

B: Berichtigt:

No. 3 lange Kette $= 0'',0633 - 0'',0165 = 0'',0468$ No. 4 kurze - $= 0,0444 - 0,0195 = 0,0249$ No. 5 lange - $= 0,0682 - 0,0215 = 0,0467$

Aus dem Vergleich dieser Werthe ergibt sich die Fortpflanzungszeit im sechshundert und sieben engl. Meilen langen Draht:

Abweichung vom Mittel:

No. 1 — No. 2 $= 0'',0204$ $0'',00088$ No. 1 — No. 4 $= 0,0209$ $0,00038$ No. 3 — No. 2 $= 0,0214$ $0,00014$ No. 5 — No. 4 $= 0,0219$ $0,00064$ No. 5 — No. 2 $= 0,0213$ $0,00002$ No. 5 — No. 4 $= 0,0218$ $0,00052$ Mittel $0'',02128.$ $0'',00043.$

Das Mittel giebt eine Geschwindigkeit von 28524 engl. Meilen in der Sekunde ¹⁾.

IX Ueber thermo-elektrische Erscheinungen an gleichartigen Metallen; von F. C. Henrici.

Die Erfahrungen über die thermo-elektrischen Erscheinungen an gleichartigen Metallen, welche ich im Folgenden mitzutheilen mir erlaube, sind die Frucht einer langen Beschäftigung mit diesem Gegenstande. Gleich im Beginn derselben habe ich die Nothwendigkeit erkannt, bei allen Versuchen über diese Erscheinungen sehr mäfsige Erwärmungen anzuwenden, und nicht nur chemische Veränderungen der Oberfläche, sondern auch Veränderungen im inneren Gefüge der Metalle zu verhüten, welche beide nach meinen Erfahrungen den grössten Einflufs auf die zu untersuchende Erscheinung haben und schon bei Temperaturen eintreten

1) Also auch sehr verschieden von den Angaben Wheatstone's, Fizeau's und Walker's, welcher Letzterer übrigens einen Eisendraht benutzte (Steinheil, Astron. Nachr. No. 679), während Hr. Mitchell das Material seines Drahts nicht angiebt. P.

können, die keineswegs sehr hoch zu nennen sind. Deshalb ist es auch nothwendig, die unmittelbare Berührung der zu erwärmenden Metallstücke mit der Wärmequelle zu vermeiden. Durch folgende einfache Einrichtung glaube ich zu einer reinen Darstellung der Erscheinung gelangt zu seyn.

Auf einem mit Leinölfirnis überzogenen Holzstück *A* Fig. 16 Taf. II. werden die Metalle, welche ich am liebsten in Form von Drähten von nicht über 2 Millimeter Dicke oder von schmalen zugespitzten Streifen anwende, vermittelt eines aufzuschraubenden dünnen Holzplättchens *n* befestigt. Die Drähte oder Streifen, welche bei *a* mit dem Galvanometer in Verbindung gebracht werden, sind bei *b* winklich gebogen, und ihre Endflächen *c*, welche ich gewöhnlich auf einer matten Glasplatte abgeschliffen, auch wohl mit frischen Bruchflächen angewendet habe, unter leichter Federung mit einander in Berührung zu bringen und das Ende eines dünnen Messingstreifens *o* aufzulegen, durch welchen die Erwärmung einer beliebigen Stelle des einen Drahts etc. vermittelt wird, indem unter denselben, auch wieder an einer beliebigen Stelle *o*, ein kleines Oel-lämpchen mit kurzer wohlbezügter Flamme (deren Spitze den Streifen nicht berührt) geschoben wird. Eine solche Flamme ist sehr einfach mit den kleinen Nürnberger Dochten in Holzscheibchen, welche zu Nachtlichtern gebraucht werden, darzustellen. Hat man nun den völligen Ruhestand der Galvanometernadel, abgewartet, so sieht man dieselbe mehr oder weniger bald nach dem Unterschieben des Lämpchens in eine bequem zu beobachtende langsame Bewegung gerathen und zuletzt bei einer bleibenden Ablenkung zur Ruhe kommen. Bei dieser Einrichtung bedarf man keiner besonders langen Drähte etc.; man kann die erfolgende Wirkung vom ersten Augenblicke an genau beobachten und auch nach Belieben stärkere und schwächere Erwärmungen anwenden. Für die gehörige Reinigung der Drähte etc. ist immer gesorgt worden; es scheint jedoch wesentlich nur auf die Reinheit der Berührungsflächen an-

zukommen. Die Ergebnisse meiner Versuche sind in folgender Tafel zusammengestellt, worin ein von dem erwärmten Ende unmittelbar zum kalten übergelender Strom *positiv* genannt ist.

