zwei verschiedenen Stoffen bestehenden Thermokreise reserviert. Als verschiedene Stoffe wird dabei auch ein Stoff, der in verschiedenem Zustande vorhanden ist, bezeichnet.

b) Die notwendige — und hinreichende — Bedingung für das Zustandekommen einer *beträchtlicheren* Thermospannung 1. Art ist, daß die fragliche Asymmetrie²⁾ *eine sehr ausgesprochene sein muß*; dies führt im allgemeinen darauf hinaus, *daß in einer Strecke des Leiters, die so beschränkt sein soll wie nur möglich, ein schroffes Temperaturgefälle aufrecht erhalten wird.*

c) Die Möglichkeit, ein derartiges schroffes Temperaturgefälle hervorzurufen und dauernd zu erhalten, ergibt in einfacher Weise ein Grundsatz, der als *Drosselprinzip* bezeichnet wurde:

Der Leiter wird mit einer sehr scharfen Einschnürung (Drosselung) versehen.

Dieselbe erfüllt zwei Funktionen: einmal ergibt die einer- bzw. andererseits der Drosselstelle stattfindende Erhitzung bzw. Abkühlung ohne weiteres das gewünschte erhebliche (nicht unendliche!) Temperaturgefälle, da ja die Berührungsfläche zwischen warm und kalt eine minimale ist, der ausgleichende Wärmetransport also größtenteils *gedrosselt* wird. Weiter ergibt die Geringheit der Berührungsfläche, daß die erzeugte Thermospannung 1. Art *nicht durch Wirbelströme größtenteils verloren geht* (vgl. unten, p. 144).

Der Besitz dieses Prinzips ergibt ein überraschend einfaches Mittel, ein leistungsfähiges Thermoelement 1. Art herzustellen: *es werden zwei identische Zylinder, Drähte, Splitter usw. aufeinander in Kreuzform gelegt.*

1) Wir können also folgende, anscheinend rationelle Definitionen aufstellen. *Thermoelement* ist ein Leiter, in dem stromliefernde Spannungen durch Unsymmetrie der Temperaturverteilung entstehen. Das *Thermoelement 1. Art* besteht aus einem homogenen Leiter. Das *Thermoelement 2. Art* besteht (wenigstens) aus zwei verschiedenen Leitern.

2) Vgl. unten p. 137, wo die Unsymmetrie etwas näher besprochen wird.

Ein solches *thermoelektrisches Drosselkreuz* besitzt mehrere bemerkenswerte Eigenschaften, wovon die wichtigste jedenfalls die Leistung einer beträchtlichen Thermospannung ist. So ergibt ein aus reinem Achesongraphit hergestelltes Drosselkreuz eine Thermospannung 1. Art, die ca. 1,3mal so groß ist wie die Thermospannung 2. Art des gewöhnlichen Le Chatelier'schen Pt/PtRh-Thermoelements.

d) Betreffend des von W. Thomson als nicht unwahrscheinlich angesehenen, von Magnus, Le Roux u. a. vergebens nachgespürten Einflusses eines verschiedenen Querschnitts des Leiters läßt sich demgemäß folgendes sagen. Damit eine Änderung des Querschnittes thermoelektrisch wirksam sein soll, muß dieselbe eine scharf lokal begrenzte Verjüngung darstellen und selbst *möglichst symmetrisch* sein; dadurch entsteht bei Erhitzung ein *möglichst asymmetrisches* Temperaturgefälle im Leiter, das für die Thermospannung die Entstehungsbedingung ist.

Das Werden und Wandeln des „Magnusschen Gesetzes“ zeigt, wie vorsichtig Verallgemeinerungen eines negativen Resultates vorgenommen werden müssen!

2. Betreffend die Theorie der Thermoelektrizität.

a) Die Thomsonsche — sowie alle späteren — Theorien der Thermoelektrizität gingen von der Gültigkeit des Magnusschen Satzes aus. Da derselbe nicht weiter aufrecht zu erhalten ist, wie soeben dargetan, folgt unvermeidlich, daß eine *Revision der Theorie vorgenommen werden muß*. Als nicht hinreichend muß der Grundansatz des Thomsoneffekts hingestellt werden, welcher, als das einfachste, ja angenommen hat

$$(1) \quad W_{\text{Thomson}} = Q \int_{t_1}^{t_2} \sigma \cdot \frac{dt}{dx} \cdot dx = Q \int_{t_1}^{t_2} \sigma dt,$$

wo

W — erzeugte Wärmemenge,
 Q — hindurchgeführte Elektrizitätsmenge,
 t — Temperatur,
 x — Koordinate des Stabes,
 σ — Materialkonstante.

Diesem Ansätze — der keineswegs als durch eingehende Experimente geprüft gelten kann — liegt ja die Annahme zugrunde, daß diejenige Potentialdifferenz, als welche das Integral

aufgefaßt werden kann, nur von den Endtemperaturen t_1 und t_2 , nicht aber von der Temperaturverteilung abhängig ist.

Durch vorliegende Untersuchungen ist nun bewiesen worden, daß die Potentialdifferenz (Thermospannung 1. Art) tatsächlich von der Temperaturverteilung ganz entschieden abhängig ist.

b) Demgemäß muß unbedingt, soweit sich übersehen läßt, (1) die Temperaturverteilung enthalten, also etwa unter der allgemeinen Form

$$(2) \quad W_{\text{Thomson}} = Q \int_{t_1}^{t_2} \sigma F(t) dt$$

geschrieben werden, wo $F(t)$ eine von der Temperaturverteilung abhängige Funktion darstellt. Da es sich nunmehr gezeigt hat, daß die wohl allereinfachste Thomsonsche Annahme $F(t) = 1$ ungenügend ist, so gilt es demnächst, eine einfache Annahme aufzustellen.

Dies kann natürlich nur nach fortgesetztem experimentellem Studium erfolgen.

c) Verfasser möchte deshalb nur bemerken, daß die Annahme

$$F(t) = \frac{dt}{dx}$$

sehr einfach erscheint; die daraus hervorgehende Gleichung

$$(3) \quad W_{\text{Thomson}} = Q \int_{t_1}^{t_2} \sigma \frac{dt}{dx} \cdot dt$$

scheint demgemäß wert, geprüft zu werden.

3. Frühere Beobachtungen: Auseinandersetzung des Begriffes „Inhomogenität“.

a) Es ist schon im vorigen (p. 60) hervorgehoben worden, daß die nach dem hier gewonnenen Drosselprinzip systematisch gewählten Anordnungen gewisse Übereinstimmung ergeben mit älteren Beobachtungen von Becquerel u. a.

