Diskussion.

Prof. Dr. Haber-Karlsruhe: Hat das Goldoxyd eine scharf definierte Löslichkeit in Salpetersäure? Ich erinnere mich an die Platinoxyde, bei denen sich die Erscheinungen des Alterns mit Veränderungen der Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit so komplizieren, dass man an die Dinge gar nicht recht herankommt. Ist das beim Goldoxyd nicht der Fall? Ist das eine Verbindung von unveränderter Löslichkeit und von grosser Lösungsgeschwindigkeit?

Prof. Dr. Abegg-Breslau: Nach den Proben,

die wir in der Hand gehabt haben, scheint die Löslichkeit konstant zu sein. Wie gesagt, lassen sich natürlich Unterschiede von 10, 20 %, wenn es sich um Gesamtlöslichkeit von 0,4 bis höchstens 0,8 g pro Liter handelt, nicht sicher konstatieren; aber ein Schluss lässt sich ja aus der Konstanz des Potentials ziehen. Das Potential hat sich als ausserordentlich konstant herausgestellt. Also das deutet darauf hin, dass keine grossen Veränderungen in der Löslichkeit vorkommen.

Herr Dr. W. Guertler-Göttingen:

ÜBER DEN ELEKTRISCHEN LEITUNGSWIDERSTAND METALLISCHER MISCHKRISTALLE.

Es ist bekannt, dass der elektrische Leitungswiderstand der meisten Legierungen weitaus grösser ist, als sich nach der Mischungsregel berechnen lässt.

Zieht man von dem tatsächlich beobachteten Widerstand W den nach der Mischungsregel berechenbaren Betrag — wir wollen ihn den „primären“ Widerstand nennen und mit W_1 bezeichnen — ab, so erhalten wir bei den meisten Legierungen eine Differenz $W - W_1 = W_2$, deren Ursache uns zunächst unbekannt ist und den wir den „sekundären“ Widerstand nennen wollen.

Um diesen „sekundären“ Widerstand zu erklären, stellte schon 1896 Rayleigh (Nature 54, 154) eine Theorie auf, welche denselben dadurch zu erklären versucht, dass der galvanische Strom in der Legierung infolge des Auftretens von Thermokräften an den Grenzflächen zwischen den Partikeln der beiden verschiedenen Bestandteile elektromotorische Gegenkräfte erzeugt. Er gelangte zu folgender Schlussgleichung für den sekundären Widerstand (gerechnet für 0° C.):

$$W_2 = \frac{273 e^2}{\lambda + \frac{\lambda'}{1-K}}$$

worin e die Thermokraft zwischen den beiden Metallen der Legierung λ und λ' die Warmleitfähigkeiten beider, endlich K und $1-K$ ihre relativen Volumengen bedeuten. Die Theorie wurde im folgenden Jahre von Liebenow (Z. f. Elektroch. 4, 201 [1897]) abermals gegeben. Seine Ableitung, obwohl weitläufiger, deckt sich im wesentlichen mit der Rayleighs. Seine Schlussgleichung bringt im Zähler jedoch statt des Quadrates der Thermokraft eine Konstante μ ; die Gleichung lautet:

$$W_2 = \frac{\mu}{\lambda + \frac{\lambda'}{1-K}}$$

Es ist nun zunächst befremdend, dass in der Gleichung eines Widerstandes, der auf die

Wirkung von Thermokräften zurückgeführt wird, diese selbst gar nicht auftreten sollen. Bei der Verfolgung der von Liebenow gegebenen Gleichungsableitung zeigt sich nun aber in der Tat, dass auch bei ihm das Quadrat der Thermokraft im Laufe der Rechnung in die Schlusskonstante eingegangen ist.

