3. *Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen;* *von F. v. Hauer.*

Grundlegende Vorstellungen.

Die Vorstellungen, die der gegenwärtigen Theorie der elektrischen und Wärmeleitung in Metallen zugrunde liegen, sind vor mehr als vierzig Jahren von Wilhelm Weber¹⁾ entwickelt worden.

Weber führt l. c. aus: „In den Metallen sind neben den Atomen noch elektrisch geladene Teilchen, die teils frei beweglich sind und teils Schwingungen um die Atome ausführen und die Ursache für die Leitung der Elektrizität und Wärme sowie für die magnetischen Erscheinungen bilden.“ Er setzt ferner auseinander, daß durch ein elektrisches Feld diese freien elektrischen Teilchen zum Strömen veranlaßt werden und eine Vermehrung ihrer lebendigen Kraft erfahren, bis das Teilchen mit einem Atom zusammenstößt; dann beginnt es Schwingungen um das Atom auszuführen und setzt somit seine Energie, d. h. die Energie des elektrischen Stromes, in Wärmeenergie um. Endlich weist er noch darauf hin, daß die Wärmeleitung in Metallen durch die nämlichen Teilchen hervorgerufen zu sein scheint.

Diese Vorstellungen sind später von W. Giese²⁾ noch weiter ausgeführt worden.

In eine mathematische Form gebracht und zu einer Theorie ausgearbeitet wurden sie zuerst von Riecke im Jahre 1898 und kurz darauf (1900) von Drude.^{3, 4)} Da die

1) W. Weber, Über die Bewegungen der Elektrizität in Körpern von molekularer Konstitution. Pogg. Ann. **6**. p. 1. 1875; vgl. besonders Abschnitt 4, p. 30.

2) W. Giese, Grundzüge einer einheitlichen Theorie der Elektrizitätsleitung. Wied. Ann. **37**. p. 576. 1889.

3) E. Riecke, Zur Theorie des Galvanismus und der Wärme. Ann. d. Phys. **66**. p. 353. 1898; **66**. p. 545. 1199. Über das Verhältnis der Leitfähigkeiten der Metalle. Ann. d. Phys. **2**. p. 835. 1900.

4) P. Drude, Zur Elektronentheorie der Metalle. Ann. d. Phys. **1**. p. 566. 1900; **3**. p. 369. 1900.

Drudesche Darstellung bei weitem einfacher ist und das erhaltene Resultat bei beiden bis auf den Zahlenfaktor gleich ist, folgen wir im wesentlichen dieser.

Wir nehmen demzufolge an, daß die im Innern eines Metalles sich bewegenden elektrischen Teilchen negativ geladen seien und sehen sie als identisch mit den die Kathodenstrahlen bildenden Teilchen, den Elektronen¹⁾, an und schreiben ihnen also eine Ladung

$$e = 4,69 \cdot 10^{-10} \text{ elektrost. Einh.} = 1,565 \cdot 10^{-20} \text{ elmg. CGS.}$$

zu. Diese Elektronen sollen teils frei herumfliegen, ähnlich den Molekülen eines Gases, teils sollen sie an die Metallatome gebunden sein. Wir nehmen an, daß zwischen den freien und den gebundenen Elektronen ein Dissoziationsgleichgewicht besteht. Wenn die Elektronen im Metall wie Gasmolekel herumfliegen, können wir ihre Geschwindigkeit durch das Maxwell'sche Verteilungsgesetz bestimmen. Die Rechnungen, die in dieser Weise von Lorentz durchgeführt worden sind, werden dadurch bedeutend langwieriger. Das Ergebnis ist die gleiche Formel; nur der Zahlenfaktor ist geändert. Wir bleiben daher bei der einfacheren Darstellung und rechnen wie Drude mit einer mittleren Geschwindigkeit der Elektronen.

Die Riecke-Drude-Lorentzsche Formel.

Um die elektrische Leitfähigkeit zu ermitteln, berechnen wir den Strom, der im Metall beim Anlegen einer elektromotorischen Kraft entsteht. Es sei die elektrische Feldstärke im Metall $\mathfrak{E}$; dann ist die Beschleunigung, die ein Elektron erfährt, gleich $\mathfrak{E}e/m$, wo m die Masse des Elektrons bedeutet. Es sei t die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen des Elektrons; sie ist gleich l/v , wenn l die mittlere freie Weglänge und v die mittlere Geschwindigkeit bedeutet. Wir rechnen ebenso mit einer mittleren freien Weglänge wie mit einer mittleren Geschwindigkeit aus den eben angeführten Gründen. Dann ist die hervorgerufene Beschleunigung am Ende der freien Weglänge, also unmittelbar vor einem neuen Zusammenstoß, gleich

$$\mathfrak{E} \frac{e}{m} t = \mathfrak{E} \frac{e}{m} \frac{l}{v} .$$

1) H. A. Lorentz, Arch. Néerl. (2) 10. p. 336. 1905.

Die (mittlere) Geschwindigkeitszunahme während des freien Weges ist somit

$$\frac{1}{2} \mathfrak{E} \frac{e}{m} \frac{l}{v}.$$

Da nun jedes der n freien Elektronen eines Kubikzentimeters neben der ungeordneten, nach allen Richtungen zufällig verteilten Geschwindigkeit v einen solchen Geschwindigkeitszuwachs in der Richtung der Feldstärke erlangt, so tragen sie in einer Sekunde durch ein Quadratcentimeter des Querschnittes die Ladung

$$n e \frac{1}{2} \frac{e}{m} \frac{l}{v} \mathfrak{E}.$$

Die Stromstärke pro Quadratcentimeter Querschnitt ist also, wenn σ das elektrische Leitvermögen bedeutet, gleich

$$j = \sigma \mathfrak{E} = \frac{1}{2} n \frac{e^2}{m} \frac{l}{v} \mathfrak{E},$$

daraus das elektrische Leitvermögen

$$(A) \quad \sigma = \frac{1}{2} \frac{e^2}{m} \frac{n l}{v}.$$

Auf dieser Formel (abgesehen von den Unterschieden im Zahlenfaktor) bauen sich fast alle späteren Arbeiten über elektrische Leitfähigkeit der Metalle auf.

Eine Ausnahme hiervon bildet die Theorie von Thomson.¹⁾ Dieser nimmt an, die Atome des Metalles bildeten eine Art elektrischer Duplets. Eigentlich freie Elektronen gäbe es nicht; aber aus diesen Duplets könnte sich manchmal ein Elektron losreißen und sich an das nächste angliedern. Unter der Einwirkung eines elektrischen Stromes sollen sich diese Duplets in eine bestimmte Richtung einstellen; dann wird durch den Übergang der Elektronen, der jetzt nicht mehr vorzugslos nach allen Richtungen gleichmäßig erfolgt, eine elektrische Strömung hervorgerufen.

Auf eine Kritik der Thomsonschen Theorie soll hier nicht ausführlich eingegangen werden. Es sei nur auf den von Königsberger und Weiss erwähnten Umstand hin-

1) J. J. Thomson, Korpuskulartheorie der Materie; deutsch von S. Siebert, Sammlung Wissenschaft. Bd. 25.

2) J. Königsberger u. J. Weiss, Ann. d. Phys. **35**, p. 1. 1911; vgl. p. 45.

gewiesen, daß nach dieser Theorie beim Schmelzen eine starke Vergrößerung der Leitfähigkeit eintreten müßte, da der Widerstand der Molekel gegen die richtende elektrische Kraft in flüssigem Zustande sicherlich bedeutend geringer ist als im festen; tatsächlich tritt jedoch fast stets eine Verringerung der Leitfähigkeit beim Schmelzen auf. Wir werden gerade auf diesem Punkt noch ausführlich zu sprechen kommen.

Das Wiedemann-Franzsche Gesetz.

Für die Wärmeleitfähigkeit liefert uns die Elektronentheorie ebenfalls eine Formel, wenn wir annehmen, daß die Leitung der Wärme nur durch die Elektronen, nicht aber durch die Atome des Metalles vermittelt wird. Wir gehen dabei wie üblich von einem Satze der Gastheorie aus, der besagt: Besteht für eine Größe, von der auf jedes Molekel der Anteil G entfällt, ein Gefälle dG/dx , so wird durch ein Quadratcentimeter pro Sekunde von der Größe die Menge

$$\Gamma = \frac{1}{3} n \cdot l \cdot v \frac{dG}{dx}$$

transportiert, wenn n die Zahl, l die mittlere freie Weglänge und v die Geschwindigkeit der Molekel bedeuten. Ist n von der Temperatur abhängig, so besteht außerdem ein Dichtegefälle und ein daraus sich ergebender Diffusionsstrom. Da wir aber annehmen, daß die ganze Wärmeleitung durch die Elektronen vermittelt wird (abgesehen von der inneren Wärmestrahlung) und durch den Wärmestrom kein elektrischer Strom hervorgerufen wird, so ist, wenn wir nur eine Art geladener Teilchen annehmen, der ganze Wärmetransport durch den obigen Ausdruck gegeben.¹⁾ Daraus ergibt sich, wenn L die lebendige Kraft des Elektrons bedeutet, die Wärmeleitfähigkeit k zu

$$k = \frac{1}{3} n \cdot l \cdot \sqrt{L \frac{2}{m} \frac{dL}{dT}}.$$

Und durch Verbindung mit der Formel für die elektrische Leitfähigkeit erhalten wir das Verhältniß der beiden

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{4}{3e^2} L \frac{dL}{dT}.$$

Drude setzt l. c. L gleich der lebendigen Kraft eines Gasmolekels bei der absoluten Temperatur T , also gleich aT

1) Vgl. P. Drude, l. c.

