

Absolute Messungen über den Peltier-Effekt. II.

Von

EMIL BECK.

In meiner Dissertation: „Absolute Messungen über den Peltier-Effekt“, die in dieser Zeitschrift, Jahrgang 55, 1910, erstes und zweites Heft, S. 103—155, veröffentlicht ist, habe ich eines der Grundgesetze der Thermoelektrizität einer genauen experimentellen Prüfung unterzogen.

Nach den thermoelektrischen Theorien von W. Thomson und Clausius-Budde, die die beiden Hauptsätze der Thermodynamik auf die thermoelektrischen Prozesse anwenden, ist bekanntlich:

$$(1) \quad P = \frac{1}{J} i \cdot U \cdot \frac{dE}{dU},$$

wobei bedeutet: E die $E. M. K.$ einer geschlossenen Kombination aus zwei verschiedenen Metallen, von der die eine Lötstelle auf 0° , die andere auf U° (unter U die absolute Temperatur verstanden) sich befindet, P der Peltier-Effekt an der letzteren Lötstelle, wenn durch sie der Strom i fließt, J das mechanische Äquivalent der Kalorie.

In bezug auf dieses Gesetz waren in der ersten Abhandlung die Kombinationen Eisen-Konstantan, Kupfer-Nickel und Kupfer-Konstantan untersucht worden, und es hatten sich die folgenden Resultate ergeben:

Tabelle 1.

Kombination	Π	U	$\frac{1}{J} U \frac{dE}{dU}$
Eisen-Konstantan . . .	0,03249	287,0	0,03254
Kupfer-Nickel	0,01385	287,4	0,01425
Kupfer-Konstantan . . .	0,02437	288,5	0,02464

Einheiten	gr. Kal. absolute Stromeinheit Sekunde	E in absol. Einheiten (1 Volt = 10^8 abs.)
-----------	---	---

Hier ist Π der Peltier-Effekt, der der Stromstärke 1 entspricht.

Wenn auch Tabelle 1 die Richtigkeit des Gesetzes zu beweisen scheint, so hielt ich es doch für zweckmässig, noch einige andere Kombinationen auf das Gesetz hin zu prüfen, da — wie ich schon in der Einleitung der ersten Abhandlung erwähnt habe — Abweichungen vom Gesetz auftreten könnten, die vielleicht recht klein sind.

Boltzmann hat ja bekanntlich die Gleichung aufgestellt:

$$(2) \quad \frac{1}{J} U \frac{dE}{dU} - \Pi \leq 2\sqrt{k_1 \omega_1 U} + 2\sqrt{k_2 \omega_2 U},$$

die an Stelle der Gleichung (1) zu setzen wäre für den Fall, dass man Elektrizitätsleitung und den irreversiblen Vorgang der Wärmeleitung als mit einander verknüpfte Vorgänge betrachtet. (k_1 und k_2 bedeuten die Wärmeleitfähigkeiten, ω_1 , ω_2 die spezifischen Widerstände der beiden Metalle).

Die Aufgabe der Dissertation war es, durch experimentelle Prüfung der Gleichung 1 einen Beitrag zur Entscheidung der strittigen Frage zu liefern, ob in dem vorliegenden Falle Elektrizitäts- und Wärmeleitung als von einander unabhängige Vorgänge angesehen werden dürfen oder nicht.

In dieser Arbeit habe ich die Kombinationen Eisen-Nickel, Kadmium-Nickel und Zink-Nickel nach der gleichen Methode, wie in der ersten Abhandlung, untersucht. Die Messungen wurden ausgeführt im eidgenössischen physikalischen Institut in Zürich (Vorstand Prof. Dr. H. F. Weber).

Ich verweise, was Methode und Ausführung der Messungen anbetrifft, auf die erste Abhandlung, die im Folgenden stets mit I. zur Abkürzung bezeichnet werden soll. Zum Verständnis der unten folgenden Tabellen ist es aber notwendig, das Wesentliche der Methode in einer kurzen Beschreibung zu wiederholen.

