

4. *Zur Elektronentheorie der Thermoelektrizität; von G. Borelius.*

1. Die meisten Untersuchungen, die auf dem Grunde der Riecke-Drude-Lorentz'schen Elektronentheorie stehen, machen für die Berechnung der thermoelektrischen Größen die vereinfachende Annahme, daß die atomaren Kraftfelder der Metalle starr und mit der Temperatur unveränderlich sind. Als Ursachen für die thermoelektrischen Effekte werden dann die Variationen der mittleren Energie der Elektronen, insofern sie von den Bewegungen der Elektronen selbst herrühren, und die Variationen der Zahl der freien Elektronen angegeben. Zwar ist besonders von Bohr¹⁾ allgemein darauf hingewiesen worden, daß auch die Variationen der Kraftfelder einen Einfluß auf die thermoelektrischen Größen haben müssen. Dieser Einfluß scheint jedoch nie näher berechnet zu sein. Wir wollen nun im folgenden die Ansicht zu begründen versuchen, daß die erstgenannten Einflüsse der Elektronenbewegungen im starren Kraftfelde wahrscheinlich nur einen kleinen, vermutlich einen verschwindenden Anteil zu den gemessenen Effekten liefern können, und daß diese Effekte wenigstens größtenteils die Veränderungen der atomaren Kraftfelder auf Grund der thermischen Ausdehnung und der Wärmebewegungen der Atome zuzuschreiben sind. Die Untersuchung wird uns dabei zu Ausdrücken führen, die an der Erfahrung geprüft werden können.

Es ist vorteilhaft, unsere Ausführungen an den Thomsoneffekt anzuknüpfen, und erst später die übrigen Effekte behandeln. Den Thomsonscheffekt wollen wir positiv rechnen, wenn der Strom, von wärmeren zu kälteren Teilen eines Metalles fließend, eine Erwärmung hervorbringt.

2. Unter Voraussetzung, daß die Elektronen dieselbe mittlere kinetische Energie besitzen wie die Atome, daß die

1) N. Bohr, Diss. Kopenhagen 1911.

Kraftfelder der Atome wenig ausgedehnt sind, so daß getrennte Zusammenstöße der Elektronen mit den Atomen auftreten, und daß die Kraftfelder von der Temperatur unabhängig sind, leitet Lorentz¹⁾ für den Thomsonseneffekt den Ausdruck

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} \sigma &= \frac{kT}{\varepsilon} \frac{d \log n}{dT} - \frac{3}{2} \frac{k}{\varepsilon} \\ &= 86 \left(T \frac{d \log n}{dT} - \frac{3}{2} \right) \frac{\text{Mikrovolt}}{\text{Grad}} \end{aligned} \right.$$

ab, wo k die Boltzmannsche Konstante, ε die Elementarladung, n die Zahl der freien Elektronen pro Kubikzentimeter und T die absolute Temperatur ist. Dieser Ausdruck dürfte kaum mit der Erfahrung in Einklang gebracht werden können. Das konstante Glied ist viel größer als die bei den guten Leitern beobachteten Effekte. Der extrem hohe Wert für Konstantan ist z. B. nur -25 der benutzten Einheiten. Um den erhaltenen Ausdruck mit der beobachteten Kleinheit von σ in Übereinstimmung zu bringen, wäre man, wie J. J. Thomson²⁾ bemerkt hat, gezwungen, eine bestimmte, überall gleiche Temperaturabhängigkeit von n anzunehmen und in der Formel von Lorentz n proportional $T^{3/2}$ zu setzen, wofür sonst kein Grund vorliegt.

Übrigens hat diese Theorie gar keine Möglichkeit, die Differenzen der Thomsonseneffekte in den verschiedenen Richtungen, z. B. des Wismutkristalles, zu erklären, während jedoch diese Differenzen von derselben Größenordnung wie die Effekte selbst sind. Und weiter versagt die Theorie, wie der Verfasser³⁾ neulich bemerkt hat, für die Erklärung der bei den Mischkristalllegierungen auftretenden Gesetzmäßigkeiten.

Diese Mißerfolge können nun nicht durch das bloße Heranziehen neuer Glieder zu (1), die von der Veränderlichkeit der Kraftfelder herrühren, gehoben werden. Es scheint zuerst notwendig, die schon vorhandenen Glieder ganz oder größtenteils aus der Rechnung zu schaffen, was wohl nur durch modifizieren der Grundannahme über die gleiche Verteilung der Energie auf den Elektronen und den Atomen ge-

1) H. A. Lorentz, Proc. Akad. Amsterdam 7. p. 451. 1905.

