

## VII. Ueber thermoelectrische Ströme in Krystallen; von Th. Liebisch.

(Aus den Göttinger Nachr. vom 2. Nov. 1889; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Vor kurzem hat H. Bäckström<sup>1)</sup> die erste quantitative Bestimmung der Abhängigkeit der thermoelectrischen Kraft von der krystallographischen Richtung in einem thermoelectrisch anisotropen Krystall durchgeführt, welche gestattet, das Gesetz dieser Abhängigkeit einer Prüfung zu unterziehen. Das von ihm benutzte Material bestand aus Eisenglanz von der Peder Ankers Grube auf der Insel Langö bei Kragerö in Norwegen. Bezeichnet man die auf Kupfer bezogene thermoelectromotorische Kraft in Volt für einen Grad nach der Richtung der Axe der Isotropie mit  $\tau_\gamma$ , nach den zu dieser Axe senkrechten Richtungen mit  $\tau_\alpha$ , so ist in jenem Eisenglanz:

$$\tau_\gamma = 0,032879, \quad \tau_\alpha = 0,03138.$$

Für eine unter  $\omega = 27^\circ 15'$  gegen die Axe  $\gamma$  geneigte Richtung beträgt die thermoelectrische Kraft  $\tau = 0,032923$  Volt.

H. Bäckström bemerkt, dass er aus  $\tau_\gamma$  und  $\tau_\alpha$  den mit dem gemessenen Werthe sehr nahe übereinstimmenden Werth  $\tau = 0,032928$  „nach der Gleichung der Ellipse“ berechnet habe. Allein es fehlt eine nähere Angabe über diese Ellipse. Man überzeugt sich indessen leicht, dass die Gleichung:

$$(1) \quad \frac{\cos^2 \omega}{\tau_\gamma^2} + \frac{\sin^2 \omega}{\tau_\alpha^2} = \frac{1}{\tau^2},$$

also die Relationen:

$$\tau = \frac{\tau_\gamma}{\cos \varphi}, \quad \sin^2 \varphi = \frac{\tau_\alpha^2 - \tau_\gamma^2}{\tau_\alpha^2} \sin^2 \omega$$

genau auf den von H. Bäckström mitgetheilten Werth von  $\tau$  führen.

Sollte H. Bäckström in der That die Ellipse (1) benutzt haben, woran nach seinen Zahlenangaben nicht zu zweifeln ist, so würde die Uebereinstimmung zwischen Be-

1) H. Bäckström, Oefvers. K. Vetensk.-Förh. 1888. No. 8. p. 553.

obachtung und Berechnung auf einem Zufalle beruhen. Denn das vor längerer Zeit von W. Thomson<sup>1)</sup> aus den Principien der Thermodynamik abgeleitete Gesetz für die electromotorischen Kräfte, welche durch ungleichmässige Temperaturvertheilungen in leitenden Krystallen mit einer Axe der Isotropie hervorgerufen werden, ergibt eine andere Beziehung zwischen den Grössen  $\tau_r$ ,  $\tau_a$ ,  $\omega$  und  $\tau$ , aus der ein etwas stärker abweichender, immerhin aber mit der Messung noch recht gut übereinstimmender Werth von  $\tau$  folgt.

## I.

Um das W. Thomson'sche Gesetz zu formuliren, betrachten wir einen Stab aus einem Krystall des hexagonalen oder tetragonalen Systems, der longitudinal in einen, aus einem isotropen Normalmetall hergestellten Stromkreis eingeschaltet ist. Der Stab habe die Gestalt eines rechtwinkligen Parallelepipeds mit den Kantenlängen  $a$ ,  $b$ ,  $l$ . Die Seitenflächen mit dem Flächeninhalt  $bl$  seien parallel zum Hauptschnitte der Längsrichtung  $l$ , sodass jede zu ihnen parallele Ebene eine thermoelectrische Symmetrieebene ist. Alsdann haben die Kanten  $a$  des Stabes die Richtung einer Symmetrieaxe von der Periode 2.

Der Winkel zwischen der Längsrichtung und der Axe der Isotropie  $Z$  werde  $= \omega$  gesetzt.

Fliesst durch eine Endfläche des Stabes, deren Inhalt  $ab$  ist, in der Zeiteinheit die Electricitätsmenge  $\mathfrak{Q}$ , so möge die Strömung durch diese Fläche (die Stromintensität für die Flächeneinheit) hinfort bezeichnet werden mit  $U = \mathfrak{Q}/ab$ .