Die beiden zu untersuchenden Metalle seien in Stabform hergestellt von genau gleich grossem kreisförmigen Querschnitt und an je einer ihrer ebenen normal zur Stabaxe stehenden Endflächen an einander gelötet, so dass diese genau auf einander passen. Die beiden anderen Enden sowie die Umgebung der Stabkombination seien auf konstanter Temperatur gehalten, die als 0° angenommen werden soll. Sendet man nun einen konstant gehaltenen Strom i in bestimmter Richtung durch die Kombination, so stellt sich nach und nach eine stationäre Temperatur-Verteilung in der Kombination ein. Die stationäre Temperatur in der Lötfläche derselben sei S_+ ; bei entgegengesetzter Stromrichtung sei diese S_- . Macht man nun die Annahmen: dass (1) der Widerstand, (2) die innere und äussere Wärmeleitfähigkeit, (3) der Peltier-Effekt von der Temperatur unabhängig seien; dass ferner

der Peltier-Effekt nur von der Stromstärke abhängt, und zwar derselben proportional¹⁾ verlaufe; dass endlich der Thomson-Effekt vernachlässigt werden dürfe; so erhält man nach Auflösung der zu Grunde liegenden Differentialgleichungen mit ihren Grenzbedingungen eine Relation für $S_+ - S_- = \mathcal{A} S$, aus der sich ergibt:

$$(3) \quad \Pi = \frac{\mathcal{A} S \cdot q}{2 i} \cdot \left[\frac{k_1 \lambda_1 (e^{\lambda_1 l_1} + e^{-\lambda_1 l_1})}{e^{\lambda_1 l_1} - e^{-\lambda_1 l_1}} + \frac{k_2 \lambda_2 (e^{\lambda_2 l_2} + e^{-\lambda_2 l_2})}{e^{\lambda_2 l_2} - e^{-\lambda_2 l_2}} \right].$$

Hierin bedeutet:

Π den Peltier-Effekt für den Strom 1,

q den Querschnitt beider Stabteile,

k_1, k_2 ihre Leitfähigkeiten für Wärme,

$\lambda_1 = \sqrt{\frac{h_1 p}{k_1 q}}$; $\lambda_2 = \sqrt{\frac{h_2 p}{k_2 q}}$, wo h_1, h_2 die äusseren Wärmeleitfähigkeiten, p der Umfang der Stäbe bedeutet,

l_1, l_2 die Längen der beiden Teile der Kombination.

Über den Einfluss der gemachten Voraussetzungen auf das Resultat und die möglichste Eliminierung eines solchen s. I. Auch in der vorliegenden Arbeit nahm man die Voraussetzungen als berechtigt an und rechnete mit Mittelwerten, (über den Thomson-Effekt s. S. 179 f.).

Ausser der Messung von $\mathcal{A} S$ sind also nach Gleichung 3 noch als Nebenmessungen auszuführen: Die Bestimmung der inneren und der äusseren Wärmeleitfähigkeit (k und h). Die erstere wurde wiederum nach der Methode von Kohlrausch mit elektrischer Heizung (I. S. 120 ff.) ausgeführt, die letztere wiederum nach der bekannten Abkühlungsmethode (I. S. 124 f.).

Die Messung von $\frac{dE}{dU}$ erfolgte wie in I. mit Hilfe von Galvanometer-Ablesungen (I. S. 125 ff.).

Schon in der Diskussion zu I. (S. 153 ff.) war darauf hingewiesen worden, dass bei der Bestimmung des Peltier-Effekts eine eventuell erhebliche Fehlerquelle in dem Umstand liegen kann, dass die Lötfläche der Stabkombination durch das Bohrloch zur Aufnahme der Lötstelle des Thermoelements verkleinert und der Stromverlauf gestört wird, und dass vielleicht zu erwarten ist, dass dadurch die Werte von $\mathcal{A} S$ etwas zu gross ausfallen, also Π auch zu gross. Ferner erwähnte ich, dass ein Fehler in gleichem Sinne durch ein nicht ganz genaues Zusammenpassen der an einander gelöteten Stabflächen bewirkt werden könnte.

¹⁾ Dass der Peltier-Effekt proportional der Stromstärke verläuft, ist in I experimentell scharf bewiesen worden.

Um nun diese Fehlerquellen etwas herunterzudrücken, wählte ich den Querschnitt bei den neuen Kombinationen grösser. Während er in I. im Mittel ca. $0,97 \text{ cm}^2$ betrug, war er jetzt ca. $1,8 \text{ cm}^2$. Da die kleinste vorkommende Wärmeleitfähigkeit $0,12$ (Nickel) betrug, so war noch nicht zu befürchten, dass bei der neuen Querschnittsgrösse die isothermen Flächen merklich von der ebenen Gestalt abwichen. Überdies nahm ich zur Herstellung der Thermoelemente etwas dünnere Drähte als früher (Eisen $0,2 \text{ mm}$, Konstantan $0,15 \text{ mm}$), sodass die Bohrlöcher jetzt auch etwas kleiner ausfielen als früher.