Rayleigh, der seine Darlegungen nur als einen Versuch ansieht, teilt experimentelle Belege für dieselben nicht mit. Liebenow hingegen führt als Beispiele die Silber—Gold-, Gold—Kupfer-, Kupfer—Nickel- und Kupfer—Zink-Legierungen an. Seine Arbeit kann also allein bei einer Prüfung der Theorie in Betracht kommen. Die ausgezeichnete Uebereinstimmung, die er zwischen den nach seiner Theorie berechneten und den von Matthiessen, Feussner und Haas an obigen Legierungen gemessenen Werten erzielt, ist im ersten Augenblick überraschend. Bei eingehenderem Studium stellen sich jedoch erhebliche Bedenken ein:

1. Um überzeugend zu sein, hätte Liebenow dartun müssen nicht allein, dass sich mit Hilfe der gegebenen Gleichungsform eine Kurve gewinnen lässt, welche sich den Beobachtungen gut anschliesst, sondern weiter auch, dass die zu diesem Zwecke in die Gleichungen einzuführenden Konstanten die nach der Theorie erforderten Beträge wirklich besitzen. Dieses letztere ist nun durchaus nicht der Fall.

Die Werte der Konstante μ (in welcher sich, wie gesagt, das Quadrat der Thermokraft e verbirgt) sind in Tabelle 1 mit den Thermokräften

Tabelle 1.

Legierungen	μ nach Liebenow	Thermokräfte bei 18°
Gold—Silber	0,7407	0
Kupfer—Gold	0,3717	0
Kupfer—Nickel	2,42	22,3
Kupfer—Zink	0,3	—0,1

nach Jaeger und Disselhorst (Abh. d. physik. techn. Reichsanstalt 3, 269 [1900]) der betreffenden Metallpaare zusammengestellt. Sie zeigen keinerlei Zusammenhang mit letzteren. Ausserdem berechnete schon Rayleigh, dass bei Einführung des tatsächlichen Betrages der Thermokraft, sich beispielsweise für die Legierungen von Kupfer mit Eisen, also zweier Metalle, die durch eine recht beträchtliche Thermokraft gegeneinander ausgezeichnet sind, sich der sekundäre Widerstand zu nur 1,5 % (im Maximum) des ursprünglichen, primären ergibt.

Nun aber betragen die sekundären Widerstände nach den zahlreichen Messungen an den verschiedensten Legierungen mehrere Hundert und gar Tausend Prozent des ursprünglichen. Wenn demnach auch die Möglichkeit des Entstehens eines Widerstandes durch Thermokräfte im Sinne der Rayleighschen Hypothese nicht bestritten werden soll, so können gleichwohl jedenfalls die tatsächlichen ausserordentlichen Beträge auf diesem Wege nicht erklärt werden.

2. Ganz das gleiche ist zu sagen von den Konstanten λ und λ' , d. i. den Wärmeleitfähigkeitswerten — Liebenow nennt sie die inneren molekularen Wärmeleitfähigkeiten — die er annehmen musste, um bei den vier herangezogenen Beispielen Uebereinstimmung zwischen seiner Theorie und den Beobachtungsdaten zu erzielen.

Wie die Gegenüberstellung in Tabelle 2 (nach Jaeger und Disselhorst, l. c. Die Werte sind auf $Cu = 1$ umgerechnet) zeigt, ist auch hier keinerlei Zusammenhang mit den tatsächlichen Werten der bekannten Wärmeleitfähigkeiten der betreffenden Metalle erkennbar.

Tabelle 2.

Metalle	Wärmeleitfähigkeit für $Cu = 1$	
	nach Liebenow	nach Jaeger und Disselhorst
Gold	2	0,786
Silber	2,3	1,13
Kupfer	1,0	1,0
Nickel	1,5	0,159
Messing	3	0,292 (nach Lorenz)

3. Der dritte Einwand ist folgender. Die Begründung der Theorie nimmt weder bei Rayleigh noch bei Liebenow Rücksicht auf einen Unterschied zwischen dem Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Mischkristallen. Gerade dieser Unterschied aber hat sich neuerdings als der ausschlaggebende erwiesen. Nachdem in neuerer Zeit das Studium der Konstitution der Metalllegierungen energisch gefördert worden ist, gelang es durch Vergleich mit den bislang existierenden Widerstandsbestimmungen der Legierungen unzweifelhaft festzustellen, dass die ausserordentlichen Widerstandserhöhungen nur dann und stets dann auftreten, wenn Mischkristalle vorliegen. Die ausführlichen Unter-

suchungen hierüber sind in der Zeitschr. f. anorg. Chemie 51, 397 bis 433 (1906) veröffentlicht.

