**8. Zur Elektronentheorie der metallischen
Mischkristalle;
von A. L. Bernoulli.**

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ über die Resultate einer Experimentaluntersuchung berichtet, welche den Zweck hatte, zur Prüfung des von R. Schenck²⁾ aus seiner Theorie des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes für *verdünnte* metallische Mischkristalle erschlossenen Beziehung zwischen den Thermokräften und den Leitverhältnissen exakte Beobachtungsdaten für die Thermokräfte zu gewinnen. Sei e die Thermokraft Legierung-Lösungsmetall für ein Grad Temperaturdifferenz zwischen den beiden Lötstellen in Mikrovolt ($\text{Volt} \cdot 10^{-6}$), R die Gaskonstante in Watt, f die spezifische Ladung eines einwertigen Mols, k die thermische und σ die elektrische Leitfähigkeit des reinen Lösungsmetall, k' und σ' die entsprechenden Konstanten der festen Lösung, dann lautet das Schenck'sche Gesetz

$$(1) \quad e = \frac{R}{2f} \left(\ln \frac{k'}{\sigma'} - \ln \frac{k}{\sigma} \right) = 99,0 \left(\text{Log} \frac{k'}{\sigma'} - \text{Log} \frac{k}{\sigma} \right).$$

In allen untersuchten Fällen ergab sich eine mit steigender Konzentration an Fremdmetall wachsende Verschiebung der Thermokraft gegenüber dem reinen Lösungsmittel und zwar stets nach dem *Wismutende* der thermoelektrischen Spannungsreihe. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch ist eine überraschend gute überall da, wo gegenseitige unbegrenzte Löslichkeit der Komponenten vorliegt.

1) A. L. Bernoulli, Ann. d. Phys. 33. p. 690. 1910.

2) R. Schenck, Ann. d. Phys. 32. p. 261. 1910; Physik. Zeitschr. 8. p. 239. 1907; Zeitschr. f. Elektrochemie 15. p. 649. 1909.

Ich möchte nunmehr meine Ausführungen nach zwei Richtungen hin ergänzen: Einmal habe ich seither gefunden, daß es möglich ist, die der Herleitung des Schenckschen Gesetzes zugrunde liegenden Ausgangshypothesen noch zu vereinfachen und zugleich die Anzahl derselben zu verringern. Andererseits muß ich trotz der qualitativen Bestätigung einen wesentlichen Punkt der Theorie berichtigen.

In meiner Arbeit wurden im Anschluß an den älteren Gebrauch und speziell hier an die klassischen Experimentaluntersuchungen von Jaeger und Diesselhorst¹⁾ von der Reichsanstalt das Vorzeichen der gemessenen Thermokräfte derart angegeben, daß das *Wismutende* entsprechend dem älteren und auch heute noch häufigen Gebrauch als positiv gerechnet wurde. Da die direkt gemessenen Werte für Fe-Cu zusammen mit den Werten von Jaeger und Diesselhorst ausführlich in Tab. 2 angegeben sind²⁾, ist das Vorzeichen eindeutig bestimmt. Trotz der quantitativen Bestätigung des Schenckschen Gesetzes durch meine Messungen muß ich einen wesentlichen Punkt hier berichtigen. Hr. J. Koenigsberger war so freundlich, mich brieflich darauf aufmerksam zu machen, daß die von R. Schenck³⁾ gegebene und von mir⁴⁾ ausführlich reproduzierte Ableitung des Schenckschen Gesetzes zum entgegengesetzten Vorzeichen führt. Nach der bisherigen Ableitung wäre also die Thermokraft des Legierungsmetallcs positiv, während meine Messungen bei quantitativer Übereinstimmung nach dem absoluten Betrag ein *negatives* Vorzeichen ergeben. Dieser Widerspruch, der mir infolge der Wahl des Vorzeichens nach dem älteren Gebrauch entgangen war, läßt sich, wie ich im folgenden zeigen will, leicht beheben, ohne daß deswegen die Schencksche Theorie der *Abweichungen vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz* abgeändert werden mußte.⁵⁾

1) W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 3. p. 269. 1900.

2) A. L. Bernoulli, l. c. p. 702.

3) R. Schenck, Ann. d. Phys. 32. p. 261. 1910.

4) A. L. Bernoulli, l. c. p. 694.

5) Hr. R. Schenck bittet mich, darauf hinzuweisen, daß die folgende Berichtigung mit seiner Zustimmung erfolgt.