($\alpha = 2,02 \cdot 10^{-16} T$), und erhält so das Wiedemann-Franz'sche Gesetz in der bekannten Form

$$(B) \quad \frac{k}{\sigma} = \frac{4}{3} \left(\frac{\alpha}{e} \right)^2 T.$$

Der Zahlenfaktor ist hierbei wieder bei den verschiedenen Theorien verschieden.

Es zeigte sich jedoch, daß bei tiefen Temperaturen stets regelmäßige und bedeutende Abweichungen vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz eintreten, die auf eine Unrichtigkeit der Formel hinweisen. Zuerst Königsberger¹⁾ und dann Herzfeld²⁾ schlugen vor, die lebendige Kraft des Elektrons nicht gleich der eines Gasmolekels von der entsprechenden Temperatur zu setzen, sondern sie durch die Formel für einen Planckschen Resonator darzustellen. Herzfeld setzt sie dementsprechend gleich

$$\frac{1}{2} \frac{h \nu}{\frac{h \nu}{e^{kT} - 1}}$$

(ν die Frequenz, $h = 6,548 \cdot 10^{-27}$, $k = 1,346 \cdot 10^{-16}$). Von vornherein ist die eine Annahme so gut möglich wie die andere; doch wird die Annahme von Königsberger und Herzfeld durch die Temperaturabhängigkeit von σ/k sehr gut bestätigt. Herzfeld³⁾ berechnet nach obiger Formel mit passend gewähltem ν den Ausdruck σ/k und findet gute Übereinstimmung mit der Beobachtung, wie die folgenden, der genannten Arbeit von Herzfeld entnommenen Zahlen⁴⁾ zeigen.

Cu $\frac{h \nu}{k} = 57,77$	T (abs.)	$\frac{k}{\sigma T}$ ber.	$\frac{k}{\sigma T}$ beob.	Abweich. in %
	373	2,363	2,35	+ 0,5
	291	2,313	2,32	- 0,3
	273	2,296	2,30	- 0,2
	248	2,27	2,28	- 0,4
	223	2,236	2,26	- 1,1
	198	2,196	2,23	- 1,5
	173	2,143	2,17	- 1,4
	148	2,071	2,07	+ 0,05
	123	1,975	1,97	+ 0,25
	113	1,925	1,92	+ 0,25
	103	1,868	1,58	+ 1

1) J. Königsberger, Vortrag auf der 83. Naturforscherversammlung zu Karlsruhe 1911; Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 13. p. 934. 1911.

2) K. Herzfeld, Wiener Berichte 122. IIa. 1912.

3) K. Herzfeld, Ann. d. Phys. 41. p. 27. 1913.

4) Nach Ch. H. Lee, W. Jäger und H. Diesselhorst.

Die elektrische Leitfähigkeit als Energiefunktion und der scheinbare Leitfähigkeitssprung beim Schmelzen.

Ist es so durch den Verlauf des Leitverhältnisses als Funktion der Temperatur fast sichergestellt, daß die Energie des Elektrons durch die gleiche Formel wie die Energie eines Planckschen Resonators dargestellt werden muß, so wurde andererseits für die Änderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur schon früher auf den Zusammenhang mit der Energieänderung hingewiesen. Zuerst in einer Arbeit von Nernst¹⁾, der empirisch einen analogen Verlauf für den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes und der Atomwärme findet. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes nähert sich nach Clausius dem Ausdehnungskoeffizienten der Gase, die Atomwärme nach dem Dulong-Petitschen Gesetz auch einer universellen Konstanten. Dies führt ihn zur Planckschen Strahlungsformel als Formel für den elektrischen Widerstand. Diese muß jedoch hierbei etwas modifiziert werden, um dem Einflusse der Verunreinigungen des Metalles auf den Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes Rechnung tragen zu können. Nernst fand nun, daß hierzu das Beifügen einer additiven Konstante genügt, und zwar ganz allgemein, unabhängig von der Darstellung durch die Plancksche Formel. Es seien hier zwei von Nernst angegebene Zahlenreihen für das Verhältnis des Widerstandes bei der Temperatur T (abs.) zu dem bei der Temperatur von 0°C angeführt, um zu zeigen, bis zu welchem Grade diese Beziehung richtig ist.

$$\text{für Pb} \quad W = \frac{0.1626}{e^{\frac{98}{T}} - 1} + 0,00070$$

T abs.	W beob.	W ber.
14,39	0,01311	0,01315
18,02	0,02314	0,02312
20,31	0,03032	0,03030
56,48	0,17129	0,1703
68,57	0,21742	0,2204
273,09	1,0000	(1,196)

1) W. Nernst, Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen, III. Berliner Ber. 1911. p. 306.

$$\text{für Pt} \quad W = \frac{0,583}{\frac{110}{e^{\frac{1}{T}}} - 1} + 0,0021$$

T abs.	W beob.	W ber.
20,45	0,0237	0,0238
22,6	0,02585	0,0256
28,2	0,0333	0,0331
34,1	0,0443	0,0452
56,9	0,1200	0,1197
273,09	1,0000	(1,196)

Anders ausgedrückt wurde dieser Zusammenhang zwischen Energie und Widerstand durch Grüneisen¹⁾, der (ebenfalls empirisch) fand, daß der Widerstand dem Produkte aus Temperatur und Atomwärme proportional sei. Zur Darstellung des Satzes seien hier einige Messungen von Meissner²⁾ angeführt. Der Widerstand ist hiernach, wenn c die Atomwärme bedeutet und der Widerstand bei 0° C gleich 1 gesetzt wird,

$$r = \frac{T c_p}{T_0 c_{p_0}} \quad \text{und} \quad \frac{dr}{dT} = \frac{1}{T_0 c_{p_0}} \left(T \frac{dc_p}{dT} + c_p \right)$$

	T	r beob.	$10^3 \frac{dr}{dT}$ beob.	r ber.	$10^3 \frac{dr}{dT}$ ber.
Cu _I	273,1	1	4,3	1	4,3
	90,7	0,187	4,4	0,20	4,2
	20,7	0,0027	0,16	0,0020	0,39
Pb	273,1	1	4,1	1	4,0
	91,7	0,303	3,7	0,304	4,0
	21,8	0,035	3,4	$\left\{ \begin{array}{l} < 0,034 \\ 0,036 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ 2,2 \end{array} \right.$

Auch Schimank³⁾ zeigte das Bestehen einer solchen Beziehung in seiner Arbeit „Über das Verhalten des elektrischen Widerstandes von Metallen bei tiefen Temperaturen“. Trägt man nach ihm den elektrischen Widerstand verschiedener Metalle als Funktion der Temperatur auf, so bilden diese Kurven die gleiche Reihenfolge wie die $\beta\nu$ -Werte der Substanzen.

1) E. Grüneisen, Über den Einfluß von Temperatur und Druck auf den elektrischen Widerstand der Metalle. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. p. 186. 1913.

2) W. Meissner, Thermische und elektrische Leitfähigkeit einiger Metalle. Ann. d. Phys. 47. p. 1001. 1915.

3) H. Schimank, Ann. d. Phys. 45. p. 706. 1914 und Berichtigung hierzu Ann. d. Phys. 46. p. 176. 1915.

Bevor wir auf Versuche einer theoretischen Deutung eingehen, sei noch eine gesetzmäßige Beziehung mitgeteilt, die merkwürdigerweise bei den bisherigen Untersuchungen entgangen ist.

Der beim Schmelzen auftretende Sprung in der Leitfähigkeit der Metalle verschwindet in den meisten Fällen, wenn wir die Leitfähigkeit nicht als Funktion der Temperatur, sondern der Energie auftragen.

