**5. Einfluß von Inhomogenität
auf die Messung der thermoelektrischen Effekte;
von G. Borelius.**

1. Einleitung.

Wenn bei thermoelektrischen Messungen die Enden des untersuchten Drahtes auf sehr verschiedene Temperaturen gebracht werden, kann wohl nie ganz vermieden werden, daß in dem Drahte Inhomogenitäten auftreten. Darauf aufmerksam geworden, daß aus dieser Ursache Werte der thermoelektrischen Größen erhalten werden können, die von den wirklichen Mittelwerten stark abweichen, habe ich im folgenden diese Abweichungen näher diskutiert. Ich setze auf Grund einer früheren Prüfung¹⁾ der Thomsonschen Theorie die Gültigkeit der daraus folgenden Beziehungen

$$(1) \quad e = \frac{II}{T}$$

und

$$(2) \quad T \frac{de}{dT} = \sigma_1 - \sigma_2$$

zwischen Thermokraft pro Grad e , Peltiereffekt II und Thomsoneffekte σ_1 und σ_2 in homogenen Metallen voraus und berechne die Fehler, die bei der Bestimmung dieser Größen zu erwarten sind.

Die Untersuchung gibt das praktisch wichtige Resultat, daß die allgemein benutzte, einfache Methode zur Bestimmung der Thermokraft e für genaue Messungen nicht geeignet ist, jedenfalls nicht, wenn eine so große Genauigkeit angestrebt wird, die nötig ist, um aus e gemäß (2) die Thomsonwärme gut berechnen zu können. Eine mehr geeignete Methode zur Messung der Thermokraft wird deshalb angegeben. Daß auch bei der direkten Bestimmung des Thomsoneffektes die

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. 56. S. 388. 1918.

Inhomogenität eine sehr beschwerliche Fehlerquelle ausmacht, habe ich schon früher gezeigt¹⁾ und möchte in diesem Zusammenhang nochmals darauf aufmerksam machen.

2. Einfluß der Inhomogenität auf die Messung der Thermokraft nach der gewöhnlichen Methode.

Das gewöhnliche Schema für die Messung der Thermokraft ist in der Fig. 1 angegeben. Die eine Lötstelle wird bei konstanter Temperatur (oft in Eis) gehalten, die andere auf verschiedene Temperaturen gebracht. Die Thermokraft pro Grad wird aus den Variationen der an einem Mikrovoltmeter beobachteten thermoelektromotorischen Kraft E mit der Temperatur T berechnet $\left(e = \frac{\delta E}{\delta T}\right)$.

Fig. 1.

Sind die Drähte homogen, ist e ausschließlich Funktion von T und die aus dem Experiment erhaltene Größe ist die wirkliche Thermokraft.

Wir betrachten dann ein nicht homogenes Element. Der Einfachheit halber setzen wir voraus, daß nur der eine Draht inhomogen ist, und daß für den zweiten σ und e bei allen Temperaturen gleich Null sind, so daß wir nur mit dem einen Drahte zu rechnen haben. Weiter nehmen wir an, daß das eine Ende des Drahtes bei 0° , das andere bei τ° C. gehalten wird. Die Lage eines Punktes an dem l cm langem Drahte geben wir durch seinen Abstand x von dem bei 0° gehaltenen Ende an. Die zu x gehörige Temperatur sei t .

Aus dem Experiment erhält man die scheinbare Thermokraft

$$(3) \quad e_s = \frac{\delta E}{\delta x},$$

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. 63. S. 845. 1920.

wo E die thermoelektromotorische Kraft

$$(4) \quad E = \int_0^l e \frac{dt}{dx} dx$$

ist, worin e und $\frac{de}{dt}$ Funktionen von x und t sind. Es ist also

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} e_s = \frac{1}{\delta \tau} \delta \int_0^l e \frac{dt}{dx} dx &= \frac{1}{\delta \tau} \int \left[(e + \delta e) \left(\frac{dt}{dx} + \delta \frac{dt}{dx} \right) \right. \\ &\quad \left. - e \frac{dt}{dx} \right] dx \end{aligned} \right.$$

und wenn wir kleine Größen zweiter Ordnung versäumen

$$(6) \quad e_s = \frac{1}{\delta \tau} \int_0^l \left(\delta e \frac{dt}{dx} + e \delta \frac{dt}{dx} \right) dx.$$