2) J. J. Thomson, Korpuskulartheorie. p. 77. 1908.

3) G. Borelius, Ann. d. Phys. 58. p. 615. 1917.

schehen kann. Derselben Forderung begegnen wir, wie bekannt, auch in der Theorie der spezifischen Wärme, wo keine oder jedenfalls nur wenig Energie für die Elektronen übrig bleibt.

Es sind verschiedene Wege¹⁾ vorgeschlagen worden, um diesen Schwierigkeiten zu entgehen. Am tiefsten greift wohl die Annahme von Wien, daß die Elektronen durch einen Dissoziationsprozeß mit einer von der Temperatur unabhängigen Geschwindigkeit von den Atomen ausgeschleudert werden, in die bisherigen Vorstellungen hinein. Vielleicht ist es doch nicht notwendig, so weit zu gehen. Es scheint sehr möglich zu sein, daß die Quantentheorie auch ohnedem die ungleichmäßige Energieverteilung zwischen Atome und Elektronen erklären kann. Wenn auch die Vorstellungen auf diesem Gebiete noch nicht hinreichend ausgeformt sind, damit wir uns ein vollständiges Bild des Mechanismus machen können, so können wir jedoch an einem Beispiel zeigen, wie die Quantentheorie mit der Hypothese der gleichen Energieverteilung in Widerspruch geraten kann.

Sind, was wohl das Wahrscheinlichste ist, die Kraftfelder der Atome ziemlich ausgedehnt, so daß die abstoßenden Kräfte auf den Elektronen noch verhältnismäßig weit von den Atomen bemerkbar sind, müssen wir die freien Weglängen der Elektronen, die in Übereinstimmung mit der älteren Theorie frei beweglich gedacht werden, von derselben Größenanordnung wie die Atomabstände oder etwa $2 \cdot 10^{-8}$ cm annehmen. Nach der Äquipartitionstheorie finden wir die mittlere Geschwindigkeit v eines Elektrons gemäß der Gleichung

$$m v^2 = 3 k T$$

bei gewöhnlicher Temperatur, oder ca. 300° absolut, zu ca. 10^7 cm/sec. Das Elektron würde somit $10^7 : 2 \cdot 10^{-8} = 0,5 \cdot 10^{15}$ mal in der Sekunde seine Richtung ändern und führt eine zwar nicht reine Schwingung von der mittleren Schwingungszahl $\nu = 0,25 \cdot 10^{15}$ aus. Die charakteristische Temperatur dieser Schwingung würde

$$\beta \nu = 4,9 \cdot 10^{-11} \cdot 0,25 \cdot 10^{15} = 12500^\circ$$

1) J. J. Thomson, l. c. p. 84; Phil. Mag. **30**. p. 192. 1915; J. Stark, Jahrb. d. Rad. **9**. p. 188. 1912; W. Wien, Berl. Ber. 1913. p. 184; P. A. Lindemann, Phil. Mag. **29**. p. 126. 1915 u. a.

sein, und eine solche Schwingung würde bei 300° außerordentlich unwahrscheinlich sein.

Diese Betrachtungsweise bewährt sich vielleicht auch für den Fall, daß die mittleren freien Weglängen größer sind als die Atomabstände. Man muß sich nämlich vorstellen, daß die Elektronen, wenn sie die Atomstraßen entlang fliegen, mit der eben berechneten Periode von den Atomkräften zurückgehalten oder beschleunigt werden.

Es ist somit durchaus wahrscheinlich, daß der Beitrag der Elektronenbewegungen zur Thomsonwärme viel kleiner ist als der durch (') gegebene Ausdruck. Sehr möglich ist, daß dieser Beitrag sogar die Fehlergrenze der heutigen Messungen nicht erreicht. Dies wäre der Fall, wenn die Zunahme der mittleren Energie der Elektronen kleiner als ca. 0,001 der mittleren Energie der Atome ist.

3. Wir gehen dann zu einer Berechnung der Anteile der Thomsonwärme über, die von den Änderungen der Kraftfelder herrühren. Zuerst haben wir uns dann über das allgemeine Aussehen der Kraftfelder zu orientieren. Wir machen wie die ältere Theorie die vereinfachende Annahme, daß die Kräfte der Elektronen aufeinander gegen die Kräfte zwischen Atomen und Elektronen zu versäumen sind.