Will man danach an der Theorie Rayleighs festhalten, so kann man als Sitz von auftretenden Thermokräften jedenfalls nicht die Berührungsflächen verschiedenartiger Kristallarten — da wir ja in Mischkristallreihen überhaupt nur eine Kristallart haben — ansehen, sondern nur die Uebergänge zwischen den verschiedenen Molekelarten im Mischkristall. Jedenfalls müsste sich die Theorie mit der neuen Erkenntnis auseinandersetzen, dass die grossen Widerstandserhöhungen nur bei Gegenwart von Mischkristallen auftreten, während sie in Abwesenheit derselben auch in Legierungen aus zwei Metallen mit starker gegenseitiger Thermokraft ausbleiben.

4. Würde hiernach also die Theorie zum wenigsten tiefgreifender Modifikationen bedürfen, so spricht eine neue Experimentaluntersuchung von Willows (Physik. Zeitschr. 8, 173 [1907]) auf das entschiedenste überhaupt gegen die Möglichkeit, das Auftreten von Thermokräften als die Ursache des sekundären Widerstandes anzusehen. Willow ging mit Recht von der Anschauung aus, dass, wenn wirklich Temperaturdifferenz an gewissen Punkten innerhalb der Legierung und dadurch hervorgerufene Thermokräfte als die Ursache des sekundären Widerstandes angesehen werden können, sollen dann für rasch alterierende Ströme, bei denen die Temperaturdifferenz den stationären Betrag nicht erreichen kann, der sekundäre Widerstand bei gleicher Stromstärke jedenfalls geringer sein muss als für Gleichstrom. Bei Versuchen, die er in diesem Sinne anstellte, ergab sich nun vollständige Konstanz des Widerstandes für Gleich- und Wechselstrom innerhalb der Versuchsfehler von 0,02 %.

Eine Reihe weiterer Einwände betrifft nur immer einzelne Punkte oder Schlussfolgerungen aus der Theorie. Es soll deshalb hier nicht auf dieselben eingegangen werden. Es möge hier nur noch darauf hingewiesen werden, dass auch die von Liebenow aus seinen Theorien gezogene Schlussfolgerung, dass den in den Legierungsreihen etwa vorhandenen Verbindungen stets auf der Leitfähigkeitskurve eine scharfe Spitze nach oben entsprechen müsste, durch zahlreiche Fälle der Praxis widerlegt wird (vergl. Guertler, l. c. 414 bis 418).

Indem wir uns nach alledem genötigt sehen, die Rayleigh-Liebenowsche Theorie zu verlassen, muss es unser Bestreben sein, ausgehend von der neuen Erkenntnis, dass das Auftreten der abnorm hohen Widerstände stets mit dem Auftreten von Mischkristallen Hand in Hand geht, eine neue Erklärung dieser Erscheinungen zu suchen. Wenn eine solche sich nun zur Zeit auch noch nicht geben lässt, so wird es darum

sicherlich um so wünschenswerter sein, etwas Näheres über die quantitativen Verhältnisse zu erfahren.

Um die Erscheinungen zu vereinfachen, soll hier von allen Komplikationen, dem Auftreten von Verbindungen und Mischungslücken abgesehen werden — zumal ausführlichste Darlegungen für die komplizierteren Fälle in den beiden kürzlich veröffentlichten Arbeiten (l. c. und Z. f. anorg. Chemie 54, 58, 1897) gegeben sind — und nur die beiden Extremfälle in Betracht gezogen werden, dass Mischkristallbildung entweder überhaupt nicht oder in allen Verhältnissen auftritt. Im ersten Falle ist, wie gesagt, der Widerstand angenähert eine lineare Funktion der Volumkonzentration. Diese Linearität bleibt auch bei allen Temperaturen bestehen; d. h. solche misch-

Fig. 291.