Durch Vergrösserung des Querschnitts wird gleichzeitig noch eine andere Fehlerquelle herabgesetzt, nämlich die Veränderlichkeit der äusseren Wärmeleitung mit der Temperatur, weil — wie in I. S. 127 gezeigt wurde — der Einfluss von h bestimmt ist durch die Grösse

des Ausdrucks $\sqrt{\frac{hp}{kq}} = \sqrt{\frac{2h}{kr}}$, wenn r den Radius des Stabes bedeutet, also von $\sqrt{\frac{1}{r}}$.

Weil nach den Resultaten von I. bei Ausführung derselben Messung mit verschiedenen Stromstärken sich genau übereinstimmende Werte für k resp. Π ergaben, so wurden in der vorliegenden Arbeit meistens nur eine oder zwei Stromstärken zu ihrer Bestimmung verwendet, dafür aber diese Messungen mit noch grösserer Sorgfalt ausgeführt. Das hatte auch noch den Vorteil, dass diese Messungen dann so eingerichtet werden konnten, dass man immer mit demselben Widerstand im Galvanometerkreis auskam, nämlich demjenigen, bei dem die Eichung der Thermoelemente vorgenommen wurde, so dass Reduktionen der Galvanometer-Ausschläge ganz fortfielen (s. I. S. 137 und S. 145). So können die Messungen dieser Arbeit wohl noch auf grössere Genauigkeit Anspruch machen als diejenigen von I.

Es wurden die gleichen Mess-Instrumente benutzt wie in I. bis auf das Galvanometer, das durch einen anderen Typus von Hartmann und Braun ersetzt wurde. Es bestand aus bloss zwei elliptisch geformten Spulen, die ein astatisches System von Magneten in Stabform enthielten. Gegenüber dem in I. benützten Galvanometer hatte dieses den Vorteil, dass das Magnet-System schon $\frac{1}{2}$ Minute nach Schliessung des Galvanometerkreises beruhigt war, während beim früheren Galvanometer ca. $1\frac{1}{2}$ Minuten dazu nötig waren. Sein Widerstand betrug $w_g = 6^{\cdot}2$, seine Empfindlichkeit $\varepsilon = 6,2 \times 10^{-8}$ pro 1 mm Ausschlag, und seine Grad-Empfindlichkeit war ca. $0^{\circ},03$, d. h. wenn die Differenz der Temperaturen der beiden Lötstellen der benützten Thermoelemente ca. $0^{\circ},03$ war, so erfolgte ein Ausschlag von 1 mm für den Fall, dass

kein anderer Widerstand ausser dem des Galvanometers und der Thermoelemente im Galvanometerkreis sich befand. — Es wurde auch hier zuerst eine genaue Graduierung des Galvanometers vorgenommen.

Das Siemens-Milli-Ampèremeter, das zur Messung der Ströme diente, — es war das gleiche Instrument wie in I. — wurde neuerdings genau geacht mit einer genauen Stromwage.

Über die Provenienz der Metalle seien die folgenden Angaben gemacht:

Das Nickel wurde wie in I. von Basse und Selve in Westfalen direkt in Stangenform geliefert. Es war als rein bezeichnet, doch zeigte eine chemische Analyse, die ich später vornehmen liess, dass es nicht unbedeutende Zusätze anderer Substanzen enthielt. Daraus erklärt sich auch der relativ niedrige Wert der Wärmeleitfähigkeit (0,120).

Das Eisen stammte von einer Zürcher Firma und war gewöhnliche Handelsware und zwar wie in I. gezogenes Flusseisen.

Das Kadmium und das Zink wurde als rein in Form von Tropfen geliefert von Merck in Darmstadt und in der Werkstatt des physikalischen Instituts gegossen. Wie eine spätere Prüfung ergab, waren sowohl die Kadmium- als die Zinkstäbe absolut homogen; es konnten nicht die geringsten Poren aufgefunden werden.