Die einfachste Form der Potentialfunktion $\varphi(x)$ der positiven Atomionen, die wir uns denken können, dürfte durch die Kurve der Fig. 1a gegeben sein. $\varphi(x)$ wird einfach als die Arbeit definiert, die ausgeführt werden muß, um ein Elektron aus dem Abstände x in unendliche Ferne zu führen. Mit der Kurve übereinstimmend ist, daß das Elektron in großer Entfernung angezogen wird, im Abstände a eine Gleichgewichtslage findet und in unmittelbarer Nähe des Atomes stark abgestoßen wird.

Die gegenseitigen Lagen der Atome denken wir uns nun durch Kräfte elektrischer Natur und Gravitationskräfte bestimmt, worauf wir nicht näher eingehen können. Der Atomabstand sei $2l$. Ist nun a viel kleiner als l (Fig. 1b), erscheint das Elektron an dem Atom recht fest gebunden, wir haben ein Dielektrikum vor uns. Ist dagegen l kleiner als a (Fig. 1c), so werden die freien Elektronen von den Atomen überall abgestoßen und haben ihre Gleichgewichtslagen mitten zwischen den Atomen in den Punkten, wo die $\Sigma \varphi$ -Kurven ihre Maxima

haben. Wir bekommen so ein einfaches Raumgitter aus Atomen und Elektronen und nehmen an, daß dieses Bild den Verhältnissen in einem Metalle entspricht. (Zu den Vor-

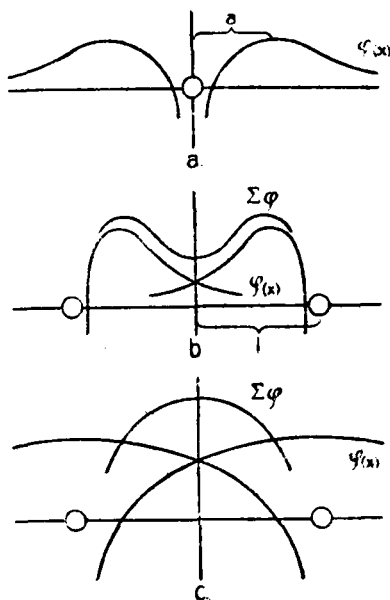


Fig. 1.

stellungen der gewöhnlichen Theorie würde man hiervon dadurch hinüberkommen, daß man das Maximum der $\Sigma\varphi$ -Kurve sehr breit und bis in die unmittelbare Nähe des Atoms erstreckt annähme.)

Im folgenden wollen wir der Einfachheit halber die Werte der ersten und zweiten Ableitung von $\varphi(x)$ nach x im Abstände l mit φ' bzw. φ'' bezeichnen.

Der Einfluß der Temperaturerhöhung macht sich durch die thermische Ausdehnung und die Vergrößerung der Schwingungsamplitude der Atome bemerkbar. Die beiden Erscheinungen sind wohl miteinander innig verbunden, werden jedoch mit Vorteil jeder für sich behandelt.

4. Wir knüpfen an eine eindimensionale Betrachtung an und denken uns eine Reihe von positiven Atomionen und Elektronen abwechselnd und in gleichem Abstände voneinander.

Eine Temperatursteigerung um einen Grad vergrößert den halben Atomabstand l um αl , wenn α der Längenausdehnungskoeffizient ist. Damit folgt eine Vergrößerung der potentiellen Energie eines jeden Elektrons, die, wenn wir nur die Wirkung der beiden nächsten Atome mit in Rechnung nehmen, gleich

$$\frac{d u_1}{d T} = 2 \varphi' \alpha l$$

ist. Dies gibt zur Thomsonwärme σ den mit unserem Zeichenregel positiven Anteil

$$\sigma_1 = \frac{2 \varphi' \alpha l}{s}.$$

Da die Variationen von l immer klein sind, können wir φ' nahe konstant annehmen und finden somit σ_1 proportional α .