kristallfreien Legierungen haben denselben Temperaturkoeffizienten wie die reinen Metalle, ihr Widerstand verschwindet beim absoluten Nullpunkt der Temperatur ebenso wie der der reinen Metalle. Die räumliche Darstellung in Fig. 291 möge die Sachlage veranschaulichen. Wir finden dort die Konzentration horizontal, den Widerstand W vertikal und die absolute Temperatur T normal zur Zeichenebene eingetragen. (Die Abhängigkeit des Widerstandes sowohl von der Konzentration wie von der Temperatur ist vereinfachend linear angenommen worden.) Es ergibt sich für den Widerstand eine flache Schraubenfläche, welche nach der absoluten Temperatur hin abfällt.

Einen anderen Raumkörper erhalten wir im zweiten Falle, d. i. beim Auftreten ununterbrochener Mischkristallreihen (Fig. 292). Die Fläche des primären Widerstandes ist auch in diese Figur wieder in derselben Gestalt hineinkonstruiert worden, wie wir sie aus Fig. 291

kennen. Durch Subtraktion der Ordinaten dieser Fläche von denen des tatsächlichen Gesamtwiderstandes erhalten wir die des sekundären, losgelöst, für sich, bezogen auf die W_1 -Fläche als Nullebene. Derselbe ist gegeben durch die beiden Gleichungen:

$$W_2(K) = \varphi(T)$$

$$W_2(T) = \psi(K),$$

wobei T die absolute Temperatur und K die Volumkonzentration bedeutet.

Fig. 292.

Bislang lässt sich nun über die beiden Funktionen folgendes sagen:

Aus Untersuchungen von Matthiessen (Pogg. Ann. 122, 19 [1864]) über den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes der Legierungen lässt sich ableiten (worauf auch schon Liebenow hinwies), dass der Widerstand W_2 im Intervall von 0 bis 100° von der Temperatur unabhängig ist. Aus späteren Untersuchungen von Dewar und Fleming (Phil. Mag. [5] 34, 326 und 36, 271), die sich bis —200° hinab erstreckten, lässt sich ferner erkennen, dass diese Unabhängigkeit zweifellos auch bis zum absoluten Nullpunkt der Temperatur unvermindert bestehen bleibt. Bei gewissen magnetischen Metallen und deren Legierungen (so auch bei den Heuslerschen Manganlegierungen) tritt, wie auch schon bei den reinen Metallen selbst in der Gleichung der Abhängigkeit ihres Widerstandes von der Temperatur ein sehr erhebliches quadratisches, positives oder negatives Glied auf. Dieses aber ruft nur bei höherer

Temperatur, nicht jedoch bei tiefer stärkere Abweichungen von der Konstanz des sekundären Widerstandes (so auch negativen Temperaturkoeffizienten) hervor. Mit der Annäherung an den absoluten Nullpunkt wird auch hier mehr und mehr die Konstanz von $W_{2(K)}$ erreicht, so dass als im wesentlichen allgemein gültige Regel für die Abhängigkeit von der Temperatur die Gleichung erhalten wird:

$$W_{2(K)} = \text{konst.}$$

Bezüglich der zweiten Gleichung ist bislang zu sagen, dass sich die Abhängigkeit des Widerstandes von der Konzentration in erster und zugleich sehr weitgehender Annäherung geben lässt durch die Formel

$$W_{2(T)} = K(1 - K)C,$$

wobei K und $1 - K$ die Konzentrationen der beiden Komponenten in der Legierung bedeuten und C eine Konstante ist, über deren Wesen sich noch nichts Gewisses aussagen lässt. An vollständig auf ihre Leitfähigkeit hin untersuchten lückenlosen Mischkristallen liegt zur Zeit nur die Gold—Silber-Reihe vor. Die Kupfer—Nickel-Reihe bildet zwar bei höheren Temperaturen eine ununterbrochene Mischkristallreihe, bei gewöhnlichen Temperaturen existieren jedoch zwei polymorphe Reihen mit zwischenliegender Mischungslücke (vergl. Guertler und Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie 52, 25 [1907]). Für die Gold—Silber-Legierungen sind nun aus den Daten von Matthiessen und Stroudhal gemäss der obigen Gleichung die Konstanten C berechnet und in Tabelle 3 vereinigt. Wir sehen die Werte derselben in recht guter Uebereinstimmung; nur wenn die Konzentration einer Komponente sehr klein ($< 3\%$) wird, bringen Verunreinigungen der Legierungen (Kupfer mit Sauerstoff, Gold mit Silber) und Analysenfehler von nur Zehntelprozenten schon sehr hohe Abweichungen in dem Betrage der daraus berechneten Konstante C hervor.