I. Der „Elektronendruck“ der festen Lösung und das Gesetz von Babo.

Alle Elektronentheorien ergeben für die Thermokraft eines reinen Metalles A gegen ein zweites Metall B bei 1° Temperaturdifferenz den Ausdruck

$$e_{AB} = \frac{R}{f} \ln \frac{p_A}{p_B} = \frac{R}{f} \cdot \ln \frac{N_A}{N_B}$$

Dieser Ausdruck ist positiv so lang $p_A > p_B$, oder spezieller $N_A > N_B$. Nach allen Messungen, die bis jetzt über Thermokräfte von festen metallischen Lösungen (Konstantan, Messing, Bronze, Platin-Iridium usw.) vorliegen, ergeben sich ebenso wie aus meinen Messungen, *negative* Werte für die Thermokraft Legierung–Metall. Nun folgt unter anderem aus meinen Messungen der optischen Konstanten¹⁾ derselben Legierungsproben, deren Thermokräfte mitgeteilt wurden, daß vielmehr $N' = N$, in manchen Fällen sogar deutlich $N' > N$. Dasselbe Resultat ergibt sich, wenn man aus den Messungen von C. Hardebeck²⁾ für die Leitverhältnisse k/σ' eben derselben Legierungen die Elektronenzahlen N' berechnet nach den Formeln von Schenck. Wenn N_μ die Konzentration an Fremdmetall, so wird

$$\frac{k'}{\sigma'} = \frac{4}{3} \frac{\alpha^2}{f^2} T \left(1 + \frac{N_\mu}{N'} \right)$$

und mit Rücksicht auf

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{4}{3} \frac{\alpha^2}{e^2} \cdot T$$

$$(2) \quad \frac{N' + N_\mu}{N'} = \sqrt{\frac{k'}{\sigma'} : \frac{k}{\sigma}}.$$

Setzt man wie in der früheren Arbeit den wirksamen Druck p' in der Legierung nach dem Daltonschen Gesetz als Summe der Partialdrucke, d. h. als Summe aus dem Elektronendruck und dem Druck der gelösten Fremdmetalle Moleküle an, so findet man

$$(3) \quad e_{\text{Legierung-Metall}} = + \frac{3}{2} \frac{\alpha}{f} \ln \frac{p'}{p} = \frac{3}{2} \frac{\alpha}{f} \ln \frac{N' + N_\mu}{N'}.$$

1) A. L. Bernoulli, Zeitschr. f. Elektrochem. 15. p. 646. 1909.

2) C. Hardebeck, Aachener Ing.-Diss. 1909. Die Werte für k'/σ' abgedruckt bei R. Schenck, Ann. d. Phys. 32. p. 284. 1910.

Da empirisch mit großer Annäherung

$$(4) \quad N' = N$$

wird mit Rücksicht auf Gleichung (2)

$$e = + \frac{3}{4} \frac{\alpha}{f} \left(\ln \frac{k'}{\sigma'} - \ln \frac{k}{\sigma} \right) = + \frac{R}{2f} \left(\ln \frac{k'}{\sigma'} - \ln \frac{k}{\sigma} \right)$$

Da das positive Vorzeichen der Erfahrung widerspricht, kann der wirksame Druck p' in der Legierung *nicht*, wie früher angenommen, die Summe aus Elektronendruck und Druck des gelösten Fremdmetallcs sein.

Dagegen liegt es nahe, das Babosche Gesetz der Dampfdruckverminderung durch einen gelösten Stoff anzuwenden¹⁾, indem wir uns vorstellen, daß durch die Auflösung des Fremdmetallcs der Elektronendampfdruck p des reinen Metalles *erniedrigt werde*, so daß wie verlangt $p' < p$ und die Thermokraft Legierung–Metall *negativ* wird. Bekanntlich hat sich weder das Gesetz von Babo, noch die aus ihm folgenden Gesetze über die Gefrierpunktniedrigung (Raoult) und die Siedepunkterhöhung in einwandfreier Weise aus der kinetischen Gastheorie herleiten lassen. Dagegen ist die thermodynamische Behandlung der thermoelektrischen Erscheinungen als Verdampfungsprozeß bereits vor längerer Zeit von A. H. Bucherer²⁾ in Angriff genommen worden. Ich brauche ferner nur an die Erfolge der analogen Anschauungen von Wilson (Elektronendampfdruck und Elektronenemission heißer Metalle), von Wehnelt, Deininger und Jentzsch (Elektronenemission glühender Metalloxyde) zu erinnern. Endlich hat K. Baedeker³⁾

1) Vgl. Fußnote 3, dieser Seite.

2) A. H. Bucherer, Grundzüge der Thermodynamik. Theorie der Thermokräfte. Freiberg 1897.

