

11. *Zur Elektronentheorie der Metalle;*  
*von P. Drude.*

---

I. Teil.

Dass die Elektrizitätsleitung der Metalle ihrem Wesen nach nicht allzu verschieden von der der Elektrolyte sei, insofern der elektrische Strom durch den Transport kleiner elektrischer Teilchen bewirkt wird, ist eine Anschauung, welche von W. Weber zuerst ausgesprochen und später von Giese<sup>1)</sup> weiter durchgeführt ist. Ich will diese elektrischen Teilchen im Anschluss an neuere Bezeichnungen *Elektronen*, oder (um einen bequemeren Ausdruck zu haben) *elektrische Kerne*, oder auch kurz *Kerne* nennen. Den Ausdruck *Corpuskeln* oder *Ionen* möchte ich vermeiden, da mit beiden Ausdrücken die Anschauung verbunden ist, dass die elektrischen Teilchen auch eine gewisse, wenn auch sehr kleine ponderable Masse mit sich führen. Ich glaube, es ist zweckmässiger, wenn der Ausdruck „Ionen“ für die Aggregate elektrischer Kerne und ponderabler Masse reservirt bleibt, welche wir in den Elektrolyten antreffen.

Ob ein Elektron eine sehr kleine ponderable Masse mit sich führt, oder nicht, lassen wir vorläufig unentschieden. Ich will nur gleich hier bemerken, dass es durchaus nicht nötig ist, einem Elektron ponderable Masse beizulegen, um ihm trotzdem eine gewisse kinetische Energie seiner Bewegung zuzuschreiben und eine Trägheit für Bewegungsänderungen, wie sie z. B. aus den Ablenkungen der Kathodenstrahlen im Magnetfeld und aus den optischen Eigenschaften der Metalle hervorgeht. Da jedes bewegte Elektron einen elektrischen Strom repräsentirt, welcher eine gewisse Anzahl magnetischer Kraftlinien im umgebenden Aether erzeugt, so müssen bei Antrieben, welche Richtung und Grösse der Geschwindigkeit des Elektrons zu ändern suchen, entgegenstehende Kräfte einsetzen, welche durch die Veränderung der vom bewegten Elektron hervor-

---

1) W. Giese, Wied. Ann. 37. p. 576. 1889.

gerufenen Zahl magnetischer Kraftlinien, wir wollen kurz sagen *durch die Selbstinduction des Elektrons*, hervorgebracht werden. Da die Selbstinduction eines Stromes bestimmter Stärke um so grösser ist, auf je kleinerem Querschnitt er sich concentrirt, *so muss die elektrisch interpretirte scheinbare Masse eines Elektrons von seiner Ladung und seiner räumlichen Ausdehnung abhängen*. In welcher Weise die scheinbare Masse eines Elektrons annähernd zu berechnen ist, wird weiter unten behandelt werden.

Durch diese Anschauung erlangt man folgende Vorteile vor der üblichen Auffassung, dass das Elektron eine wirkliche ponderable Masse besässe: Die metallische Leitung ist bekanntlich dadurch von der elektrolytischen verschieden, dass nur bei letzterer ein wägbarer Massentransport im elektrisch durchströmten Körper eintritt, während bei einem Metall nicht nur ein beobachtbarer Massentransport fehlt, sondern überhaupt, abgesehen von der Joule'schen und Thomson'schen Wärmetönung, das Metall durch den elektrischen Strom in keiner Weise verändert wird. Um diesen Gegensatz zwischen Metallen und Elektrolyten zu erklären, nimmt Giese an, dass im Metall das leitende Elektron nach Durchheilen einer kurzen Strecke seine elektrische Ladung an ein anstossendes Massenteilchen abgibt. Dieser Vorgang der Ladungsabgabe ist nun aber anschaulich nicht verständlich und führt zu Complicationen, die man theoretisch ohne Hinzuziehung neuer Hypothesen nicht verfolgen kann. Jedenfalls ist es besser, wenn man diese Vorstellung von einer Ladungsabgabe möglichst vermeidet.

Man könnte das nun dadurch thun, dass man die Elektronen in allen Metallen zwar von zweierlei Art (positiv und negativ geladen) annimmt, im übrigen aber als in allen Metallen identisch, sowohl hinsichtlich ihrer Ladung als auch der ponderablen Masse. In der That würden dann, auch wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten der positiven und negativen Elektronen verschieden sind, irgend welche Massenverschiebungen, wie sie in Elektrolyten eintreten (Concentrationsänderungen an den Elektroden), in einem von Metallen gebildeten Stromkreise nicht eintreten. Diese Anschauung würde aber erfordern, dass das Verhältnis von Ladung zu Masse der positiven und der negativen Elektronen zwei universelle Constanten seien, was mit den optischen Eigenschaften der Metalle nicht verträglich zu sein

scheint, wenn man noch ihre galvano- und thermomagnetischen Eigenschaften mit in den Kreis der Betrachtung zieht. — Diese Schwierigkeiten werden mit einem Schlage vermieden, sowie die Elektronen als masselos angenommen werden.

Ich habe kürzlich<sup>1)</sup> die optischen Eigenschaften der Metalle vom Standpunkt der Elektronentheorie betrachtet. Wie ich dort angab, muss man zur Darstellung der optischen Eigenschaften von Gold und Kupfer notwendig auch gebundene Elektronen annehmen, d. h. solche, welche gewisse Gleichgewichtslagen im Körper haben, d. h. an seine materiellen Atome oder Moleküle gebunden sind. Gerade der weitere Ausbau dieser Theorie für die optischen Eigenschaften der Metalle hat mich dazu geführt, auch die Vorgänge der Stromleitung, Wärmeleitung, des Thomson-effectes, der Berührungs- und Thermoelektricität und der galvano- und thermomagnetischen Eigenschaften vom Standpunkte der Elektronentheorie einer erneuten Revision zu unterziehen, weil man dadurch Anhaltspunkte dafür gewinnen kann, wieviel von den im Metall vorhandenen Elektronen frei bewegliche und wieviel gebundene vorhanden sind. Letztere spielen nur bei den optischen Erscheinungen eine Rolle. Erst durch Schaffung einer solchen Grundlage wird die für die Darstellung der optischen Eigenschaften der Metalle zunächst verfügbare Anzahl von Constanten derartig beschränkt, dass man aus den optischen Eigenschaften der Metalle Schlüsse ziehen kann auf Eigenschaften ihrer gebundenen Elektronen, und dadurch hoffen kann, zu einer Theorie durchzudringen, welche alle die genannten Erscheinungen nicht nur gemeinsam umspannt, sondern auch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit Schlüsse über Eigenschaften der Metalle in Gebieten erlaubt, welche bisher der directen Beobachtung unzugänglich waren.

In neuerer Zeit hat Riecke<sup>2)</sup> eine Elektronentheorie der Metalle gegeben, welche ebenfalls die genannten Gebiete, mit Ausnahme der optischen Eigenschaften der Metalle, behandelt. Mit dieser Arbeit hat die meinige viel Berührungspunkte und manche Verschiedenheiten.<sup>3)</sup> Von den letzteren möchte ich

1) P. Drude, *Physikal. Zeitschr.* 1. p. 161. 1900.

2) E. Riecke, *Wied. Ann.* 66. p. 353 u. p. 545. 1898.

3) Um den hier gebotenen Raum nicht zu überschreiten, muss ich es mir leider versagen, hierauf im Einzelnen einzugehen.

gleich hier hervorheben, dass nach meiner Theorie gewisse zahlenmässige Beziehungen, besonders über das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit, über die Grössenordnung des bei einem Metall zu erwartenden Thomsoneffectes, der Contactpotentialdifferenz und thermoelektrischen Kraft etc. zu ziehen erlaubt ohne Anwendung besonderer Hypothesen, als derjenigen, die sich auf anderen Gebieten schon bewährt haben, nämlich der Gasgesetze, der Loschmidt'schen Zahl für die Anzahl der Molecüle im  $\text{cm}^3$  eines Gases, welches bei  $0^\circ \text{C}$ . den Druck einer Atmosphäre ausübt, und die Annahme für die Grösse der Ladung eines Elektrons, welche von mehreren Seiten, besonders durch die Arbeiten J. J. Thomson's, der Grössenordnung nach übereinstimmend festgelegt ist.

Ob die hier dargelegte Theorie in allen Punkten mit der Erfahrung nicht in Widerspruch kommen wird, vermag ich bei der Grösse des zu behandelnden Gebietes nicht zu sagen. Da sich aber schon manche bestätigende und, soviel ich sehe, keine widersprechende Resultate ergeben haben, so möchte ich mit der Veröffentlichung nicht mehr zurückhalten. Ich werde dazu ermutigt, weil gewiss Jeder das Erscheinen der citirten Riecke'schen Arbeit, welche viel Anregung giebt, mit Freude begrüsst hat, obwohl der Autor selbst seine Theorie in mehrfacher Beziehung für unvollkommen hält und wünscht (l. c. p. 356), „dass andere Forscher sich um eine bessere und weitere Führung des eingeschlagenen Weges bemühen möchten“. — Diese Worte möchte auch ich als Motto für meine Arbeit gelten lassen, besonders können die Zahlenfactoren noch genauer berechnet werden, da ich nicht mit dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten gerechnet habe. Mir liegt hier zunächst an einem möglichst durchsichtigen Ueberblick.

Dem hier abgedruckten I. Teil wird ein II. Teil folgen, welcher die galvano- und thermomagnetischen Eigenschaften der Metalle, und ein III. Teil, welcher ihre optischen Eigenschaften behandelt.

#### 1. Grundannahmen.

Es sollen zunächst beliebig viel Gattungen von frei beweglichen Kernen (Elektronen) angenommen werden, welche

verschiedene Ladungen  $e_1, e_2, e_3 \dots$  (elektrostatisch gemessen) haben können. Die Ladungen können nicht nur ihrem Vorzeichen nach verschieden sein, sondern auch ihrem absoluten Werte nach. Im letzteren Falle wollen wir aber annehmen, um die bewährte Vorstellung des elektrischen Elementarquantums nicht über Bord zu werfen, dass die  $e_n$  ganzzahlige Multipla des Elementarquantums  $e$  sein sollen. Es ist wenigstens zunächst denkbar, dass solche Polymerisationen (Zusammenballen) des Elementarquantums  $e$  vorkommen könnten. Ist z. B.  $e_2 = 2e$ , so soll die Gattung 2 bezeichnet werden als *positive Doppelkerne*, ist  $e_2 = -2e$ , als *negative Doppelkerne*. Die Anzahl der in der Volumeneinheit ( $\text{cm}^3$ ) bei der absoluten Temperatur  $T$  vorhandenen Kerne sei  $\mathfrak{N}_1, \mathfrak{N}_2, \mathfrak{N}_3 \dots$ .