„Becquerel, Magnus, Le Roux, Gaugain, Rosing, Egg-Sieberg u. a. haben gezeigt, daß Berührung von gleichartigen Metallen, die *verschiedene Temperatur* haben, thermoelektrische Ströme hervorrufen kann. Es ist schwer zu entscheiden, ob nicht etwa in diesem Falle die Hauptrolle der

durch die Erwärmung hervorgerufenen Strukturänderung zu fällt, ähnlich der durch mechanische Einwirkung hervorgerufenen.“¹⁾

1) O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik. Bd. IV, 1. p. 715. Braunschweig 1908. — Es gehört nicht zum Plane der vorliegenden Arbeit, eine eingehende, kritische Diskussion der zahlreichen Beobachtungen zu geben, wo man im scheinbar homogenen Metall Thermoströme gefunden hat. Da indessen von geschätzter Seite meine Aufmerksamkeit besonders auf die Beobachtungen des letztgenannten Autors gelenkt wurde, seien dieselben näher berücksichtigt.

H. Egg-Sieberg (Elektrotechn. Zeitschr. 21. p. 619. 1900) stellte, an F. Kohlrauschs bekannter Theorie anlehnend, die *Hypothese* auf, daß in homogenen Metallen bei unsymmetrischem Temperaturgefälle Thermoströme entstehen. Bei aller Anerkennung der Gesichtspunkte dieses Autors — wenigstens teilweise, denn gewisse Vermutungen über einen Einfluß der Wärmestrahlung, welche schon von C. Heinke (Handb. d. Elektrotechnik. Bd. I, 1. p. 260. Leipzig 1902) zurückgewiesen wurden, kann ich nicht teilen — muß doch festgestellt werden, daß die aufgestellte Hypothese ebensowenig von Egg-Sieberg wie von früheren Beobachtern bewiesen worden ist, so daß die zitierte skeptische Aussage Chwolsonss vollständig berechtigt ist.

Tatsächlich hat Egg-Sieberg fast ausschließlich *Eisendraht* benutzt, der zu Glühtemperatur erhitzt wurde (bei dem wohl wichtigsten Versuch „zwischen Roth- und Weißglühhitze“). Daß bei ähnlicher Anordnung (ausgespannter 0,3 mm Fe-Draht mit einer bewegten Spiritusflamme geglüht) starke Thermoströme entstehen (H. Le Chatelier 1886, F. T. Trouton 1887, W. F. Barrett 1900) ist indessen fast nur auf die Allotropie des Eisens zurückzuführen, wie von den genannten Autoren richtig erkannt; die Anordnung ist sogar als eine Bestimmungsmethode der allotropen Umwandlungen des Eisens benutzt worden (C. Benedicks, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. 13. p. 56. 1916; Compt. rend. 162. p. 297 u. 979. 1916; Journ. Iron and Steel Inst. 1. p. 211. 1916. — Vgl. unten p. 135).

Im Falle des Fe tritt also wegen Allotropie eine wirkliche Heterogenität des Materiales auf. Der genannte Autor hätte sich leicht davon überzeugen können, daß Thermospannungen der fraglichen Größenordnung (1 Millivolt) bei jedem Metalle — wie Pt oder Cu —, wo Allotropie nicht mitspielt, mit der benutzten Anordnung gar nicht zu beobachten sind.

Von anderen Metallen hat Egg-Sieberg nur Kupfer herangezogen (glühendes Cu auf kaltes Cu gelegt!), wobei in keiner Weise der naheliegende Einfluß des Oxyds berücksichtigt wurde.

Egg-Siebergs Versuch, die „elektromotorische Gegenkraft“ des Lichtbogens (Größenordnung 30–40 Volt!) auf thermoelektrische Spannungen der Bogenkohle zurückzuführen, scheint nicht geeignet zu sein, das Vertrauen zu seinen Ausführungen zu erhöhen.

b) Demgemäß ist es natürlich, sich die Frage zu stellen, ob der im vorigen festgestellte Effekt als neu zu betrachten ist?

Es scheint mir recht schwierig, anzunehmen, daß nicht wenigstens einige der genannten Autoren wirklich Thermokräfte 1. Art beobachtet haben; etwas Bestimmtes darüber auszusagen ist aber schwierig, denn fast sämtliche Forscher sowie Lehrbuchverfasser dürften solche Thermokräfte nur „Strukturänderungen“ oder inneren Spannungen, welche durch die Erhitzung hervorgerufen werden sollten, zugeschrieben haben.¹⁾

Wenigstens ist es sicher, daß gerade Magnus — dessen Arbeit als Richtschnur gehalten wurde — die diesbezüglichen Beobachtungen Becquerels als durch solche *sekundäre* Ursachen hervorgerufen bestimmt hingestellt hat. Magnus war sogar so überzeugt, daß die entstehenden Thermospannungen nur von vorhandenen Kaltbearbeitungsspannungen herrührten, daß er das Zusammenlegen eines erhitzten und gekühlten Drahtes (verschiedener Bearbeitungsgrad!) als eine Bestimmungsmethode benutzte, um dem Einfluß der Kaltbearbeitung nachzugehen. Da er ein ziemlich großes Gewicht (von 1 Pfd.) gegen die Kreuzstelle drücken ließ, ist es ja (in Anbetracht

Wenn also Egg-Siebergs Versuche zu denjenigen gehören dürften, durch welche gerade die recht allgemeine Meinung erhärtet wurde, daß Thermoströme in homogenen Leitern nur dann zu beobachten sind, wenn sekundäre Ursachen wie Allotropie, Oxydschicht usw. mitspielen, muß andererseits festgestellt werden, daß er die Vorzüge und wichtigen Konsequenzen der Kohlrauschschen Theorie richtig verstanden hat. Es ist ihm aber in keiner Weise gelungen, sie experimentell zu beweisen.

1) Eine gewisse Ausnahme besteht, soviel ich weiß, nur für H. Bouasse, welcher in seinem vorzüglichen Lehrbuch (*Cours de Physique*, T. 2, Paris [sans date], p. 164) sich vorsichtiger ausdrückt als sonst üblich. Betreffend eines homogenen Kreises heißt es nämlich: „L'expérience montre qu'il n'y existe aucun courant permanent, quelle que soit la distribution continue des températures“. Die Reservation, welche in dem von mir hervorgehobenen Wort *continue* liegt, ist anscheinend deshalb gemacht, weil Bouasse *sehr richtig* das Entstehen von Thermospannungen im homogenen Kreise anerkennt (Versuche von Becquerel); nur macht er, um keinen logischen Widerspruch zu bekommen, die Annahme, daß dabei die Temperatur *diskontinuierlich*, d. h. das Temperaturgefälle *unendlich groß* sei. Wir wissen zwar nunmehr, durch das reichlich vorhandene neue Beobachtungsmaterial, daß diese Deutung nicht mehr aufrecht zu erhalten ist; es ist mir aber ein Vergnügen, festzustellen, daß die Darstellung dieses Physikers logischer ist, als dies sonst der Fall sein dürfte. — Vgl. auch vorige Fußnote.

des Versuches 15e) wahrscheinlich, daß die Berührungsfläche des Kreuzes so groß war, daß seine Ausschläge wirklich — wie er meinte — ausschließlich, oder wenigstens größtenteils, von solchem wirklichen Materialunterschiede herrührten.