3) K. Baedeker, Physik. Zeitschr. 11. p. 809. 1910. — Hr. Prof. K. Baedeker war so freundlich, mich brieflich darauf hinzuweisen, daß er bereits früher auf die Anwendbarkeit des Baboschen Gesetzes auf die Thermokräfte von Metallegierungen hingewiesen hat. Der betreffende Passus (K. Baedeker, l. c. p. 811, Zeile 2) lautet:

„Nach bekannten Sätzen über den Dampfdruck, wird dieser in starkem Maße beeinflusst, zumeist erniedrigt durch gelöste Substanzen. Nach unserer Formel werden wir demnach von solchen Legierungen, die als Lösungen anzusehen sind, erwarten, daß eine entsprechende Wirkung auf die thermoelektrische Kraft auftritt.“ — Leider habe ich diesen

vor kurzem auf Grund ähnlicher Vorstellungen wie Bucherer rein thermodynamisch die Gleichung (3) abgeleitet.¹⁾

Nach v. Babo wird für Dämpfe einer Lösung, in der ein Fremdkörper von der Konzentration N_μ gelöst ist²⁾

$$(5) \quad \frac{p - p'}{p} = \frac{N_\mu}{N' + N_\mu}.$$

p' Dampfdruck über der Lösung,

p ursprünglicher Druck über dem reinen Lösungsmittel,

N' Anzahl der Moleküle des reinen Lösungsmittels in der Volumeinheit der Lösung,

N_μ Anzahl der in der Volumeinheit der Lösung gelösten fremden Moleküle.

Aus Gleichung (5) finden wir weiter

$$(6) \quad \frac{p'}{p} = 1 - \frac{N_\mu}{N' + N_\mu} = \frac{N'}{N' + N_\mu}.$$

Dies in (3) eingesetzt, gibt

$$(7) \quad e = \frac{R}{f} \ln \frac{N'}{N' + N_\mu} = - \frac{R}{f} \ln \frac{N' + N_\mu}{N'}.$$

also die Gleichung von Schenck, aber mit dem *negativen* Vorzeichen. Endlich finden wir mit Rücksicht auf (2) das Gesetz von Schenck

$$e = - \frac{R}{2f} \cdot \left(\ln \frac{k'}{\sigma'} - \ln \frac{k}{\sigma} \right).$$

Die in der folgenden Tabelle nochmals — diesmal *entsprechend dem neueren Gebrauche mit negativen* Vorzeichen — reproduzierten Resultate meiner Messungen der Thermokräfte zeigen in allen Fällen, wo unbegrenzte gegenseitige Löslichkeit vorliegt, das Gesetz von Schenck überraschend genau erfüllt, trotzdem ja die Formeln die Temperatur nicht explizite enthalten, also Thomsons effekte von der Theorie noch vernachlässigt sind.

Passus übersehen, da Hr. Baedeker keine diesbezügliche Formel mitgeteilt hat. Meine früher (Verh. d. D. Physik. Ges. 13. p. 218. 1911) geäußerte *Vermutung*, daß das Gesetz von Babo noch keine Anwendung auf Thermokräfte gefunden habe, ist also zu berichtigen.

1) Vgl. z. B. J. Traube, Grundriß d. Physik. Chem. p. 166. Stuttgart 1904. — In der Regel wird bekanntlich für sehr verdünnte Lösungen N_μ gegen N' vernachlässigt.

2) A. L. Bernoulli, Ann. d. Phys. 33. p. 703. 1910.

Temperaturkoeffizienten der Thermokräfte
von verdünnten festen Metallösungen gegen ihr Lösungsmetall.

Lösungs- mittel	Zusatz	e_{18}		e_{80}	
		gef.	ber.	gef.	ber.
Silber	2,73 Proz. Thallium	- 2,8	- 2,6	- 2,1	- 2,0
	4,76 „ „	- 10,3	- 8,4	- 3,4	- 3,1
	4,00 „ Zinn	- 7,6	- 8,9	- 5,3	- 6,3
Kadmium	5,14 „ Quecks.	- 2,8	- 2,2	- 2,1	- 1,0
	10,00 „ „	- 2,6	- 3,0	- 1,0	- 1,0
Kupfer	5,00 „ Zinn	- 3,4	- 3,6	- 3,2	- 2,7
	3,11 „ Zink	- 2,9	- 3,6	- 2,9	- 4,1
	5,00 „ „	- 1,4	- 6,6	- 1,5	- 3,3
	3,94 „ Nickel	- 13,3	- 3,9	- 7,0	- 3,6
	17,30 „ „ 1)	- 27,3	- 11,2	- 35,5	- 10,7

Wir dürfen somit schließen, daß hier, wo es sich um *verdünnte* feste Metallösungen handelt, das Babosche Gesetz der Dampfdruckverminderung eine brauchbare Ausgangshypothese für die Theorie der metallischen festen Lösungen bilden kann.