Wir können uns leicht davon überzeugen, daß σ_1 die nötige Größe erreichen kann. Wir kennen zwar die Kraft φ' nicht, können sie aber vorteilhaft mit der nach dem Coulombschen Gesetze berechneten Abstoßung zweier Elektronenladungen, die sich im Abstände l befinden, vergleichen. Wir setzen

$$\varphi' = z \frac{\varepsilon^2}{l^2},$$

wo z ein Vergleichsfaktor ist, und bekommen

$$\sigma_1 = z \frac{2 \varepsilon \alpha}{l}.$$

Nehmen wir die Werte $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh., $\alpha = 10^{-5}$ und $l = 10^{-8}$ cm an, so ergibt sich

$$\sigma_1 = z \cdot 10^{-8} \frac{\text{Erg}}{\text{E.S.E.}} = z \cdot 300 \frac{\text{Mikrovolt}}{\text{Grad}}.$$

σ_1 wird von der Größe der Thomsonwärme des Konstantans schon für z gleich ca. 0,1.

5. Um den Einfluß der Atomschwingungen approximativ zu berechnen, betrachten wir kleine Verlagerungen der Atome von ihren Gleichgewichtslagen um den mittleren Betrag $\pm \delta$. Die mittlere Änderung der potentiellen Energie eines Elektrons wird dann

$$\Delta u_2 = -2 \left[\frac{\varphi(l + \delta) + \varphi(l - \delta)}{2} - \varphi(l) \right],$$

oder entwickelt nach δ und mit der zweiten Derivate abgebrochen

$$\Delta u_2 = -2 \varphi'' \delta^2.$$

Die Thomsonwärme bekommt hierdurch den Anteil

$$\sigma_2 = \frac{1}{s} \frac{\Delta u_2}{\Delta T} = - \frac{2 \varphi''}{s} \frac{d \delta^2}{dT}.$$

Da δ^2 proportional der atomaren Energie ist, wird somit σ_2 angenähert proportional der Atomwärme ansteigen.

Auch hier wollen wir uns davon überzeugen, daß wir wirklich einen beträchtlichen Anteil zur Thomsonwärme erhalten können. Denken wir uns, daß die Atome unter Einwirkung einer Direktionskraft von der Größe $2 \varphi''$ schwingen (entsprechend der Kraft $2 \varphi''$ bei den Elektronen) und daß jeder Oszillator bei höheren Temperaturen die mittlere Energie $3 k T$ hat, so gilt

$$\delta^2 = \frac{3 k T}{2 \varphi''}$$

und somit

$$\sigma_2 = \frac{3 k}{2 s} \cdot \frac{\varphi''}{\psi''} = 130 \frac{\varphi''}{\psi''} \frac{\text{Mikrovolt}}{\text{Grad}}.$$

Da die Elektronen leichter beweglich sind als die Atome, ist es zwar zu erwarten, daß φ'' kleiner als ψ'' sein soll. Schon für $\varphi'' = 0,2 \psi''$ erhalten wir aber einen hinreichend großen Wert von σ_2 , um die Thomsonwärme des Konstantans zu erklären.

6. Wir können nach dem Gesagten den Thomsonkoeffizienten σ in der Form

$$(2) \quad \sigma = D a - E c + F$$

schreiben, wo a der Längenausdehnungskoeffizient, c die spezifische Wärme ist, und wo D und E positiv und nahe konstant sein dürften. Für die Funktion F , die von den unter 2. besprochenen Einflüssen der Elektronenbewegungen herührt, kennen wir sogar nicht die Größenordnung. Da sie vermutlich sehr klein ist, scheint es zunächst zweckmäßig, den Ausdruck (2) ohne F mit der Erfahrung zu vergleichen. Sowohl a wie c steigen, wie bekannt, im Temperaturgebiete unterhalb der charakteristischen Temperatur $\Theta = \beta \nu$ ($\beta = h/k = 4,9 \cdot 10^{-11}$, ν charakteristische Frequenz aus spezifischer Wärme berechnet) sehr schnell an und nähern sich konstanten

Endwerten. Es ist daher vorteilhaft, neue Konstanten A und B einzuführen und unsere Theorie an der Gleichung

$$(3) \quad \sigma = A \frac{\alpha}{\alpha_{\infty}} - B \frac{c}{c_{\infty}}$$

mit der Erfahrung zu vergleichen, wobei zwar die Konstanten α_{∞} und c_{∞} einer näheren Definition bedürfen. Für die Prüfung eignet sich besonders auch die Temperaturabhängigkeit der Thomsonwärme

$$(4) \quad \frac{d\sigma}{dT} = A \frac{1}{\alpha_{\infty}} \cdot \frac{d\alpha}{dT} - B \frac{1}{c_{\infty}} \frac{dc}{dT}.$$