Es ist ja übrigens einleuchtend, daß nachdem W. Thomson die kräftige thermoelektrische Wirkung sowohl vorübergehender wie bleibender Deformationen entdeckt hatte, man äußerst vorsichtig bleiben mußte gegen die Annahme *noch einer* Ursache von Thermospannungen, nämlich Änderungen des Temperaturgefälles.

c) Da man im Laufe der Zeit in recht unklarer Weise „*Inhomogenitäten*“, „*Änderungen des Molekularzustandes*“, „*Strukturdifferenzen*“ usw. herangezogen hat, um den Thomsons Effekt auf den Peltiereffekt zurückzuführen, und insbesondere, um jeden Thermostrom im einmetallischen Kreis wegzuerklären, erschien es wünschenswert, eine Auseinandersetzung folgen zu lassen dessen, was man, vom modern metallographischen Standpunkte aus, unter dem Ausdrucke „*Inhomogenität*“ zu verstehen hat.

In erster Linie sind für unseren Zweck zu unterscheiden:

1. *Lokale Inhomogenitäten*, von vorübergehenden Temperaturänderungen *wesenlich* unabhängig.

2. *Temporäre Inhomogenitäten*, welche

A. durch Temperaturänderung *direkt* hervorgerufen werden; oder welche

B. als das Resultat von *vorübergehenden mechanischen Spannungen indirekt* (oder scheinbar) von Temperaturänderungen entstehen sollen.

1. Die *lokalen Inhomogenitäten* können auf drei verschiedene Umstände zurückgeführt werden.

1a) Lokale Abweichungen der *chemischen Zusammensetzung* (Konzentrationsunterschiede). — Können im allgemeinen nur durch *langwieriges Erhitzen* auf hohe Temperatur (Ausglühen) entfernt, d. h. gleichmäßig verteilt werden („Normalisieren“).

1β) Lokale Unterschiede der *Mikrostruktur*, insbesondere der *mechanischen Deformation* der Gefügsbestandteile. Die das Metall aufbauenden Kristallkörner sind a) durch „*Kipp-schiebung*“ (einfache Schiebung, welche zur Zwillingsbildung Anlaß gibt) deformiert, oder b) etwa durch *Parallelschiebung*

unterteilt (vgl. die „kataklastische Struktur“ der Petrographie); zu dieser Kategorie hört die Annahme einer „amorphen Phase“ (w. T. Beilby). — Können im allgemeinen durch (mehr oder Geniger anhaltendes) Ausglühen entfernt werden.

1 γ) Lokale Unterschiede der *kristallographischen Orientierung*; vorhanden nur bei stark anisotropen Metallen, mit ausgesprochener Vektorialität und Fähigkeit, große Kristallkörner zu bilden (wie Bi und Sb). — Bleiben im allgemeinen auch nach längerem Erhitzen bestehen.

2. Bei den *temporären Inhomogenitäten A* sind folgende Fälle zu unterscheiden:

2A α) Eine Erhitzung führt wirkliche (homogene) *Änderung des Molekularzustandes* herbei; dies trifft (nach A. Smits und C. Benedicks¹⁾ für Stoffe mit ausgesprochener Neigung zur Allotropie in kontinuierlicher Weise zu (P, S; Fe).

Diese Änderungen gehen mit der Temperaturänderung zurück, aber *immer erst nach gewisser Zeit* (molekulare Umlagerungen ergeben immer eine gewisse Hysteresis der Temperatur).

2A β) Eine Erhitzung führt zum Auftreten einer *neuen* (allotropen) *Phase* (heterogene Änderung). Der altbekannte Fall eines allotropen oder polymorphen Umwandlungspunktes (wie der vorgenannte Cu₂HgJ₄ bei 71°!).

Geht wie im vorigen Falle nur mit gewisser Temperaturhysteresis zurück.

2A γ) Eine Erhitzung soll allgemein eine *Veränderung des physikalischen Zustandes*, welche mit der Temperatur sofort zurückgeht, ergeben können (Clausius u. a.).

2B) Übrig bleibt der Fall, daß *vorübergehende mechanische Spannungen*, von Temperaturänderungen (bei verschiedenem Querschnitt des Leiters!) hervorgerufen, zu Inhomogenität, als scheinbare Temperaturfunktion, Anlaß geben kann.

Es soll jetzt kurz auseinandergesetzt werden, inwieweit diese verschiedenen Inhomogenitäten in einem metallischen Kreise (stromliefernde) *Thermospannungen* liefern können, und ob die in vorliegender Arbeit beobachteten Thermospannungen darauf zurückgeführt werden können.

1) Vgl. C. Benedicks, Journ. of the Iron and Steel Inst. 2. p. 242. 1912; 1. p. 407. 1914; 8. Intern. Congr. of Appl. Chem. 22. p. 13. 1912.

1 α) und 1 β) verursachen, einzeln oder beide, die allgemein bekannten, unregelmäßig wechselnden Thermospannungen, die, wenn es sich um genaue Thermoelemente handelt, einer sorgfältigen Auswahl homogenen Drahtes benötigen. Charakteristisch ist, daß beim Erhitzen eines gegebenen Punktes immer gleichgerichtete Spannungen erhalten wird. — Als Fehlerquelle hier durch eine Anzahl Versuche ausgeschlossen, z. B. durch Versuch 15d (verschweißtes Drosselkreuz aus 0,05 mm Pt).

1 γ) dürfte schon von Seebeck beobachtet worden sein. — Wird reines Bi Kahlbaum in eine Porzellanrinne gegossen, mit Bi-Drähten als Zuleitungen, so beobachtet man an einem angeschlossenen Galvanometer sehr kräftige Ausschläge, wenn eine kleine Flamme der Rinne entlang geführt wird (besonders beim Passieren der Grenzen zwischen verschiedenen orientierten Kristallkörnern). Diese Fehlerquelle muß unbedingt bei thermoelektrischer Arbeit mit Bi genau berücksichtigt werden.¹⁾ Hier kommt sie nicht in Frage.

2A α) bzw. 2A β) wurde neuerdings von C. Benedicks²⁾ benutzt, um im Eisen auf eine neue Weise Veränderungen des Molekularzustandes nachzuweisen. (Fe-Draht durch kleinen elektrischen Ofen geführt; Ausschläge wegen der Temperaturhysterese erhalten.)

Diese Erscheinung könnte nur in einigen seltenen Ausnahmefällen, unmöglich aber für ein Metall wie Pt und zahlreiche andere, das Entstehen von Thermokräften erklären.

(2A γ sei sofort besprochen.)

2B) ist eine reine Annahme (Le Roux), die in keinem einzigen Falle festgestellt worden ist. Als Fehlerquelle wird sie hier durch mehrere Versuche ausgeschlossen, wie z. B. durch das Entstehen sehr kräftiger, bleibender Thermospannungen im weichen Metall Natrium, das für mechanische Spannungen überaus nachgiebig ist; die kräftige, konstante Wirkung eines Drosselkreuzes aus 0,05 mm dickem Pt-Draht, wo doch irgendwie beträchtlichere Spannungen ausgeschlossen sind, und ganz besonders der Nachweis des Effekts in Queck-

1) Der von K. Siebel, Diss. Kiel 1914 (Ann. d. Phys. 45. p. 839. 1914) beobachtete Sprung in der Thermokraft des Bi beim Erstarren ist m. E. auf diese Fehlerquelle zurückzuführen (Umorientieren).