In der Tabelle der nächsten Seite sind die in der Literatur auffindbaren Zahlen für das Verhältnis: Widerstand in festem Zustand dividiert durch Widerstand in flüssigem Zustand gegeben. Daneben befinden sich die nach obiger Beziehung berechneten Zahlen. Um die Berechnung durchführen zu können, sollte eigentlich der funktionelle Zusammenhang zwischen Energie und Widerstand gegeben sein. Man kann aber bei den hohen Temperaturen in genügender Annäherung eine lineare Abhängigkeit annehmen, die sich ja bei hoher Temperatur aus der annähernden Proportionalität des Widerstandes mit der Temperatur und der Konstanz der spezifischen Wärme ergibt. Bezeichnen wir mit E die Energie, so können wir den „Energiekoeffizienten“ des Widerstandes dW/dE gleich setzen

$$\frac{dW}{dE} = \frac{dW}{dT} \frac{dT}{dE} = \frac{\alpha}{c},$$

wo α den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes und c die spezifische Wärme bedeutet. Wir erhalten dann das Verhältnis

$$(1) \quad \frac{W_{\text{flüssig}}}{W_{\text{fest}}} = 1 + \frac{\alpha}{c} \varrho,$$

wo ϱ die Schmelzwärme bedeutet. Die beiden Größen α und c sind freilich wieder nicht konstant in strengem Sinne; doch wollen wir sie mit Rücksicht auf die hohen Temperaturen des Schmelzpunktes als konstant betrachten. Die hierdurch bedingten Fehler sind kleiner als die Abweichungen infolge der Unsicherheit der Messungen. Diese Abweichungen sind wohl nur zum Teil auf die Schwierigkeiten der Aufgabe zurückzuführen; zum größeren Teil dürften sie in der Verschiedenheit des Materials, in Verunreinigungen ihren Grund haben. Um einen Überblick hierüber zu geben, sind der Tabelle auch die zur Berechnung verwendeten Zahlen beigegeben.

Tabelle I.

Metall	S*	c_{fest}^*	$c_{\text{flüssig}}^*$	α^*	$1 + \frac{\alpha}{\rho}$	$\frac{W_{\text{flüss.}}}{W_{\text{fest}}}$ ***	Beobachter
Blei . . .	$\left. \begin{matrix} 5,36 & 5,37 \\ 5,37 & 5,32 \\ 6,5 \end{matrix} \right\} 5,66$	0,0344	0,0356	$0,004039 + 0,0,8117 t$ $+ 0,0,3214 t^2$ (von 0—325°)	1,74	$1,9 \frac{1)}{2)}$ $1,95 \frac{2)}$	$\frac{1)}{2)}$ de la Rive, C. r. 57. p. 698 $\frac{2)}$ Vincentini und Omodei, Nuovo Cim. 27.
Cadmium . .	13,7	0,0617	—	$0,004021 + 0,0,9475 t$ $+ 0,0,8305 t^2$ (von 0—316°)	2,04	$1,8 \frac{1)}$ $1,97 \frac{2)}$ $1,96 \frac{2)}$	$\frac{1)}$ Vassura, Nuovo Cim. 31 $\frac{2)}$ Guntz u. Broniewski, J. d. chem. Phys. 7. p. 464
Gallium . .	19,1	0,079	0,0802		—	0,47	Guntz u. Broniewski, J. d. chem. Phys. 7. p. 464
Kalium . . .	$\left. \begin{matrix} 15,7 \\ 13,61 \end{matrix} \right\}$	0,192	0,225	0,00581	1,44	$1,44 \frac{1)}$ $1,44 \frac{2)}$ 1,69	$\frac{1)}$ Bernini, Physik. Zeitschr. V $\frac{2)}$ Mathiesen, Ann. 100. (1857) der abweich. Wert ist durch die Methode entstanden
Natrium . .	$\left. \begin{matrix} 31,7 \\ 17,5 \end{matrix} \right\} 24,7$	0,297	0,333	0,00439	1,36	$1,35 \frac{1)}$ $1,37 \frac{2)}$ 1,70	$\frac{1)}$ für den 2. Wert gilt das gleiche wie oben
Quecksilber . .	$\left. \begin{matrix} 2,34 \\ 2,75 \\ 2,85 \end{matrix} \right\}$	0,329	0,0334	0,00407 (flüssig: 0,000884!)	? 1,3	$4,04 \frac{1)}$ $4,1 \frac{2)}$ 4,08 4,9	Devar u. Fleming, F. R. 60. p. 67 $\frac{1)}$ Weber, Ann. 25. (1885) Gailliet u. Blonty, C. r. 100 Balruszaytis, Krak. Anz. 1911 $\frac{1, 2, 3, 4)}$
Wismut . . .	$\left. \begin{matrix} 12,6 \\ 12,4 \end{matrix} \right\}$	0,3028 (bei 100°)	0,363 (286—380°)	? 0,00454 (18—100°)** 0,001176 + 0,0,5532 $+ 0,0,1289 t^2$	?	$0,46 \frac{1, 2, 3, 4)}$	
Zink	$\left. \begin{matrix} 28,1 \\ 28 \end{matrix} \right\}$	0,122	0,178	0,02419	1,96	$2,0 \frac{1)}$	$\frac{1)}$
Zinn	$\left. \begin{matrix} 13,3 \\ 14,25 \\ 13,6 \\ 14,65 \\ 14,05 \end{matrix} \right\} 14$	0,0587	0,0637	0,00495	2,18	$2,2 \frac{1)}$ $2,12 \frac{2)}$ $2,21 \frac{3)}$ 2,10	$\frac{1)}$ Siemens, Pogg. Ann. 113 $\frac{2)}$
Thallium . .	—				—	$2,0 \frac{2)}$	
Antimon . .				$-0,00398 + 0,0,104 t$	< 1	0,7	Guntz u. Broniewski
Cäsium . . .					—	1,7	Guntz u. Broniewski

Für Lithium (2,51), Rubidium (1,58), Tellur (2,1) fehlen die zur Berechnung notwendigen Zahlen.

* Nach Landolt-Börnsteins Physikal.-chem. Tabellen. 4. Aufl.

** Es werden auch negative Temperaturkoeffizienten angegeben von Ettingshausen

1. Nernst sowie Weber; vgl. Ann. 34. p. 580. 1888.

*** Zitiert teils nach Wagner, Leitfähigkeit der Metalle beim Schmelzen, Ann. 33. 1480. 1910, teils nach den Originalarbeiten.

Bei Hg scheint irgend eine sekundäre Ursache den hohen, von der gefundenen Gesetzmäßigkeit stark abweichenden Wert hervorzurufen; darauf weist schon die hohe, von den übrigen beträchtlich verschiedene Zahl hin, ferner auch der Sprung, den der Temperaturkoeffizient des Widerstandes beim Schmelzen macht. Für Wismut und Antimon hat die Leitfähigkeitsänderung ein anderes Vorzeichen; der Widerstand des flüssigen Metalles ist hier kleiner als der des festen. Eine Berechnung nach der obigen Art und Weise hätte natürlich hier keinen Sinn, weil ja da eine Proportionalität zwischen Energie und Widerstand auch nicht annähernd bestehen kann. Immerhin weist der negative Temperaturkoeffizient des Antimons darauf hin, daß auch hier die vor dem Schmelzpunkt geltende Beziehung zwischen Energie und Widerstand auch noch für den Schmelzprozeß gilt. Bei Wismut werden sowohl positive als negative Temperaturkoeffizienten angegeben (vgl. die Anmerkung bei der Tabelle). Da läßt sich also nichts berechnen. Da Wismut und Antimon ja verschiedene elektrische Absonderlichkeiten aufweisen, wird man auch über diese Ausnahmestellung nicht überrascht sein.

Im übrigen aber findet sich die angegebene Beziehung innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen und der Berechnungsweise bestätigt. Zweifel könnten höchstens noch beim Blei sein; es ist aber dabei zu beachten, wie groß die Unsicherheit in den Angaben ist.

Bei der Betrachtung der Zahlen fällt auf, daß die meisten Werte nahe an 2 liegen. Von E. Wagner¹⁾ wurde schon darauf hingewiesen, daß meist einfache Zahlenverhältnisse auftreten, wie $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, 2, 4. Er sucht dies dadurch zu erklären, daß er annimmt, die freie Weglänge der Elektronen werde beim Schmelzen wegen einer Spaltung der Molekel bzw. einer Assoziation sprungweise geändert. Er setzt die freie Weglänge verkehrt proportional der Zahl der Teilchen, die Hindernisse für die Elektronen bilden; wenn diese sich nun beim Schmelzen vervielfachen durch einen Atomzerfall, so würde der Widerstand auf ein Vielfaches seines Wertes im festen Zustande springen.

1) E. Wagner, Über gesetzmäßige Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle beim Schmelzen. Ann. d. Phys. **33**, p. 1484. 1910.