Wir führen die Rechnungen für den oft vorkommenden Spezialfall weiter, daß das Temperaturgefälle im Drahte linear erfolgt. Dann ist

$$(7) \quad t = \frac{x}{l} \tau, \quad \delta t = \frac{x}{l} \delta \tau, \quad \frac{dt}{dx} = \frac{\tau}{l} \quad \text{und} \quad \delta \frac{dt}{dx} = \frac{\delta \tau}{l}$$

und weiter ist für einen bestimmten x -Wert

$$(8) \quad \delta e = \frac{\partial e}{\partial t} \delta t = \frac{\partial e}{\partial t} \frac{x}{l} \delta \tau.$$

In (6) eingesetzt gibt das

$$(9) \quad e_s = \frac{1}{l} \int_0^l \left(t \frac{\partial e}{\partial t} + e \right) dx.$$

Es interessiert uns nun besonders zu sehen, wie diese Größe von dem Mittelwert der Thermokraft des Drahtes bei der Temperatur τ

$$(10) \quad \bar{e} = \frac{1}{l} \int_0^l e_\tau dx$$

abweicht. Aus (9) und (10) finden wir diese Abweichung

$$(11) \quad \Delta e = e_s - \bar{e} = \frac{1}{l} \int_0^l \left(t \frac{\partial e}{\partial t} + e - e_\tau \right) dx.$$

Die Thermokraft e in einem Punkte x bei einer Temperatur t zerlegen wir weiter in zwei Teile e_0 und e' , wo e_0 die Thermo-

kraft im Punkte $x = 0$ bei derselben Temperatur t ist und e' also nur den Einfluß der Inhomogenität darstellt. e_0 ist ausschließlich Funktion von t und der dazu gehörende Teil des Integrals (11) verschwindet, wie man nach partieller Integration des ersten Termes bald findet. Es wird deshalb

$$(12) \quad \Delta e = \frac{1}{l} \int_0^l \left(t \frac{\partial e'}{\partial t} + e' - e'_t \right) dx.$$

Um diesen Ausdruck durchsichtiger zu bekommen, treiben wir die Spezialisierung weiter und setzen einfach

$$(13) \quad e' = \frac{x}{l} (p + q t + r t^2 + \dots),$$

wo $p, q, r \dots$ Konstanten sind, d. h. e variiert bei konstanter Temperatur linear mit x und kann in jedem Punkte durch eine abgebrochene Potenzreihe von t dargestellt werden. Dann wird, wie man nach einigen Rechnungen leicht findet,

$$(14) \quad \Delta e = \frac{q}{6} \tau + \frac{r}{4} \tau^2 + \dots$$

Das temperaturunabhängige Glied in $e' \left(\frac{x}{l} p \right)$ gibt also keinen Beitrag zu dieser Fehlergröße, wohl aber die übrigen.

Aus (14) sehen wir, daß der Fehler Δe keine eindeutige Funktion der thermoelektrischen Eigenschaften des Drahtes ist, sondern von den speziellen Versuchsbedingungen abhängt, denn τ hängt von der Temperatur der konstant gehaltenen Lötstelle ab, die von uns ganz willkürlich zu 0°C. gesetzt wurde.

Demnächst wollen wir uns über die Größenordnung von Δe orientieren. Wir sehen von dem Glied mit r und die höheren ab. Aus (13) finden wir, daß $q = \frac{d e'}{d t}$ in dem Punkte $x = l$ ist, und aus der Gleichung (2) folgt deshalb

$$(15) \quad q = \frac{\sigma'}{T},$$

wenn σ' die Differenz der Thomsons effekte in den beiden Drahtenden bei $\tau^\circ \text{C.}$ ist und T die zu τ gehörende absolute Temperatur. Nun wissen wir noch recht wenig, wie die Thomsons effekte der Metalle im allgemeinen durch thermische und mechanische Behandlung beeinflußt werden. Daß die