2) C. Benedicks, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. 18. p. 56. 1916; Compt. rend. 162. p. 297. 1916; Journ. Iron and Steel Inst. 1. p. 211. 1916.

silber, eliminiert m. E. mit vollständiger Sicherheit diese Erklärungsmöglichkeit.

Als „Inhomogenität“ könnte man möglicherweise eine *Oxydschicht* auffassen; als Fehlerquelle ist dies ganz ausgeschlossen (vgl. p. 74).

Als mögliche „Inhomogenität“ bleibt also zunächst nur der Fall 2A γ) übrig. Die einzige *physikalische Veränderung*, die sich hier aus irgendeinem Grunde anführen ließe, ist zunächst die *veränderte thermische Agitation*. Da diese aber eine eindeutige Temperaturfunktion ist, sind die darauf evtl. zurückgeführten Thermospannungen jedenfalls *auch als Temperaturfunktionen anzuerkennen*.

Wollte man als *physikalische Veränderung* irgendeine andere Eigenschaft (*B*) hinstellen (z. B. das spezifische Gewicht — was tatsächlich vorgekommen ist; es ist jedenfalls eine Temperaturfunktion!), indem man sagen würde: die Eigenschaft *A* (etwa Thermospannung 1. Art!) sei *nicht* selbst eine Temperaturfunktion, sondern „nur“ eine (eindeutige) Funktion von *B*, dann ist dies kaum rein logisch anfechtbar. Dann ist aber einzuwenden, daß es in diesem Falle unerläßlich ist, anzunehmen, daß *B nicht nur Funktion*, sondern *eindeutige Funktion* ist von der Temperatur, und dann ist es das Einfachste — und mit aller wissenschaftlichen Praxis allein übereinstimmend —, *A selbst als direkte* (eindeutige) *Temperaturfunktion* anzuerkennen.

Schlußfolgerung. — Wollte man nicht eine „Thermospannung 1. Art“ (1 Metall!) mit ebenso großem Rechte als Temperaturfunktion anerkennen, wie eine „Thermospannung 2. Art“ (2 Metalle!) als solche anerkannt wird, sondern erstere auf „Inhomogenität“ zurückführen, *dann wird diese „Inhomogenität“ etwas physikalisch Neues darstellen*; denn oben sind praktisch sämtliche bis jetzt bekannte Arten auseinander gesetzt worden.

d) Aus dem, was angeführt worden ist, erscheint es recht wahrscheinlich, obgleich es sich kaum sicher sagen läßt, daß vereinzelte Beobachtungen schon alten Datums auf Thermokräfte 1. Art zurückzuführen sind; sie wurden aber durchgehend als Thermokräfte 2. Art gedeutet.

Unter diesen Umständen erscheint es wohl richtig, die Entstehung von Thermokräften 1. Art — welche man ja bis

heute bestritten hat —, nachdem sie tatsächlich bewiesen worden sind, als einen neuen Effekt zu bezeichnen.

4. Beziehungen zu den übrigen drei thermoelektrischen Effekten.

a) Der lange Zeit hindurch bestrittene, erst jetzt bewiesene Effekt vervollständigt in recht symmetrischer Weise den Komplex der übrigen drei thermoelektrischen Effekte. In der Tat ist, wie es mir scheint, der neue Effekt als *der thermoelektrische Grundeffekt* zu bezeichnen, da er einfacher ist als die übrigen und diese als aus ihm ableitbar erscheinen. Indem wir das Einfachere vor dem Komplizierteren anführen, ergibt sich nunmehr folgendes:

Übersichtsschema der Thermoelektrizität.

	Anzahl im Leiterkreis eingehender Metalle (oder Stoffe)	
	1 (homogener Kreis)	2 (heterogener Kreis)
Unsymmetrische Temperaturverteilung ergibt elektrischen Strom	Benedicks (1916)	Seebeck (1821)
Elektrischer Strom ergibt unsymmetrische Temperaturverteilung	Thomson (1856)	Peltier (1834)

Hinzugefügt ist das Jahr der ersten, den betreffenden Effekt feststellenden Veröffentlichung.

Fig. 29.

Da der Ausdruck „unsymmetrische Temperaturverteilung“ vielleicht nicht ohne weiteres klar ist, sei noch auf Fig. 29 hingewiesen. Der Kreis ist als gerader Leiter zu denken und soll an

beiden Enden dieselbe Temperatur besitzen. Ist der Kreis heterogen, so wird das zweite Metall als symmetrisch eingeschaltet gedacht.

b) Es ist bemerkenswert, daß die *direkten Effekte* (diejenigen der oberen Zeile) bedeutend intensiver, mit unempfindlichen Mitteln leichter festzustellen sind als die *indirekten Effekte* (untere Zeile). Bei Glühhitze ergibt z. B., wie wir gesehen haben, ein Thermoelement 1. Art aus Graphit eine Thermospannung von ca. 0,01 Volt, also eine mit sehr einfachen Mitteln festzustellende Größe; der Thomsons Effekt des Graphits ist so schwierig zu messen, daß J. Koenigsberger und J. Weiss¹⁾ nur noch seine Größenordnung (auf ± 70 Proz.) feststellen konnten.

c) Gegen das Schema läßt sich aber folgender Einwand erheben: Wenn es sehr übersichtlich und symmetrisch aussieht, ist dies nur dadurch erreicht, daß ein tatsächlich bekannter Unterschied zwischen Thomson- und Peltiereffekt nicht zum Vorschein kommt; dieser Effekt kommt ja schon bei konstanter Temperatur zustande, während doch jener Effekt nur bei Anwesenheit eines Temperaturgefälles beobachtet worden ist. Ich will keineswegs die Richtigkeit dieser Bemerkung bestreiten: *sie hebt einen Punkt mangelnder Symmetrie hervor*. Mit diesem Geständnis könnte man sich vielleicht begnügen. Wir wollen aber *nicht* auf diesem Punkte stehen bleiben. In der Tat ist die Beziehung zwischen Seebeck- und Peltiereffekt als eine durchaus sicher festgestellte zu betrachten: ein Thermoelement 2. Art habe überall gleiche Temperatur; dann bringt Stromdurchleitung Temperaturdifferenz zustande. Wenn nun die Heterogeneffekte nur etwa als *Differenzfälle* der Homogeneffekte aufzufassen sind, dann muß unbedingt, scheint es mir, gefordert werden, daß folgende Aussage richtig ist: *ein Thermoelement 1. Art habe überall gleiche Temperatur; dann muß Stromdurchleitung Temperaturdifferenz zustande bringen können*.