Endlich möchte ich noch speziell darauf hinweisen, daß durch diese Anwendung des Baboschen Gesetzes die Herleitung des Schenckschen Gesetzes insofern strenger wird, als wir jetzt die empirische Beziehung $N' = N$ im Gegensatz zu der früheren Ableitung nicht mehr brauchen. Im Nenner von (7) steht direkt N' , während die frühere Gleichung (3) im Nenner N hat und also erst die Substitution von N' an Stelle von N mit Hilfe der empirischen Beziehung (4) es ermöglicht, Gleichung (2) überhaupt anwenden zu können. Dagegen ergibt sich nach der modifizierten Theorie das Schencksche Gesetz direkt aus dem Baboschen Gesetz (5) in Verbindung mit (2). Umgekehrt ermöglicht (7) direkt die Beziehung (4), welche bereits einerseits durch die Messungen von Harde-

1) Bei weitem zu *konzentrierte* Lösung, daher größere Abweichung.

beck¹⁾ (Leitverhältnisse), anderseits aus meinen Bestimmungen der optischen Konstanten²⁾ ebenderselben Legierungen als gute Annäherung sichergestellt ist, auf einem dritten völlig unabhängigen Wege zu prüfen und zu bestätigen. Gleichung (7) würde natürlich auch dann die entsprechend der Erfahrung negative Thermokraft Legierung-Metall ergeben, wenn im Gegenteil $N' < N$ wäre.

II. Zur Theorie des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes bei festen Lösungen.³⁾

Wir haben im vorigen Abschnitt gezeigt, daß das Gesetz von Schenck sich herleiten läßt aus den folgenden beiden Annahmen: 1) Gültigkeit des Gesetzes von Babo und 2) $\alpha' = \alpha(1 + N_\mu/N')$.

Für den Fall der Wärmeleitung ist letztere Annahme eine durchaus plausible und zugleich die einfachste überhaupt denkbare.

Ist $\mathfrak{N}$ die „wirksame Teilchenzahl“ beim Transport einer Größe, welche pro Teilchen im Betrage $\S$ gefördert wird, so ist nach Boltzmann die Stromdichte F in Richtung der positiven x -Achse

$$(8) \quad F = \frac{\mathfrak{N} \cdot l' \cdot c'}{3} \frac{\partial \S}{\partial x}.$$

Für den Fall der Wärmeleitung wird $\S = \alpha T$ und die Stromdichte $W = k' \partial T / \partial x$. Somit wird im Spezialfall der festen Lösung, wo wir setzen

$$(9) \quad \mathfrak{N} = N' + N_\mu$$

mit Rücksicht auf (8), das Wärmeleitvermögen k'

$$(10) \quad k' = \frac{\eta \alpha N' \cdot l' \cdot c'}{3},$$

wenn zur Abkürzung $1 + N_\mu/N = \eta$ gesetzt wird.

1) C. Hardebeck, Über das Verhalten einiger Legierungen zum Gesetz von Wiedemann und Franz, Aachener Dr.-Ing.-Diss. 1909. Die von C. Hardebeck gemessenen Werte k'/σ' , abgedruckt bei R. Schenck, Ann. d. Phys. 32. p. 284. 1910.

2) A. L. Bernoulli, Zeitschr. f. Elektrochemie 15. p. 646. 1909.

3) R. Schenck, Phys. Zeitschr. 8. p. 239. 1907; Zeitschr. f. Elektrochemie 17. p. 649. 1909; Ann. d. Phys. 32. p. 284. 1910.

R. Schenck¹⁾ überträgt dann die Hypothese $\alpha' = \eta \cdot \alpha$ auf den Fall der Elektrizitätsleitung, indem er der betreffenden Gleichung von Drude²⁾ die Form gibt

$$(11) \quad \sigma' = \frac{f^2 \cdot N' \cdot l' \cdot c'}{4 \eta \alpha T}.$$

Gleichung (11) und noch mehr Gleichung (10) erwecken leicht den Eindruck, als ob eine Diffusion der ponderablen Fremdmolekel oder Ionen vorausgesetzt werde, obschon R. Schenck sich ausdrücklich dagegen verwahrt hat, indem er auf die durch das Fremdmetall bewirkte Vermehrung der Stoßzahl hinwies.