Zur Bestimmung der inneren Wärmeleitfähigkeit k wurden alle vier Metallstäbe in genau der gleichen Dicke ($q = 1,757 \text{ cm}^2$) hergestellt und in der Länge von 16,2 cm; sie alle wurden in demselben Kühlgefäss untersucht. Zur Untersuchung der äusseren Wärmeleitfähigkeit h wurden diese Stäbe in ein anderes Kühlgefäss — aber für alle vier Stäbe das gleiche — gehängt. Von diesen Stabstücken wurden dann — ohne Änderung des Querschnitts — die Teile abgeschnitten, die zur Messung des Peltier-Effekts dienten. So wurde sowohl Wärmeleitfähigkeit als Peltier-Effekt an genau den gleichen Materialstücken gemessen, und wegen der Gleichheit der Querschnitte hatte h bei der k - und H -Bestimmung den gleichen Wert, zumal da Stäbe und Kombinationen in das gleiche Kühlgefäss zu stehen kamen.

I. Die Messung der äusseren Wärmeleitfähigkeit h .

(Vergl. I. S. 124 f. und 139 ff.)

Weil alle vier untersuchten Stäbe genau den gleichen Querschnitt und die gleiche Länge hatten und in dem gleichen Kühlgefäss zur Abkühlung gelangten, so ist es interessant, die Werte von h für die verschiedenen Substanzen unter einander zu vergleichen. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt, worin u die Temperatur-Differenz zwischen Stab und Umgebung bedeutet.

Tabelle 2.

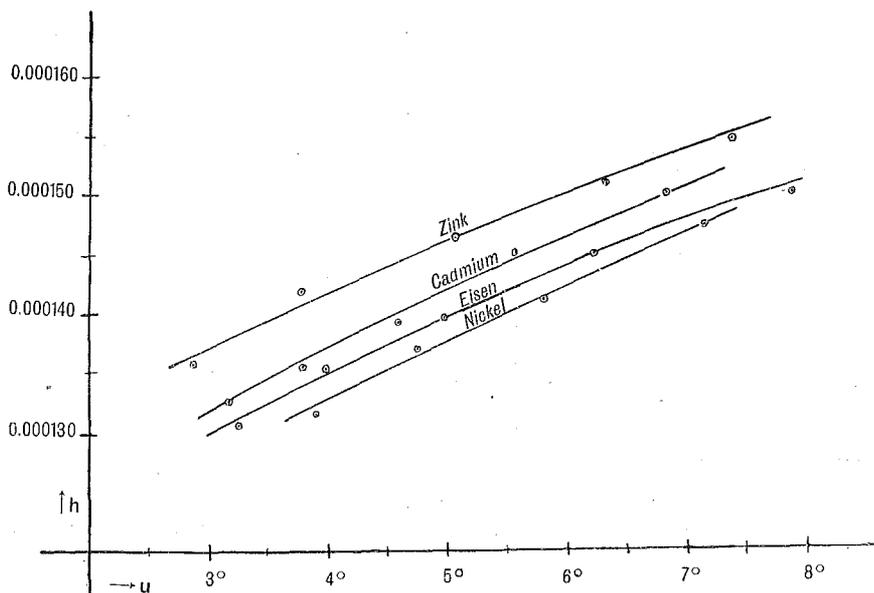
Nickel		Eisen		Kadmium	
u	h	u	h	u	h
3,88	0,0001316	3,23	0,0001307	3,16	0,0001325
4,72	1370	3,99	1353	3,78	1355
5,79	1411	4,97	1396	4,56	1392
7,13	1476	6,20	1451	5,55	1451
		7,85	1503	6,80	1502

Zink

u	h
2,85	0,0001358
3,77	1419
5,04	1464
6,30	1511
7,35	1548

Einheiten	cm
für h :	gr
	sek
	1° C

Tabelle 2 zeigt, wie die Resultate von I., dass h auch für kleine Temperatur-Differenzen bis zu 8° keineswegs konstant ist. Trägt man die Werte graphisch auf mit u als Abszisse, h als Ordinate, so erhält man die folgenden Kurven:



Die Kurven lassen nun zwei Gesetzmässigkeiten erkennen:

1. Die Abhängigkeit des h von der Temperatur verläuft in dem beobachteten Temperatur-Bereich für alle vier Metalle gleichmässig. Dieses Resultat war übrigens vorauszusehen, weil die Dimensionen aller Stäbe dieselben waren und bei allen das gleiche Kühlgefäss benutzt wurde.

2. Innerhalb des beobachteten Temperatur-Bereichs verläuft die Grösse von h angenähert proportional dem entsprechenden Wert der Wärmeleitfähigkeit k (vergl. die Werte von k , S. 177).

II. Die Messung der inneren Wärmeleitfähigkeit k .

(Vergl. I. S. 120 ff. und 136 ff.)