Jene Mittel, welche uns erlaubt haben, brauchbare Thermoelemente 1. Art herzustellen, müssen uns gleichfalls instand setzen, *auch bei konstanter Temperatur eine direkte Mitführung von Wärme durch die Elektrizität nachzuweisen*. Wir stehen

1) J. Koenigsberger u. J. Weiss, Ann. d. Phys. **35**, p. 1. 1911.

hier, wenn ich nicht irre, vor einer wichtigen Entdeckung: derjenigen des sozusagen *generalisierten Thomsoneffekts*.

Nur ein solcher würde dieses Gebiet zum gewissen Abschluß bringen können. Experimente sind geplant worden.¹⁾

5. Beziehungen zur metallischen Wärmeleitung.

a) In Winkelmanns Handbuch schreibt L. Graetz²⁾: „Bei der Untersuchung der Wärmeleitung von Flüssigkeiten ist die erste Aufgabe, die Strömungen innerhalb der Flüssigkeiten, durch welche Wärme transportiert wird, zu vermeiden.“

Es ist nun recht auffallend, daß diese bei der Wärmeleitung von Flüssigkeiten (und Gasen) störend wirkende *Schwierigkeit, Strömungen zu verhindern*, nach dem, was wir jetzt wissen, etwa in ebenso hohem Grade *bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit eines festen Leiters* zu berücksichtigen ist.

Die *Strömungen der Flüssigkeit*, in jenem Falle, bewirken eine *scheinbar erhöhte Wärmeleitfähigkeit*, die der betreffenden Flüssigkeit doch einigermaßen charakteristisch ist (als von Viskosität, thermischer Ausdehnung usw. abhängig). Die *Strömungen der Elektrizität*, in diesem Falle, bewirken ebenfalls eine *scheinbar erhöhte Wärmeleitfähigkeit*, die, wie wir sehen werden, von elektrischer Leitfähigkeit und Thomsoneffekt abhängig sein dürfte.

b) Um die *rein thermische Leitfähigkeit* eines Metalles bestimmen zu können, d. h. diejenige Leitfähigkeit, die ihm zukommen würde, wenn er elektrisch nichtleitend wäre, ist es unerläßlich, *daß das Metall sich in so fein unterteiltem Zustande befindet* (Bündel von Haardrähten, zu Spiralen aufgewundene Dünnschichten usw.), daß die im Metall auftretenden *Thermoelemente* 1. Art den größten Teil ihres (durch Thomson-

1) Nachdem obiges geschrieben worden war gelang es mir, festzustellen: 1. daß dieser „generalisierte Thomsoneffekt“ — d. h. die Fähigkeit eines elektrischen Stromes, auch beim Passieren durch ein überall gleich temperiertes Metall Wärme zu transportieren — tatsächlich existiert; 2. daß dieser Effekt in Kupfer eine Mitführung der Wärme in der Richtung des Stromes darstellt, in Stahl aber in entgegengesetzter Richtung, und 3. daß die mitgeführte Wärmemenge in erster Annäherung der Stromstärke proportional ist. — Näheres in einer demnächst zu erscheinenden Veröffentlichung.

2) L. Graetz in Winkelmanns Handbuch der Physik. 2. Aufl. III. Bd. p. 514. Leipzig 1906.

effekt) wärmetransportierenden Einflusses einbüßen. Wahrscheinlich muß man sich begnügen, die rein thermische Leitfähigkeit durch Extrapolation zu erhalten.

Bei den obigen Versuchen 4—8, wo der Feinverteilungsgrad — im Vergleich mit den möglichen Bahnen lokaler Wirbelströme — doch nur ein grober war, wurde die Verminderung nicht *sicher* mehr als von der Größenordnung 5—10 Proz.; die Bestimmung an dünnsten Lamellen, wo man sich den molekularen Größen nähert, wie man sie in bezug auf die *elektrische Leitfähigkeit* untersucht hat, wird voraussichtlich beträchtliche Verminderung der Wärmeleitung ergeben.

Um diese Frage zu beurteilen, werden wir noch eine wichtige Tatsache ins Auge fassen (p. 141).

c) Hier sei zuerst folgendes ausdrücklich hervorzuheben.

Die „*Wärmeleitfähigkeit*“ k , wie sie bis jetzt (seit A. J. Ångström u. a.) mit den verschiedensten Methoden, aber immer an *massiven Probestücken*¹⁾ für feste Metalle und Legierungen bestimmt worden ist, ist demgemäß zweckmäßig in zwei verschiedene Anteile zu zergliedern.

1. *Ein rein thermischer Anteil*, welcher im allgemeinen (bei Metallen) nur ein Bruchteil des gesamten ausmachen dürfte. Nach der Auffassung der Agglomerationstheorie ist dieser Anteil jedoch als proportional mit der Atomfrequenz ν anzunehmen; bei hoher ν ist also eine hohe, rein thermische Leitfähigkeit zu erwarten. Dies wird z. B. dadurch gut bestätigt, daß der Diamant, dem höheres ν zukommt als irgendeinem anderen Stoffe, auch eine außerordentlich hohe, rein thermische Leitfähigkeit besitzt: bei gewöhnlicher Temperatur ca. 0,4²⁾, was bedeutend höher ist als für eine Mehrzahl der Metalle.

2. *Ein thermoelektrischer Anteil*: der hier bewiesene Effekt muß bei vorhandener Temperaturdifferenz in einem homogenen

1) Es ist bemerkenswert, daß bis jetzt keine andere Beziehung zwischen k und Durchmesser d des Probestabes beobachtet wurde als diejenige, welche N. Eumorfopoulos (Phil. Mag. [5] 38. p. 280. 1894; L. Graetz in Winkelmanns Handbuch) gefunden zu haben meinte: k sollte mit wachsendem d (von 3,4—9,7 mm!) *abnehmen* — ein Resultat, das mit Recht von L. Graetz angezweifelt wird.

2) A. Eucken, Ber. d. D. Phys. Ges. 13. p. 833. 1911; Tabl. Ann. 2. p. 51. 1913.

Metall kräftige elektrische Wirbelströme hervorrufen, die so beschaffen sind, daß sie durch Thomsoneffekt den Temperaturausgleich erleichtern.¹⁾

Dieser Anteil muß steigen: 1. mit der *elektrischen Leitfähigkeit* des Metalles und 2. mit seinem *Thomsonkoeffizienten*: von dem Vorzeichen dieser Größe ist er dagegen unabhängig zu erwarten (für den Wärmetransport muß es gleichgültig sein, in welcher Richtung die Thermostrome zirkulieren).

Für ein Metall wie Blei, wo der Thomsonkoeffizient nahezu gleich Null ist, kann — wie in den Isolatoren — dieser Teil vielleicht gänzlich vernachlässigt werden; für Blei würde also die *scheinbare* (aus 1. und 2. bestehende) *Wärmeleitfähigkeit* mit der *wirklichen* (rein thermischen, 1.) *zusammenfallen können*.

d) Eine Konsequenz des Angeführten ist folgendes. Wird für verschiedene Metalle *von annähernd derselben elektrischen Leitfähigkeit* die gemessene (scheinbare) Wärmeleitfähigkeit k als Ordinate, der absolute Betrag des Thomsonkoeffizienten σ als Abszissen aufgeführt, so muß k einen Mindestwert für $\sigma = 0$ aufweisen.