Die Annahme E. Wagners einer Dissoziation beim Schmelzpunkte scheint nicht richtig zu sein; denn diese müßte sich noch anders bemerkbar machen. Es müßte die spezifische Wärme im flüssigen Zustande unmittelbar über der Temperatur des Schmelzpunktes doppelt so groß sein für die Metalle, deren Widerstand beim Schmelzen verdoppelt wird. Das ist aber durchaus nicht der Fall, wie die Zahlen der Tabelle (p. 197) zeigen.

Auf der Suche, ob das häufige Auftreten des Zweiers beim Leitfähigkeitssprung etwa auf einer Beziehung zwischen der Energie des Metalles beim Schmelzpunkt und der Schmelzwärme beruhe, wurde gefunden, daß die Schmelzwärme in etwa der Hälfte der bekannten Fälle nahe gleich ist einem Drittel des Energieinhaltes, also der Energie eines Freiheitsgrades. Setzen wir der Einfachheit halber den Energieinhalt eines Grammatoms gleich $3 \cdot N \cdot k \cdot T$ (N = Zahl der Molekel im Mol; k = Boltzmannsche Konstante). Wir sollten natürlich eigentlich die Funktion von Einstein¹⁾

$$\frac{h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1}$$

oder besser den von Debye²⁾ gegebenen Ausdruck setzen:

$$\int_0^{\nu_m} \frac{h \nu^3 d \nu}{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1};$$

aber bei der hohen Temperatur stellt das nur eine kleine Korrektur vor. Dann ist also die Schmelzwärme pro Grammatom gleich $N \cdot k \cdot T$ (T = Schmelztemperatur), und die Schmelzwärme auf ein Grammatom bezogen und in Calorien ausgedrückt

$$1,984 \frac{T_s}{A}.$$

Die Schmelzwärme pro Grammatom in Calorien ausgedrückt soll also ungefähr gleich der doppelten (abs.) Schmelztempe-

1) A. Einstein, Zur Planckschen Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. Ann. d. Phys. **22**. p. 180. 1907.

2) P. Debye, Zur Theorie der spezifischen Wärme. Ann. d. Phys. **39**. p. 789. 1912.

ratur sein. Im folgenden sind die bekannten Schmelzwärmen der Metalle und die so berechneten Zahlen einander gegenübergestellt. Daß ungefähr die Hälfte der Zahlen übereinstimmt, kann wohl kaum auf einem Zufall beruhen.

Tabelle II.

	Schmelzwärme	Beobachter	$\frac{2 T_s}{A}$
Pb	5,86	Rudberg	5,9
	5,37	Person	
	5,37	Mazzotto	
	5,32	Spring	
	6,45	Robertson	
G	19,1	Berthelot	4
K	15,7	Joannis	14,4
	13,61	Bernini	
Cu	43,0	Richards	42,5
Na	31,7	Joannis	32
	17,7	Bernini	
Cd	13,7	Person	10,6
Pd	36,3	Violle	33,4
Pt	27,2	Violle	21,1
Hg	2,84	Person	2,3
	2,75	Pollitzer	
Ag	21,3	Person	23,6
Tl	7,2	Robertson	5,5
Bi	12,46	Person	5,1
	12,4	Mazzotto	
Zn	28	Mazzotto	21,2
Sn	13,3	Rudberg	8,4
	14,25	Person	
	14,65	Spring	
	13,6	Mazzotto	
	14,05	Robertson	

Irgend eine Gesetzmäßigkeit für das Auftreten ganzer Zahlen oder einfacher Zahlenverhältnisse bei den Messungen des Leitfähigkeitssprunges konnte aber daraus nicht erschlossen werden.

Gewiß wäre eine genaue experimentelle Nachprüfung der für den Leitfähigkeitssprung angegebenen Beziehung sehr wünschenswert, bei der alle notwendigen Größen an einem

und demselben Material durchgeführt werden könnten, so daß die große Unsicherheit der Zahlen wegen der Strukturunterschiede und der Verunreinigungen beseitigt werden könnten. Ich glaube aber doch, daß die bekannten Angaben hinreichen, uns von der Notwendigkeit zu überzeugen, den elektrischen Widerstand der Metalle als Funktion der Energie und nicht der Temperatur darzustellen. Jede Formel, bei welcher die Änderung des Widerstandes bei seiner Erwärmung in erster Linie auf die Änderung der Temperatur zurückgeführt wird, muß notwendigerweise bei der Temperatur des Schmelzpunktes versagen. Einer solchen Formel zufolge sollte der Widerstand vor und nach dem Schmelzen gleich sein; wenn ein Sprung eintritt, so könnte dieser nur durch eine sekundäre Ursache hervorgerufen sein, und er stünde dann mit dem Temperaturkoeffizienten im festen Zustande in gar keinem Zusammenhange. Die richtige Widerstandsformel muß daher wenigstens in der Hauptsache den Widerstand als Funktion der Energie darstellen; wenn sie die Temperatur überhaupt explizit enthält, so kann dies nur in einer Form möglich sein, bei der die durch die Änderungen der Temperatur direkt hervorgerufenen Änderungen des elektrischen Widerstandes so gering sind, daß der damit verbundene Sprung des Leitverhältnisses beim Schmelzpunkt innerhalb der Unsicherheit der Zahlen der Tab. I fällt.

Während der Leitfähigkeitssprung beim Schmelzen früher für die Theorie eine bedeutende Schwierigkeit zu sein schien¹⁾, weist er nun nach der in Gleichung (1) aufgestellten Beziehung vielmehr den Weg, den die Theorie zu gehen hat.

Wir wollen nun dazu übergehen, aus der Drudeschen Formel, wie sie in Gleichung (A) dargestellt ist, das Gesetz der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes abzuleiten.

Die ersten Betrachtungen hierüber gingen von der schon erwähnten, von Drude eingeführten Beziehung aus, die lebendige Kraft eines Elektrons sei gleich der eines Gasmolekels von der entsprechenden Temperatur, also

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{3}{2} k T.$$

1) Vgl. hierzu den Ausspruch Thomsons, *Korpuskulartheorie*, p. 74.

Setzt man dies in die Drudesche Formel ein, so erhält man

$$\sigma = \text{konst.} \frac{n l}{\sqrt{T}}.$$

Man schloß nun weiter¹⁾, da der Widerstand ungefähr proportional der absoluten Temperatur ist, müsse das Produkt $n \cdot l$ verkehrt proportional der Wurzel aus der Temperatur sein. Die Übereinstimmung mit dem Experiment konnte natürlich nur eine sehr rohe sein, da ja bei tiefer Temperatur der Widerstand viel rascher abfällt als die Temperatur. Daß diese Beziehungen nicht nur gestört werden durch irgend welche Vorgänge, sondern den Verhältnissen tatsächlich nicht entsprechen, geht aus unserer Betrachtung über den Leitfähigkeitssprung beim Schmelzen hervor.

Das gilt auch für die von Kamerlingh Onnes²⁾ aufgestellte Beziehung, daß der Widerstand proportional sei zu

$$\sqrt{\frac{Th\nu}{\frac{h\nu}{e^{\frac{k}{T}} - 1}}}.$$

Der erwähnten Beobachtung von Nernst, daß sich W in nicht zu weitem Temperaturgebiete durch die Plancksche Strahlungsformel darstellen läßt, folgte bald der Versuch einer theoretischen Begründung von Lindemann.³⁾ Die Abhandlung ist insofern sehr bemerkenswert, als sie der Forderung, den Widerstand als Energiefunktion darzustellen, vollauf genügt. Lindemann setzt hier ebenfalls mit Drude die Elektronengeschwindigkeit proportional der $\sqrt{T}$; er nimmt aber gleichzeitig an, daß auch die Zahl der freien Elektronen proportional der $\sqrt{T}$ sei, so daß sich beide Größen in der Formel für die Leitfähigkeit wegheben. Die Beziehung $n \sim \sqrt{T}$ wird aus der von Thomson⁴⁾ gegebenen Formel für den Thomsoneffekt erschlossen, derzufolge die Thomsonwärme μ gleich ist

$$\mu = \frac{1}{e} \left(\frac{k}{2} - kT \frac{d \lg n}{dT} \right).$$

1) Vgl. E. Riecke, *Physik. Zeitschr.* **10**. p. 508. 1909.

2) Kamerlingh Onnes, *Comm. from the phys. Lab. of Leiden* **119**. p. 23. 1911.

3) F. A. Lindemann, *Untersuchungen über die spezifische Wärme*. Berliner Ber. 1911. p. 316.

4) J. J. Thomson, l. c.