Direkte Messungen der Thomsonwärme haben wir zurzeit im allgemeinen nur bei Temperaturen größer als Θ . Für das interessante Gebiet unterhalb Θ sind wir leider darauf angewiesen, Differenzen der Thomsonkoeffizienten zweier Metalle zu betrachten, die wir nach der Thomsonschen Gleichung

$$(5) \quad \sigma_1 - \sigma_2 = T \frac{d\epsilon_{12}}{dT}$$

aus der leichter zugänglichen Thermokraft pro Grad ϵ_{12} ableiten. Es ist daraus klar, daß wir zurzeit nur eine qualitative Prüfung der Theorie durchführen können.

Nach einem Satze von Grüneisen soll α angenähert proportional c anwachsen. Wäre diese Proportionalität vollständig, so würde σ gemäß (4) dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigen wie die spezifische Wärme und ganz auf der positiven oder ganz auf der negativen Seite liegen, je nachdem $A >$ oder $< B$ ist. Nun ist jedoch die Proportionalität von α und c , wie sowohl die experimentellen Prüfungen¹⁾ als die Betrachtungen Grüneisens²⁾ an die Hand geben, nur eine grobe Näherung. Die beobachteten Abweichungen sind in der Tat groß genug, um das allgemeine Aussehen der σ -Kurve beträchtlich komplizierter zu machen, besonders wenn A und B einigermaßen gleich groß sind. (Wenn die eine der Konstanten A oder B die andere ganz überwiegt, nähern wir uns natürlich Kurven der einfacheren c - oder α -Typen.)

Im Gebiete $T > \Theta$ steigen c/c_{∞} und α/α_{∞} verhältnismäßig langsam. Sind die Zunahmen dieser Größen, wie die

1) Besonders die von S. Valentiner u. J. Wallot, Verh. d. D. Physik. Ges. 16, p. 757. 1914.

2) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 39, p. 257. 1912.

Größe selbst, ungefähr gleich groß, so müssen wir nach (3) und (4) gleiche Zeichen von σ und $d\sigma/dT$ erwarten, positiv oder negativ, je nachdem $A >$ oder $< B$ ist. Erfahrungsgemäß scheint jedoch die relative Zunahme von a diejenige von c zu überwiegen, wonach bei $d\sigma/dT$ eine Bevorzugung des positiven Zeichens zu erwarten ist. In Wirklichkeit ist nach Messungen von Lecher¹⁾, Cermak²⁾ und Berg³⁾ sowohl σ als $d\sigma/dT$ positiv bei Pb, Zn, Cd, Cu und Ag, negativ bei Sn, Al und Pt. Doch sind die positiven Temperaturkoeffizienten relativ größer als die negativen. (Es ist zu bemerken, daß die Messungen Lechers an Fe, das scheinbar eine Ausnahme bildet, wegen des großen Θ dieses Metalles nicht in das Gebiet $T > \Theta$ hineinragen.)

Die wenigen Metalle, deren Ausdehnung im Gebiete $0,5\Theta < T < \Theta$ ausführlich untersucht worden sind, zeigen ein deutlich größeres Anwachsen von a/a_∞ als von c/c_∞ . Demgemäß müssen wir hier einen Gang der Kurve mit steigender Temperatur nach der positiven Seite hin erwarten.

Im darauffolgenden Gebiete $0,1\Theta < T < 0,5\Theta$ steigt c/c_∞ sehr steil, nämlich von 0,076 auf 0,88 nach der Formel von Debye. Es ist daher zu erwarten, daß hier die Änderung dieser Größe überwiegen soll, um so mehr, als a/a_∞ schon oberhalb ca. $0,5\Theta$ beträchtlich abgenommen hat. Zwischen $0,1\Theta$ und $0,5\Theta$ können wir also einen Gang nach der negativen Seite hin erwarten.

Über das gegenseitige Verhalten der betrachteten Temperaturkoeffizienten bei noch tieferen Temperaturen, d. h. für $T < 0,1\Theta$, können wir zurzeit gar nichts aussagen. In dem absoluten Nullpunkt muß σ verschwinden.