Es wurden wieder die stationären Temperaturen in der Mitte (Querschnitt II) des Stabes und in den Querschnitten, die um je 1 cm von den Enden entfernt sind (Querschnitt I und III), gemessen, während die Enden und die Umgebung des Stabes auf konstanter Temperatur gehalten wurden und ein Strom i den Stab durchfloss. Die zu Grunde liegende Formel lautet:

$$(4) \quad k = \frac{i^2 w}{2 J q l} \cdot \frac{C}{s_o + C s_a \lambda^2}.$$

Hierin bedeutet:

w den Widerstand des Stabes zwischen Querschnitt I und III,

l die halbe Distanz zwischen Querschnitt I und III,

s_o die Differenz zwischen den Temperaturen in Querschnitt II und I (resp. III),

s_a die Temperatur in den Querschnitten I und III (die Kühlwasser-Temperatur als 0° angenommen),

$$\lambda = \sqrt{\frac{h p}{k q}}; \quad C = \frac{e^{\lambda l} + e^{-\lambda l} - 2}{\lambda^2 (e^{\lambda l} + e^{-\lambda l})}$$

Tabelle 3 gibt die genauen Werte der Dimensionen der Stäbe an:

Tabelle 3.

Material	$2 l'$	$2 l$	q
Nickel . . .	16,23	14,22	1,757
Eisen . . .	16,21	14,20	1,757
Kadmium ..	16,23	14,20	1,757
Zink . . .	16,20	14,22	1,757

Hierin bedeutet:

$2 l'$ die Gesamtlänge des Stabes in cm,

$2 l$ die Länge des Stabes zwischen Querschnitt I und III in cm,

q den Querschnitt des Stabes in cm^2 .

Tabelle 4 enthält die Resultate der Temperatur-Messungen:

Tabelle 4.

Material	i	s^{II}	s_a	s_o	w	u
Nickel . . .	129,4	5,118	1,410	3,708	0,00012018	16,4
	167,3	8,160	2,236	5,924	0,00012090	18,6
Eisen . . .	189,3	8,374	2,345	6,029	0,0001115	20,2
Kadmium . .	279,7	6,870	2,073	4,797	0,00006002	18,5
Zink . . .	275,6	4,346	1,321	3,025	0,00004790	17,2
	280,4	4,600	1,429	3,171	0,00004784	15,8

Hierin bedeutet:

s^{II} die Temperatur im Querschnitt II des Stabes und zwar der Mittelwert für beiderlei Stromrichtung (die Kühlwasser-Temperatur als 0° angenommen),

s_a den Mittelwert aus den Temperaturen in Querschnitt I und III, ebenfalls im Mittel für beide Stromrichtungen (die Kühlwasser-Temperatur als 0° angenommen),

u die Mitteltemperatur des Stabes in Celsius-Graden, berechnet aus $u = u_k + s_a + \frac{2}{3} s_o$, wo u_k die Kühlwasser-Temperatur in Celsius-Graden ist.

Die Bedeutung der übrigen Grössen ist schon oben angegeben worden.

Nimmt man zur Berechnung von k diejenigen Werte von h , die der Mitteltemperatur des Stabes entsprechen, so erhält man nach Gleichung 4 die folgenden Werte von k mit den zugehörigen Mitteltemperaturen u des Stabes:

Tabelle 5.

Material	k	u	Einheiten für k :	cm gr sek 1° C
Nickel . .	0,1200	16,4		
	0,1204	18,6		
Eisen . .	0,1480	20,2		
Kadmium .	0,2235	18,5		
Zink . . .	0,2774	17,2		
	0,2753	15,8		

Dass die Werte von k für Nickel und Eisen von den in I. gefundenen etwas abweichen, rührt nur daher, dass das Material, wenn auch von der gleichen Sorte, doch von ganz anderen Stücken und von Stäben mit bedeutend grösserem Querschnitt geschnitten waren.

III. Die Messung des Peltier-Effekts II.

(Vergl. I. S. 143 ff.)

Misst man zur Bestimmung des Peltier-Effekts wie in I. die Temperaturen in der Lötfläche (Querschnitt II) und in den Endflächen (Querschnitt I und III) der Stabkombinationen, so erhält man die in Tabelle 6 zusammengestellten Werte. Die Messung der Temperaturen in Querschnitt I und III war notwendig, weil die von Wasser bespritzten Endflächen der Stabkombinationen nicht genau die Kühlwasser-Temperatur annahmen. (Bei der Kombination Eisen-Nickel und bei der ersten Messung an der Kombination Kadmium-Nickel ist ausnahmsweise nicht die Temperatur in den Endquerschnitten gemessen worden, sondern diejenige in den Querschnitten, die um je $1/2$ cm von den Enden entfernt waren.)