(Die Zeichen haben dabei die gleiche Bedeutung wie bisher.) Da μ klein, also die Differenz auf der rechten Seite ebenfalls klein ist, kann man angenähert schreiben

$$\frac{d \lg n}{d T} = \frac{1}{2 T} \quad \text{und daraus} \quad n = \text{konst.} \sqrt{T}.$$

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes kommt also hauptsächlich zustande durch die Änderung der freien Weglänge der Elektronen. Diese wird aus der Amplitude der Atomschwingungen berechnet und so auf die Energie zurückgeführt. Er erhält schließlich dabei den Widerstand als eine quadratische Funktion der Wurzel aus der Energie, wobei aber eine Konstante den Messungen angepaßt werden muß. Für Ag setzt er z. B.

$$W = \frac{0,54}{e \frac{160}{T} - 1} + \frac{0,3}{\sqrt{e \frac{160}{T} - 1}} + 0,0018.$$

Richtig kann das nicht sein; denn der Ausdruck geht für große Werte von T über in

$$W = 0,0034 \cdot T + 0,023 \sqrt{T} + 0,0018,$$

während tatsächlich der Widerstand bei hohen Temperaturen immer nahe proportional T ist.

Unbefriedigend ist natürlich auch die Anwendung der Einsteinschen Formel für die Energie, die, wie Lindemann an der gleichen Stelle bemerkt, bei tiefen Temperaturen Abweichungen von den experimentellen Werten zeigt. Die spätere Formel von Debye für den Energieinhalt war damals noch nicht gegeben. Übrigens könnte natürlich auch sie nicht über die genannte Schwierigkeit hinweghelfen. Die Abweichungen vom Wiedemann-Franzschen Gesetz finden hier keine Erklärung.

Trotzdem diese Theorie neben den großen Bedenken, denen sie begegnet, manches für sich hat, wurde sie anscheinend von Lindemann selbst verlassen; denn in einer späteren Arbeit¹⁾ nimmt er an, Elektronenzahl und Geschwindigkeit seien Konstanten und die freie Weglänge der Energie verkehrt proportional. Dies führt natürlich wieder zu Schwierigkeiten mit dem Wiedemann-Franzschen Gesetz, auch mit der Formel für die Thomsonwärme, und schließlich ist der

1) F. A. Lindemann, Phil. Mag. Januar 1915. p. 127.

Widerstand bei tiefen Temperaturen auch gar nicht proportional dem Energieinhalt des Körpers.

Wir werden nach dem im Abschnitt über das Wiedemann-Franzsche Gesetz Gesagten die Drudesche Annahme für die Elektronengeschwindigkeit verlassen und mit Herzfeld annehmen, die mittlere Energie eines freien Elektrons sei

$$E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

wobei ν ein temperaturunabhängiger Wert zukommt. Für die Geschwindigkeitsverteilung können wir dabei immer noch das Maxwellsche Verteilungsgesetz annehmen.

Die Berechnung der Elektronenkonzentration.

Die Abhängigkeit der Elektronenkonzentration von der Temperatur müssen wir uns aus dem angenommenen Dissoziationsgleichgewicht der freien Elektronen im Metallinnern berechnen. Eine solche Berechnung wurde schon von Königsberger¹⁾ durchgeführt. Dieser nimmt an, der Vorgang bei der Abspaltung der Leitungselektronen wäre ein ähnlicher wie bei der Dissoziation des Ca-Carbonats in gasförmige Kohlensäure und Ca-Oxyd, oder beim Abdissoziieren des Kristallwassers als Dampf vom Kristall. Er erhält dann nach dieser Analogie aus der thermodynamischen Betrachtung des Dissoziationsgleichgewichtes die Formel

$$N = U \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}.$$

(N = Zahl der freien Elektronen, U = Gesamtzahl der Elektronen, Q = Dissoziationswärme, R = Gaskonstante.) Königsberger nimmt zunächst an, daß die Dissoziationswärme Q konstant sei; dann erweitert er den Ausdruck dadurch, daß er eine Temperaturabhängigkeit zuläßt, und stellt mit der so gewonnenen Formel Betrachtungen über das Leitvermögen der sogenannten schlechten Leiter (Nichtmetalle) an.

Ich glaube jedoch, mich der von Königsberger angenommenen Analogie für das Dissoziationsgleichgewicht der Elektronen durchaus nicht anschließen zu können. In den genannten Beispielen stellt doch die Kohlensäure und das

1) J. Königsberger u. K. Schilling, Über Elektrizitätsleitung in festen Elementen und Verbindungen. Ann.d. Phys. **32**, p. 179. 1910; p. 216ff.

Ca-Carbonat zwei verschiedene *räumlich getrennte* Bestandteile dar, also *zwei* Phasen (im Sinne der Gibbsschen Phasenlehre), während die Elektronen und Metallatome nur *eine* Phase bilden. Sie entsprechen dem Zustande, der in der Theorie der thermodynamischen Gleichgewichte als verdünnte Lösung bezeichnet wird. Unter Lösung wird hierbei bekanntlich ein System in einer Phase verstanden, deren Aggregatzustand gleichgültig ist, bei welchem aber die Anzahl einer bestimmten Molekelart die Anzahl der anderen überwiegt. Die zahlreich vorhandene Molekelart wird als das Lösungsmittel, die andere als der gelöste Stoff bezeichnet.

Man könnte einwenden, daß die Bezeichnung verdünnte Lösung für das System Metallatom—positives Ion—freies Elektron erst gerechtfertigt ist, sobald sicher nachgewiesen ist, daß die Zahl der freien Elektronen bedeutend kleiner ist als die der Atome. Im allgemeinen wurde wohl stets angenommen, daß dies der Fall sei; die Tatsache, daß wir von der spezifischen Wärme der Elektronen nichts merken können, nötigt schon hierzu. Es ist aber dabei noch zu beachten, daß der Sinn der Forderung, die Zahl der gelösten Teilchen müsse klein sein gegen die Gesamtzahl, der ist, daß die Wechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen selbst vernachlässigt¹⁾ werden kann; und das ist es ja gerade, was in der Elektronentheorie stets gemacht wird: die Zusammenstöße der Elektronen untereinander werden vernachlässigt. Es wird also hiermit keine neue Annahme eingeführt.

Wir können dann die Gleichgewichtsbedingungen aus dem Satze ableiten, daß das thermodynamische Potential Φ für das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Atom, Ion und Elektron ein Maximum sein muß, also

$$\delta \Phi = 0,$$

wo

$$\Phi = n_1(\varphi_1 - R \lg c_1) + n_2(\varphi_2 - R \lg c_2) + n_3(\varphi_3 - R \lg c_3),$$

dabei soll sich der Index 1 auf die Atome, 2 auf die positiven Ionen und 3 auf die Elektronen beziehen, und es bedeutet n die Teilchenzahl und c die Konzentration der betreffenden Teilchengattung

$$\left(c_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3} \right).$$

1) Vgl. hierzu etwa Planck, Vorlesungen über Thermodynamik.
Annalen der Physik. IV. Folge. 51.

Sind dann weiter die Größen ν durch die ganzzahligen Verhältnisse gegeben:

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3,$$

so gilt für den Zerfall eines Atoms in ein Ion und ein Elektron

$$\nu_1 = -1, \quad \nu_2 = +1, \quad \nu_3 = +1,$$

woraus wir schließlich die bekannte Gleichung erhalten:

$$2 \frac{d \lg c_3}{dT} = \frac{1}{R} \frac{r}{T^2}.$$

Dabei bedeutet r die bei der Dissoziation eines Grammatoms in Elektronen zu leistende Arbeit und R die Gaskonstante; statt c_3 können wir natürlich in der Gleichung direkt die Zahl der Elektronen setzen. Es ist also

$$(3) \quad \frac{d \lg N}{dT} = \frac{r}{2R T^2}.$$

Nun haben wir noch die Dissoziationswärme r zu berechnen. Diese setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Der erste Teil ist die Wärmemenge, die aufgewendet wird, um jedem dissoziierenden Elektron die Energie E zu erteilen, der zweite die eigentliche Trennungsarbeit. Wir wollen diese Trennungsarbeit für ein Elektron mit q bezeichnen; sie ist uns zunächst unbekannt. In dem q steckt die Energie, die das Elektron in gebundenem Zustande schon hat, sowie die beim Verlassen des Atoms ausgestrahlte Energie. Wir erhalten demnach

$$\frac{d \lg N}{dT} = \frac{Nq + NE}{2R T^2}$$

und daraus, da R gleich ist dem Produkte aus N und der Boltzmannschen Konstanten k ,

$$\lg N + \text{const.} = \int_0^T \frac{q}{2k T^2} dT + \int_0^T \frac{E}{2k T^2} dT.$$

Nun ist E nach Herzfeld gleichzusetzen

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1};$$

also können wir das zweite Integral ausführen, und es wird

$$J = \frac{1}{2} \int_0^T \frac{E}{k T^2} dT = \frac{1}{2} \int_0^T \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} \frac{dT}{T^2} \quad \beta = \frac{h}{k}.$$