Für diese frei beweglichen Kerne acceptiren wir die Vorstellungen der kinetischen Gastheorie. Dass ein positiver und ein negativer Kern trotz ihrer in einem gewissen Augenblick vielleicht sehr starken gegenseitigen Anziehung nicht einfach zu einem neutralen Aetherpunkt zusammensinken, sondern frei, d. h. unabhängig voneinander, beweglich bleiben, erklärt sich, sobald ihre kinetische Energie einen gewissen Betrag übersteigt (vgl. nicht zum Sonnensystem wiederkehrende Kometen).— Die ponderablen Atome des Körpers können auch kinetische Energie besitzen, sie sollen aber an Gleichgewichtslagen gebunden sein.

Um die Betrachtungen nicht zu sehr zu compliciren, setzen wir die Geschwindigkeit  $u_1$  aller Kerne der Gattung 1, mit der sie bei der Temperatur  $T$  unregelmässig im Raum hin und her fliegen, als gleich voraus. Ihre mittlere freie Weglänge sei  $l_1$ . Analoge Bedeutung haben  $u_2, l_2$  für die Gattung 2 etc.

Die kinetische Energie eines Kernes 1 schreiben wir als  $\frac{1}{2} m_1 u_1^2$ .  $m_1$  bedeutet also seine ponderable Masse, falls er eine solche besitzt. Fehlt dieselbe, so hat  $m_1$  eine andere Bedeutung, die weiter unten aus der Selbstinduction des fliegenden Kernes annähernd berechnet werden soll. Wir wollen dann  $m_1$  die *scheinbare Masse* des Kernes 1 nennen.

Nach einem Theorem von Boltzmann<sup>1)</sup> muss im Falle

---

1) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (II) 58. p. 517. 1868.

des Temperaturgleichgewichtes die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung jedes frei fliegenden Teilchens dieselbe sein. Wir wollen demnach setzen:

$$(1) \quad \frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2 = \dots = \alpha T,$$

worin  $T$  die absolute Temperatur,  $\alpha$  eine universelle Constante bedeutet. Innere kinetische Energie soll für die Kerne, auch wenn sie mehrfach sind, nicht angenommen werden. Ein einfacher Kern ist weiter nichts als eine Stelle im Aether, aus welcher  $4\pi e$  elektrische Kraftlinien hervorquellen (bez. in welchem  $4\pi e$  Kraftlinien eingesaugt werden), ein Doppelkern ist eine Stelle, aus welcher  $8\pi e$  Kraftlinien hervorquellen etc.

Auch wenn nur einfache Kerne vorhanden sind, so können doch ihre scheinbaren Massen, selbst die der gleichnamig geladenen Kerne, Verschiedenheiten aufweisen in verschiedenen Metallen, da die Ausdehnung der Kerne (d. h. Divergenz bez. Converganz der elektrischen Kraftlinien) von den ponderablen Moleculen des Metalles beeinflusst sein kann. Der Allgemeinheit halber könnte man zunächst annehmen, dass auch in einem einzigen homogenen Körper, z. B. Metalllegirung, mehrere Gattungen gleichnamiger Kerne, selbst wenn sie alle einfache sind, mit verschiedenen scheinbaren Massen existiren.

Wenn eine Stelle des Körpers keine freie elektrische Ladung enthält, so braucht deshalb doch nicht die Gleichung

$$(2) \quad e_1 \mathfrak{N}_1 + e_2 \mathfrak{N}_2 + \dots = 0$$

erfüllt zu sein.<sup>1)</sup> Denn diese Gleichung müsste nur erfüllt sein, wenn die  $\mathfrak{N}$  die Gesamtzahl aller überhaupt vorhandener Kerne bedeutete. Hier sollen aber die  $\mathfrak{N}$  nur die Zahl der frei beweglichen Kerne sein.

*Wenn die Gleichung (2) nicht erfüllt ist an einer ladungsfreien Stelle, so haben wir also sicher auch gebundene Kerne im Körper.*

Im allgemeinen wird man auch gebundene Kerne als existirend annehmen. Die Erscheinungen der Kathoden- und Canalstrahlen lassen vermuten, dass die gebundenen Kerne in Metallen positive Ladung tragen, wie auch daraus hervorgeht, dass in Elektrolyten die Metallionen stets positiv geladen

1) Vgl. E. Riecke, l. c. p. 356.

erscheinen. Die Kathodenstrahlen bestehen in einer Fortschleuderung der freien negativen Kerne, die Canalstrahlen in einer Fortschleuderung der freien und gebundenen positiven Kerne; letztere reißen die ponderablen Atome des Metalles, an die sie gebunden sind, mit sich, daher haben sie ponderable Massen, welche dem Atomgewichte des Metalles entsprechen.<sup>1)</sup> Ihre kinetische Energie entspricht dann fast nur der kinetischen Energie der bewegten Masse, da sie infolge der Mitführung derselben eine viel geringere Geschwindigkeit haben, als die freien, d. h. nicht an wirkliche Masse gebundenen Kerne. Vielleicht kann durch weitere quantitative Untersuchung über Kathoden- und Canalstrahlen die Anzahl der freien und der gebundenen Kerne im Metall der Elektrode bestimmt werden.

## 2. Die universelle Constante $\alpha$ .

In der kinetischen Gastheorie wird gezeigt, dass der Druck  $p$ , der bei der Temperatur  $T$  ausgeübt wird von  $\mathfrak{N}$  Molekülen pro  $\text{cm}^3$ , von denen jedes die Masse  $m$  und die Geschwindigkeit  $u$  besitzt, den Wert hat:

$$p = \frac{1}{3} \mathfrak{N} m u^2.$$

Setzt man auch hier

$$\frac{1}{2} m u^2 = \alpha T,$$

so wird

$$(3) \quad p = \frac{2}{3} \alpha \mathfrak{N} T.$$

Diese Gasgesetze haben sich nun auch für den osmotischen Druck, welchen die Ionen in Elektrolyten besitzen, bewährt, nicht nur formell, sondern auch mit Benutzung derselben numerischen Constanten.

Wenn nun ein Metall in einen Elektrolyten eingetaucht ist, so müssen im Falle des Temperaturgleichgewichtes die freien Elektronen (Kerne) des Metalles dieselbe kinetische Energie besitzen, wie die der Ionen im Elektrolyt. Es ist daher auch für unsere Gleichung (1) die Constante  $\alpha$  aus den Gasgesetzen zu ermitteln.<sup>2)</sup>

1) E. Riecke (l. c. p. 570) schliesst dies aus Versuchen W. Wien's.

2) Im § 11 wird gezeigt, dass diese numerische Bestimmung von  $\alpha$  notwendig ist, um den Anschluss der Theorie an die Nernst'sche Theorie für Elektrolyte zu gewinnen.

Nun liegt nach Loschmidt<sup>1)</sup> die Anzahl  $\mathfrak{N}$  der Gasmolecüle, welche in  $1 \text{ cm}^3$  bei  $25^\circ \text{ C.}$ , d. h.  $T = 298$  und  $p = 1 \text{ Atm.}$ , enthalten sind, zwischen den Werten  $0,025 \cdot 10^{20}$  und  $2,5 \cdot 10^{20}$ . Für  $0^\circ \text{ C.}$ , d. h.  $T = 273$ , liegt also  $\mathfrak{N}$  zwischen den Werten  $0,027 \cdot 10^{20}$  und  $2,7 \cdot 10^{20}$ . Von derselben Grössenordnung sind die von Richarz<sup>2)</sup> angegebenen Zahlwerte für  $\mathfrak{N}$ . Setzen wir, um  $\alpha$  wenigstens zunächst der Grössenordnung nach festzulegen, die Zahl der Gasmolecüle, welche bei  $0^\circ \text{ C.}$  und  $p = 1 \text{ Atm.}$  in  $1 \text{ cm}^3$  enthalten sind, gleich  $10^{20}$ , so ergibt sich aus (3) die universelle Constante  $\alpha$ , da  $p = 1 \text{ Atm.} = 1,013 \cdot 10^6 \text{ Dynen/cm}^2$  entspricht, in absolutem C.G.S.-Maass:

$$1,013 \cdot 10^6 = \frac{2}{3} \alpha \cdot 10^{20} \cdot 273,$$

d. h.

$$(4) \quad \alpha = 5,6 \cdot 10^{-17}.$$

### 3. Wärmeleitung, falls die Kernzahl von der Temperatur unabhängig ist.

Als Grundsatz stellen wir voran, dass die Wärmeleitung nur durch die Stösse der Elektronen vermittelt werden kann, d. h. dass die ponderablen Atome sich bei ihrer Bewegung um ihre Gleichgewichtslagen nicht stossen, d. h. keine Energie übertragen sollen. Wenn die in einem Metallstück überhaupt vorhandene Anzahl der Kerne jeder Gattung durch eine Erhitzung nicht verändert wird, so ist die Wärmeleitung nach den bekannten Grundsätzen der kinetischen Gastheorie zu berechnen. In ihr wird gezeigt<sup>3)</sup>, dass, falls jedes Molecül von irgend einer gewissen Grösse  $Q$  einen Anteil  $G$  besitzt, dann in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit die Menge

$$(5) \quad \Gamma = \frac{u l \mathfrak{N}}{3} \frac{\partial G}{\partial x}$$

von dieser Grösse  $Q$  durch die Bewegung der Molecüle transportirt wird, falls die Flächeneinheit senkrecht zur Richtung des Gefälles der Grösse  $Q$  (der  $x$ -Axe) liegt. Da nach (1)

1) J. Loschmidt, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (II) 52. p. 395. 1865; L. Boltzmann, Gastheorie I. p. 83.  
 2) F. Richarz, Wied. Ann. 52. p. 395. 1894.  
 3) L. Boltzmann, Gastheorie I. p. 77.