Ferner seien  $\tau_r$  und  $\tau_a$  die thermoelectrischen Kräfte zwischen dem Normalmetall und zwei Stäben, die parallel und senkrecht zu  $Z$  aus dem Krystall geschnitten sind.

A. Wird nun der gleichförmig erwärmte Stab von einem stationären electrischen Strom in der Längsrichtung durchflossen, so erfolgt nach dem für die Peltier'sche Wärme geltenden Gesetze an der Eintrittsfläche in der Zeiteinheit für die Flächeneinheit die Wärmeabsorption:

$$(a) \quad \frac{1}{J} \cdot U \cdot \vartheta (\tau_r \cos^2 \omega + \tau_a \sin^2 \omega),$$

1) W. Thomson, Trans. Roy. Soc. Edinburgh 21. p. 153. 1857.  
Math. phys. Papers. Cambridge 1. p. 266. 1882.

worin  $J$  das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit und  $\vartheta$  die absolute Temperatur der Eintrittsfläche bedeuten. Gleichzeitig findet an der Austrittsfläche eine Wärmeentwicklung von demselben Betrage statt.

Bezeichnet man den in Klammern eingeschlossenen Factor (a) mit  $\tau$ , so ist ersichtlich, dass die Abhängigkeit des an einer Endfläche durch den Strom erzeugten Peltier-Effectes von der Längsrichtung des Stabes durch die Quadrate der Radien  $\sqrt{\tau}$  des Umdrehungsovaloids:

$$(2) \quad \tau_\gamma \cos^2 \omega + \tau_\alpha \sin^2 \omega = \tau$$

repräsentirt werden kann. Die Richtung der Umdrehungsaxe ist durch die Axe der Isotropie  $Z$  bestimmt. Die Längen der Halbaxen parallel und senkrecht zu  $Z$  sind gegeben durch  $\sqrt{\tau_\gamma}$  und  $\sqrt{\tau_\alpha}$ .

An Stelle des Ovals (2) kann aber auch die inverse Curve, eine Ellipse mit den Halbaxen  $1/\sqrt{\tau_\gamma}$  und  $1/\sqrt{\tau_\alpha}$ :

$$(3) \quad \tau_\gamma z^2 + \tau_\alpha x^2 = 1$$

zur geometrischen Darstellung jener Abhängigkeit benutzt werden. Jedenfalls dienen zur Berechnung von  $\tau$  aus gegebenen Werthen von  $\tau_\gamma$ ,  $\tau_\alpha$ ,  $\omega$  die Relationen:

$$\tau = \tau_\alpha \cos^2 \psi, \quad \sin^2 \psi = \frac{\tau_\alpha - \tau_\gamma}{\tau_\alpha} \cos^2 \omega.$$

B. Herrschen auf den Seitenflächen des Stabes übereinstimmende Temperaturen, dagegen auf den Endflächen verschiedene Temperaturen  $\vartheta_0$  und  $\vartheta_0'$ , so entsteht, wenn die Endflächen durch einen homogenen, gleichmässig erwärmten Schliessungsbogen aus dem Normalmetall verbunden werden, ein electricer Strom in der Längsrichtung des Stabes, dessen electromotorische Kraft  $F$  nach W. Thomson gegeben ist durch:

$$(b) \quad F = \int_{\vartheta_0'}^{\vartheta_0} (\tau_\gamma \cos^2 \omega + \tau_\alpha \sin^2 \omega) d\vartheta.$$

Die Abhängigkeit der thermoelectrischen Kraft:

$$\frac{dF}{d\vartheta} = \tau_\gamma \cos^2 \omega + \tau_\alpha \sin^2 \omega = \tau$$

von der Längsrichtung des Stabes wird demnach durch dasselbe Umdrehungsovaloid dargestellt, welches die Abhängig-

keit des Peltier-Effectes an den Endflächen des Stabes von jener Richtung angibt. Dieses Resultat war zu erwarten, da der Peltier-Effect der thermoelectrischen Kraft und der absoluten Temperatur proportional ist.