Metalle.	Stromrichtung.	Ausweichung d. Galvanometer- nadel.
1. Kupfer, in Drähten	positiv	3°, 4°
2. Messing, do.	do.	5°, 4°
3. Silber, in Drähten (von gewöhnl. Thalern, kupferhaltig)	positiv	3°, 1°
Dieselben Drähte, beide gegläht	do.	4°, 3½°
4. Silber, in Drähten (von den feinsten hanöverschen Thalern, sehr rein)	negativ	2°, 3°
Dieselben Drähte, beide gegläht	do.	1°, 1°
5. Zinn, in Drähten	positiv	3½°, 2°
6. Kadmium, do.	do.	2°, 1½°
7. Platin, do.	do.	5°, 4°
Dasselbe, do. gegläht	do.	7°, 6°
8. Gold, do.	do.	5°, 5½°
9. Neusilber, do.	do.	6°, 7°
10. Nickel, in Streifen	do.	13°, 14°
11. Zink, do.	negativ	11°, 12°
12. Zink, in Drähten	do.	14°, 16°
13. Eisen, do.	do.	15°, 16°
14. Antimon, in dünnen Stangen	do.	20°, 20°
15. Wismuth, do.	do.	40°, 50°
16. Blei, in Drähten		0°
17. Quecksilber		0°

Zu den beiden letzten Angaben bemerke ich Folgendes. Das Blei wurde in den Drähten von verschiedener Dicke versucht und es wurden glänzende Berührungsflächen durch Abschneiden mit einem scharfen Messer dargestellt; ich konnte keine sichere Spur einer Wirkung erkennen. Das Quecksilber befand sich in einer Rinne *abc* Fig. 17 Taf. II. in Holz, deren halbe Länge *bc* 28 Centimeter be-

trug. Während bei *a* und *b* die Galvanometerdrahtenden eingesenkt waren, wurde neben *c* (einer kleinen Korkscheidewand) eine beliebig zu steigernde Erwärmung des Quecksilbers durch einen mit einem Ende eintauchenden winklich gebogenen und durch eine Weingeistflamme erhitzten Streifen von Eisenblech bewirkt. Bei der Entfernung des Korkstücks *c* habe ich nie eine Spur von Bewegung der Galvanometernadel bemerkt. Ob in dem Versuche von Vosselman de Heer (Ann. Bd. 49, S. 121.), welcher das Gegentheil ergab, alle Fehlerquellen vermieden worden sind, vermag ich nicht zu beurtheilen. Die Schwierigkeit liegt übrigens ohne Zweifel nur in der Herstellung von Berührungsflächen, bei welchen auch nur auf sehr kurze Zeit die Continuität der Masse wirksam unterbrochen wäre. Eine gleiche Schwierigkeit scheint auch das Blei darzubieten.

Um die etwaige Wirkung einer beträchtlichen Ungleichmäßigkeit in der Fortleitung der Wärme innerhalb eines Metallstücks zu untersuchen, habe ich Kupfer- und Eisendrähte durch die Seitenwand eines mit Schnee gefüllten Gefäßes (Fig. 18 Taf. II.) geführt und unmittelbar neben dem Austritt bei *o* erhitzt, aber nicht die geringste Wirkung wahrgenommen. Eine bloße Unregelmäßigkeit in der Fortpflanzung der Wärme innerhalb der Körper kann also nicht die Ursache der in Rede stehenden thermo-elektrischen Erscheinungen seyn.

Für die thermo-elektrischen Erscheinungen bei ungleichartigen Metallen scheint man die Ansicht Becquerel's, daß sie von einem ungleichen Wärmeausstrahlungsvermögen derselben herrühren, allgemein angenommen zu haben. Da es nun kaum wahrscheinlich ist, daß die Ursache der thermo-elektrischen Erregung bei gleichartigen Metallen eine andere als bei ungleichartigen seyn sollte, so fragt sich, was sich zu Gunsten dieser Ansicht im vorliegenden Falle sagen lasse? Ich bemerke zunächst Folgendes.

Melloni hat nachgewiesen ¹⁾, durch welche geringen Unterschiede in der physischen Beschaffenheit der Metalle

1) Ann. Bd. 45, S. 57; Bd. 53, S. 268.

(Härte, Gefüge etc.) Aenderungen ihres Strahlungsvermögens verursacht werden. Entsprechende Aenderungen erfolgen durch solche Unterschiede auch in der thermo-elektrischen Erregung, was die folgenden Erfahrungen deutlich zeigen.