Diese Konsequenz der Existenz des neuen Effekts wird in auffallender Weise durch die Erfahrung bestätigt. Dies ist aus Fig. 80 ersichtlich. Bei der Zeichnung dieser Figur bediente ich mich des Ziffernmaterials, das von J. Radakovits²⁾ angeführt wurde; diesem Verfasser ist das Vorhandensein einer gewissen Beziehung zwischen Wärmeleitung und Thomsoneffekt schon aufgefallen; seine Darstellung ist mehr kompliziert, läßt aber schon eine Ausnahmestellung für Pb sehr deutlich zum Vorschein kommen.³⁾

1) Es ist vielleicht nützlich, darauf hinzuweisen, daß die Annahme kräftiger elektrischer Wirbelströme in einem homogenen Metalle, mit sehr starken Wirkungen, für die Physik ja nichts neues Unbewiesenes ist. Wir brauchen ja nur das Wort *Foucaultströme* zu nennen. — Etwas einigermaßen Analoges bieten ja auch die Ströme der *elektrolytischen Lokalelemente*.

2) J. Radakovits, Physik. Zeitschr. 8. p. 505. 1907.

3) Der Versuch dieses Autors, eine universelle Beziehung zwischen k und σ herauszufinden, und zwar der Form

$$K = A \sigma l^{-a\sigma},$$

wo A und a Konstanten sind (für $\sigma > 0$; andere Konstanten für $\sigma < 0$), ist wohl als aussichtslos zu betrachten; denn abgesehen davon, daß diese

Unter allen bekannten typischen Metallen hat das Blei tatsächlich das geringste k (Fig. 30).¹⁾

Von diesem (annähernden) „Nullpunkte“ aus steigt nun k , wenigstens für jede Vertikalreihe des periodischen Schemas, recht regelmäßig. Die Steigerung steht aber in einer auffallenden Beziehung zur elektrischen Leitfähigkeit.

Fig. 30.

Für die vorzüglichen Elektrizitätsleiter Cu, Ag (elektrische Leitfähigkeit bei 18°, 0,60 bzw. 0,64 · 10⁶ 1/Ohm) ist der Anwachs ein sehr kräftiger; derselben Kurve schließt sich auch der gute Elektrizitätsleiter Al (0,37), vielleicht auch Sn (0,09) an. Für die schlechter leitenden Zn und Cd (0,17, 0,14) ist der Anwachs schon bedeutend geringer; für Pt und Fe (0,09, 0,10) am geringsten.

Annahme für $\sigma = 0$ auch $k = 0$ ergibt (was nur für den thermoelektrischen Anteil richtig sein kann), berücksichtigt sie ja nicht die elektrische Leitfähigkeit, die sicher von einschneidender Bedeutung ist und in keiner einfachen Beziehung zu σ steht.

1) Dies k entspricht etwa, können wir sagen, der thermischen Leitfähigkeit eines gewöhnlichen Metalles, das bei allen Temperaturen dieselbe Affinität für die Elektronen hätte (oder aber, das die Elektronen überhaupt nicht fortschaffen könnte).

Den auf der Grenze zu den Halbmetallen stehenden Bi und Sb muß allerdings ein besonderes „Nullmetall“ zugesprochen werden, was ja durchaus plausibel erscheint (streng genommen wäre wenigstens für jede Vertikalreihe ein besonderes „Nullmetall“ zu erwarten!).

Ohne Kenntnis der fraglichen thermoelektrischen Effekte dürfte das Verständnis der in Fig. 90 dargestellten Beziehungen keine Erklärung haben.

Jetzt stellen diese Beziehungen eine Bestätigung der Wirkung des neuen Effekts dar, die m. E. deshalb ganz besonders wertvoll ist, *weil es sich ja ausschließlich um ein altes, von vielen Forschern geprüftes Beobachtungsmaterial handelt.*

6. Gesetz von Wiedemann-Franz.

a) Die annähernde Proportionalität zwischen (scheinbarer) thermischer (k) und elektrischer (κ) Leitfähigkeit (Wiedemann-Franzsches Gesetz) geht in großen Zügen aus dem schon angeführten Verhältnisse hervor. Nach der vom Verfasser dargestellten Theorie dürfte 1. sowohl die rein thermische wie die elektrische Leitfähigkeit als Faktor die Atomfrequenz ν enthalten, wozu noch kommt 2., daß der thermoelektrische Anteil von k etwa mit κ proportional ansteigt (Thomsonwärme mit Stromstärke proportional!).

Daß nicht, wie bei Drude, eine *exakte* Proportionalität hervorgeht, ist nur etwa als ein Wirklichkeitskriterium zu bezeichnen. Tatsächlich ist, wovon man sich leicht überzeugt, die fragliche Proportionalität *nur eine recht grobe*¹⁾, mit starken periodischen Abweichungen; es steht zu erwarten, daß für die Alkalimetalle besonders große Abweichungen vorhanden seien (Versuche sind im Gange!).

b) Um so weniger ist eine strenge Proportionalität von der Theorie zu verlangen, als durch die obigen experimentellen Arbeiten doch der wohl recht überraschende Befund

1) Es ist mir seit langem aufgefallen, daß das Wiedemann-Franzsche Gesetz schon für die zwei besten Elektrizitätsleiter, Cu und Ag — die ja in jeder Beziehung nahe verwandt sind — nur schlecht erfüllt ist. (Ag leitet elektrisch nur wenig, thermisch erheblich besser als Cu!) Diese auffallende Tatsache bekommt nunmehr eine zufriedenstellende Erklärung, indem bei Ag der Thomsons Effekt ein bedeutend kräftigerer ist als bei Cu.

hervorgegangen ist, daß das Wiedemann-Franzsche Gesetz sogar für ein gegebenes Metall keine strenge Gültigkeit mehr beanspruchen kann: k nimmt mit abnehmendem Durchmesser der Probe ab, und dies ist, wie allgemein bekannt, für κ nicht der Fall (abgesehen vielleicht von molekularen Dicken).

7. Eine aerodynamische Analogie.

a) Durch den Kunstgriff des Drosselkreuzes ist es, wie wir gesehen haben, leicht, mit einem Galvanometer meßbare Ausschläge einer Thermospannung 1. Art zu erhalten. Sonst ist diese Aufgabe eine recht schwierige, die wenigstens sehr empfindliche Galvanometer verlangt.

Wir wollen versuchen, durch eine Analogie zu erleuchten, weshalb es so schwierig ist, durch ein Galvanometer — also durch eine fremde, verhältnismäßig lange oder enge Leitung — Elektrizitätsströmung an einem ungleich temperierten Metallstücke zu erzielen.