Zusammenfassend können wir für die σ -Kurve voraussagen, daß sie zwischen ca. $0,1\Theta$ und Θ durch eine Wellenlinie charakterisiert sein soll, die zuerst nach der negativen, sodann nach der positiven Seite abweicht. Diese Voraussagen finden eine sehr gute Bestätigung durch die Erfahrung. Durch graphisches Differenzieren der Thermokraftkurven, die G. Wietzel⁴⁾ nach Messungen gegen Pb bis zu 14° abs.

1) E. Lecher, Ann. d. Phys. 19. p. 853. 1906.

2) P. Cermak, Ann. d. Phys. 33. p. 1195. 1910.

3) O. Berg, Ann. d. Phys. 32. p. 477. 1910.

4) G. Wietzel, Ann. d. Phys. 43. p. 618. 1914.

aufgezeichnet hat, finden wir in den gemäß (5) berechneten $(\sigma_m - \sigma_{Pb})$ -Kurven bei allen untersuchten reinen Metallen, oder Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Al, Fe, Co, Ni und Pt. Zwischen ca. 0,1 und 0,5 Θ den vorausgesagten charakteristischen Gang der Thomsonwärme nach der negativen Seite hin wieder. Aus den darauffolgenden Anstieg der Kurve im Gebiete

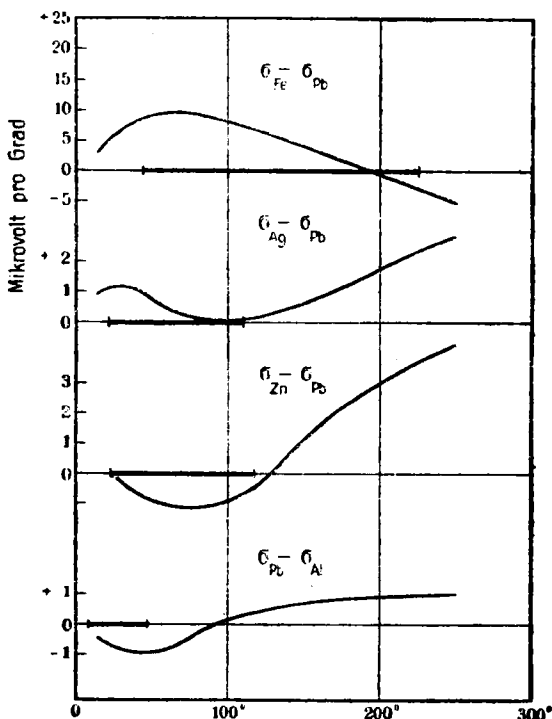


Fig. 2.

zwischen 0,5 Θ und Θ tritt überall hervor, wo die Messungen in dieses Gebiet hineinragen. Eine besondere Kleinheit von σ sowie die tiefe Lage von Θ ($= 95^\circ$) beim Pb dürfte zu diesem Erfolge mitgewirkt haben. Der für das Pb charakteristische Gang der $(\sigma_{Pb} - \sigma_m)$ -Kurven tritt nur bei Al und Pt deutlich und von anderen Einflüssen getrennt hervor.

In der Fig. 2 werden einige Beispiele der Kurven wiedergegeben. Das Temperaturgebiet 0,1—0,5 Θ ist an der Abszissenachse markiert worden. Für Fe wissen wir nach Mes-

sungen von Lecher¹⁾, daß die Kurve bei etwas höheren Temperaturen wieder steigen wird.

7. Sind die thermoelektrischen Erscheinungen, wie wir in der Gleichung (3) vorausgesetzt haben, in überwiegendem Maße durch die Veränderlichkeit der atomaren Kraftfelder bestimmt, so ist es deutlich, daß die thermoelektrischen Prozesse rein reversibel sind und keinen wesentlichen Zusammenhang mit der Wärmeleitung haben. Damit ist, wie besonders Boltzmann²⁾ ausgeführt hat, die Bedingung für eine thermodynamische Ableitung der Thomsonschen thermoelektrischen Gleichungen erfüllt. Thermokraft e_{12} und Peltierwärme Π_{12} zweier Metalle ergeben sich dann aus ihren Thomsonkoeffizienten gemäß den Gleichungen

$$(6) \quad \begin{cases} \frac{d e_{12}}{d T} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T}, \\ \Pi_{12} = T e_{12}. \end{cases}$$

Eine sehr angenäherte Erfüllung dieser Gleichungen kann heute als experimentelle Tatsache betrachtet werden.³⁾

Unsere Voraussetzungen erlauben auch die Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems, aus dem das Verschwinden von e_{12} , Π_{12} und σ im absoluten Nullpunkte gefolgert werden kann. Das Nullwerden der Thermokraft ist in der Tat von Kamerlingh Onnes und Holst⁴⁾ für das Beispiel Au-Ag konstatiert worden.