Die beiden Messingsdrähte No. 2 der obigen Tafel gaben bei abwechselnder Erwärmung ihrer Enden *positive* Ströme mit Ablenkungen von 4° und 5° ; nachdem sie in einer Weingeistflamme stark ausgeglüht und darauf mit Bimsstein ect. sorgfältig gereinigt worden, erfolgten bei abwechselnder Erwärmung *negative* Ströme mit Ablenkungen von $1\frac{1}{2}$ und 3° ¹⁾. Hierauf wurden die Enden der Drähte flach gehämmert und wieder gereinigt; bei der Erwärmung des einen Endes erfolgte ein *positiver* Strom von 3° , bei der Erwärmung des anderen Endes ein *negativer* Strom von $5\frac{1}{2}^{\circ}$. Als hierauf beide Drahtenden aufs Neue geglüht und gereinigt worden, erfolgten bei abwechselnder Erwärmung derselben zuerst *positive* Ablenkungen von $\frac{3}{4}^{\circ}$ und $\frac{1}{2}^{\circ}$ und darauf (bei zunehmender Erwärmung) Umsetzung in *negative* Ablenkungen von 4° und 5° .

Von den Kupferdrähten No. 1 wurde das eine Ende (*a*) geglüht, das andere (*b*) nicht. Bei der Erwärmung von *a* erfolgte eine *positive* Ablenkung von 4° , bei der Erwärmung von *b* eine *negative* von 1° , dann umsetzend.

Von den Silberdrähten No. 4 wurde ebenfalls das eine Drahtende (*a*) geglüht, das andere (*b*) nicht. Erwärmung von *a* gab eine *positive* Ablenkung von 3° bis 4° , Erwärmung von *b* eine *negative* von 3° .

Ferner ist es kaum möglich zwei Drahtenden so homogen zu finden, daß bei Erwärmung ihrer Berührungsstelle nicht eine thermo-elektrische Wirkung zu erkennen wäre. Sogar als die frischen Bruchflächen eines durchbrochenen Kupferdrahts mit einander in Berührung gesetzt wurden, brachte die Erwärmung der Berührungsstelle durch die äu-

1) Geglüht während fortgesetzter Berührung erfolgten, nach eingetretener Erkaltung und *ohne* Reinigung, bei abwechselnder Erwärmung negative Ströme von 20° bis 30° Ablenkung.

ferste Spitze des scharf zugespitzten Messingstreifens eine zwar kleine aber deutliche Ablenkung der Galvanometernadel (von ungefähr $\frac{1}{2}^{\circ}$) hervor. So ist es auch leicht, durch mechanische Mittel (z. B. durch einen Schlag mit der Schärfe eines Hammers, durch einen Zangendruck, Feilstrich etc.) eine Drahtstelle so zu verändern, daß eine Erwärmung neben derselben elektrische Ströme hervorruft.

Endlich habe ich Drähte von Kupfer, Messing, Platin, Zink, Neusilber, Eisen, Kadmium an beliebigen Stellen erwärmt und fast ohne Ausnahme Ablenkungen der Galvanometernadel, oft von mehreren Graden, bald nach der einen, bald nach der andern Seite erhalten, so daß ich mit der Spitze des Messingstreifens die wirksamen Stellen der Drähte, an welchen ohne Zweifel kleine Verschiedenheiten im inneren Gefüge vorhanden waren, sehr genau ausmitteln konnte. An dünnen Stangen von Antimon und Wismuth sind diese Wirkungen noch viel größer. Wird an einem Eisendraht eine kleine Stelle geglüht, so verhält sich diese wie ein anderes Metall.

Die große Bedeutung der inneren Structur der Metalle macht sich auffallend geltend in der Stärke und Richtung der auftretenden thermo-elektrischen Ströme, alle untersuchten Metalle von ausgebildeterer Structur gaben negative Ströme und größere Ablenkungen als die andern positive Ströme gebenden Metalle.

Melloni bestreitet zwar bekanntlich eine innere Wärmestrahlung der Metalle¹⁾; aber seine Erfahrungen können auf die in Rede stehenden Erscheinungen wohl keine Anwendung finden. Man muß es vielmehr für äußerst wahrscheinlich halten, daß im Innern der Körper wenigstens da, wo die Continuität der Masse irgendwie zerstört ist (wie bei Aenderungen im Gefüge), auch eine Störung in der Bewegung der Wärme, d. h. ein Uebergang durch Strahlung, stattfindet. Versucht man nun aber, die Erscheinungen speciell aus dem fraglichen Princip zu erklären, so zeigt sich sofort die Schwierigkeit der Erklärung der negativen

1) Ann. Bd. 65, S. 112.