Einwirkung unter Umständen ganz bedeutend werden kann, zeigt aber ein Beispiel aus einer bald in diesen Annalen erscheinenden experimentellen Arbeit, die ich zusammen mit Hrn. F. Gunneson ausgeführt habe. Wir fanden bei Zimmertemperatur ($T = 300$), daß die Thomsonwärme eines zuerst harten Zinkdrahtes nach Erwärmung auf 100°C. sich um nahe 3 Mikrovolt pro Grad geändert hatte. Im ungünstigsten Falle kann also q von der Größenordnung 0,01 Mikrovolt/Grad werden. Bei Messungen von tiefen oder hohen Temperaturen ist τ oft in der Praxis mehrere hundert Grad, und man sieht aus (14), daß Δe zu 0,1 Mikrovolt pro Grad oder mehr steigen kann. In der Nähe der Temperatur der konstant gehaltenen Lötstelle (bei uns willkürlich 0°) verschwindet dieser Fehler.

Die aus e_s bestimmte scheinbare Temperaturderivate der Thermokraft $\frac{d e_s}{d T}$ bekommt, wie man aus dem Obigen leicht einsieht, einen Fehler

$$(16) \quad \Delta \frac{d e_s}{d T} = \frac{d e_s}{d T} - \frac{d \bar{e}}{d T} = \frac{q}{6} + \frac{r}{2} \tau + \dots$$

Man muß also auch in der Nähe von $\tau = 0$ einen von q herrührenden Fehler erhalten. Nehmen wir wieder das Zink als Beispiel, so würden wir nach einer Erwärmung des einen Drahtendes auf 100° bei einer Bestimmung der Thermokraft bei Zimmertemperatur und einer Berechnung des Thomsons effektes gemäß (2) einen Fehler von der Größe $300 \cdot \frac{0,01}{6} = 0,5$ Mikrovolt pro Grad erwarten können. Das Beispiel zeigt also, daß die besprochene Fehlerquelle eine sehr gefährliche ist. Besonders dürfte sie bei hohen Temperaturen, wo einerseits T groß ist, andererseits Inhomogenitäten leicht auftreten, eine große Rolle bei der indirekten Bestimmung von Thomson effekten spielen können.

3. Eine geeignete Methode zur Bestimmung von e und de/dT .

Um der im vorigen Paragraphen besprochenen Fehlerquelle zu entgehen, kann man das in Fig. 2 angedeutete Verfahren benutzen. Die eine Lötstelle wird auf die verschiedenen Temperaturen (T), bei denen man die Thermokraft messen will, gebracht, und diese wird bei möglichst kleinen Temperatur-

unterschieden δT der Lötstellen gemessen. Um einfache Verhältnisse hervorzurufen, muß weiter das Temperaturgefälle linear sein, was bei kleinen Temperaturunterschieden immer leicht zu erzielen ist. Es ist dann:

$$(17) \quad \frac{dT}{dx} = \frac{\delta T}{l}.$$

Die kleine thermoelektromotorische Kraft wird

$$(18) \quad \delta E = \int_0^l e \frac{dT}{dx} dx = \frac{\delta T}{l} \int_0^l e dx$$

und die observierte Thermokraft pro Grad

$$(19) \quad e_s = \frac{\delta E}{\delta T} = \frac{1}{l} \int_0^l e dx = \bar{e}.$$

Dann ist auch wie gewünscht

$$(20) \quad \frac{de_s}{dT} = \frac{d\bar{e}}{dT}.$$

Hierzu kommt auch der wesentliche Vorteil, daß bei dieser Methode nie große Temperaturgefälle im Drahte hergestellt werden müssen, und deshalb nie bedeutende Inhomogenitäten zu befürchten sind.

Fig. 2.

Ein zweites Verfahren, das ähnliche Vorteile bietet, ist die indirekte Bestimmung der Thermokraft aus der Peltierwärme gemäß der Gleichung (1). Bei der Messung der Peltierwärme brauchen nämlich keine wesentlichen Temperaturunterschiede im Drahte hergestellt zu werden, die Inhomogenitäten hervorrufen könnten, und wenn Inhomogenitäten doch vorhanden sind, erhält man mit der gewöhnlichen Methode jedenfalls einen Mittelwert des Peltiereffektes der beiden

Drahtenden. Indessen dürfte die Bestimmung der Peltierwärme experimentell beschwerlicher sein als die oben angegebene direkte Methode zur Bestimmung der Thermokraft.