Tabelle 6.

Kombination	i	s_{\pm}^I	S_{\pm}	s_{\pm}^{III}	ΔS	U
Eisen-Nickel . .	+ 119,4	1,020	8,630	1,056	9,136	289,5
	- 119,4	0,211	- 0,506	0,172		
Kadmium-Nickel	+ 169,3	0,966	8,037	1,413	7,014	290,0
	- 169,3	0,306	1,023	0,594		
Kadmium-Nickel (Wiederholung)	+ 169,3	0,335	7,974	0,330	6,869	289,7
	- 169,3	0,146	1,105	0,152		
Zink-Nickel . .	+ 189,3	0,434	8,123	0,219	6,940	290,2
	- 189,3	0,193	1,183	0,161		

$$u_k = 12^{\circ}, 2 \text{ bis } 12^{\circ}, 6$$

Hierin bedeutet:

i die Stromstärke in Ampères, positiv genommen, wenn der Strom vom erstgenannten zum zweitgenannten Metall fließt; bei dieser Stromrichtung war der Peltier-Effekt für alle drei Kombinationen positiv,

$s_{\pm}^I, S_{\pm}, s_{\pm}^{III}$ die stationären Temperaturen in den Querschnitten I, II, III bei beiderlei Stromrichtung (die Kühlwasser-Temperatur als 0° angenommen),

$$\Delta S = S_+ - S_- ,$$

U die zu S_+ und S_- gehörende mittlere absolute Temperatur,

u_k die Kühlwasser-Temperatur in Celsius-Graden.

Berechnet man dann mit den Werten der Tabellen 2, 5 und 6 das Temperaturgefälle an den Enden ($x = l$) der Stabkombinationen (vergl.

I. S. 119 f.) nach der Formel:

$$(5) \quad \left(-\frac{ds}{dx}\right)_{x=l} = \frac{2\lambda(S_{\pm} - s_l) + a\lambda(e^{\lambda l} + e^{-\lambda l} - 2)}{e^{\lambda l} - e^{-\lambda l}},$$

wo $a = \frac{i^2 \omega}{J q h p}$ ($\omega =$ spez. Widerstand);

berechnet man ferner die Werte dl_1 und dl_2 , um die man sich die beiden Stabteile verlängert denken muss, um an ihren Endquerschnitten wirklich die Temperatur 0 des Kühlwassers annehmen zu können, nach der Gleichung:

$$(6) \quad dl = \frac{s_l}{\left(-\frac{ds}{dx}\right)_{x=l}},$$

so erhält man folgende Tabelle:

Tabelle 7.

Kombination	q	l_1	l_2	\overline{dl}_1	\overline{dl}_2	l'_1	l'_2
Eisen-Nickel . . .	1,757	8,13	7,19	0,73	0,62	8,86	7,81
Kadmium-Nickel . .	1,757	9,20	6,00	0,83	0,71	10,03	6,71
(Wiederholung) . .	1,757	9,64	6,43	0,31	0,16	9,95	6,59
Zink-Nickel . . .	1,757	9,85	6,28	0,47	0,11	10,32	6,39

Hierin bedeutet:

q den Querschnitt der Stäbe,

l_1 und l_2 die Abstände von Querschnitt II bis Querschnitt I resp. III,

\overline{dl}_1 und \overline{dl}_2 die nach Gleichung 5 und 6 berechneten Verlängerungen, im Mittel für beide Stromrichtungen,

$l'_1 = l_1 + \overline{dl}_1$; $l'_2 = l_2 + \overline{dl}_2$, d. h. die bei der Berechnung von Π nach Gleichung 3 zu verwendenden Längen der beiden Stabteile.

Nach der Formel 3 ergaben sich dann aus den Tabellen 5, 6, 7 und den Kurven S. 175 die folgenden Werte von Π mit ihren zugehörigen absoluten Temperaturen U :

Tabelle 8.