jeder Kern die Wärmemenge  $\alpha T$  mit sich führt, so ergibt sich aus (5) für den Wärmefluss  $\mathfrak{B}$  durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit:

$$(6) \quad \mathfrak{B} = \frac{\alpha}{3} (u_1 l_1 \mathfrak{N}_1 + u_2 l_2 \mathfrak{N}_2 + \dots) \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Es ist dabei  $\mathfrak{B}$  nach Energiemaass (d. h. mechanisch, nicht nach g-Cal.) gemessen. Die (mechanisch gemessene) Wärmeleitfähigkeit  $k$  des Körpers ist also<sup>1)</sup>:

$$(7) \quad k = \frac{1}{3} \alpha (u_1 l_1 \mathfrak{N}_1 + u_2 l_2 \mathfrak{N}_2 + \dots).$$

Da die Anzahl  $\mathfrak{N}$  der Kerne jeder Gattung im ganzen Körper constant, d. h. von der Temperatur unabhängig ist, so tritt also auch bei dem Vorgange des Temperatenausgleiches durch jeden Querschnitt eine gleiche Anzahl von Kernen irgend einer Gattung von rechts und links ein, d. h. es findet wohl ein Energiefluss durch den Querschnitt hindurch statt, weil die Kerne bei ihren Stössen ihre kinetischen Energien auszugleichen suchen, *aber kein elektrischer Strom. In einem solchen Körper bildet sich daher auch kein Potentialgefälle aus durch sein Temperaturgefälle.*

Die mittlere freie Weglänge  $l_1$  für die Kerne der Gattung 1 ist nach Boltzmann<sup>2)</sup>, falls nur zwei Gattungen Kerne vorhanden sind:

$$(8) \quad l_1 = \frac{1}{\pi \left( s_1^2 \mathfrak{N}_1 \sqrt{2} + s_{12}^2 \mathfrak{N}_2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} \right)},$$

falls  $s_1$  den Radius der Stosskugel beim gegenseitigen Stosse zweier Kerne der Gattung 1,  $s_{12}$  den Radius der Stosskugel beim Stosse eines Kernes 1 auf einen Kern 2 bezeichnet. Die Radien der Stosskugeln können etwas mit der Temperatur variiren, indem sie mit Wachsen der Temperatur wegen den grösseren Geschwindigkeiten  $u$  der Kerne kleiner werden. — Indess würde die Formel (8) hier nur verwendbar sein, wenn die Kerne durch die ponderabeln Atome des Körpers in ihrer Bewegung gar nicht beeinflusst würden. Wir wollen daher

1) Der Factor von  $\alpha$  muss nach strengerer Berechnung 0,35 sein, vgl. darüber L. Boltzmann, Gastheorie I. p. 79.

2) L. Boltzmann, Gastheorie I. p. 70.

die Formel (8) nicht benutzen, und sehen  $l_1$  als eine Temperaturfunction an, deren Wert wir von vornherein nicht bestimmen können.

#### 4. Elektrische Leitfähigkeit.

Innerhalb der Zeit zwischen zwei Stößen gilt für ein Elektron die Lagrange'sche Bewegungsgleichung:

$$(9) \quad m_1 \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial t^2} = e_1 X,$$

falls eine pro Einheit der Elektrizitätsmenge wirkende elektrische Kraft  $X$  vorhanden ist (elektrostatisch gemessen), und falls  $\xi$  den in Richtung von  $X$  zurückgelegten Weg des Elektrons bezeichnet. Bezeichnet man die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen mit  $\tau_1$ , so ist

$$(10) \quad u_1 \tau_1 = l_1,$$

und nach (9):

$$(11) \quad m_1 \xi_1 = \frac{1}{2} e_1 X \tau_1^2 + a \tau_1 + b.$$

Bei Wirkung einer Kraft  $X$  in einem beliebig langen Zeitraum fliegt also der Kern im Mittel so, als ob zu seiner unregelmässigen Geschwindigkeit  $u_1$  dazu käme eine dauernde  $x$ -Componenten seiner Geschwindigkeit, welche ist:

$$(12) \quad u_x = \frac{1}{2} e_1 X \frac{\tau_1}{m_1}.$$

Denn der Kern legt nach (11) innerhalb der Stosszeit  $\tau_1$  den Weg  $\tau_1 \cdot u_x$  unter Wirkung der Kraft  $X$  zurück, innerhalb einer beliebig langen Zeit  $t$  den Weg  $t \cdot u_x$ .

Nach (10) kann man nun in (12) setzen:

$$u_x = \frac{1}{2} e_1 X \frac{l_1}{m_1 u_1} = \frac{1}{2} e_1 X \frac{l_1 u_1}{m_1 u_1^2}.$$

Unter Rücksicht auf die Gleichungen (1) wird daher

$$(13) \quad u_x = e_1 X \frac{l_1 u_1}{4 \alpha T}.$$

Den Factor von  $e_1 X$  wollen wir mit  $v_1$  bezeichnen. Es ist diejenige Translationsgeschwindigkeit, welche der Kern annimmt, falls dauernd auf ihn die Kraft von einer Dyne wirkt.

$v_1$  kann man die Beweglichkeit des Kernes 1 nennen. Nach (13) ist diese Grösse

$$(14) \quad v_1 = \frac{l_1 u_1}{4 \alpha T}.$$

In der Zeiteinheit treten durch die Querschnittseinheit daher  $e_1 X v_1 \mathfrak{N}_1$  Kerne der Gattung 1 hindurch. Da jeder Kern die Ladung  $e_1$  trägt, so ist die durch die Bewegung der Kerne der Gattung 1 durch die Querschnittseinheit in der Zeiteinheit hindurchtransportirte Elektrizitätsmenge, d. h. Stromdichte:

$$(15) \quad j_1 = e_1^2 \mathfrak{N}_1 v_1 X.$$

Falls beliebig viele Kerngattungen vorhanden sind, so ist die Stromdichte:

$$(16) \quad j = (e_1^2 \mathfrak{N}_1 v_1 + e_2^2 \mathfrak{N}_2 v_2 + \dots) X.$$

Der Factor von  $X$  hat die Bedeutung der nach elektrostatischem Maass gemessenen *Leitfähigkeit*  $\sigma$  des Körpers. Dieselbe ist also:

$$(17) \quad \sigma = e_1^2 \mathfrak{N}_1 v_1 + e_2^2 \mathfrak{N}_2 v_2 + \dots$$

oder nach (14):

$$(18) \quad \sigma = \frac{1}{4 \alpha T} \left\{ e_1^2 \mathfrak{N}_1 l_1 u_1 + e_2^2 \mathfrak{N}_2 l_2 u_2 + \dots \right\}.$$

Da bei den reinen Metallen  $\sigma$  umgekehrt proportional zu  $T$  ist (nach der Beobachtung), so werden wir die Grössen  $\mathfrak{N}_1 l_1 u_1, \mathfrak{N}_2 l_2 u_2 \dots$  bei diesen als nahezu unabhängig von der Temperatur anzusehen haben. Es kann aber auch eintreten, dass nur eine dieser Grössen, z. B.  $\mathfrak{N}_1 l_1 u_1$ , allein nahezu von  $T$  unabhängig ist, nämlich wenn sie den bei weitem stärksten Anteil an der Leitfähigkeit  $\sigma$  liefert. Aus dem optischen Verhalten der Metalle folgt in der That, wenn man nur die Existenz von zwei Kerngattungen annimmt, dass bei den meisten Metallen die Leitfähigkeit einer Kerngattung bei weitem die der anderen überwiegt.

Nach der Formel (17) ist verständlich, dass die Leitfähigkeit einer Legirung sich annähernd nach der Mischungsregel aus den Leitfähigkeiten der Componenten berechnen wird, wenn dieselben ihre normale Anzahl  $\mathfrak{N}$  freier Kerne in der Legirung behalten. Die abnorme Widerstandszunahme von Kupfer bei kleinen Zusätzen von Phosphor oder Arsen scheint darauf hinzudeuten, dass in diesen Fällen die Anzahl  $\mathfrak{N}$  freier Kerne (mindestens bei der Kerngattung, welche den wesentlichsten Anteil zur Leitfähigkeit

des reinen Metalles liefert) zurückgegangen ist, d. h., wenn man an analoge Vorgänge bei den Elektrolyten denkt, *durch einen Rückgang der Dissociation des Körpers.*

5. Das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit zur elektrischen Leitfähigkeit.

Durch Division der beiden Gleichungen (7) und (17) folgt:

$$(19) \quad \frac{k}{\sigma} = \frac{4}{3} \alpha^2 T \frac{u_1 l_1 \mathfrak{N}_1 + u_2 l_2 \mathfrak{N}_2 + \dots}{e_1^2 u_1 l_1 \mathfrak{N}_1 + e_2^2 u_2 l_2 \mathfrak{N}_2 + \dots}$$

Sind nur einfache Kerne vorhanden, deren Ladung  $\pm e$  ist, so folgt:

$$(20) \quad \frac{k}{\sigma} = \frac{4}{3} \left( \frac{\alpha}{e} \right)^2 T,$$

*d. h. es folgt das Wiedemann-Franz'sche Gesetz, dass das Verhältnis beider Leitfähigkeiten eine universelle Constante ist. Dieselbe ist proportional der absoluten Temperatur.*

Nun ist für Silber<sup>1)</sup> bei 18° C. die auf g-Cal. berechnete Wärmeleitfähigkeit nach absolutem Maass: 1,005. Da 1 g-Cal. = 419 · 10<sup>5</sup> absolute mechanische Energie (C.G.S.-Maass) ist, so ist für Kupfer bei 18° C.

$$k = 421 \cdot 10^5.$$

Die absolute elektromagnetisch gemessene Leitfähigkeit dieses Silberstabes bei 18° C. betrug 61,4 · 10<sup>-5</sup>. Die elektrostatisch gemessene Leitfähigkeit wird erhalten, wenn man diese Zahl mit dem Quadrat der Lichtgeschwindigkeit, d. h. der Zahl 9 · 10<sup>20</sup> multiplicirt. Also ist für dieses Silber:

$$\sigma = 553 \cdot 10^{15}.$$

Folglich ergibt sich, da  $T = 273 + 18 = 291$  ist, nach (20):

$$(21) \quad \frac{k}{\sigma} = \frac{421}{553} \cdot 10^{-10} = \frac{4}{3} \left( \frac{\alpha}{e} \right)^2 \cdot 291 = 0,760 \cdot 10^{-10},$$

d. h.