4. Einfluß der Inhomogenität bei der Messung des Thomsons Effektes.

Wir betrachten von dem inhomogenen Drahte ein kleines Stück dx , dessen Enden auf die absoluten Temperaturen T und $T + dT$ gehalten werden, und wir denken uns der Einfachheit halber diese Enden durch einen hypotetischen Draht mit Thomsons Effekt und Thermokraft gleich Null verbunden. Die mittlere Thermokraft des Drahtstückes sei e , die Peltiereffekte an den Kontaktstellen des kleinen Thermoelementes Π und $\Pi + \frac{\partial \Pi}{\partial T} dT + \frac{\partial \Pi}{\partial x} dx$ und die von einem Strom S pro Sekunde in dem inhomogenen Drahtstück thermoelektrisch entwickelte Wärme $\sigma_s dTS$, so daß σ_s den scheinbaren Thomsoneffekt darstellt. Das Energieprinzip gibt dann für die Leistung in dem kleinen Thermoelemente

$$(21) \quad e dTS + \sigma_s dTS + \Pi S - \left(\Pi + \frac{\partial \Pi}{\partial T} dT + \frac{\partial \Pi}{\partial x} dx \right) S = 0,$$

woraus

$$(22) \quad \sigma_s = \frac{\partial \Pi}{\partial T} - e + \frac{\partial \Pi}{\partial x} \frac{dx}{dT}.$$

Wenn der Draht homogen gewesen wäre, würde

$$(23) \quad \sigma = \frac{\partial \Pi}{\partial T} - e$$

gewesen sein, wo σ den wahren Thomsons Effekt bezeichnet. Die Differenz zwischen dem scheinbaren, experimentell beobachtbaren Effekt σ_s und dem wahren ist also

$$(24) \quad \Delta \sigma = \sigma_s - \sigma = \frac{\partial \Pi}{\partial x} \frac{dx}{dT}$$

oder auf Grund der Beziehung (1)

$$(25) \quad \Delta \sigma = T \frac{\partial e}{\partial x} \frac{dx}{dT}.$$

Um uns über die Größenordnung dieses Fehlers zu orientieren, nehmen wir als Beispiel einen hartgezogenen Silberdraht von der Länge l cm, der durch Erwärmung des einen Endes auf etwa 400° inhomogen geworden ist. Der Thermokraftunterschied der Drahtenden bei gewöhnlicher

Temperatur ist dann etwa 0,6 Mikrovolt pro Grad¹⁾, so daß im Mittel $\frac{\partial e}{\partial x} = \frac{0,6}{l}$. Mißt man dann die Thomsonwärme mit den Drahtenden z. B. bei 0° und 100°, so daß $\frac{dx}{dT} = \frac{l}{100}$ ist, wird nach (25)

$$\Delta \sigma = 323 \cdot \frac{0,6}{l} \cdot \frac{l}{100} = 2 \text{ Mikrovolt/Grad.}$$

Je kleiner die Temperaturdifferenz der Enden des Drahtes bei der Messung des Thomsons effektes ist, um so größer wird der Fehler. Fehler von dieser Größenordnung von mehreren Mikrovolt sind zwar recht selten zu erhalten, aber schon wenn man eine Genauigkeit auf Zehntelmikrovolt anstrebt, muß man wegen der behandelten Fehlerquelle sehr vorsichtig ans Werk gehen.

Da wir in § 2 und § 4 gesehen haben, daß die experimentelle Bestimmung beider Glieder in der Thomsonschen Gleichung (2) durch Inhomogenitäten stark verrückt werden können, wird es auch erklärlich, daß Forscher, die auf diese Fehlerquelle nicht geachtet haben, zu scheinbarem Widerspruch mit dieser Forderung der Theorie, für deren Gültigkeit sonst eine überwiegende Menge von Tatsachen sprechen, gekommen sind.

Lund, Juli 1921.

1) Vgl. G. Borelius, Ann. d. Phys. 60. S. 390. 1919.

(Eingegangen 2. August 1921.)