Es mögen in einer kurzen, geschlossenen Luftleitung eine Hitzequelle W und eine Kältequelle K vorhanden sein, wie es Fig. 31a darstellt. Dann muß ja im allgemeinen eine Zirkulation zustande kommen in der Richtung der Pfeile (von selbst einsetzend; nach äußerer Anregung kann der Prozeß auch in umgekehrter Richtung arbeiten); diese Zirkulation kann an einer eventuell eingesetzten Turbine Arbeit leisten. Wie J. W. Sandström und V. Bjerknes gezeigt haben, ist dieser Grundsatz für Probleme der dynamischen Meteorologie wichtig.

Fig. 31.

Gesetzt aber, die Leitung sei nicht mehr kurz, sondern habe engere Leiter eingeschaltet, wie in Fig. 31b schematisch angegeben. Das „Sandströmsche Prinzip“ wird für die Leitung im ganzen keine Gültigkeit mehr beanspruchen können: es kommt keine durch die engeren Leiter gehende Zirkulation von selbst zustande, sondern es entstehen nur lokale Wirbelströme (die eine in der Leitung eingesetzte Turbine nicht treiben können).

Damit in letzterem Falle eine Zirkulation zustande kommen soll, können wir bei K bzw. bei W *Verjüngungen* der Leitung so anbringen, daß die lokalen Strömungen (größtenteils) aufhören müssen; es wird dann die allgemeine Zirkulation einsetzen können (und in der gedachten Turbine Arbeit leisten).

Die Analogien springen so in die Augen, daß sie kaum näher erwähnt zu werden brauchen. Tatsache ist, daß durch den angesetzten horizontalen, engeren Leiter (der den Galvanometerdrähten analog ist) es schwierig ist, Strömung zu bekommen, *wenn nicht in irgendwelcher Weise die Entstehung lokaler Strömungen verhindert wird.*

Das gewählte Analogon gibt uns eine interessante Anregung: aerodynamisch kann die Zirkulation (bei b) ja noch unter Umständen dadurch eingeleitet werden, daß *Luft durch das Rohrsystem* (etwa oben in Richtung von rechts nach links) *künstlich geblasen wird.* Vielleicht ließe sich zu diesem Kunstgriff auch das elektrische Analogon finden.

Eine Analogie zu der Möglichkeit der erwähnten inversen Bewegung (Fig. 81a) scheint mir die bei dem thermoelektrischen Motor in Versuch 11 auftretende Möglichkeit, bei dem Rotor eine eingeleitete inverse Bewegungsrichtung zu unterhalten.

b) Bei dieser Gelegenheit sei noch folgendes angeführt: Wenn es möglich wäre, in einem metallischen Leiter in jedem Querschnitt senkrecht zum Temperaturgefälle *exakt konstante* Temperatur zu erreichen, so *würden lokale Wirbelströme nicht auftreten können* und die Wärmeleitfähigkeit würde herabgedrückt erscheinen. Theoretisch ist dies wohl ganz korrekt; tatsächlich ist, wie es mir scheint, die praktische Möglichkeit gering, eine solche Temperaturkonstanz zu erzielen, *wenn man den Durchschnitt nicht sehr gering wählt.* Wir sind aber dann gerade auf die möglichst feine (isolierte) Unterteilung zurückgefallen.

In einer materiellen Flüssigkeit ist ja Strömungsfreiheit verhältnismäßig einfach zu erhalten, in einer Gasmasse, der größeren Leichtbeweglichkeit wegen, schon schwieriger; schließlich, da die Elektronenbeweglichkeit doch eine erheblich größere ist, muß die Abwesenheit von *Elektrizitätsströmungen* in einem festen Metall nur eine reine Ausnahme darstellen.

Wie in einer größeren Gasmasse ohne weiteres unregelmäßige Strömungen anzunehmen sind, scheint mir im festen Metall unregelmäßige Elektrizitätsströmungen geradezu charakteristisch zu sein.

8. Weitere theoretische Anwendungen.

a) Die Beziehung der hier mitgeteilten Entdeckung zur Theorie der Thermoelektrizität ist schon oben gestreift worden. Darauf näher einzugehen scheint mir, wie schon angeführt, nur nach fortgesetzten Experimentaluntersuchungen empfehlenswert.

Nur seien hier einige Bemerkungen hinzugefügt.

Die alte Streitfrage, ob der Sitz der elektromotorischen Kraft in den Kontaktstellen oder längs den ungleich temperierten Leitern anzunehmen ist, wird dahin beantwortet, daß in den ungleich temperierten Leitern *sicher* eine elektromotorische Kraft vorhanden ist. Dies schließt ja zunächst nicht aus, daß nicht in den Kontaktstellen *ebenfalls* elektromotorische Kräfte wirksam sein können. Diese eventuellen Potentialdifferenzen scheinen mir doch auf den erstgenannten zurückgeführt werden zu können.

b) Überhaupt hat die Grundannahme der von F. Kohlrausch¹⁾ gegebenen Theorie eine bemerkenswerte experimentelle Stütze erhalten. Sie nimmt ja an, „daß jeder Wärmestrom von einem elektrischen begleitet sei und umgekehrt“. Diese Theorie, die von E. Budde²⁾ und G. Wiedemann³⁾ scharf kritisiert worden ist, verdient wohl größere Beachtung; interessante Ausführungen derselben verdanken wir A. Szarvassi.⁴⁾

c) Auffallend ist, daß die hier festgestellten Tatsachen eine nicht unbeträchtliche Bedeutung haben müssen für die sogenannten *galvanomagnetischen* und *thermomagnetischen* Phänomene. Die nahe Verwandtschaft zwischen Wärmestrom und elektrischem Strom, welche z. B. in der Analogie zwischen

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

2) E. Budde, Wied. Ann. 21. Ann. 21. p. 277. 1884.

3) G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität. 2. Aufl. 2. Bd. p. 382. Braunschweig 1894.

4) A. Szarvassi, Ann. d. Phys. 17. p. 259. 1905.

Halleffekt und Nernst- und Ettingshauseneffekt hervortritt¹⁾, wird ja nunmehr besser verständlich.

d) Ein anderes Gebiet, wo die neuen Kenntnisse berufen erscheinen, eventuell erleuchtend zu wirken, ist dasjenige des *Erdmagnetismus*. In der betreffenden Theorie hat man ja längere Zeit nach einigen physikalisch einigermaßen plausiblen Gründen gesucht, welche im Erdinnern das Entstehen kräftiger elektrischer Ströme erklären konnten.²⁾

Da ja das Erdinnere allgemein als ein metallisch leitender Körper angesehen wird, und beträchtliche Temperaturgefälle verschiedener Art vorhanden sind, dürfte der neue Effekt kräftige elektrische Strömungen hervorrufen können.

e) Schließlich läßt sich mit gewisser Bestimmtheit behaupten, daß die bisher unerklärt gebliebene *Wirkungsart der Kontaktgleichrichter* durch den neuen Effekt schließlich verständlich wird. Es sei folgendes zitiert: „Die wahre Natur der Wirkung der Kontaktgleichrichter ist noch unbekannt. Sie verhalten sich im allgemeinen wie Thermoelemente hohen Widerstandes (*es ist aber sicher, daß sie nicht Thermoelemente in gewöhnlichem Sinne darstellen*)“.³⁾

Der (von mir) kursivierte Satz besagt in sehr richtiger Weise, daß sie als *Thermoelemente 2. Art* nicht zu erklären sind. Durch die Kenntnis der *Thermoelemente 1. Art* ist die Lücke aber gefüllt worden und eine einwandfreie Erklärung erscheint möglich. Dies muß aber einer künftigen Mitteilung vorbehalten bleiben.