Leider stellen sich der exakten Verwertung des weiteren Materials an Leitfähigkeitskurven vorerst noch erhebliche Hindernisse entgegen. Einerseits sind die betreffenden untersuchten Legierungen gebildet aus zwei Metallen von stark verschiedenen Leitfähigkeitswerten. In diesem Falle erhält man bei Berechnung von W_1 nach der Mischungsregel sehr verschiedene Werte je danach, ob man den Widerstand oder die Leitfähigkeit als lineare Funktion der Volumkonzentration voraussetzen soll. Beides ist gleich unzulässig. Hier liegt noch ein recht kompliziertes und bislang ungelöstes Problem vor. Ohne exakte Berechnung von W_1 ist aber auch W_2 , das daraus durch Subtraktion von W gewonnen werden muss, nicht exakt zu erhalten.

Einer zweiten Schwierigkeit begegnen wir bei begrenzter Mischbarkeit im kristallisierten Zustande. Existiert eine Mischungslücke, so

Tabelle 3.

Gewährsmann	Volumprozent Au K	W	W_1	$W_2 = W - W_1$	$K(1 - K)$	$C = \frac{W_2}{K(1 - K)}$
Matthiessen	0	15,00	15	0	—	—
	1,17	20,28	15,066	5,21	1,16	2,23
	1,74	24,75	15,098	9,65	1,71	5,64
	2,68	26,50	15,05	11,35	2,60	4,36
	5,84	36,4	15,33	21,07	5,50	3,83
	11,02	50,21	15,62	34,59	9,80	3,53
	14,18	59,3	15,80	43,5	12,16	3,58
	19,86	71,64	16,12	55,52	16,15	3,44
	33,14	92,0	16,87	85,13	22,1	3,85
	49,79	102,8	17,81	85,50	25,0	3,40
	66,47	92,5	18,75	73,75	22,3	3,30
	79,86	71,64	19,51	52,13	16,1	3,24
	85,61	60,0	19,83	40,17	12,3	3,27
	88,80	52,5	20,01	32,5	9,94	3,26
	94,07	39,36	20,31	19,05	5,58	3,41
	97,27	30,69	20,48	10,21	2,65	3,85
	98,23	28,14	20,54	7,60	1,74	4,36
	98,81	25,4	20,58	4,82	1,18	4,08
	100	20,64	20,64	0	—	—
Stroudhal	0	15,21	15,21	0	—	—
	5	33,29	15,47	17,82	4,75	3,75
	15	65,61	15,91	49,70	12,73	3,90
	25	87,90	16,50	71,40	18,73	3,81
	35	100,79	17,02	83,77	22,73	3,69
	50	105,85	17,79	88,06	25,00	3,52
	50	106,67	17,79	88,88	25,00	3,55
	75	81,74	19,08	62,66	18,73	3,35
	90	51,88	19,85	32,03	9,00	3,56
	100	20,37	20,37	0	—	—

haben wir zwei Mischkristallreihen, eine Lösung von B in A und eine von A in B . Da wir es hier mit kristallisierten Zuständen zu tun haben, sind diese beiden Lösungen jedoch durchaus nicht vergleichbar. Das in A gelöste und diesem isomorphe B ist durchaus nicht dasselbe B , das wir in freiem Zustande kennen. Beispielsweise ist das Kupfer, das bis zu einigen Prozenten im kristallisierten Mangan gelöst ist, durchaus nicht als mit dem bekannten freien Kupfer identisch anzusehen, sondern als eine in freiem Zustande nicht existenzfähige, mit dem Mangan isomorphe Form. Der spezifische Widerstand dieser Modifikation aber ist nicht bekannt. Es fehlt daher bei Vorhandensein von Mischungslücken zur Berechnung von W_1 und W_2 immer der Widerstandswert einer Komponente, und wir sehen uns vorerst zum Studium der obigen Gleichung auf die Fälle mit ununterbrochener Mischbarkeit angewiesen.

