

#### 4. *Zur physikalischen Deutung der Thermo-electricität; von Ferdinand Braun.*

---

§ 1. Die Thatsache, dass die thermoelectrische Kraft von der Natur der Metalle abhängt, ist mir immer sonderbar erschienen, vom folgenden Gesichtspunkte aus betrachtet: Thermoelemente stellen Maschinen vor, welche Wärme in electricische Energie verwandeln. Wir wollen annehmen, zwei solche Elemente arbeiteten bei der gleichen Stromstärke zwischen denselben Temperaturen und nach einem Carnot'schen Process, d. h. die Stoffe sollen frei von Thomson-effect gedacht sein. Sie arbeiten dann beide mit gleichem Nutzeffect; aber der absolute Betrag von Arbeit, den sie in derselben Zeit liefern, ist verschieden. Beide Maschinen sollen *beliebig grosse* Wärmemengen bei den resp. Temperaturen  $T$  und  $t$  zur Verfügung stehen — warum verwandeln sie immer nur einen kleinen Bruchtheil der gebotenen Wärme und warum vor allem die eine mehr, als die andere, da sie sich doch unter *gleich günstigen äusseren* Bedingungen befinden? Diese Frage hat mich, wenn auch zu keiner genügenden Antwort, so doch zu einer Anschauung geführt, die ich vielleicht mittheilen darf in Anbetracht dessen, dass es sich um ein Gebiet handelt, wo der Theorie einstweilen die Angriffspunkte fehlen.

Stellen wir uns zwei calorische Maschinen vor, die unserer Besichtigung unzugänglich sind; beide mögen zwischen denselben Temperaturen arbeiten, ferner mit gleichem Nutzeffect, beiden ständen unbegrenzte Wärmemengen zur Verfügung, und doch liefere die eine in derselben Zeit mehr Arbeit, als die andere. Was würde die Antwort auf die Frage nach dem Warum sein? Ich denke, wir würden einfach sagen: die eine Maschine wird grösser, als die andere sein.

Diese Antwort übertrage ich mit einer nahegelegenen Aenderung auf unseren Fall. Ich stelle mir vor, Thermoelemente beständen aus Maschinen von molecularen Dimensionen; in jedem Thermoelement befinden sich sehr viele solcher

Maschinen. Jede einzelne arbeitet mit demselben Nutzeffect. Der Unterschied ihrer electromotorischen Kräfte beruht darin, dass im einen Thermoelement relativ viele, im anderen wenige solcher Molecularmaschinen vorhanden sind.

Dies führt mich auf die *Hypothese*: Nicht alle Molecüle eines Metalles sind — als thermische Maschinen gedacht — arbeitsfähig; aber die arbeitsfähigen arbeiten stets mit gleichem Nutzeffect.

Dies gilt zunächst nur, wenn kein Thomsoneffect auftritt.

§ 2. Die Erfahrung zeigt Folgendes: Bringt man zwischen die erwärmten Löthstellen zweier Metalle *A* und *B* ein gleichtemperirtes *C*, so ändert dies an der electromotorischen Kraft nichts. Man kann dies nach bekannten einfachen Ueberlegungen als selbstverständlich betrachten. Es müsste nämlich, wäre dem nicht so, auch ohne Temperaturdifferenz eine electromotorische Kraft auftreten — was mangels eines Arbeitsäquivalentes für die electriche Energie nicht denkbar ist. Der Satz führt aber doch zu einer beachtenswerthen und für unsere Betrachtungen nützlichen Folgerung, nämlich dahin, dass die thermoelectriche Kraft bestimmt ist durch die Differenz von Constanten, von denen sich eine jede bezieht nur je auf das Metall *A* resp. *B*, dass aber keine Constante eingeht, welche bestimmt ist durch das Verhalten von *A* gegen *B*. Ich erweitere diesen Schluss zu der Annahme: In jedem Metall ist der Effect eines arbeitsfähigen Molecüls unabhängig von der Natur seiner Umgebung. Da er nach dem oben Geschlossenen auch unabhängig von der stofflichen Natur des Arbeitsmolecüls selber ist, bleibt er also lediglich Temperaturfunction.