Setzen wir hierin

$$e^{\frac{\beta \nu}{T}} = x,$$

so ist das Integral J gleich

$$J = -\frac{1}{2} \int_{\infty}^{e^{\beta \nu / T}} \frac{dx}{x(x-1)} = -\frac{1}{2} \left| -\lg \frac{x}{x-1} \right|_{\infty}^{e^{\beta \nu / T}},$$

und da

$$\lim_{x=\infty} \lg \frac{x}{x-1} = 0,$$

so ist

$$J = \frac{1}{2} \lg \frac{e^{\frac{\beta \nu}{T}}}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1}.$$

Wir können also schließlich unser Integral in der Form schreiben:

$$J = \frac{1}{2} \frac{\beta \nu}{T} + \frac{1}{2} \lg \frac{E}{h \nu}$$

und daraus ergibt sich

$$\lg N + \text{const.} = \frac{1}{2} \lg \frac{E}{h \nu} + \frac{1}{2} \frac{\beta \nu}{T} + \int_0^T \frac{q}{2 k T^2} dT,$$

also

$$(4) \quad N = N_0 \sqrt{E} e^{\frac{\beta \nu}{2T} + \int_0^T \frac{q}{2 k T^2} dT}.$$

Daß in diesem Ausdrucke, wenigstens bei hoher Temperatur, die e -Potenz keine hervorragende Rolle spielt, werden wir schon nach dem über die Änderung des Widerstandes beim Schmelzen Gesagten annehmen müssen. Wir können uns aber auch durch die Theorie des Thomseffektes hiervon noch genauer überzeugen. Für die Thomsonwärme ist eine Formel von Drude¹⁾ gegeben:

$$\mu = \frac{\alpha}{e} \left(1 - \frac{4}{3} T \frac{d \lg N}{dT} \right)$$

und eine ähnliche von Lorentz:²⁾

$$\mu = \frac{\alpha}{e} \left(1 - \frac{2}{3} T \frac{d \lg N}{dT} \right).$$

1) P. Drude, l. c. Ann. d. Phys. **1.** p. 587. 1900.

2) H. A. Lorentz, Arch. Néerl. **2.** p. 336. 1905.

Der Unterschied im Zahlenfaktor des zweiten Teiles beruht wieder auf den im Anfange erwähnten verschiedenen Annahmen der beiden Theorien. Wir werden es daher vorziehen, der Ableitung von Thomson¹⁾ zu folgen, die von dieser Unsicherheit frei zu sein scheint. Thomson sagt, wenn in einem Metallstabe verschieden temperierte Stellen sind, so müssen die dadurch bedingten Druckdifferenzen der Elektronen elektromotorische Kräfte erzeugen, um das Gleichgewicht wieder herzustellen. Es muß auf jedes Elektron die elektromotorische Kraft wirken:

$$\mathfrak{E} e = \frac{1}{n} \frac{dp}{dx}$$

(n = Elektronenzahl im Kubikzentimeter, $\mathfrak{E}$ = Feldstärke, dp/dx = Druckgefälle der Elektronen). Strömt das Elektron von einer wärmeren Stelle des Metalles zu einer kälteren in der Entfernung dx , so muß gegen diese elektromotorische Kraft die Arbeit geleistet werden:

$$\mathfrak{E} e dx = \frac{1}{n} \frac{dp}{dx} dx.$$

Dagegen gibt das Elektron beim Übergang zur kälteren Stelle lebendige Kraft ab, und zwar, wenn L die mittlere lebendige Kraft des Elektrons ist, die Größe

$$\frac{dL}{dx} dx.$$

Die Differenz der beiden gibt die vom Elektron verbrauchte Energie. Für den Druck p können wir setzen $\frac{2}{3} n L$ und erhalten so für den Übergang eines Elektrons von einer Stelle der Temperatur T zu einer der Temperatur $T + dT$ den Energieverbrauch

$$\frac{dL}{dT} - \frac{2}{3n} \frac{d(Ln)}{dT}.$$

Da der Strom i die Anzahl i/e Elektronen in der Zeiteinheit transportiert, erhalten wir für die Thomsonwärme μ die Gleichung

$$-i\mu dT = \frac{i}{e} \left(\frac{dL}{dT} - \frac{2}{3n} \frac{d(Ln)}{dT} \right)$$

und daraus

$$\mu = -\frac{1}{e} \left(\frac{1}{3} \frac{dL}{dT} - \frac{2}{3} L \frac{d \lg n}{dT} \right).$$

1) J. J. Thomson, Korpuskulartheorie der Materie. p. 75.

Das ist die von Thomson gegebene Formel; nur haben wir hier die lebendige Kraft des Elektrons zunächst nicht explizit dargestellt. Gegen diese Formel wird bei Herzfeld ein von Einstein stammender Einwurf vorgebracht, daß die Zwischenräume zwischen den Molekeln wie Kanäle wirken und daher bei Temperaturgefälle Druckdifferenzen hervorbringen könnten (vgl. die Arbeiten von Knudsen), so daß der Druck ein anderer würde als ohne die festen Molekel. Für unsere Betrachtungsweise, in der wir das System Ion—Atom—Elektron als Lösung ansehen, kann dieser Einwand wohl nicht gemacht werden; denn hier soll ja der Druck des gelösten Stoffes immer den Gasgesetzen gehorchen, und die Berechnung aus der lebendigen Kraft besteht also zu Recht.

Während aber Thomson nun nach der Drudeschen Annahme die lebendige Kraft des Elektrons gleichsetzt $\frac{3}{2} k T$, haben wir natürlich nach Herzfeld zu setzen

$$\frac{1}{2} \frac{h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1} = \frac{E}{2}$$

und haben dann

$$\mu = - \frac{1}{6 e} \left(\frac{d E}{d T} - 2 E \frac{d \lg n}{d T} \right).$$

Daraus berechnet sich die Elektronenkonzentration nach

$$\frac{d \lg n}{d T} = \frac{3 e \mu}{E} + \frac{1}{2 E} \frac{d E}{d T} = \frac{3 e \mu}{E} + \frac{1}{2} \frac{d \lg E}{d T}$$

zu

$$(5) \quad n = n_0 \sqrt{E} e^{\int_0^T \frac{3 e \mu}{E} d T}$$

Der Exponent der e -Potenz ist klein; da die Thomsonwärme (in Erg und elmg. C.G.S.-Einheiten) von der Größenordnung 10^3 ist und E 10^{-14} (bei den betreffenden Temperaturen), so ist der Integrand von der Größenordnung 10^{-3} ; die e -Potenz kann sich demnach nicht stark mit T ändern. n ist also nahe proportional zu $\sqrt{E}$, in Übereinstimmung mit der aus der Dissoziationsbetrachtung gewonnenen Formel. Freilich kann das mit Sicherheit nur für nicht zu tiefe Temperaturen behauptet werden. Wenn μ etwa bedeutend langsamer mit T

abfällt als E , so könnte der Integrand bei tiefen Temperaturen größer werden, und der Faktor müßte dann berücksichtigt werden. Für großes T wäre diesfalls die e -Potenz nicht gleich 1, aber die T -Abhängigkeit doch gering, so daß für hohes T sicher gilt

$$N \sim \sqrt{E}.$$

Durch Vergleich der Formeln (4) und (5) können wir natürlich einen Ausdruck für die Thomsonwärme gewinnen, und es muß hiernach

$$\int_0^T \frac{3 e \mu}{E} dT = \int_0^T \left(\frac{q}{2 k T^2} - \frac{\beta \nu}{T^2} \right) dT + \text{const.},$$

also

$$(5b) \quad \mu = \frac{E}{3 e k T^2} (q - h \nu)$$

sein. Da wir q nicht kennen, nützt uns das nichts; wir können daraus nur den Schluß ziehen, daß q mit der Temperatur stark zunimmt, da μ mit der Temperatur meist wächst, E/T^2 aber ungefähr proportional $1/T$ ist.

Die Elektronenemission glühender Körper.

Für die Elektronenemission eines glühenden Metalles hat Richardson¹⁾ aus Betrachtungen über die Austrittsarbeit des Elektrons aus der Metalloberfläche die Beziehung abgeleitet, daß die Zahl der aus der Flächeneinheit der Oberfläche pro Sekunde austretenden Elektronen

$$\int_0^\infty n x \left(\frac{m}{2 k \pi T} \right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2 k T} x^2} dx,$$

$\sqrt{2 \Phi / m}$

wo Φ die Austrittsarbeit eines Elektrons bedeutet, n die Zahl der freien Elektronen im Kubikzentimeter. Setzt man nun in dieser Formel, wie dies Richardson tat, n konstant, so erhält man durch Ausführen des Integrals den Strom pro Flächeneinheit des heißen Metalles zu

$$A T^{1/2} e^{-\frac{B}{T}}.$$

1) Cambridge Proc. (4) 11. p. 286. 1902.