Gleichwohl brachte mich eine Reihe von Berechnungen, welche zu weitläufig und umfangreich sind, um an dieser Stelle wiedergegeben werden zu können, zu der Ueberzeugung, dass das Produkt der Konzentration $(1 - K)$ als charakteristisch für die Abhängigkeit der Grösse W_2 von der Volumkonzentration allgemein anzusehen ist.

Fassen wir also das zusammen, was sich bis jetzt mit Bestimmtheit sagen lässt, so ergibt sich folgendes:

Der Widerstand W_2 ist unabhängig von der Temperatur und proportional der Konzentration jeder von den beiden Komponenten. Seine Isothermen haben daher ein flaches Maximum, und erreichen die Werte der reinen Metalle mit Annäherung an die gerade Linie. Die ganze Raumfläche lässt sich darstellen als ein Tonnen-gewölbe, welches die flache Schraubenfläche des Widerstandes W_1 überlagert. Seine Erhebung ist unabhängig von der Temperatur.

Es ist nun ganz kürzlich von Schenck (Physik. Zeitschr. 8, 239 [1907]) eine theoretische Studie erschienen, welche auf den Resultaten meiner ersten Arbeit (in der der Temperaturkoeffizient noch nicht mit berücksichtigt war) fussend, die in Mischkristallen auftretende Widerstandserhöhung im Sinne der Elektronentheorie durch die Analogie mit der Erhöhung der inneren Reibung der Gase beim Vermischen erklären will. Das Studium des Temperaturkoeffizienten zeigt aber, dass auch diese Erklärung noch eine Schwierigkeit überwinden müsste.

Diskussion.

Prof. Dr. Schenck-Aachen: Meine Herren! Es ist eine interessante Frage, vor der wir hier stehen, und ich habe soeben den Versuch gemacht, mit Hilfe der kinetischen Theorie über dieselbe Aufklärung zu erlangen. Es fehlt am besten, was zu der Aufstellung einer Theorie nötig ist, nämlich an genügendem Beobachtungsmaterial, und ich glaube, dass wir das vor allen Dingen erst einmal in umfänglichem Maasse haben müssen. Weiter scheint es mir nötig zu sein, dass wir uns bei unseren Untersuchungen nicht auf die Messung der Leitfähigkeiten allein beschränken, sondern dass wir andere Grössen, die zu der Leitfähigkeit, zu dem Elektronengehalt der Metalle in Beziehung stehen, z. B. die optischen Eigenschaften, einmal genau untersuchen und, wenn möglich, an dem gleichen Material, an dem die Leitfähigkeitsversuche für Elektrizität und für Wärme ausgeführt worden sind, und es wäre schön, wenn sich da die Verschiedenen, die an der Sache beteiligt sind, in die Hände arbeiten könnten.

Vor allen Dingen muss das Material auch gut metallographisch untersucht werden, und das ist ja in Göttingen selbstverständlich der Fall; aber wenn die älteren Arbeiten mit verdünnten Lösungen vielleicht auch von seiten der Reichsanstalt, die über die Apparate von Jäger und Dieselhorst verfügt, wieder in Angriff genommen und aufgenommen würden, so wäre das jedenfalls sehr wünschenswert.