$$\left( \frac{\alpha}{e} \right)^2 = 1,95 \cdot 10^{-13},$$

$$(22) \quad \frac{\alpha}{e} = 4,42 \cdot 10^{-7}.$$

Nimmt man nun für das Elementarquantum  $e$  der Electricität die von J. J. Thomson<sup>2)</sup> gefundene Zahlen,  $e = 6 \cdot 10^{-10}$ ,

1) W. Jaeger und H. Diesselhorst, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 38. 1899.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) 46. p. 528. 1898.

welche auch mit den aus der Elektrolyse erhaltenen Daten<sup>1)</sup> nahezu übereinstimmt, so würde folgen für  $\alpha$  der Wert

$$(23) \quad \alpha = 26,5 \cdot 10^{-17}.$$

Diese Zahl stimmt der Grössenordnung nach gut überein mit dem oben Gleichung (4) aus den Gasgesetzen und der Loschmidt'schen Zahl  $\mathfrak{N}$  erhaltenen Werte  $\alpha = 5,6 \cdot 10^{-17}$ . Mit Hülfe des Wertes (23) kann man die Loschmidt'sche Zahl  $\mathfrak{N}$  genauer bestimmen (anstatt unserer Annahme  $\mathfrak{N} = 10^{20}$ ) zu

$$(24) \quad \mathfrak{N} = 0,21 \cdot 10^{20}.$$

*Der Grössenordnung nach kann also das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit zur elektrischen Leitfähigkeit berechnet werden aus den Gasgesetzen, und den bisher bekannten Werten der Loschmidt'schen Zahl und des Elementarquantums der Elektrizität.*

Auch der zweite Teil des in (20) ausgesprochenen Gesetzes, dass  $k/\sigma$  proportional mit  $T$  sein solle, wird durch die Beobachtung teilweise gut bestätigt. Jaeger und Diesselhorst haben  $k/\sigma$  für 18° und 100° C. bei mehreren Metallen gemessen. Folgende Tabelle enthält die Beobachtungsergebnisse.

Metall	$(k/\sigma)_{18^\circ} \cdot 10^{10}$	$(k/\sigma)_{100^\circ} \cdot 10^{10}$	$(k/\sigma)_{100^\circ} : (k/\sigma)_{18^\circ}$
Aluminium	0,706	0,937	1,32
Kupfer II	0,738	0,957	1,30
Kupfer III	0,745	0,967	1,30
Silber	0,760	0,978	1,28
Gold	0,807	1,027	1,27
Nickel	0,776	1,006	1,30
Zink	0,745	0,962	1,29
Cadmium	0,784	1,005	1,28
Blei	0,794	1,035	1,31
Zinn	0,816	1,024	1,26
Platin	0,836	1,124	1,35
Palladium	0,837	1,129	1,35
Eisen I	0,890	1,178	1,32
Eisen II	0,930	1,237	1,33
Stahl	1,015	—	—
Wismut	1,068	1,195	1,12
Rotguss	0,840	1,060	1,26
Constantan	1,228	1,454	1,18

1) Vgl. F. Richarz, Wied. Ann. 52. p. 397. 1894

Die annähernde Bestätigung des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes lässt uns schliessen, dass in Metallen nur einfache Kerne vorhanden sind. Mit dieser Annahme soll weiter gerechnet werden.<sup>1)</sup> Die Ausnahmen von dem Gesetz der Konstanz von  $k/\sigma$  lassen sich durch Polymerisationen der Kerne nicht erklären, da nach (19) hierdurch  $k/\sigma$  kleiner ausfallen müssen, als es dem normalen Werte entspricht, während es bei Wismut, Constantna etc. viel grösser ist. Wir werden, um diese Ausnahmen vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz erklären zu können, jetzt die Annahme, welche in § 3 bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit gemacht wurde, dass nämlich die Kernzahl von der Temperatur unabhängig ist, fallen lassen. In der That werden wir später bei Besprechung des Volta'schen Spannungsgesetzes und der Thermoelektricität der Metalle zeigen, dass man in jedem Metall, mindestens bei einer Kerngattung, eine Abhängigkeit der Kernzahl von der Temperatur anzunehmen hat.

Nach dem Gesetz (20) sollte sein

$$(k/\sigma)_{100} : (k/\sigma)_{18} = 1,280.$$

In der That wird dieser Zahlwert bei alle den Metallen gut bestätigt, für welche  $(k/\sigma)_{18}$  den in (21) angenommenen (normalen) Wert besitzt. Der Temperaturcoefficient von  $k/\sigma$  ist aber kleiner bei den Metallen, für welche die Abweichung vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz besonders stark ist.

Wir werden nun unsere Betrachtungen zu vervollständigen haben, indem wir zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit annehmen, dass die Kernzahl von der Temperatur abhängen kann.

#### 6. Wärmeleitung, falls die Kernzahl von der Temperatur abhängig ist.

Die Temperatur soll mit wachsendem  $x$  zunehmen. Wenn auch  $\mathfrak{N}_1$  von  $T$ , d. h. von  $x$  abhängig ist, so strömen, wie in der Diffusionstheorie<sup>2)</sup> gezeigt wird, die Anzahl

$$(25) \quad \mathfrak{N} = \frac{u_1 l_1}{3} \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial x},$$

1) Doppelkerne treffen wir erst bei den Elektrolyten, als an zweiwertige Ionen gebundene Kerne.

2) Vgl. z. B. L. Boltzmann, Gastheorie I. p. 90.

Kerne der Gattung 1, durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit nach der negativen  $x$ -Richtung zu, falls keine andere Kraft weiter auf die Kerne wirken würde. Nun müssen aber im allgemeinen durch das Strömen der Elektronen die Enden des Stabes zu verschiedenem Potential geladen werden, nämlich immer dann, wenn durch den Querschnitt nicht gleich viel positive und negative Kerne beim Vorgang des Temperaturausgleiches treten. In diesen Fällen würde also, wie schon F. Kohlrausch<sup>1)</sup> angenommen hat, *mit dem Vorgang des Temperaturausgleiches ein elektrischer Strom verbunden sein*, wenn derselbe im Stabe ungehindert abfließen könnte. Da nun aber in einem in isolirender Umgebung befindlichen Stabe, der nicht zu einem metallischen Ringe geschlossen ist, kein Strom fließen kann, so muss der Stab sich derartig durch die Verteilung seiner Elektronen elektrisch laden, dass dadurch an irgend einer Stelle eine elektrische Kraft  $X$  entsteht, die es bewirkt, dass durch einen Querschnitt an jener Stelle gleich viel positive und negative Ladung hindurchtritt.

Wirkt nun also noch eine elektrische Kraft  $X$  nach der  $x$ -Axe, so würde nach p. 576 diese den Kernstrom der Gattung 1

$$(26) \quad \mathfrak{A}' = e_1 v_1 \mathfrak{N}_1 X$$

nach der positiven  $x$ -Richtung zu veranlassen. Die Anzahl der Kerne der Gattung 1, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit nach der positiven  $x$ -Axe fließt, würde also sein:

$$(27) \quad \mathfrak{A}_1 = \mathfrak{A}' - \mathfrak{A} = e_1 v_1 \mathfrak{N}_1 X - \frac{u_1 l_1}{3} \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial x}.$$

Da jeder Kern die Wärmemenge  $\alpha T$  mit sich führt, so wird der nach Gleichung (6) bestimmte Wärmestrom  $\mathfrak{B}$  nach der negativen  $x$ -Axe vermehrt um den Bestandteil

$$(28) \quad \mathfrak{B}' = \alpha T \left\{ e_1 v_1 \mathfrak{N}_1 X - \frac{u_1 l_1}{3} \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial x} \right\}$$

nach der positiven  $x$ -Axe. Der von den Kernen der Gattung I vermittelte Wärmestrom  $\mathfrak{B}_1$  nach der positiven  $x$ -Axe ist also:

$$\mathfrak{B}_1 = \mathfrak{B}' - \mathfrak{B} = \alpha T \left\{ e_1 v_1 \mathfrak{N}_1 X - \frac{u_1 l_1}{3} \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial x} \right\} - \frac{\alpha}{3} u_1 l_1 \mathfrak{N}_1 \frac{\partial T}{\partial x}.$$

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 156. p. 601. 1875.

Ersetzt man in dieser Gleichung  $u_1 l_1$  durch  $4\alpha T v_1$  nach (14), so wird

$$\mathfrak{B}_1 = \alpha T \cdot e_1 v_1 \mathfrak{N}_1 X - \frac{4}{3} \alpha^2 T v_1 \frac{\partial (T \mathfrak{N}_1)}{\partial x}.$$

Bei beliebig vielen Kerngattungen ist also der Wärmestrom nach der positiven  $x$ -Axe:

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{B} = \alpha T X (e_1 v_1 \mathfrak{N}_1 + e_2 v_2 \mathfrak{N}_2 + \dots) \\ - \frac{4}{3} \alpha^2 T \left[ v_1 \frac{\partial (T \mathfrak{N}_1)}{\partial x} + v_2 \frac{\partial (T \mathfrak{N}_2)}{\partial x} + \dots \right]. \end{array} \right.$$

Die Stromdichte nach der  $x$ -Axe ist:

$$j = e_1 \mathfrak{A}_1 + e_2 \mathfrak{A}_2 + \dots$$

Da diese Null sein soll, so folgt nach (27), (16) und (14):

$$(30) \quad \sigma X = \frac{4}{3} \alpha T \left( e_1 v_1 \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial x} + e_2 v_2 \frac{\partial \mathfrak{N}_2}{\partial x} + \dots \right),$$

d. h. die Stabenden laden sich infolge des Temperaturgefälles zu einer Potentialdifferenz, welche die elektrische Kraft hervorbringt:

$$(31) \quad X = \frac{4}{3} \alpha T \frac{e_1 v_1 \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial x} + e_2 v_2 \frac{\partial \mathfrak{N}_2}{\partial x} + \dots}{e_1^2 v_1 \mathfrak{N}_1 + e_2^2 v_2 \mathfrak{N}_2 + \dots}.$$

Nimmt man nur zwei Gattungen einfacher Kerne an, d. h. setzt man  $e_1 = -e_2 = e$ , so wird:

$$(32) \quad X = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} T \frac{v_1 \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial x} - v_2 \frac{\partial \mathfrak{N}_2}{\partial x}}{v_1 \mathfrak{N}_1 + v_2 \mathfrak{N}_2}.$$

Setzt man diesen Wert in (29) ein, so ergibt sich für den Wärmefluss:

$$(33) \quad \mathfrak{B} = -\frac{4}{3} \alpha^2 T^2 \left\{ \frac{v_1 \mathfrak{N}_1 + v_2 \mathfrak{N}_2}{T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{2 v_1 v_2}{v_1 \mathfrak{N}_1 + v_2 \mathfrak{N}_2} \frac{\partial_1 (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2)}{\partial x} \right\}.$$

Das zweite Glied in der Klammer hat eine anschauliche Bedeutung. Nach (27) und (31) ist nämlich die Anzahl der positiven Kerne, welche nach der  $x$ -Axe strömen:

$$\mathfrak{A}_1 = -\frac{4}{3} \alpha T \frac{v_1 v_2}{v_1 \mathfrak{N}_1 + v_2 \mathfrak{N}_2} \frac{\partial (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2)}{\partial x},$$

eine gleiche Anzahl negativer Kerne strömt nach der  $x$ -Axe, jeder Kern trägt die Wärmemenge  $\alpha T$ ; daher stellt das zweite Glied in der Klammer (33) den durch den Kernfluss bewirkten Wärmetransport dar.