§ 3. Wir wollen uns nun zunächst fragen, was der Thomsoneffect bedeutet. Ich nehme als feststehend an, dass in homogenen Körpern die Temperaturvertheilung die thermoelectriche Kraft nicht beeinflusst.<sup>1)</sup> Was heisst: ein Metall besitzt keinen Thomsoneffect?

---

1) Die Fälle, welche dem scheinbar widersprechen, sind auf Inhomogenitäten, Drucke, welche das Metall an einzelnen Stellen gleichsam in einen Krystall umgestalten, zurückzuführen, wie ich näher im Artikel „Thermoelectricität“ in Winkelmann's Handbuch ausgeführt habe und was mir nach einem Durchexperimentiren der betreffenden Erscheinungen unzweifelhaft erscheint.

Die Rechnung, welche sich leicht verallgemeinern liesse (vgl. § 5), wollen wir möglichst einfach halten. Ich denke mir in einen Stab drei gleich weit voneinander abstehende Querschnitte gelegt. Der erste habe die Temperatur  $T_1$ , der zweite  $T_2$ , der dritte  $T_3$ , welche nur wenig voneinander verschieden seien. Ein arbeitendes Molecül nehme bei  $T_1$  die Wärmemenge  $Q_1$  auf und gebe  $q_1$  bei  $T_2$  ab; ebenso werde von einem Molecül bei  $T_2$  aufgenommen  $Q_2$  und davon  $q_2$  bei  $T_3$  abgegeben. Dann ist:

$$(I) \quad \frac{Q_1 - q_1}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$(II) \quad \frac{Q_2 - q_2}{Q_2} = \frac{T_2 - T_3}{T_2}.$$

Den oben angenommenen Satz interpretire ich dahin, dass Nutzeffect und gewonnene Arbeit die gleichen seien, auch wenn man die Schicht  $T_2$  fehlen liesse und von  $T_1$  direct auf  $T_3$  überginge. Bei dem gleichen  $Q_1$  muss daher auch  $q_2$  das gleiche sein und ferner der absolute Arbeitsbetrag, wie er aus den Gleichungen (I) und (II) folgt, gleich  $Q_1 - q_2$ ; d. h.

$$Q_1 - q_1 + Q_2 - q_2 = Q_1 - q_2 \quad \text{oder} \quad -q_1 + Q_2 = 0.$$

Befänden sich zwischen den Querschnitten  $T_1$  und  $T_2$  im ganzen  $n_1$  arbeitende Molecüle, zwischen  $T_2$  und  $T_3$  dieselbe Zahl ( $n_2 = n_1$ ) arbeitende Molecüle, so würde daher an dem Querschnitt  $T_2$  keine Aenderung des Wärmeinhaltes auftreten. Dies wäre aber nicht mehr der Fall, wenn  $n_1 \leq n_2$  ist; an der Stelle  $T_2$  würden wir dann Thomsoneffect erhalten.

*Der Thomsoneffect beruht also darauf, dass die Zahl der arbeitsfähigen Molecüle sich mit der Temperatur ändert.*

§ 4. Der Peltier- und Thomsoneffect sind proportional der durchgegangenen Electricitätsmenge. Mit der entwickelten Anschauung lässt sich dies in zweierlei Weise in Einklang bringen: entweder, man nimmt an, dass die Arbeit, welche jedes der supponirten Theilchen liefert, der von ihm übertragenen Electricitätsmenge proportional ist; oder, man müsste sich vorstellen, dass der Strom selber die Zahl der activen Partikelchen bestimme. Die erste der bei der Stromleitung durch Electrolyte angenommenen Vorstellung analogere erscheint

die natürlichere; die letztere würde es als wahrscheinlich ergeben, dass der Peltiereffect mit wachsender Stromstärke einem Grenzwerthe zustrebt, wie es zwar thatsächlich, aber nur scheinbar — infolge der nicht mehr genügenden Wärmeableitung — stattfinden wird.

§ 5. Es sei nun ein Thermoelement gegeben, dessen Löthstellen die Temperaturen  $T_1$  und  $T_3$  besitzen. Nachdem die Electricitätsmenge 1 es durchflossen hat, werden in einem Metall die folgenden Wärmemengen entstanden sein.