Kombination	Π	U
Eisen-Nickel . . .	0,02288	289,5
Kadmium-Nickel . .	0,01537	290,0
	0,01521	289,7
Zink-Nickel . . .	0,01534	290,2

Einheiten für Π :	gr Kal.
	absolute Stromeinheit
	Sekunde

Um zu untersuchen, ob der Thomson-Effekt, der ja in Formel 3 nicht berücksichtigt worden ist, den Wert von Π nicht unbedeutend

beeinflussen könnte, soll der Einfluss eines solchen wenigstens für ein Metall, das Nickel, der Grössenordnung nach hier abgeschätzt werden. In I. hatte ich zwar die genaue Formel angegeben, die bei Berücksichtigung des Thomson-Effekts zu benützen wäre (I. S. 118), doch ist die Rechnung nach derselben ausserordentlich kompliziert.

Ich benütze den von Battelli¹⁾ gefundenen Wert des Thomson-Effekts in Nickel: $T = -1,1 \times 10^{-6}$ bei 20° , d. h. ein Strom von 1 Ampère erzeugt eine Wärmemenge von $-1,1 \times 10^{-6}$ gr Kal., wenn er von einem Querschnitt zu einem anderen fliesst, dessen Temperatur um 1° tiefer ist.

Nehmen wir die grösste vorkommende Stromstärke $i = 189,3$ (Kombination Zink-Nickel), so ist also der Thomson-Effekt zwischen zwei Querschnitten im Abstände 1 cm, wenn zwischen beiden eine Temperatur-Differenz von 1° herrscht:

$$\mp 1,1 \times 10^{-6} \times 189,3 \text{ gr Kal.} = 0,000208 \text{ gr Kal.},$$

der Joule'sche Effekt in diesem Stabstück beträgt aber, da sein Widerstand nach Tab. 4 = $0,000120 : 14,22 = 0,00000844$ ist:

$$(189,3)^2 \times 0,00000844 \times 0,239 = 0,0723 \text{ gr Kal.}$$

Es würde also in diesem Fall die Thomson'sche Wärme ca. 3‰ der Joule'schen Wärme ausmachen. Nun ist jedenfalls bei der negativen Stromrichtung, d. h. im Falle eines negativen Peltier-Effekts an der Lötfläche der Kombination, das Temperaturgefälle im Nickel in der Nähe der Lötfläche grösser als 1° pro 1 cm, aber trotzdem glaube ich von einer Berücksichtigung des Thomson-Effekts, und zwar auch bei den übrigen Metallen, absehen zu dürfen, da in unserer Methode der Peltier-Effekt-Messung noch grössere Fehlerquellen vorhanden sind.

IV. Die Messung von $\frac{dE}{dU}$.

(Vergl. I. S. 125 ff. und 151 ff.)

Zum Verständnis der Bezeichnungen der folgenden Tabelle ist es notwendig die Beschreibung der Methode zur Messung von $\frac{dE}{dU}$, wie sie in I. gegeben wurde, z. T. zu wiederholen:

Man vervollständigt die zur Messung von II benutzte Stabkombination zu einem Thermokreis, indem man an den Enden derselben Drähte aus dem gleichen Metall, welche die Kombination enthält, anlötet und den Kreis durch das Galvanometer (Widerstand w_g) und einen Rheostaten (Widerstand v_1) schliesst, so dass der Gesamtwider-

¹⁾ Atti della R. Acc. dei Lincei (4), Rendic. 3, 105—108, 1887.

stand des Kreises ($w_1 + w_g + v_1$) beträgt. Dieser geschlossene Kreis werde mit „Th. I“ bezeichnet. Die Kombination kommt mit der Lötfläche in die Mitte eines Wasserbades mit der Temperatur u zu stehen (Kühlwasser-Temperatur = 0 angenommen), während die Enden der Stabkombination und die zweite Lötstelle von „Th. I“ auf Kühlwasser-Temperatur gehalten werden. u wird variiert und mit dem Thermoelement in der Lötfläche der Stabkombination bestimmt. Der geschlossene Kreis dieses Thermoelements werde mit „Th. II“ bezeichnet. Die *E. M. K.* von „Th. I“ ergibt sich aus dem Ausschlag x_1 am Galvanometer und dessen Empfindlichkeit ε :

$$(7) \quad E \text{ (Volt)} = (x_1 \cdot \varepsilon)^{\text{(Amp.)}} \times (w_1 + w_g + v_1)^{\text{(Ohm)}}.$$