Die Wärmeleitfähigkeit  $k$  ist also:

$$(34) \quad k = \frac{4}{3} \alpha^2 T^2 \left\{ \frac{v_1 \mathfrak{N}_1 + v_2 \mathfrak{N}_2}{T} + \frac{2 v_1 v_2}{v_1 \mathfrak{N}_1 + v_2 \mathfrak{N}_2} \frac{\partial (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2)}{\partial T} \right\}.$$

Da für die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  die Formel (17) gilt, welche hier für  $e_1 = -e_2 = e$  ergibt:

$$(35) \quad \sigma = e^2 (\mathfrak{N}_1 v_1 + \mathfrak{N}_2 v_2),$$

so folgt für das Verhältnis beider Leitfähigkeiten:

$$(36) \quad \frac{k}{\sigma} = \frac{4}{3} \left( \frac{\alpha}{e} \right)^2 T \left\{ 1 + \frac{2 v_1 v_2 T}{(\mathfrak{N}_1 v_1 + \mathfrak{N}_2 v_2)^2} \frac{\partial (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2)}{\partial T} \right\}.$$

Der Vergleich dieser Formel mit der früheren Formel (20) ergibt, dass *Ausnahmen vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz eintreten, sobald die Kernzahl von der Temperatur abhängt*. Diese Ausnahmen würden nicht eintreten können, wenn nicht mindestens zwei Gattungen beweglicher Kerne im Metall vorhanden wären. Denn wenn die Beweglichkeit  $v$  z. B. der einen Gattung Null wäre, so müsste, nach (36) das Wiedemann-Franz'sche Gesetz gelten. *Von vornherein läge es ja nahe<sup>1)</sup>, anzunehmen, dass nur die negativen Kerne im Metall frei beweglich wären, während die positiven an die ponderablen Atome des Metalles gebunden wären. Die Gleichung (36) lehrt, dass diese Annahme nicht zulässig ist für ein Metall, welches das Wiedemann-Franz'sche Gesetz nicht befolgt.* (Ausserdem lehren die galvano- und thermomagnetischen Effecte die Unzulässigkeit jener Annahme, wie im II. Teil näher ausgeführt werden wird.)

Nennt man die den einzelnen Kerngattungen zukommenden Leitfähigkeiten  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$ , d. h. setzt man:

$$(37) \quad \sigma_1 = e^2 v_1 \mathfrak{N}_1, \quad \sigma_2 = e^2 v_2 \mathfrak{N}_2$$

so wird

$$(38) \quad \frac{k}{\sigma} = \frac{4}{3} \left( \frac{\alpha}{e} \right)^2 T \left\{ 1 + \frac{2 \sigma_1 \sigma_2 T}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \frac{\partial \log \mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2}{\partial T} \right\}.$$

Wie nun weiter unten bei Behandlung der Potentialdifferenz bei Berührung zweier Metalle gezeigt werden wird, ist  $\mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2$  eine universelle Function der Temperatur, d. h. vom Metall unabhängig. *Daher müssen die Abweichungen vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz um so grösser ausfallen, je mehr*

1) Aus den oben p. 571 angedeuteten Gründen (Kathodenstrahlen, Canalstrahlen, Metallionen in Elektrolyten).

die Leitfähigkeiten  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  der beiden Kerngattungen einander gleich werden. Dies wird nun in der That insofern bestätigt, als man aus dem optischen Verhalten eines Metalles wenigstens annähernd<sup>1)</sup> die beiden Leitfähigkeiten  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  bestimmen kann. Besonders klein fällt dies Verhältnis bei den gut leitenden Metallen Silber, Gold, Kupfer, auch Aluminium aus, dagegen besonders gross bei Stahl, Wismut, Antimon. Daher zeigen erstere Metalle (abgesehen von Aluminium) das normale Verhalten für  $k/\sigma$ , letztere dagegen einen merklich grösseren Wert für  $k/\sigma$ .<sup>2)</sup> Nach (38) würde folgen, dass die Abweichung vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz bei allen Metallen in einem Sinne erfolgt. Es ist dies nach den oben p. 578 herangezogenen Beobachtungen annähernd der Fall, nur Aluminium macht eine Ausnahme. — Die oben p. 577 angestellte Berechnung von  $\alpha/\epsilon$  aus beobachteten  $k/\sigma$  ist nun nicht mehr streng, da die Formel (38) zu benutzen wäre an Stelle der einfacheren (20). Da aber dort Silber als Ausgangsmetall gewählt ist, und bei diesem  $\sigma_1:\sigma_2$  besonders klein ist, so ist die Correction für  $\alpha/\epsilon$  nur unbedeutend.

Setzt man

$$(39) \quad T \frac{\partial \log \mathfrak{R}_1 \mathfrak{R}_2}{\partial T} = \varphi(T),$$

wobei  $\varphi(T)$  eine universelle Function der Temperatur bedeutet, so wird nach (38):

$$(40) \quad \frac{k}{\sigma} = \frac{4}{3} \left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 T \left\{ 1 + \frac{2 \sigma_1 \sigma_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \varphi(T) \right\}.$$

Aus den (aus dem optischen Verhalten annähernd zu berechnenden) Verhältnis  $\sigma_1:\sigma_2$  der Einzelleitfähigkeiten und aus der Abweichung vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz ergibt sich, dass etwa ist:

$$(39') \quad T \frac{\partial \log \mathfrak{R}_1 \mathfrak{R}_2}{\partial T} = \varphi(T) = 3.$$

Wir werden später sehen (§ 8), dass man eine sehr einfache Deutung erhält, wenn man diese Gleichung als streng

1) Nämlich mit Vernachlässigung des optischen Einflusses der gebundenen Kerne. Vgl. darüber P. Drude, *Physikal. Zeitschr.* p. 161. 1900. — Nähere Ausführung soll im III. Teil folgen.

2) Numerische Berechnungen sollen im III. Teil folgen.

erfüllt ansieht.<sup>1)</sup> Thut man das (wir wollen alle Gleichungen, die unter Benutzung der Formel (39') abgeleitet sind, mit oberem Index' kennzeichnen), so erhält man

$$(40') \quad \frac{k}{\sigma} = \frac{4}{3} \left( \frac{\alpha}{e} \right)^2 T \left\{ 1 + \frac{6 \sigma_1 \sigma_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \right\},$$

d. h. man kann aus der Abweichung eines Metalles vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz das Verhältnis der Leitfähigkeiten  $\sigma_1 : \sigma_2$  seiner beiden Kerngattungen bestimmen.

#### 7. Der Thomsoneffect.

Wenn man einen elektrischen Strom durch ein Metall dem Temperaturgefälle entgegen, d. h. nach der positiven  $x$ -Axe, senden will, so muss die durch (31) oder (32) bestimmte thermoelektrische Gegenkraft<sup>2)</sup> überwunden werden. Denn wir haben vorhin gesehen, dass die Stromdichte Null ist, wenn die elektrische Kraft  $X$  den in (31) oder (32) bestimmten Wert hat. Durch Ueberwindung der thermoelektrischen Gegenkraft muss nun aber eine besondere Wärmetönung im Metalle entstehen.

Allgemein kann man sagen, dass in einem gleich temperirten Metall die Wärmemenge, welche in einem vom Strom  $i$  durchflossenen Volumenelement  $q \cdot dx$  entwickelt wird, gleich sein muss der Arbeit, welche die elektrische Kraft  $X$  beim Stromdurchgang leistet, d. h. gleich  $i X dx \cdot dt = j X q dx \cdot dt$ . Da  $X dx = i \cdot w$ , falls  $w$  den Widerstand des Volumenelementes bedeutet (alles elektrostatisch gemessen), so ist diese vom Strom entwickelte Wärme gleich dem Joule'schen Werte. Diese Wärmeentwicklung wird nach der hier benutzten kinetischen Vorstellung sofort anschaulich erklärt, da die Kerne in der Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstößen eine Beschleunigung durch die elektrische Kraft  $X$  erfahren (vgl. Gleichung (9) auf p. 575), und da sie den dadurch erlangten Ueberschuss an kinetischer Energie beim Zusammenstoss mit anderen Kernen bis auf den normalen Wert  $\alpha T$  abgeben, falls die Temperatur  $T$  des Leiters dauernd constant gehalten wird.

Aus dieser Betrachtung geht nun aber auch hervor, dass der Strom  $i$  eine kleinere Wärmemenge, als  $i^2 w dt$ , entwickelt,

1) Unten in § 10 ergibt sich allerdings ein kleinerer Wert für  $\varphi$ .