Nach unseren Ausführungen ist jedoch $n = n_0 \sqrt{E}$; bei hohen Temperaturen können wir hierfür setzen $n = n_1 \sqrt{T}$, und haben statt des Richardsonschen Ausdruckes für den Strom

$$(6a) \quad i = \int_0^{\infty} e n_1 \sqrt{T} x \left(\frac{m}{2 k \pi T} \right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2 k T} x^2} dx = e n_1 \sqrt{\frac{m}{k \pi}} \frac{k T}{m} e^{-\frac{\Phi}{k T}}$$

Wenn wir die Konstanten zusammenziehen:

$$(6b) \quad i = a T e^{-\frac{b}{T}}$$

Im folgenden sind die aus beiden Ausdrücken sich ergebenden Werte mit den Messungen von Wilson¹⁾ verglichen.

T (in ° C.)	beob. v. Wilson	ber. n. Richardson	ber. n. Formel (6)
1375	$1,57 \cdot 10^{-8}$	$1,49 \cdot 10^{-8}$	$1,56 \cdot 10^{-8}$
1408,5	3,43 „	3,33 „	3,43 „
1442	7,46 „	7,18 „	7,42 „
1476	15,2 „	15,3 „	15,4 „
1510	32,3 „	31,8 „	31,8 „
1545	63,8 „	64,5 „	63,8 „
1580	128 „	128,5 „	126 „

Man sieht, daß die aus Formel (6) berechneten Zahlen besser stimmen. Die maximale Abweichung beträgt hier nur 1,7 Proz., während die von Wilson nach der anderen Formel berechneten Zahlen Abweichungen von 5,3 Proz. zeigen, die noch dazu in den ersten drei Zahlen recht systematisch aussehen.

Aus Formel (6) und den Messungen von Wilson können wir die Zahl der freien Elektronen berechnen. Wir finden demnach für hohe Temperaturen pro Kubikzentimeter für (Pt)

$$n_{\text{Pt}} = 1,7 \cdot 10^{18} \sqrt{T}.$$

Für niedrigere Temperaturen hätten wir zu setzen $n = n_0 \sqrt{E}$ und die Konstante n_0 so zu bestimmen, daß die Ausdrücke für großes T zusammenfallen. Die Zahl der freien Elektronen ist also klein gegen die Anzahl der Atome, die im Pt etwa $6 \cdot 10^{22}$, beträgt und die Unmerklichkeit der spezifischen Wärme der Elektronen ist somit klar. Die Zahl n wurde auf ver-

1) H. A. Wilson, On the Discharge of Electricity from hot Platinum. Phil. Trans. **202**. p. 260. 1904.

schiedene Weisen berechnet; doch mußten dabei stets sehr unsichere Annahmen gemacht werden, so daß wir auf diese Ausführungen nicht weiter eingehen wollen. Die verschiedenen Wege sind kurz skizziert in einem Vortrag von Herzfeld¹⁾ auf der Wiener Naturforscherversammlung.

Die Form des Ausdruckes $n \cdot \sqrt{E}$ weist auf eine Beziehung zur Energie hin; doch kann man deshalb noch nicht sicher behaupten, daß beim Schmelzen eine Änderung von n eintreten müßte, wenn es auch wahrscheinlich erscheint. Ändert sich der Ausdruck beim Schmelzen, so müßte sich auch die Elektronengeschwindigkeit ändern, die ja gleich ist

$$v = \sqrt{\frac{1}{m} \frac{h \nu}{\frac{h \nu}{e k T} - 1}}.$$

Hierüber könnten Messungen über das Verhältnis von Wärme und elektrischer Leitfähigkeit vor und nach dem Schmelzen aufklären. Leider liegen jedoch noch keine solchen vor. Endlich müßten sich auch Beziehungen zur Thermoelektrizität angeben lassen, sobald die Theorie der Thermoelektrizität dahin erweitert werden kann, daß die Elektronengeschwindigkeit in verschiedenen Metallen (auch bei gleicher Temperatur) verschieden sein kann. Daß sich die Thermokraft beim Schmelzen ändert, erscheint hiernach plausibel, wie dies bei den neueren Messungen von Königsberger²⁾ und von Siebel³⁾ im Gegensatze zu früheren Angaben gefunden wurde.

Eine direkte Prüfung der Zahl für die Elektronenkonzentration und ihrer Temperaturabhängigkeit erscheint noch möglich durch Messung der Leitfähigkeitsänderung infolge einer Influenzladung auf einem Draht. Bilden wir nämlich aus einem dünnen Metalldraht und einer über ihn geschobenen Röhre einen Zylinderkondensator, so erhält der Draht beim Aufladen der Röhre eine Influenzladung, die seine Leitfähigkeit vergrößern muß, und zwar einfach proportional der Anzahl der hinzugekommenen Elektronen. Die Verteilung kümmert uns dabei nicht: die Ladung sitzt natürlich in einer sehr dünnen Schicht. Doch ist die Gesamtleitfähigkeit so wie bei

1) K. Herzfeld, *Physik. Zeitschr.* **14**. p. 1119. 1913.

2) J. Königsberger u. J. Weiss, *Ann. d. Phys.* **35**. p. 1. 1911.

3) K. Siebel, *Inaug.-Diss.*

parallel geschalteten Drähten einfach durch die Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Teile gegeben, also der Gesamtzahl der freien Elektronen proportional. Das Dissoziationsgleichgewicht ist selbstredend in der Influenzschicht ganz gestört und uns unbekannt; doch dürfen wir wohl mit Rücksicht auf die geringe Dicke der Influenzschicht und der daraus folgenden großen Konzentration der freien Elektronen annehmen, daß nur für wenige Elektronen positive Metallionen vorhanden sind, an die sie sich anlagern können. Dann ist also die Zahl der freien Elektronen (N) annähernd vermehrt um die Zahl der die Influenzladung bildenden ($\mathfrak{N}$), die wir ohne weiteres angeben können. Es ist die influenzierte Ladung gleich

$$\mathfrak{N}e = \frac{1}{2} \frac{V}{\lg \frac{b}{a}}$$

(V = elektrostatisches Potential, l = Länge des Drahtes, a = Radius des Drahtes, b = Radius der Röhre). Also, wenn λ bzw. λ' die Leitfähigkeit des Drahtes bzw. des influenzierten Drahtes bedeutet, ist

$$\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda} = \frac{\mathfrak{N}}{N} = \frac{1}{2e} \frac{V}{\lg \frac{b}{a}} \frac{l}{N}.$$

Oder wenn wir statt N die Zahl der freien Elektronen im Kubikzentimeter einführen (n), ist

$$\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda} = \frac{1}{2e} \frac{1}{\lg \frac{b}{a}} \frac{1}{n a^2 \pi},$$

woraus wir durch Messung der geänderten Leitfähigkeit n bestimmen können.

Der Gedanke hierzu ist schon früher von Bose¹⁾ ausgesprochen und durchzuführen versucht worden. Bose nahm aber keine Drähte, sondern Platten, was bedeutend ungünstiger zur Beobachtung des Effektes ist. Es müssen dann ganz dünne, durch Kathodenzerstäubung gewonnene Platten verwendet werden. Dadurch entstehen Schwierigkeiten; vor allem, weil

1) E. Bose, Widerstandsänderung dünner Metallschichten durch Influenz. *Physik. Zeitschr.* 7. p. 373 u. 462.

man wahrscheinlich keine ebenen Flächen hat. Bei Drähten jedoch muß der obigen Rechnung nach schon bei einem Radius von 0,001 mm der Effekt meßbar sein. Leider war es mir, als ich gerade die Vorversuche zu dieser Bestimmung abgeschlossen hatte, nicht mehr möglich, ganz dünne Wollastondrähte zu erhalten; doch hoffe ich, zu einem späteren Zeitpunkt die Versuche durchführen zu können.

Die freie Weglänge der Elektronen und die Widerstandsformel.

In der Formel für die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma \sim \frac{n l}{v},$$

oder für das Widerstandsverhältnis

$$r = \frac{W_T}{W_{273}} = \frac{v_T}{n_T \cdot l_T} \frac{n_{273} l_{273}}{v_{273}}$$

ist für v zu setzen:

$$\sqrt{\frac{1}{m} \frac{h \nu}{\frac{h \nu}{e^{\frac{\mu}{k T}} - 1}}} = \sqrt{\frac{E}{m}}$$

und für n der Ausdruck

$$n = n_0 \sqrt{E} e^{3e \int_0^T \frac{\mu}{E} dT},$$

also wird

$$r = \frac{l_{273}}{l_T} \frac{e^{3e \int_0^{273} \frac{\mu}{E} dT}}{e^{3e \int_0^T \frac{\mu}{E} dT}},$$

oder durch Zerlegung des einen Integrals

$$(7) \quad r = \frac{l_{273}}{l_T} e^{3e \int_T^{273} \frac{\mu}{E} dT}.$$

Der Wert des Integrals ist dabei klein, so daß die e -Potenz nahe gleich 1 ist, wenigstens für nicht zu niedrige Temperaturen, und die Widerstandsänderung hängt demnach haupt-

sächlich von der freien Weglänge ab. Wir haben also hier das Resultat erhalten, das für die gleich weiter unten zu besprechende Wiensche Theorie die Grundannahme bildete, nämlich, daß der Widerstand von Elektronenkonzentration und Geschwindigkeit fast unabhängig ist; während aber bei der Wienschen Theorie, wo N und v als konstant betrachtet werden, ein unlösbarer Widerspruch mit dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz sowie mit der Formel für den Thomson-effekt entsteht, herrscht hier Übereinstimmung. Es sind sogar die Abweichungen vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz wiedergegeben.