Wenn  $N_1$  Uebertragungen zwischen  $T_1$  und  $T_2$ ; und  $N_2$  Uebertragungen zwischen  $T_2$  und  $T_3$  stattfanden, so ist an den Querschnitt  $T_2$  abgegeben die Wärme  $N_1 q_1$ , weggeführt  $N_2 q_1$ , d. h. es bleibt daselbst die Wärmemenge  $(N_1 - N_2) q_1$ .

Wir setzen nun  $N = ni$ , wo  $i$  die Stromstärke bedeutet; wir wollen  $i = 1$  setzen und die Zeit aus der Betrachtung herauslassen. Allgemein ist dann an der Stelle von der absoluten Temperatur  $t$  die Thomson'sche Wärme:

$$\text{Thomson'sche Wärme} = q \frac{dn}{dt} dt, \text{ wo } q = \frac{Q_1}{T_1} t = \alpha t.$$

Die  $n$  entsprechende Grösse im zweiten Metall werde mit  $v$  bezeichnet.

Die beiden Hauptsätze geben dann:

$$(1) \quad H_1 - H_3 + \alpha \int_{T_1}^{T_3} t \frac{d(n-v)}{dt} dt + E = 0,$$

wenn  $E$  die electromotorische Kraft des Elementes bedeutet. Ferner:

$$(2) \quad \frac{H_1}{T_1} - \frac{H_3}{T_3} + \alpha \int_{T_1}^{T_3} \frac{d(n-v)}{dt} dt = 0.$$

Verfährt man ganz in der von Thomson angegebenen Weise, so wird (1) und (2) resp.

$$(1a) \quad \int_{T_1}^{T_3} \left( \frac{dH}{dt} + \alpha t \frac{d(n-v)}{dt} \right) dt + E = 0$$

$$(2a) \quad \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{d}{dt} \frac{II}{t} + \alpha \frac{d(n-v)}{dt} \right) dt = 0,$$

d. h.

$$\frac{d}{dt} \frac{II}{t} + \alpha \frac{d(n-v)}{dt} = 0.$$

Differentiirt man aus und substituirt man in (1a), so folgt:

$$E = \int_{T_1}^{T_2} \frac{II}{t} dt,$$

und daraus folgt:

$$II = t \frac{dE}{dt}.$$

Nach unserer Annahme muss aber sein:

$$II = (n-v)q = (n-v)\alpha t$$

oder

$$\frac{dE}{dt} = (n-v)\alpha.$$

Die Thomsonwärme ist nach (1):

$$\int_{T_1}^{T_2} \alpha t \frac{d(n-v)}{dt} dt = \int_{T_1}^{T_2} (\sigma_1 - \sigma_2) dt$$

in Thomson's Bezeichnung; d. h.

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \alpha t \frac{d(n-v)}{dt} = t \frac{d^2 E}{dt^2}.$$

Es genügen also unsere Annahmen allen aus der Thermodynamik folgenden Schlüsse. Sie haben den Vortheil, dass sie unmittelbar anschaulich machen, warum man gerade diese Processe, obschon sie mit nicht reversibelen gemischt sind, herauschälen darf, um auf sie die zwei Hauptsätze anzuwenden.

§ 6. Wendet man die Betrachtungen auf Versuche an, wie sie im vorhergehenden Aufsätze von Hrn. Englisch beschrieben sind (verdünnte Amalgame gegen Quecksilber), so ergeben sich die folgenden Formulirungen.

Die Zahl  $n$  setze ich proportional der in der Volumeneinheit enthaltenen supponirten Arbeitselemente. In der Volumeneinheit Quecksilber seien  $a_1$  derartiger activer Molecüle, im Amalgam enthalte  $1 \text{ cm}^3 v_2 \text{ cm}^3$  Quecksilber und  $\varphi \text{ cm}^3$

gelösten Metalles; in seiner Volumeneinheit seien  $b$  wirk-  
same Molecüle enthalten. Dann wäre, wenn der Index 1 sich  
auf das reine Quecksilber, 2 auf das im Amalgam enthaltene  
bezieht:

$$\begin{aligned} n_1 &= a_1 \\ n_2 &= a_2 v + b \varphi \\ n_1 - n_2 &= a_1 - a_2 v - b \varphi = d\eta / dt \\ &= a_1 - a_2 + (a_2 - b) \varphi. \end{aligned}$$

Für sehr geringe Concentrationen wird man  $a_1 = a_2$  an-  
nehmen dürfen und bekommt so:

$$n_1 - n_2 = (a_1 - b) \varphi.$$

Die geforderte lineare Abhängigkeit von der Concentration  
besteht nur in verhältnissmässig kleinen Gebieten. In diesen  
aber verhält es sich so, dass einfach die Differenz der das  
reine Quecksilber und das (verdünnte) Metall charakterisirenden  
Constanten eingeht.