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Nernst-Berlin: Der Vortragende sagte, die Theorie von Liebenow führt nur zu $1\frac{1}{2}\%$ Erhöhung des Widerstandes bei Kupfer und Eisen. Wie ist das

Nach dieser Theorie würde man nämlich erwarten müssen, dass der Widerstand W_1 mit einem gewissen Faktor zu multiplizieren sei, um den Gesamtbetrag W zu erhalten, nicht aber scheint es zunächst verständlich, dass sich W_1 und W_2 als gänzlich voneinander unabhängige Summanden darstellen, vor allem nicht, dass der durch erhöhte Reibung der Elektronen erklärte Widerstand W_2 beim absoluten Nullpunkt der Temperatur unvermindert bestehen bleibt, bei welchem den Metallen an sich ein Widerstand, oder mit anderen Worten den Elektronen eine Reibung überhaupt nicht mehr zugeschrieben werden kann.

Immerhin vermag das oben Mitgeteilte vielleicht den theoretischen Spekulationen der Elektronentheorie einen neuen Gesichtspunkt darzubieten und zu eifrigerem Studium dieser interessanten Fragen speziell an ununterbrochenen metallischen Mischkristallreihen eine Anregung zu geben.

berechnet? Ich meine, es kommt doch auf die Zahl der Teilchen an, die man annimmt.

Dr. W. Guertler-Göttingen: Nein, die Zahl der Teilchen hebt sich in der Schlussgleichung wieder heraus, denn: Der Strom erzeugt eine bestimmte Temperaturdifferenz je zweier benachbarter Kontaktstellen. Diese sucht sich durch Wärmeleitung auszugleichen. Die Ausdehnung der Teilchen und die Wärmeleitfähigkeit bedingen daher den Betrag der erreichbaren Temperaturdifferenz: Diese wird der Teilchengrösse umgekehrt proportional, ebenso also auch die thermoelektromotorische Gegenkraft und der entstehende scheinbare Widerstand. Derselbe wird also um so kleiner, je kleiner man die Teilchen annimmt. Sucht man also durch Vermehrung der Zahl der kleinen Thermo-elemente pro Längeneinheit den Widerstand zu vermehren, so hebt die damit verbundene Verkleinerung der Teilchen die Wirkung auf.

Die Oberflächen der einzelnen Kristalle dürfen jedenfalls nicht als Sitz der Thermokräfte angesehen werden, da vielfach die Legierungen mit ausserordentlichem „sekundären“ Widerstande nur eine einzige Kristallart enthalten. Man müsste hier dann schon den Sitz der Thermokräfte zwischen den verschiedenen Molekeln im Mischkristall annehmen.

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Nernst-Berlin: Liebenow hat diesen Einwand berücksichtigt und auch schon von molekularer Verteilung gesprochen.

Dr. W. Guertler-Göttingen: Jedenfalls kann man sowohl nach Rayleighs, als nach Liebenows Ableitungen die Teilchen so klein

annehmen, wie man will — selbst als die einzelnen Moleküle im Mischkristall —, man kommt doch nicht zu höheren Widerstandswerten, und es bleibt zu erklären, weshalb bei mischkristallfreien Legierungen, selbst bei grosser Thermokraft, zwischen den Komponenten der sekundäre Widerstand ausbleibt.

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Nernst-Berlin: Ich möchte durchaus nicht zustimmen, dass Liebenows Theorie durch Ihre Rechnung widerlegt ist.

Dr. W. Guertler-Göttingen: Die Rechnung ist nicht von mir. Rayleigh, der Begründer der Theorie, selber berechnete, wie gesagt, dass man zu Beträgen von einigen Prozent des ursprünglichen Widerstandes kommen kann. Aber der sekundäre Widerstand beträgt bis zu 1000 %.

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Nernst-Berlin: Ich möchte den Standpunkt so präzisieren; wenn wir auf das Molekül zurückgehen, dann kommen wir zu jeder Erhöhung des Widerstandes, die wir irgend annehmen wollen. Die Sache liegt also so: Liebenow gab eine Theorie, die wenigstens einen Versuch der Erklärung macht, über den man ja skeptisch sein kann. Eine andere Theorie haben wir nicht. (Zuruf: Die Schencksche!) Ja, die Theorie von Schenck sollte doch überhaupt nicht für Mischkristalle bestimmt sein.

Prof. Dr. Schenck-Aachen: Ja, für Mischkristalle, für metallische Lösungen, soll sie gelten, dort kann eine Vergrösserung der inneren Reibung der Elektronen durch die Anwesenheit gelöster Moleküle erfolgen.