Theoretisch und für die Aufsuchung von Gesetzmäßigkeiten in bezug auf das periodische System sind besonders die thermoelektrischen Funktionen von Interesse, die (im Gegensatz zu Thermokraft und Peltierwärme) einem einzigen Metalle gehören. Wir können σ als die spezifische Wärme der beweglichen Elektrizität im Metalle auffassen und bilden analog die molekulare Energie der beweglichen Elektrizität

$$(7) \quad U = \int_0^T \sigma dT + U_0,$$

1) E. Lecher, l. c.

2) L. Boltzmann, Wiener Ber. 46. p. 1258. 1888.

3) Der Verfasser wird etwa gleichzeitig mit dieser Schrift eine neue Prüfung veröffentlichen.

4) Vgl. W. H. Keesom, Physik. Zeitschr. 14. p. 674. 1913.

wo U_0 durch die mittlere potentielle Energie der Elektronen

$$\frac{\sum \varphi}{s}$$

im absoluten Nullpunkte bestimmt ist; weiter die Entropie der beweglichen Elektrizität

$$(8) \quad e = \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT,$$

aus deren Differenzen für zwei Metalle die Thermokraft hervorgeht; die latente Wärme der beweglichen Elektrizität

$$(9) \quad \Pi = T \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT,$$

die die Peltierwärme bestimmt, und die freie Energie

$$(10) \quad F = \int_0^T \sigma dT - T \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT - U_0.$$

Alle diese Größen können bis auf U_0 einfach durch Thermokraftmessungen bestimmt werden, sobald wir nur für ein einziges Vergleichsmetall die Thomsonwärme bis zu so tiefen Temperaturen zu messen vermögen, daß mit Sicherheit auf Null extrapoliert werden kann.

8. Thermokraft und Peltierwärme werden, wie wir aus den Gleichungen (6) oder (8) und (9) im Vergleich mit den Kurven der Thomsonwärme (Fig. 2) verstehen können, im allgemeinen recht komplizierte Temperaturfunktionen. Daß trotzdem bei einer gegebenen Temperatur gewisse Legierungsreihen sehr charakteristische, teilweise geradlinige Konzentrationskurven¹⁾ zeigen, scheint damit zusammenzuhängen, daß die charakteristischen Temperaturen dieser Legierungen sehr hoch sind, so daß wir uns bei gewöhnlicher Temperatur noch auf den tiefsten Ästen der Wellenlinien der Thomsoneffekte (vgl. Fig. 2) befinden, und somit besonders einfache Verhältnisse erwarten können. Übrigens gibt die vorliegende

1) G. Borelius, l. c. Ausführliches wird hierüber in einer bald erscheinenden Festschrift zur 250. Jahrfeier der Universität zu Lund berichtet werden.

Hypothese gute Hoffnung, die Thermoelektrizität der Legierungen in ihren Einzelheiten aufklären zu können, worauf jedoch hier noch nicht eingegangen werden kann.

Die Verschiedenheit der thermoelektrischen Effekte in den verschiedenen Richtungen eines Kristalles können wir wohl am leichtesten so erklären, daß mit dem Strome in den verschiedenen Richtungen Elektronen bewegt werden, die verschiedene Stellungen im Raumgitter einnehmen. Diese Erklärungsweise ist mit unseren Voraussetzungen im guten Einklange, wenn wir noch bemerken, daß der große Einfluß der Stromrichtung besonders bei den ziemlich schlechten Leitern, wie z. B. das Wismut, beobachtet worden ist.

Zum Schlusse müssen wir auch bemerken, daß die Haltbarkeit unserer Hypothese natürlich damit aufs engste zusammenhängt, ob die Erscheinungen der Elektrizitäts- und Wärmeleitung von denselben Grundvorstellungen aus als befriedigend erklärt werden können. Diese Frage muß jedoch vorläufig offen gelassen werden.

Lund, im Mai 1918.

(Eingegangen 29. Mai 1918.)