Dass gleiche, aber kleine Volumina eines dritten, wenn  
auch sonst stark wirkenden Metalles, wenn sie zum Queck-  
silber sowohl als zum Amalgam zugesetzt werden, das thermo-  
electriche Verhalten nicht ändern, ist damit in gutem Einklang.

Für grössere Concentrationen wird man natürlich  $a_2$  und  $b$   
als Functionen der Concentrationen aufzufassen haben.

§ 7. Die entwickelten Vorstellungen supponiren, dass auch  
in gleich temperirten Metallen bei Stromdurchgang Wärme-  
übertragungen stattfinden, welche aber dann nicht in Erscheinung  
treten. Sie führen somit auf die von F. Kohlrausch aus-  
gesprochene Hypothese und zwar gerade in der durch spätere  
Discussionen herausgehobenen Form <sup>1)</sup>, dass der Wärme-  
transport des Stromes bei constanter Temperatur mit der  
Circulation erhitzten Dampfes zu vergleichen sei. Auch die  
thermomagnetischen Erscheinungen führen zu dem nicht zu  
umgehenden Schlusse, dass im Magnetfelde Bedingungen her-  
stellbar sind, wo eine in sich zurückkehrende Wärmebewegung  
auf einer Isothermen stattfinden muss. <sup>2)</sup> Den hier angenommenen  
Molecularmaschinchen kann dieser Antheil zugelegt werden.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **23**. p. 479. 1884.

2) Ettingshausen u. Nernst, Wied. Ann. **33**. p. 483. 1888.

Nimmt man neben den activen Theilchen noch „passive“ an, welche die Electricität in anderer Weise übertragen, so ergeben sich leicht Formulierungen für die galvanische Leitungsfähigkeit von Metallen und Gemischen derselben, welche zeigen, dass das thermoelectrische Verhalten mitbestimmend ist für die Leitungsfähigkeit, wie Andeutungen dafür in Beobachtungen vorliegen, auf die schon öfter hingewiesen worden ist. Doch haben die Relationen, die ich deshalb unterdrücke, wie mir scheint, erst dann Aussicht auf eine experimentelle Prüfung, wenn sich aus systematischen Beobachtungen ergeben sollte, dass man noch weitere vereinfachende Annahmen einführen darf.

§ 8. Wenn die Ausgangsbetrachtungen dazu führten, als die Erreger des Thermostromes Gebilde anzunehmen, welche jedes individuellen Charakters entbehren, so führt dies zu einer weiteren Vermuthung. Jedes einzelne liefert Energie nur nach Maassgabe der von ihm transportirten Electricitätsmenge und seiner Temperatur. Ein Thermoelement, welches eine ihm zugeführte Wärmemenge allmählich aufarbeitet, gleicht einer Gasmasse, deren Temperatur, ohne Volumenänderung, über die der Umgebung erhöht wurde und welcher man dann gestattet, sich unter Arbeitsleistung auszudehnen. Im letzteren Falle hängt die Arbeitsleistung ab von demjenigen Theil der Energie, welcher als translatorische im Gase enthalten ist, wie ja thatsächlich sie allein eine orientirte Energie repräsentirt. Ich möchte daraus die Vermuthung schöpfen, dass auch die thermoelectrische Constante eines Metalles proportional sei der fortschreitenden Energie. Von einer solchen lässt sich in flüssigen Amalgamen reden; sie müsste in ihnen die Wärmeleitungsfähigkeit bestimmen. Was ihr in festen Körpern entspricht, scheint vorläufig unnöthig zu discutiren. Die Thatsache aber, dass in flüssigen Metallen die thermoelectrische Kraft eine andere Temperaturfunction ist, als in festen <sup>1)</sup>, während beide ziemlich stetig ineinander übergehen, ist mit der Annahme gut verträglich.

Tübingen, Physikal. Institut, Juni 1893.

---

1) Vgl. den vorstehenden Aufsatz von Hrn. Englisch.