2) Auch die Theorie von W. Voigt (Wied. Ann. 67. p. 717. 1899) ergibt solche thermoelektrische Kräfte beim Temperaturgefälle.

falls er im Volumenelement einer elektromotorischen Gegenkraft  $X'$  entgegenläuft. Denn um die zur Ueberwindung von  $X'$  geleistete Arbeit:  $X' dx \cdot j \cdot q \cdot dt$  muss der Strom weniger kinetische Energie an die umgebenden Kerne beim Stossen abgeben, da die Gegenkraft  $X'$  die kinetische Energie der Kerne in der Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstößen verringert. Eine solche Gegenkraft  $X'$  ist nun in einem ungleich temperirten Metall nach (31) oder (32) vorhanden. Sieht man also ab von der normalen Joule'schen Wärmeentwicklung, so würde im Volumenelement  $q \cdot dx$  vom Strom  $i$  eine besondere negative Wärmeentwicklung während der Zeit  $dt$  eintreten, welche den Wert hat (nach (31)):

$$(41) \quad dQ = -idt \cdot \frac{1}{3} \alpha T dx \frac{e_1 v_1 \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial x} + e_2 v_2 \frac{\partial \mathfrak{N}_2}{\partial x} + \dots}{e_1^2 v_1 \mathfrak{N}_1 + e_2^2 v_2 \mathfrak{N}_2 + \dots}$$

Zu dieser Wärmetönung tritt nun aber ein zweiter Term hinzu. Der Strom  $i$  befördert in der Zeiteinheit

$$q \cdot (e_1 v_1 \mathfrak{N}_1 + e_2 v_2 \mathfrak{N}_2 + \dots) (X - X')$$

Kerne, deren jeder die Energie  $\alpha T$  besitzt, in das Volumenelement  $q dx$  hinein. Hierin bezeichnet  $X - X'$  die ganze, den Strom treibende elektrische Kraft an der Eintrittsstelle in das Volumenelement. Da nun  $X - X' = j / \sigma$  ist, so wird in das Volumenelement  $q \cdot dx$  während des Zeitelementes  $dt$  die Wärmemenge:

$$dQ_1 = \alpha j q dt T \frac{e_1 v_1 \mathfrak{N}_1 + e_2 v_2 \mathfrak{N}_2 + \dots}{e_1^2 v_1 \mathfrak{N}_1 + e_2^2 v_2 \mathfrak{N}_2 + \dots}$$

hineingetragen. Aus dem Volumenelement wird eine Wärmemenge  $dQ_2$  durch die Stromdichte  $j$  herausgetragen, welche ist:

$$dQ_2 = dQ_1 + \frac{\partial dQ_1}{\partial x} dx.$$

Es wird also im Volumenelement in der Zeit  $dt$  von der Stromdichte  $j$  die Wärme entwickelt:

$$dQ' = dQ_1 - dQ_2 = - \frac{\partial dQ_1}{\partial x} dx.$$

oder, da  $j$  von  $x$  nicht abhängt:

$$dQ' = - \alpha j q dt dx \frac{\partial}{\partial x} \left[ T \frac{e_1 v_1 \mathfrak{N}_1 + e_2 v_2 \mathfrak{N}_2 + \dots}{e_1^2 v_1 \mathfrak{N}_1 + e_2^2 v_2 \mathfrak{N}_2 + \dots} \right].$$

Die ganze vom Strom  $i = jq$  im Volumenelement entwickelte Wärmemenge ist also  $dQ + dQ'$ . Kehrt sich die Stromrichtung um, d. h. fließt  $i$  im Sinne des Temperaturgefälles, so kehrt sich das Vorzeichen von  $dQ$  und  $dQ'$  um. Nennen wir diese in der Zeiteinheit vom Strom  $i$  im Volumenelement  $q dx$  im ganzen entwickelte Wärmemenge (den Thomsons effect) einfach  $Q$ , so wird:

$$(42) \quad \left\{ \begin{aligned} Q = + \alpha i dx & \left\{ \frac{4}{3} T \frac{e_1 v_1 \frac{\partial \mathfrak{R}_1}{\partial x} + e_2 v_2 \frac{\partial \mathfrak{R}_2}{\partial x} + \dots}{e_1^2 v_1 \mathfrak{R}_1 + e_2^2 v_2 \mathfrak{R}_2 + \dots} \right. \\ & \left. + \frac{\partial}{\partial x} \left[ T \frac{e_1 v_1 \mathfrak{R}_1 + e_2 v_2 \mathfrak{R}_2 + \dots}{e_1^2 v_1 \mathfrak{R}_1 + e_2^2 v_2 \mathfrak{R}_2 + \dots} \right] \right\}, \end{aligned} \right.$$

oder, da  $\partial \mathfrak{R}_1 / \partial x = \partial \mathfrak{R}_1 / \partial T \cdot dT / dx$  ist, so folgt für den Thomsons effect des im Sinne des Temperaturgefälles fließenden Stromes zwei zwischen Stellen, deren Temperaturdifferenz  $dT$  ist:

$$(43) \quad \left\{ \begin{aligned} Q = \alpha i dT & \left\{ \frac{4}{3} T \frac{e_1 v_1 \frac{\partial \mathfrak{R}_1}{\partial T} + e_2 v_2 \frac{\partial \mathfrak{R}_2}{\partial T} + \dots}{e_1^2 v_1 \mathfrak{R}_1 + e_2^2 v_2 \mathfrak{R}_2 + \dots} \right. \\ & \left. + \frac{\partial}{\partial T} \left[ T \frac{e_1 v_1 \mathfrak{R}_1 + e_2 v_2 \mathfrak{R}_2 + \dots}{e_1^2 v_1 \mathfrak{R}_1 + e_2^2 v_2 \mathfrak{R}_2 + \dots} \right] \right\}. \end{aligned} \right.$$

Nimmt man wiederum nur zwei einfache Kerngattungen an, und führt ihre Einzelleitfähigkeiten  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  nach (37) ein, so wird

$$(44) \quad \left\{ \begin{aligned} Q = \frac{\alpha}{e} i dT & \left\{ \frac{4}{3} T \frac{\sigma_1 \frac{\partial \log \mathfrak{R}_1}{\partial T} - \sigma_2 \frac{\partial \log \mathfrak{R}_2}{\partial T}}{\sigma_1 + \sigma_2} \right. \\ & \left. + \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} T \right] \right\}. \end{aligned} \right.$$

Die thermoelektrische Kraft  $X$  schreibt sich in diesem Falle nach (32):

$$(45) \quad X = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} T \frac{\sigma_1 \frac{\partial \log \mathfrak{R}_1}{\partial T} - \sigma_2 \frac{\partial \log \mathfrak{R}_2}{\partial T}}{\sigma_1 + \sigma_2} \cdot \frac{\partial T}{\partial x},$$

sodass der Thomsons effect auch in der Form zu schreiben ist

$$(46) \quad Q = i dT \left\{ \frac{X}{\frac{\partial T}{\partial x}} + \frac{\alpha}{e} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} T \right) \right\}.$$

Dampfstrahl und sein Rohr in dem aus dem Fenster tretenden Lichtbündel sich befanden oder völlig ausserhalb desselben; um eine directe Wirkung des Lichtes auf den Dampfstrahl handelte es sich also nicht. Am kräftigsten war die Wirkung in unmittelbarer Nähe des Fensters und nur hier trat sie auch ohne Verspätung, gleichzeitig mit dem Einsetzen der Funken auf; je weiter aber der Dampfstrahl vom Fenster entfernt war, um so mehr war Verspätung der Wirkung nach Einsetzen und entsprechende Nachdauer derselben nach Aufhören der Belichtung zu bemerken. Aus diesen und den übrigen damaligen Beobachtungen schlossen wir, dass die Oberfläche des Fensters bei der Belichtung zur Quelle der vom Dampfstrahl angezeigten Condensationskerne werde und wir nannten diese Kerne daher kurz Quarzstaub, ohne übrigens damit, wie wir hinzufügten, etwas über ihre Natur aussagen zu wollen. Es gelang uns auch, die Wege der vom Quarzfenster ausgehenden Kerne zu verfolgen und ihre Geschwindigkeiten zu bestimmen, die von sehr geringer Grösse waren, rund 4—10 cm/sec. Da der Quarzstaub das besondere Vorhaben der damaligen Versuche störte, hielten wir ihn durch feste Schirme vom Dampfstrahl ab, was möglich war, ihn aber der weiteren Untersuchung entzog. Ich habe diese Untersuchung seither, und neuerdings mit Erfolg, wieder aufgenommen, worüber das Folgende berichtet.

3. Als Lichtquelle kam vorerst (3.—7.) wieder die von Zinkdrähten gebildete Funkenstrecke eines grösseren, mit Leydener Flaschen versehenen Inductoriums zur Verwendung<sup>1)</sup>, als Fenster eine 3 mm dicke, planparallele Quarzplatte von 2 cm Durchmesser, luftdicht befestigt in der Oeffnung einer grossen, als Schirm wirkenden Zinkplatte, welche in allen Fällen leitend mit der Erde verbunden ist.

Zunächst ergab sich, wie schon bei den früheren Versuchen, dass eine dünne Glas- oder Glimmerplatte von der Grösse des Fensters, an beliebiger Seite an dasselbe gelegt, die Dampfstrahlwirkung völlig unterdrückt. Eine Wirkung des sichtbaren Lichtes ist dieselbe also nicht.

---

1) Als Unterbrecher des Primärstromes wurde der von Hrn. Wehnelt angegebene Flüssigkeitsunterbrecher mit Vorteil benutzt.

Drückt man die Stromstärke nach elektromagnetischem Maaße aus und nennt den Zahlwert  $i_m$ , so ist  $i:i_m=c=3\cdot 10^{10}$ . Für  $i_m=1$  und  $dT=1^\circ\text{C}$ . ergibt sich daher mit Benutzung des Wertes von  $\alpha/e$  nach (22):

$$Q = 13 \cdot 10^3 \text{ mechanische Einheiten,}$$

d. h.

$$Q = 3 \cdot 10^{-4} \text{ g-Cal.}$$

In der That sind die stärksten Thomsons effecte<sup>1)</sup> (z. B. bei Wismut) gleich  $0,3 \cdot 10^{-4}$ , d. h. von unserer berechneten Grössenordnung.

Wie aus (47) hervorgeht, kann man die thermoelektrische Kraft  $X$  aus der Thomsonwärme berechnen, sobald man  $\sigma_1:\sigma_2$  kennt. Da dieses nach (40') aus der Abweichung vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz erhalten werden kann, so bietet sich so eine Prüfung der Theorie, sobald man  $Q$ ,  $X$  und  $k/\sigma$  in einem Metall beobachtet. Beobachtungen über die thermoelektrische Kraft  $X$  fehlen meines Wissens noch gänzlich; sie müssen möglich sein durch Anwendung einer elektrometrischen Methode. Schwierigkeiten würde es aber machen, den Einfluss des umgebenden Gases auf die Potentialdifferenz zwischen dem warmen und kalten Ende des Metalles zu eliminiren.