9. Mögliche praktische Anwendungen.

Es ist lange Zeit hindurch als bedauerlich empfunden worden, daß gute Elektrizitätsleitung mit weniger guter Wärmeleitung unvereinbar erscheint. Für eine Menge technischer Fragen eventuell wichtig erscheint die Kenntnis, daß einem *genügend fein unterteilten Leiter (Drahtbündel) die Eigenschaft*

1) Vgl. etwa K. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. p. 94. Braunschweig 1911.

2) Vgl. G. Angenheister im Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Bd. 6. p. 608. Jena 1912.

3) F. F. Fowle im Standard Handbook for Electrical Engineers. 4. Bd. Sec. 21. p. 289. New York 1915.

zukommt, bei gleichbleibender elektrischer Leitfähigkeit herabgesetzte Wärmeleitfähigkeit zu besitzen.

Für die Konstruktion von Thermosäulen 2. Art scheint dies etwa neue Möglichkeiten hervorschimern zu lassen; für die Präzisionsthermometrie ist dieser Befund nicht von vornherein abzulehnen.

Ausgeschlossen erscheint es keineswegs, daß Thermo-elemente 1. Art nicht gegen die bisherigen gewisse Vorteile ergeben können.

Andere eventuelle Anwendungen hier anzugeben, würde zu weit führen.

Zusammenfassung.

1. Definieren wir „*Thermoelement 1. Art*“ als einen *homogenen Leiter, in dem stromliefernde Potentialdifferenzen durch Asymmetrie des Temperaturgefälles hervorgerufen werden*, so läßt sich kurz sagen, daß die — von den Physikern wohl recht allgemein bezweifelte — *Existenz solcher Thermo-elemente nunmehr entdeckt und bewiesen worden ist.*

2. Ein zusammenfassender Rückblick auf das gesamte, sehr verschiedenartige Beobachtungsmaterial findet sich p. 119 vor. Indem nach dort verwiesen wird, sei hier nur hervorgehoben, daß besondere Sorgfalt dem Beweise gewidmet wurde, daß der Effekt nicht etwa durch „*Inhomogenität*“ oder „*Struktur-differenzen*“, ebenso wenig wie durch Oxydschichten usw. vertäuscht wird. Besonders beweiskräftig ist der Umstand, daß der Effekt im flüssigen Quecksilber festgestellt worden ist (und zwar mit einem Vorzeichen, das einer vorhandenen Angabe des Thomseffekts in Hg die nötige Korrektur zukommen ließ!). Sehr beweiskräftig ist ebenso der Umstand, daß das Vorzeichen des Effekts mit demjenigen des Thomsoneffekts, ohne eine einzige Ausnahme für alle untersuchten Metalle und Legierungen (Anzahl 24), Übereinstimmung ergeben hat (p. 77).

Aus der allgemeinen Diskussion der Ergebnisse p. 127ff. sei nur folgendes angeführt:

3. Der negative, als grundlegend betrachtete Satz von Magnus kann nicht weiter aufrecht erhalten werden.

4. Da die Theorie der Thermoelektrizität von der Richtigkeit dieses Satzes ausgeht (W. Thomson, Clausius u. a.), muß sie einer eingehenden Revision unterzogen werden.

5. Das beste Mittel, um ein kräftigeres Thermoelement 1. Art zu realisieren — das als *thermoelektrisches Drosselkreuz* bezeichnet wurde (p. 64) —, ist so einfach, daß es wahrscheinlich schon seit älterer Zeit einige — allerdings unrichtig gedeutete — Beobachtungen ergeben hat. Die Wirkung ist so kräftig, daß z. B. ein Drosselkreuz aus reinem Graphit eine *höhere Thermospannung* ergibt als das bekannte Le Chateliersche Thermoelement.

6. Der Komplex der thermoelektrischen Effekte wird in symmetrischer Weise von dem neuen Effekte ergänzt (p. 137). Vollständig ist diese Symmetrie jedoch noch nicht (der bisherige Thomsoneffekt zu speziell!); dies gibt Veranlassung, einen *generalisierten Thomsoneffekt* als wahrscheinlich aufzufassen.

7. Der hohe Betrag der Wärmeleitfähigkeit der guten Leiter, wie Cu oder Ag, muß auf das Entstehen von Thermoströmen 1. Art zurückgeführt werden. Bei isolierter Unterteilung, welche diese Ströme entgegenwirkt, *sinkt die Wärmeleitfähigkeit*, wie genaue Experimente ergeben haben.

8. Wie in Flüssigkeiten zwischen reiner Wärmeleitung und Konvektionsleitung unterschieden wird, dürfte demgemäß auch bei festen Leitern zu unterscheiden sein zwischen 1. einem rein thermischen Anteil und 2. einem thermoelektrischen Anteil. Der rein thermische Anteil scheint sich etwa der Wärmeleitfähigkeit des Bleies zu nähern (p. 141).

9. Die (annähernde) Gültigkeit des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes für verschiedene Metalle geht in großen Zügen hervor. Exakte Gültigkeit kommt diesem Gesetze sogar für ein gegebenes Metall nicht zu (abnehmender Durchschnitt verringert ja die elektrische Leitfähigkeit nicht, nur die thermische).

10. Der neue Effekt — dessen Existenz eine Konsequenz der vom Verfasser in ihren Grundzügen gegebenen phoretischen Elektronentheorie ist — scheint u. a. die schließliche Erklärung der Wirkungsweise der Kontaktgleichrichter der drahtlosen Telegraphie zu ergeben.

Verfasser möchte noch seinen besten Dank der hiesigen Abteilung der Allgemeinen Elektrischen Gesellschaft, AEG., aussprechen für die kostenfreie Überlassung einer Quantität des wertvollen, feinunterteilten Kupferkabels, welches für vorliegende Arbeit von großem Nutzen war. Für das Überlassen von benutztem Material ist Verfasser weiter Hrn. Direktor M. Hedlund, Gullspang, zu Dank verpflichtet.

Auch ist es ihm ein Vergnügen, anzuerkennen, daß die Diskussion der erhaltenen Resultate — nicht am wenigsten der im Anfang vielfach auftretenden negativen — mit Hrn. Assistent Fil. Lic. O. Tenow für die Arbeit förderlich war.

Stockholm, Juli—September 1917.

Physik. Inst. d. Univers.

(Eingegangen 6. Oktober 1917.)