Wir wollen nun diese letztere Auffassung an einem konkreten Beispiel zu erhärten suchen, indem wir Gleichung (11) direkt aus dieser Auffassung ableiten, also nicht einfach $\alpha' = \eta \cdot \alpha$ in die Gleichung der elektrischen Leitfähigkeit einführen.

Sei $z'' = \frac{4}{3} N \cdot \pi \rho^2 c'$ die wahre Stoßzahl der Elektronen in einer verdünnten festen Lösung, dagegen $z' = \frac{4}{3} N' \cdot \pi \rho^2 c'$ die fiktive Stoßzahl, d. h. diejenige Stoßzahl für ein fiktives *reines* Metall mit der Elektronenzahl N' , wobei ρ der Radius der Wirkungssphären. Seien ferner τ'' und τ die reziproken Werte von z'' und z' , also die entsprechenden Stoßzeiten, so wird, wenn wir wieder nach (9) $N = N' + N_\mu$ setzen,

$$(12) \quad z'' = \frac{4 \pi}{3} \cdot (N' + N_\mu) \rho^2 \cdot c' = \left(\frac{N' + N_\mu}{N'} \right) \cdot z',$$

$$\frac{\tau''}{\tau} = \frac{\tau'}{\tau''} = \eta.$$

Nach Drude³⁾ erteilt eine Potentialdifferenz X jedem Elektron in einem linearen Leiter während dem Zeitintervall zwischen zwei Zusammenstößen im Mittel die Bewegungsgröße

$$m u' = \frac{1}{2} f X \tau'',$$

woraus für den Fall der festen Lösung mit Rücksicht auf Gleichung (12)

$$(13) \quad u' = \frac{f X \tau'}{2 m \cdot \eta} = \frac{f \cdot X \cdot l' \cdot c'}{2 m \eta \cdot c'^2} = \frac{f X \cdot l' \cdot c'}{4 \eta \alpha T} = \frac{\beta}{m}.$$

1) R. Schenck, Zeitschr. f. Elektrochemie 15. p. 652. 1909 und Phys. Zeitschr. 8. p. 242. 1907.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. 1. p. 576. 1900.

3) P. Drude, l. c. 1. p. 575. 1900.

Dabei ist β die mittlere resultierende Geschwindigkeit, falls das Feld die kinetische Energie 1 erg pro Sekunde überträgt, d. h. für ein Feld von der Stärke 1 Dyne. Für die Stromdichte $j = \sigma' X = f^2 X \cdot \beta \cdot N'$ ergibt sich mit Rücksicht auf (13)

$$(14) \quad j = \frac{f^2 \cdot X \cdot N' \cdot l' \cdot e'}{4 \eta \alpha T}, \quad \sigma' = \frac{f^2 N' l' \cdot e'}{4 \alpha T \cdot \eta}.$$

Aus (10) und (14) finden wir mit R. Schenck¹⁾ die folgende spezielle Form des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes

$$(15) \quad \frac{k'}{\sigma'} = \left(1 + \frac{N_\mu}{N'}\right)^2 \cdot \frac{f^2}{\alpha^2} \cdot T.$$

Somit ist der ganze Komplex der von R. Schenck²⁾ behandelten Erscheinungen an festen metallischen Lösungen, also vor allem das Schenck'sche Gesetz der Thermokräfte, ableitbar aus den folgenden beiden einfachen Ausgangshypothesen:

1. Die „wirksame Teilchenzahl“ $\mathfrak{N}$ für eine *verdünnte* feste Metalllösung muß sein $\mathfrak{N} = N' + N_\mu$, d. h. gleich der Summe aus Anzahl der freien Elektronen und der Konzentration der gelösten Fremdmetallmoleküle.

2. Der Elektronendruck der festen Lösung folgt dem Baboschen Gesetz der Dampfdruckverminderung.

Da durch die oben mitgeteilten Messungen³⁾ des Verfassers für die Thermokräfte Feste Lösung-Reines Lösungsmetall das Schenck'sche Gesetz der Thermokräfte für verdünnte Lösungen bei vollständiger gegenseitiger Löslichkeit der Komponenten quantitativ bestätigt wird, werden wir somit für verdünnte Lösungen den Ansatz $\mathfrak{N} = N' + N_\mu$ und ferner die Gültigkeit des Baboschen Gesetzes für den Elektronendruck in den Mischkristallen als durch die Erfahrung bestätigt auffassen dürfen.

Bonn, 4. April 1911.

1) R. Schenck, Phys. Zeitschr. 8. p. 242. 1907.

2) R. Schenck, Literatur vgl. diese Arbeit p. 168, Anm. 3.

3) Diese Arbeit p. 167.

(Eingegangen 6. April 1911.)