### 8. Contactpotentialdifferenz.

Bei der Temperatur  $T$  mögen zwei Stücke Metalle,  $a$  und  $b$ , einander ohne Zwischenlagerung fremder Substanzen berühren. Die Anzahl der Kerne der Gattung 1 im Metall  $a$  sei  $\mathfrak{N}_1^a$ , im Metall  $b$  sei sie  $\mathfrak{N}_1^b$  etc.

Nun sind zwei principiell verschiedene Fälle möglich:

1. Es besteht ein wahrer Gleichgewichtszustand zwischen beiden Metallen. In diesem Falle müssen sie sich zu einer derartigen Potentialdifferenz laden, dass dadurch dem Diffusionsbestreben der einzelnen Kerngattungen ineinander, d. h. vom Metall  $a$  zum Metall  $b$  derartig das Gleichgewicht gehalten wird, dass die Kernzahl jeder Gattung in den beiden Metallen sich im Lauf der Zeit nicht ändert.

2. Es besteht nur ein falscher Gleichgewichtszustand zwischen den Metallen, indem allmählich die ponderabelen

1) Vgl. z. B. E. Riecke, Experimentalphysik 2. p. 325. 1896.

Atome beider Metalle vollständig ineinander diffundiren. In diesem Falle hätte die Potentialdifferenz zwischen beiden Metallen nur dafür zu sorgen, dass kein elektrischer Strom zu Stande kommt, d. h. dass durch die Grenzstelle gleichviel positive und negative Elektrizität in der Zeiteinheit geht.

Wir wollen nur mit der Annahme 1 rechnen, da bei den gewöhnlichen Verhältnissen des Druckes und der Temperatur die Diffusion zweier Metalle ineinander jedenfalls so langsam erfolgt (wenn sie überhaupt erfolgt)<sup>1)</sup>, dass wir sie ignoriren können.

Wir denken uns nun, wie es streng genommen jedenfalls sein wird, den Uebergang des Metalles  $a$  in das Metall  $b$  als dünne Uebergangsschicht, in welchem  $\mathfrak{N}_1, \mathfrak{N}_2$  etc. continuirlich, aber sehr schnell sich von den Werten  $\mathfrak{N}_1^a, \mathfrak{N}_2^a$  etc. in die Werte  $\mathfrak{N}_1^b, \mathfrak{N}_2^b$  etc. ändern. Ebenso sind die  $u, v, l$  continuirliche Functionen von  $x$ , wenn wir die  $x$ -Axe als die von  $a$  nach  $b$  gerichtete Normale der Grenzfläche wählen.

Nach der Diffusionsgleichung (25) würde nun an einer Stelle  $P$  der Uebergangsschicht, an welcher die Kerne der Gattung 1 die Geschwindigkeit  $u_1$  und die freie Weglänge  $l_1$  besitzen, die Anzahl

$$\mathfrak{N}_1 = - \frac{u_1 l_1}{3} \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial x}$$

von Kernen der Gattung 1 vom Metall  $a$  zum Metall  $b$  gehen in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit, wenn keine anderen Kräfte auf die Kerne wirkten. Besteht aber infolge der Potentialdifferenz zwischen  $a$  und  $b$  eine elektrische Kraft  $X$  an der Stelle  $P$ , so wird diese für sich die Anzahl  $e_1 v_1 \mathfrak{N}_1 X$  von Kernen der Gattung 1 in der Richtung von  $a$  nach  $b$  befördern, sodass die Anzahl von Kernen der Gattung 1, welche bei  $P$  strömt, den Wert hat:

$$(52) \quad \mathfrak{N}_1 = - \frac{1}{3} u_1 l_1 \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial x} + e_1 v_1 \mathfrak{N}_1 X.$$

Es wäre nun aber denkbar, dass noch eine dritte Kraft auf die Kerne wirkte. Denn wenn auch die Kerne am *homogenen* Metall frei beweglich sind, so könnten sie doch mit einer Kraft  $K_{ab}$  in der Uebergangsschicht von  $a$  nach  $b$  gezogen werden,

1) Bei soliden Metallstücken ist bisher eine Diffusion nicht beobachtet worden.



gerade wie bei der Berührung zweier Flüssigkeiten oder einer Flüssigkeit mit einem Gase die Molecüle eine Oberflächenspannung zu überwinden haben, infolge dereñ es auch nur eine endliche Dampfspannung giebt. In diesem Falle würde sich der Kernfluss  $A_1$  schreiben als:

$$(53) \quad \mathfrak{A}_1 = -\frac{1}{3} u_1 l_1 \frac{\partial \mathfrak{A}_1}{\partial x} + v_1 \mathfrak{A}_1 (e_1 X + K_{ab}).$$

Solche Oberflächenkräfte  $K_{ab}$  sind wahrscheinlich zu berücksichtigen, falls das Körper  $b$  nicht ein Metall, sondern eine Flüssigkeit ist, gegen die das Metall eine Lösungstension zeigt (vgl. weiter unten). Vielleicht sind sie auch einzuführen, wenn man die Potentialdifferenz berechnen will, zu der sich ein Metall bei der Berührung mit dem umgebenden Gase ladet. Bei der Berührung zweier Metalle dagegen wollen wir solche Uebergangskräfte  $K_{ab}$  nicht einführen. Diese Annahme ist für Metalle einigermaassen plausibel. Sie vereinfacht die Betrachtungen erheblich, und wir wollen sehen, ob man dadurch mit den Beobachtungen nicht in Widerspruch kommt. Sollte das der Fall sein, so kann man leicht alle Gleichungen durch Einführung der Kräfte  $K_{ab}$  ergänzen.

Wenn wir nun also jetzt  $K_{ab} = 0$  setzen, d. h. die Gleichung (52), anstatt (53) acceptiren, so muss für den Fall des wahren chemischen Gleichgewichtes  $\mathfrak{A}_1 = 0$  sein. Man erhält also aus (52) unter Rücksicht auf (14):

$$(54) \quad X = \frac{4}{3} \frac{\alpha T}{e_1} \frac{\partial \log \mathfrak{A}_1}{\partial x}.$$

Die Potentialdifferenz, zu der sich beide Metalle laden, ist also:

$$(55) \quad V_a - V_b = \int_a^b X dx = \frac{4}{3} \frac{\alpha T}{e_1} \log \frac{\mathfrak{A}_1^b}{\mathfrak{A}_1^a}.$$

Da diese Betrachtung für jede einzelne Kerngattung gilt, so muss sein:

$$(56) \quad \frac{1}{e_1} \log \frac{\mathfrak{A}_1^b}{\mathfrak{A}_1^a} = \frac{1}{e_2} \log \frac{\mathfrak{A}_2^b}{\mathfrak{A}_2^a} = \frac{1}{e_3} \log \frac{\mathfrak{A}_3^b}{\mathfrak{A}_3^a} \text{ etc.}$$

Haben wir nur zwei einfache Kerngattungen, und ist  $e_1 = e$ ,  $e_2 = -e$ , so wird (56) zu:

$$(57) \quad \log \frac{\mathfrak{N}_1^b \mathfrak{N}_2^b}{\mathfrak{N}_1^a \mathfrak{N}_2^a} = 0, \quad \text{d. h.} \quad \mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2 = \chi(T),$$

d. h. das Product aus der Anzahl der freien positiven und negativen Kerne in der Volumeneinheit ist eine universelle Function der Temperatur. Diesen Satz hatten wir ja schon oben an zwei Stellen zur Vereinfachung der zunächst erhaltenen allgemeinen Formeln benutzt. Der Satz würde aber nicht gelten, wenn die Anziehungskräfte  $K_{ab}$  nicht Null wären.

Wenn wir ausser einer Gattung einfacher positiver Kerne auch eine Gattung positiver Doppelkerne besässen, so würde nach (57) sein, wenn man  $e_1 = e$ ,  $e_3 = 2e$  setzt:

$$\text{d. h.} \quad \log \left( \frac{\mathfrak{N}_1^b}{\mathfrak{N}_1^a} \right)^2 = \log \frac{\mathfrak{N}_3^b}{\mathfrak{N}_3^a}.$$

$$(58) \quad \mathfrak{N}_1^2 : \mathfrak{N}_3 = \psi(T),$$

d. h. eine universelle Function der Temperatur. Man erkennt in den Gleichungen (57) und (58) die bekannte Form der Dissociations- oder Reaktionsgesetze, wie sie aus dem Guldberg-Waage'schen Massegesetz sofort folgt. Bei der letzten Gleichung (58) haben wir z. B. den Vorgang einer Dissociation, weil ein Kern der Gattung 3 sich spaltet in zwei Kerne der Gattung 1. Daher muss nach den Dissociationsgesetzen  $\mathfrak{N}_1^2 : \mathfrak{N}_3$  nur eine Function der Temperatur sein, d. h. von der Concentration, d. h. der besonderen Natur des Metalles, unabhängig. — Bei der Gleichung (57) handelt es sich um die Reaction, dass ein Kern der Gattung 1 und ein Kern der Gattung 2 sich zu einem elektrisch neutralen Ding vereinigen, oder sich einfach überhaupt neutralisiren. Da in unseren Gleichungen immer nur die Anzahl der Stellen mit freier elektrischer Ladung auftritt, so resultirt daher (57) aus den Dissociationsgesetzen.

Es liegt nun nahe, auch die zweite Folgerung der Dissociationstheorie, die van't Hoff'sche Gleichung<sup>1)</sup>:

$$(59) \quad r = \frac{2}{3} \alpha T^2 \frac{\partial \log (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2)}{\partial T}$$

1) Vgl. z. B. W. Nernst, Theoret. Chemie, 2. Aufl. p. 591. Die dort eingeführte Gasconstante  $R$  ist identisch mit unserem Werte  $\frac{2}{3} \alpha$ , wie aus Formel (3) hervorgeht.

anzuwenden, bei welcher  $r$  die Reactionswärme bedeutet, die entsteht, wenn sich ein positiver und ein negativer Kern neutralisiren. Mit Annahme der Formel (39') entsteht:

$$(59') \quad r = 2 \alpha T,$$

*d. h. die Reactionswärme ist einfach gleich der kinetischen Energie, welche die freien Kerne vor der Vereinigung besessen haben.* Es ist dies sofort verständlich, wenn man der neutralen Aetherstelle, zu welcher sich beide Kerne vereinigt haben, keine äussere und innere kinetische Energie, und überhaupt keine Energie mehr zuschreibt. Der Vorgang ist dann so zu denken: Es kann eintreten, dass zwei Kerne (ein positiver und ein negativer) durch den Stoss auf andere Kerne oder auf ponderable Atome ihre ganze kinetische Energie eingebüsst, d. h. abgegeben haben. In diesem Falle folgen sie ihrer gegenseitigen elektrostatischen Anziehung und vereinigen sich zu einer neutralen Aetherstelle. Die numerischen Werte (39') und (59') möchte ich aber immerhin vorläufig nur als hypothetische hinstellen. Die genauere numerische Bestimmung der Functionen  $\varphi(T)$  und  $r$  aus den Beobachtungen soll im II. Teil besprochen werden. Eine solche Bestimmung ist thatsächlich leicht möglich, wie dort gezeigt werden wird.