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Nernst-Berlin: Warum soll eine Vergrösserung erfolgen?

Prof. Dr. Schenck-Aachen: Einfach nach der kinetischen Theorie; ein Gasgemisch besitzt eine grössere innere Reibung als ein reines Gas. Wenn Sie zu Kohlensäure etwas Wasserstoff setzen, wird die innere Reibung grösser.

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Nernst-Berlin: Sie wird doch nicht grösser als die der Kohlensäure?

Prof. Dr. Schenck-Aachen: Jawohl, und zwar merklich¹⁾.

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Nernst-Berlin: Ich verstand den Herrn Vortragenden so, dass er auch diese Theorie zunächst ablehnt.

Dr. W. Guertler-Göttingen: Ich hatte in der Tat auch gegenüber dieser Theorie Schwierigkeiten, und zwar aus einem anderen Grunde:

deswegen, weil bis zum Nullpunkt der sekundäre Widerstand unvermindert konstant bleibt.

Prof. Dr. Schenck-Aachen: Ich darf noch auf einen anderen Punkt hinweisen, der für meinen Versuch, eine Theorie aufzustellen, spricht. Ich habe aus der Drudeschen Gleichung, die ich auf Legierungen, besonders modifiziert, übertragen habe, und aus der Drudeschen Gleichung für reine Metalle eine Formel ableiten können, aus der die Elektronenzahl innerhalb der Metalle berechnet werden konnte, und diese Zahl stimmt recht ordentlich, natürlich nicht zahlenmässig genau, mit den aus den optischen Untersuchungen von Drude berechneten Zahlen überein. Es handelt sich bei Drude um Werte, die sich ungefähr zwischen 100 und 200 bewegen, und ich habe 210 bis 145 von verschiedenen Legierungen gefunden, die zu den metallischen Lösungen gehören. Also ich glaube, dass damit doch vielleicht etwas zu machen ist. Es fehlt nur das Material, um die Theorie weiter zu verfolgen.

Dr. W. Guertler-Göttingen: Den entschiedensten Einwand gegen die Rayleighsche (sogen. Liebenowsche) Theorie hat die Untersuchung von Willows (l. c.) zu bedeuten, welcher, wie gesagt, von der Ansicht ausgeht, dass, wenn Thermokräfte, die lediglich von der erreichten Temperaturdifferenz abhängen, die Ursache des sekundären Widerstandes sind, dann bei Verwendung von Wechselströmen jedenfalls eine Verminderung des sekundären Widerstandes eintreten muss, deren Betrag von der Periode des Stromes und der Schnelligkeit des Wärmeaustausches abhängt. Lassen sich beim Zurückgehen auf die Moleküle auch keine exakten Rechnungen anstellen, so lässt sich doch das sagen: Wird eine Verminderung des sekundären Widerstandes bei Verwendung von Wechselströmen überhaupt nicht gefunden, so können auch nicht thermoelektrische Erscheinungen die wahre Ursache des sekundären Widerstandes sein.

Prof. Dr. Nernst-Berlin: Diese Untersuchungen sind schon vor sechs Jahren von Harms auf meine Veranlassung mit Teslaströmen ausgeführt worden. Wir haben in der Tat gefunden, dass man mit Teslaströmen den gleichen Widerstand, z. B. bei Constantan, hat; aber wir haben gleich hinzugefügt, dass das absolut kein Widerspruch mit der Liebenowschen Theorie ist, weil die Liebenowsche Theorie ja über die Schnelligkeit, mit der die Temperaturdifferenz sich ausgleicht, nichts sagt. Wenn man keine quantitative Rechnung anstellen kann, kann man auch der Theorie keinen Strick daraus drehen.

(Die sich in die Länge ziehende Diskussion wird vom Vorsitzenden abgebrochen mit dem Hinweis auf eine private Fortführung derselben.)

¹⁾ Vergl. Landolt, Börnstein und Meyerhoffer, Phys. Chem. Tab., S. 96.