Die Messungen wurden im Gegensatz zu I. so eingerichtet, dass man bei Änderung von u den Gesamtwiderstand ($w_2 + w_g$) von „Th. II“ und denjenigen von „Th. I“, ($w_1 + w_g + v_1$), nicht zu ändern brauchte (der Wert von v_2 in I. war hier immer = 0). Es war also keine Reduktion von x_2 , (dem Galvanometerausschlag in „Th. II“, welcher der Temperatur u entsprach) notwendig; ausserdem brauchte der Widerstand $w_2 + w_g$ gar nicht bekannt zu sein, weil die Aichung des Thermoelements bei dem gleichen Widerstand vorgenommen wurde. Beide Umstände tragen natürlich zur Erhöhung der Genauigkeit bei. Anstatt die Lötfläche bloss auf Temperaturen $>$ Kühlwasser-Temperatur (wie in I.) zu bringen, wurden jetzt auch Temperaturen $<$ Kühlwasser-Temperatur benützt.

Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 9 zusammengestellt; die einzelnen Grössen haben die aus obigem zu entnehmende Bedeutung.

Tabelle 9.

Kombination	x_1	$w_1 + w_g + v_1$	E	u	$\frac{E}{u} = \frac{dE}{dU}$	$\varepsilon \times 10^8$
Eisen-	135,1	19,63	0,0001652	5,079	0,00003252	6,229
Nickel	229,7	19,63	0,0002808	8,663	0,00003242	6,229
Kadmium-	162,5	17,05	0,0001723	7,575	0,00002274	6,218
Nickel	108,9	17,03	0,0001150	5,107	0,00002252	6,203
	— 168,0	17,05	— 0,0001784	— 7,943	0,00002245	6,227
Zink-	252,6	12,05	0,0001893	8,580	0,00002207	6,223
Nickel	— 224,7	12,05	— 0,0001685	— 7,718	0,00002183	6,223

Die Kolonne mit $\frac{dE}{dU}$ zeigt, dass bei diesen Kombinationen schon innerhalb 16° die Kurve E als Funktion der Temperaturdifferenz der Lötstellen nicht mehr genau geradlinig verläuft.

V. Zusammenstellung der Resultate.

Unter Benützung der Tabellen 8 und 9 erhält man die folgende Schlusstabelle 10, in der auch noch die Schlussresultate von I. hinzugefügt sind.

Tabelle 10.

Kombination	Π	U	$\frac{dE}{dU}$	$\frac{1}{J} U \frac{dE}{dU}$
Eisen-Nickel . . .	0,02288	289,5	3247	0,02246
Kadmium-Nickel . .	0,01530	289,9	2257	0,01564
Zink-Nickel . . .	0,01534	290,2	2198	0,01524
Eisen-Konstantan .	0,03249	287,0	4744	0,03254
Kupfer-Nickel . . .	0,01385	287,4	2075	0,01425
Kupfer-Konstantan.	0,02437	288,5	3574	0,02464

Einheiten für Π :	gr Kal. absolute Stromeinheit Sekunde	E in absoluten Einheiten (1 Volt = 10^8 abs.)
--------------------------	--	--

VI. Diskussion der Resultate.

Was die Fehlerquellen anbelangt, so verweise ich auf die Diskussion zu I. (S. 153 ff.).

Die Werte der Tabelle 10 scheinen das Gesetz von Thomson und Clausius-Budde zu bestätigen. Immerhin ist es auffällig, dass die Werte von Π meistens etwas unter denen von $\frac{1}{J} U \frac{dE}{dU}$ liegen, obwohl nach dem über unsere Methode Gesagten der Wert von Π eher etwas zu gross ausfallen sollte. Nur die Kombination Eisen-Nickel macht eine wesentliche Ausnahme; doch diese erklärt sich einfach: Als ich nämlich am Schluss der Messungen die Kombination an der Lötfläche aufbrach, zeigte sich, dass an einigen Punkten der Lötfläche die Berührung nicht vollständig war. Das rührt natürlich daher, dass Eisen und Nickel sich so schwer zusammenlöten lassen. Bei den anderen Kombinationen war dieser Übelstand nicht zu befürchten, zumal da für jede einzelne Kombination ein Lötmedium benutzt wurde, das in seiner Zusammensetzung wenigstens dem einen der beiden Teile der Stabkombination verwandt war.

Jedenfalls beweisen die Resultate, dass, wenn wirklich nach den Entwicklungen von Boltzmann, Gleichung 2, eine Differenz zwischen den Werten von Π und $\frac{1}{J} U \frac{dE}{dU}$ vorhanden sein sollte, diese nur sehr gering ist.