Hieraus folgt für die auf p. 392 angegebenen Werthe von  $\tau$ ,  $\tau_a$ ,  $\omega$  der mit H. Bäckström's Messung befriedigend übereinstimmende Werth  $\tau = 0,032933$ .

## II.

Ein rechtwinkliges Parallelepiped aus einem homogenen leitenden Krystall des triklinen Systems sei vollständig eingebettet in das homogene isotrope Normalmetall. Parallel zu den Kantenrichtungen sei ein Axensystem  $X_1, X_2, X_3$  durch den Mittelpunkt  $O$  gelegt.

Die ungleichmässige Temperaturvertheilung, welche dadurch hervorgerufen wird, dass einander gegenüberliegende Seitenflächen des Parallelepipeds auf verschiedenen Temperaturen gehalten werden, erzeugt einen electricischen Strom. Nach W. Thomson ist die thermoelectrische Kraft  $\tau$  in der Richtung  $\xi$  des stärksten Temperaturgefälles:

$$(c) \quad \tau = \sum_{h,k=1}^3 \tau_{hk} \cos(\xi X_h) \cos(\xi X_k).$$

Die neun Coefficienten  $\tau_{hk}$  sind die thermoelectrischen Constanten des Krystalls.

Hieraus ist ersichtlich, dass wir zwei Oberflächen benutzen können, um die Abhängigkeit der thermoelectrischen Kraft  $\tau$  von der Richtung  $\xi$  und den Constanten  $\tau_{hk}$  geometrisch darzustellen. Setzen wir zunächst:

$$\frac{1}{\sqrt{\tau}} \cos(\xi X_h) = y_h, \quad y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 = \frac{1}{\tau},$$

so geht die Gleichung (c) über in:

$$(E) \quad \left\{ \begin{aligned} 1 &= \tau_{11} y_1^2 + \tau_{22} y_2^2 + \tau_{33} y_3^2 + (\tau_{23} + \tau_{32}) y_2 y_3 \\ &\quad + (\tau_{31} + \tau_{13}) y_3 y_1 + (\tau_{12} + \tau_{21}) y_1 y_2. \end{aligned} \right.$$

Andererseits erhalten wir durch die Substitution:

$$\sqrt{\tau} \cos(\xi X_h) = z_h, \quad z_1^2 + z_2^2 + z_3^2 = \tau$$

den Ausdruck:

$$(F) \quad (z_1^2 + z_2^2 + z_3^2)^2 = \sum_{h,k=1}^3 \tau_{hk} z_h z_k.$$

Betrachten wir nun  $y_1, y_2, y_3$  und  $z_1, z_2, z_3$  als Punktkoordinaten in dem Coordinatensystem  $X_1, X_2, X_3$ , so bedeutet (E) die Gleichung eines Ellipsoids und (F) die Gleichung eines Ovaloids. Der gemeinsame Mittelpunkt ist der Anfangspunkt  $O$ . Auf einer von  $O$  ausgehenden Geraden schneidet das Ellipsoid die Strecke  $1/\sqrt{\tau}$  und das Ovaloid die Strecke  $\sqrt{\tau}$  ab. (F) ist die inverse Fläche von (E).

Wählen wir jetzt zu Coordinatenachsen die in ihren Richtungen übereinstimmenden Hauptaxen  $\mathfrak{X}_1, \mathfrak{X}_2, \mathfrak{X}_3$  der beiden Oberflächen, so gehen die Gleichungen derselben über in:

$$(E) \quad 1 = t_1 \eta_1^2 + t_2 \eta_2^2 + t_3 \eta_3^2,$$

$$(F) \quad (\delta_1^2 + \delta_2^2 + \delta_3^2)^2 = t_1 \delta_1^2 + t_2 \delta_2^2 + t_3 \delta_3^2,$$

wenn mit  $1/\sqrt{t_h}$  die Halbaxen des Ellipsoids und mit  $\sqrt{t_h}$ , ( $h = 1, 2, 3$ ), die Halbaxen des Ovaloids bezeichnet werden.

*Die thermoelectrische Kraft  $\tau$  in der Richtung des stärksten Temperaturgefälles  $\xi$  wird repräsentirt in dem Ellipsoid (E) durch den reciproken Werth des Quadrates des zu  $\xi$  parallelen Radiusvector und in dem Ovaloid (F) durch das Quadrat des zu  $\xi$  parallelen Radiusvector.*

Göttingen, im October 1889.

---