Ströme. Es dürfte in der That kaum möglich seyn, bei dem jetzigen Zustande unserer Kenntnisse über die Bewegung der Wärme im Innern der Körper diesen Gegenstand befriedigend zu erörtern und namentlich zu der Einsicht zu gelangen, wie aus einer Aenderung in der Bewegung der Wärme eine Elektricitätsentwicklung entspringen könne. Ich dachte einen Augenblick, daß die Annahme einer bei jeder Ausstrahlung zugleich stattfindenden Rückstrahlung ins Innere durch Reflexion an der Fläche, von welcher die Ausstrahlung erfolgt, verbunden mit der Annahme, daß die Richtung der zum Vorschein kommenden elektrischen Ströme von dem Intensitätsverhältniß beider Strahlungen abhängig und der Richtung der überwiegenden entgegengesetzt sey, zum Ziele führen könne; und in der That hätte man dabei den Metallen, welche negative Ströme geben, um diese zu erklären, nur eine gegen die Rückstrahlung überwiegende Ausstrahlung zuzuschreiben. Aber aus dieser Annahme ist die positive Stromrichtung, welche z. B. alle Combinationen von Wismuth mit andern negativen Metallen bei Erwärmung der Berührungsstelle geben, nicht zu erklären.

Für das Princip im Allgemeinen scheinen übrigens auch die sonderbaren Wechsel in der Richtung der elektrischen Ströme zu sprechen, welche man nicht selten bei steigender Erwärmung beobachtet und von welchen vorhin einige Beispiele angeführt wurden. Die auffallendste Erscheinung dieser Art habe ich an zwei Kadmiumdrähten beobachtet. Beide Drahtenden gaben, bei allmählig steigender Erwärmung, anfangs positive Ablenkungen von $1\frac{1}{2}^{\circ}$ und 2° , dann umsetzend negative Ablenkungen von 4° und 4° , dann wieder umsetzend positive Ablenkungen von 3° , und beim Abnehmen fanden sich beide Berührungsflächen völlig glänzend und anscheinend ganz frei von Oxyd.

Schließlich erlaube ich mir noch, auf die constante Wirkung aufmerksam zu machen, welche auf alle von mir untersuchten Metalle das Ausglühen derselben äufsert; sie besteht darin, daß die Metalle durch Ausglühen in der allgemeinen thermo-elektrischen Reihe dem Wismuth näher

gerückt werden. Dieses ergibt sich eigentlich schon aus den bereits angeführten Beispielen, unzweideutiger aber noch aus anderen besonders angestellten Versuchen, bei welchen je zwei gleichartige Drähte, von denen der eine zuvor stark ausgeglüht worden, mit einander combinirt und an der Berührungsstelle erwärmt wurden. *In allen Fällen* war die Stromrichtung vom geglühten zum ungeglühten Drahtende und die Ausweichungen der Galvanometernadel betrugen bei Drähten von

Kupfer	3°	Neusilber	6°	Eisen	6°
Silber	3°	Gold	3°	Zink	14° 1).
Messing	4°	Platin	5°		

Dieses Ergebniss ist in sofern auffallend, als man im Sinne der besprochenen Hypothese nach Melloni's Ausstrahlungsversuchen das Gegentheil hätte vermuthen sollen, da man diesen zufolge von einer Dichtigkeitsverminderung, wie sie durch das Glühen eines durch den Drahtzug verdichteten Metalls bewirkt wird, eine Vergrößerung seines Ausstrahlungsvermögens zu erwarten hat, die Richtung der thermo-elektrischen Ströme bei ungleichartigen Metallen aber der Richtung der überwiegenden Wärmeausstrahlung entgegengesetzt ist.

Sehr beachtenswerth bleibt für jede Theorie die That-
sache, dafs die Eigenschaft der Metalle, bei der Combination mit gleichartigen positive oder negative Ströme zu geben, von ihrer Stelle in der allgemeinen thermo-elektrischen Reihe völlig unabhängig ist, und dafs also aus dem thermo-elektrischen Verhalten der Metalle für sich ihr Verhalten in der Combination mit anderen Metallen nicht gefolgert werden kann; so giebt z. B. Wismuth-Kupfer einen vom Wismuth zum Kupfer gehenden Strom bei Erwärmung der Berührungsstelle, während beide Metalle, jedes für sich, Ströme von entgegengesetzter Richtung geben.

- 1) Das ungeglühte Drahtende war gehämmert, um etwa seine Dichtigkeit dadurch zu vergrößern im Gegensatz zum Glühen. Die obigen Ablenkungen wurden bei Erwärmung der Berührungsstelle durch den Messingstreifen erhalten. Unmittelbare Unterstellung des Lämpchens (*ohne Berührung* der Drähte mit der Flamme) gab viel grössere Ablenkungen.