Fig. 1.

Bezüglich der Abhängigkeit der freien Weglänge der Elektronen von der Temperatur müssen wir an das weiter oben Gesagte denken, wonach der Widerstand eine Funktion der Energie sein muß; das gilt also jetzt auch für die freie Weglänge. Es liegt nahe, zu versuchen, ob die freie Weglänge einfach der Energie proportional ist. Dann müßte auch der Widerstand bei nicht zu tiefer Temperatur der Energie proportional sein. Die gezeichneten beiden Kurven, die den Widerstand als Funktion der Energie darstellen, zeigen, daß dies allgemein bestimmt nicht der Fall ist.

Wir werden daher zu der Annahme gedrängt, die freie Weglänge in Beziehung zu bringen zu den Atomschwingungen,

wie dies schon früher von Lindemann (l. c.) und in der Wienschen Theorie¹⁾ geschehen ist. Wien setzt die freie Weglänge proportional dem Quadrat der Amplitude der Atom-schwingungen, der Zahl der Quanten in der Volumeinheit und der Zahl der im Intervall von ν bis $\nu + d\nu$ liegenden freien Schwingungen (nach Debye $\sim \nu^2 d\nu$). Daraus ergibt sich

$$(8) \quad \frac{1}{l} = C \int_0^{\nu_m} \frac{\nu d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\sim W \text{ nach Wien}).$$

Die bei Wien gegebene Tabelle für W_T/W_{273} , die hier wieder-gegeben ist, gibt also nach unseren Ausführungen l_{273}/l_T . Nur falls

$$3e \int_T^{273} \frac{\mu}{E} dT$$

sehr klein, was bei tiefen Temperaturen nicht sicher ist, ist dies gleich W_T/W_{273} .

Pt			Ag		
T	$\frac{l_{273}}{l_T}$ ber.	$\frac{W_T}{W_{273}}$	T	$\frac{l_{273}}{l_T}$ ber.	$\frac{W_T}{W_{273}}$
n. Kamerlingh Onnes			n. Kamerlingh Onnes		
373	1,443	—	373	1,440	1,411
169,3	0,547	0,581	169,3	0,552	0,581
77,9	0,172	0,199	77,9	0,178	0,197
20,2	0,013	0,014	20,2	0,0140	0,009
13,9	0,00635	0,010	13,9	0,0067	0,007
4,3	0,000608	—	4,3	0,000638	—

Au			Pb		
T	$\frac{l_{273}}{l_T}$ ber.	$\frac{W_T}{W_{273}}$	T	$\frac{l_{273}}{l_T}$ ber.	$\frac{W_T}{W_{273}}$
n. Kamerlingh Onnes			n. Kamerlingh Onnes		
373	1,425	—	373	1,390	—
169,3	0,565	0,593	169,3	0,595	0,594
77,9	0,191	0,219	77,9	0,242	0,253
20,2	0,0173	0,008	20,2	0,0365	0,030
13,9	0,00819	0,003	13,9	0,0173	0,012
4,3	0,000784	—	4,3	0,00165	—

1) W. Wien, Zur Theorie der elektrischen Leitung in Metallen. Berliner Ber. 1913. p. 184.

Im wesentlichen zeigen die Zahlen der Tabelle den Gang des Widerstandes. Genauer über den Verlauf der e -Potenz können wir leider nicht sagen, solange wir die Temperaturabhängigkeit der Thomsonwärme nicht besser kennen. Bei niedrigen Temperaturen kann das vielleicht die Zahlen nicht unbedeutend verändern. Schließlich ist schon in der Arbeit von Wien darauf hingewiesen, daß der Widerstand durch Verunreinigungen stark verändert wird; in der Berechnung von Wien ist aber ν_m , das aus den elastischen Konstanten berechnet wird, die einzige den Verlauf bestimmende Konstante, die also Abweichungen wegen Verunreinigungen und Strukturunterschieden nicht wiedergeben kann.

Eine Schwierigkeit scheint noch darin zu liegen, daß in Formel (8) die Atomfrequenzen auftreten und trotzdem die Beziehung über den Schmelzpunkt hinaus gelten muß. Es ist schwer anzunehmen, daß die Schwingungsfrequenzen bei der Verflüssigung keine Änderungen erleiden sollen. Doch ist hierbei zu beachten, daß in dem Ausdrucke

$$\int_0^{\nu_m} \frac{\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu$$

die Größe

$$\frac{\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

bei hohem T gleich $\frac{k}{h}T$ wird, also von ν nicht mehr abhängig ist; es spielt nur ν_m , die Endfrequenz, insofern eine Rolle, als hiervon die Breite des elastischen Spektrums, also die Anzahl der vorkommenden Schwingungen abhängt. Diese muß sich aber nicht ändern. Der Zusammenhang von Widerstand und Energie ist in der Formel gewahrt; denn sie enthält ja den Ausdruck

$$\frac{\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Zusammenfassung.

Es wurde der Versuch gemacht, von den gebräuchlichen Vorstellungen, der Drudeschen Formel und dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz ausgehend, eine widerspruchsfreie

Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit in Metallen und einiger damit zusammenhängender Erscheinungen zu geben. Dabei wurde jedoch die Drudesche Annahme, daß die lebendige Kraft eines freien Elektrons gleich der eines Gasmolekels sei, verlassen und statt dessen angenommen, die Energie eines Elektrons sei durch die gleiche Formel wie die Energie eines Planckschen Resonators gegeben, da sich dann nach Herzfeld die Abweichungen vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz richtig wiedergeben lassen.

Nach Hinweis auf die zwischen elektrischem Widerstand und Energieinhalt bestehenden Beziehungen wurde gezeigt, daß der beim Schmelzpunkt auftretende Sprung des Widerstandes verschwindet, wenn der Widerstand statt auf die Temperatur auf die Energie bezogen wird, d. h. daß sich das Verhältnis: Widerstand im festen Zustand dividiert durch Widerstand im flüssigen Zustand durch bekannte Größen ausdrücken läßt, in befriedigender Übereinstimmung mit den Beobachtungen, und es wurde auf die Bedeutung dieser Beziehung für die Theorie der Leitfähigkeit hingewiesen. Dabei wurde bemerkt, daß in einer Reihe von Fällen die Schmelzwärme gleich einem Drittel des Energieinhaltes ist.

Es wurde, von der Vorstellung eines Dissoziationsgleichgewichtes ausgehend, auf thermodynamischem Wege eine Formel für die Elektronenkonzentration abgeleitet. Dabei wurde das System Atom—Ion—Elektron als feste Lösung betrachtet.

Aus der erhaltenen Formel kann ein Ausdruck für die Anzahl der von einem heißen Metall ausgehenden Elektronen gewonnen werden, der mit den Beobachtungen in besserer Übereinstimmung steht als der von Richardson gegebene. Hieraus läßt sich auch die Zahl der freien Elektronen bestimmen, die in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß keine spezifische Wärme der Elektronen bemerkt wird, als klein gegen die Atomzahl gefunden wird. Eine direkte Prüfung der Formel erscheint möglich, und es wird ein Weg hierzu angegeben.

Schließlich wird durch Heranziehen der Wienschen Berechnung der freien Weglänge der Elektronen eine den Temperaturverlauf des Widerstandes im wesentlichen wieder-

gebende Formel gewonnen. Es ist hierbei das Hauptgewicht darauf gelegt worden, eine Darstellung zu geben, die mit keiner der hierher gehörigen Erscheinungen im Widerspruch steht, was bei den früheren Darstellungen wohl nicht der Fall war.

Freiburg (Schweiz), im März 1916.

(Eingegangen 11. Juli 1916.)

Anmerkung bei der Korrektur:

Zu p. 200. Auf Beziehungen zwischen Energieinhalt und Schmelzwärme ist schon von Crompton¹⁾ in einer mir leider nicht zugänglichen Arbeit hingewiesen worden.

1) Chem. News 88. p. 237. 1903.