Um die Grössenordnung der zu erwartenden Contactpotentialdifferenz zu taxiren, setzen wir in (55):

$$\log \mathfrak{R}_1^b : \mathfrak{R}_1^a = 1.$$

Dann folgt:

$$V_a - V_b = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} T = 5,9 \cdot 10^{-7} \cdot T,$$

wenn man den Wert von  $\alpha/e$  nach (22) benutzt. Drückt man die Potentialdifferenz nach elektromagnetischem Maass aus, so ist diese Zahl mit  $3 \cdot 10^{10}$  zu multipliciren, drückt man sie in Volt aus, so ist sie nur mit  $3 \cdot 10^2$  zu multipliciren. So ergibt sich:

$$V_a - V_b = 18 \cdot 10^{-5} \cdot T \text{ Volt,}$$

d. h. bei  $T = 18^{\circ} \text{ C.}$ , d. h.  $T \approx 291$ :

$$V_a - V_b = 52 \cdot 10^{-3} = 0,052 \text{ Volt.}$$

Wie man sofort aus (55) erkennt, ist das Volta'sche Spannungsgesetz erfüllt.

9. Thermoelektricität.

Die thermoelektrische Potentialdifferenz  $V - V'$  zwischen zwei Enden eines Metallstabes, welche auf verschiedenen Temperaturen  $T$  und  $T'$  gehalten werden, ist allgemein sofort aus (31) zu berechnen als:

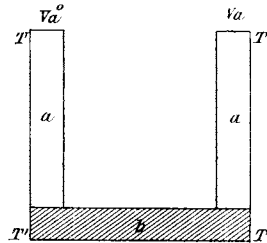
$$(60) \quad V - V' = \int_T^{T'} X dx = \frac{4}{3} \alpha \int_T^{T'} \frac{e_1 v_1 \frac{\partial N_1}{\partial T} + e_2 v_2 \frac{\partial N_2}{\partial T} + \dots}{e_1^2 v_1 \mathfrak{N}_1 + e_2^2 v_2 \mathfrak{N}_2 + \dots} T dT.$$

Nimmt man nur zwei Gattungen einfacher Kerne an, für die das Dissociationsgesetz (39) gilt, so folgt:

$$(61) \quad V - V' = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} \int_T^{T'} \left\{ T \frac{\partial \log N_1}{\partial T} - \frac{\sigma_2 \varphi}{\sigma_1 + \sigma_2} \right\} dT,$$

wie auch aus (49) direct hervorgeht.

Wir wollen eine thermoelektrische (offene) Kette aus zwei Metallen,  $a$  und  $b$ , bilden durch folgende, aus der Figur ersichtliche Anordnung, sodass die offenen Enden der Kette aus gleichem Metall und von gleicher Temperatur sind. Die Contactpotentialdifferenz an der Berührungsstelle der Metalle  $a$  und  $b$ , welche die Temperatur  $T$  hat, ist nach (55), wenn wir die Anzahl der Kerne der Gattung 1 einfach als  $\mathfrak{N}$  ohne Index bezeichnen, ihre Ladung als  $e$ :



$$(62) \quad V_a - V_b = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} T \log \frac{\mathfrak{N}^b}{\mathfrak{N}^a},$$

Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Enden des Stabes  $b$  ist nach (61):

$$(63) \quad V_b - V'_b = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} \int_T^{T'} \left\{ T \frac{\partial \log \mathfrak{N}^b}{\partial T} - \frac{\sigma_2^b \varphi}{\sigma_1^b + \sigma_2^b} \right\} dT.$$

Die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der Metalle  $a$  und  $b$ , welche die Temperatur  $T'$  hat, ist:

$$(64) \quad V'_b - V'_a = \frac{4}{3} \frac{\alpha T'}{e} \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b},$$

wenn mit  $\mathfrak{N}^a$ ,  $\mathfrak{N}^b$  die Anzahl der Kerne der Ladung  $e$  bei der Temperatur  $T'$  in beiden Metallen bezeichnet wird.

Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Enden des Stabes  $a$ , in welchem ein Temperaturgefälle besteht, ist nach (61):

$$(65) \quad V'_a - V_a^0 = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} \int_{T'}^T \left\{ T \frac{\partial \log \mathfrak{N}^a}{\partial T} - \frac{\sigma_2^a \varphi}{\sigma_1 + \sigma_2} \right\} dT.$$

Durch Addition der letzten vier Gleichungen entsteht als Ausdruck für die Potentialdifferenz an den offenen Enden der Kette, d. h. für seine elektromotorische Kraft  $E$ :

$$(66) \quad \left\{ \begin{aligned} E = V_a - V'_a &= \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} \left\{ T' \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b} - T \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b} \right. \\ &\quad - \int_{T'}^T T \frac{\partial \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b}}{\partial T} dT \\ &\quad \left. + \int_T^{T'} \left[ \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \right)_a - \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \right)_b \right] \varphi(T) dT \right\}. \end{aligned} \right.$$

Aus dieser Formel ergibt sich, dass in einem, aus einem einzigen Metall gebildeten Kreise, welcher ein beliebiges, vielleicht sehr ungleichförmiges Temperaturgefälle besitzt, doch niemals ein Thermostrom zu stande kommt.<sup>1)</sup>

Ein positives  $E$  bedeutet, dass der Thermostrom an der Lötstelle der Temperatur  $T'$  von  $a$  nach  $b$  fließt, wenn die offenen Enden der Kette leitend verbunden werden.

Der letzte Term in (66) ist bei allen Metallen, in denen die Leitfähigkeit der einen Ionengattung die der anderen sehr übertrifft, sehr klein. Mindestens kann man wohl das Verhältnis  $\sigma_1 : \sigma_2$  von der Temperatur als unabhängig ansehen, sodass, wenn man nach (39') und (59')  $\varphi$  als von  $T$  unabhängig ansieht, (66) übergeht in:

1) Vgl. über diesen Punkt Winkelmann's Handb. d. Physik 3. (1) p. 302 (Autor F. Braun).

$$(67) \left\{ \begin{aligned} E = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} \left\{ T' \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b} - T \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b} + \varphi(ab)(T' - T) \right. \\ \left. - \int_T^{T'} T \frac{\partial \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b}}{\partial T} dT \right\}. \end{aligned} \right.$$

Hierin bezeichnet

$$(68) \quad (ab) = \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \right)_a - \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \right)_b,$$

eine bei den meisten Metallen kleine Zahl.

Wenn die Anzahl  $\mathfrak{N}$  in beiden Metallen von der Temperatur unabhängig ist, so verschwindet das Integral in (67). Daher folgt:

$$(69) \quad E = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} (T' - T) \left[ \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b} + (ab) \right].$$

Wenn also die Anzahl  $\mathfrak{N}$  der Kerne einer bestimmten Gattung in beiden Metallen von der Temperatur unabhängig ist, so ist die thermoelektrische Potentialdifferenz proportional mit der Temperaturdifferenz der Lötstellen.

Im allgemeinen trifft diese Voraussetzung bei den Metallen nicht zu, eclatant bei allen denjenigen Metallcombinationen, für welche sich bei einer gewissen Temperatur  $T'$  bei festem  $T$  das Vorzeichen der thermoelektrischen Kraft umkehrt.

Bei genügend kleiner Temperaturdifferenz  $T' - T = \vartheta$  kann man setzen:

$$(70) \left\{ \begin{aligned} T' \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b} - T \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b} &= \vartheta \frac{\partial T \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b}}{\partial T} + \frac{1}{2} \vartheta^2 \frac{\partial^2 T \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b}}{\partial T^2} \\ &= \vartheta \left\{ \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b} + T \frac{\partial \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b}}{\partial T} \right\} + \frac{1}{2} \vartheta^2 \left\{ 2 \frac{\partial \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b}}{\partial T} + T \frac{\partial^2 \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b}}{\partial T^2} \right\}, \end{aligned} \right.$$

und

$$(71) \left\{ \begin{aligned} \int_T^{T'} T \frac{\partial \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b}}{\partial T} dT &= \vartheta \cdot T \frac{\partial \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b}}{\partial T} + \frac{1}{2} \vartheta^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( T \frac{\partial \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b}}{\partial T} \right) \\ &= \vartheta T \frac{\partial \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b}}{\partial T} + \frac{1}{2} \vartheta^2 \left\{ \frac{\partial \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b}}{\partial T} + T \frac{\partial^2 \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b}}{\partial T^2} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Daher wird bei genügend kleiner Temperaturdifferenz  $\vartheta$ :

$$(72) \quad E = V_a - V_a^0 = \vartheta m + \frac{1}{2} \vartheta^2 n,$$

wobei ist:

$$(73) \quad \left\{ \begin{array}{l} m = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} \left[ \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b} + \varphi(ab) \right]. \\ n = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} \frac{\partial \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b}}{\partial T}. \end{array} \right.$$

$E$  ist positiv gerechnet, wenn der Thermostrom an der wärmeren Lötstelle von  $a$  nach  $b$  fließt. Die Coefficienten  $m$  und  $n$  sollen der *erste* und *zweite* thermoelektrische Coefficient genannt werden.

Die Differenz  $\varrho_a - \varrho_b$  der specifischen Wärme der Electricität bei der Temperatur  $T$  in beiden Metallen  $a$  und  $b$  ist nach (51):

$$(74) \quad \varrho_a - \varrho_b = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} T \frac{\partial \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b}}{\partial T} - \frac{\alpha}{e} (2 + \frac{4}{3} \varphi) (ab),$$

wobei  $(ab)$  die Abkürzung (68) bedeutet. Setzt man  $\varphi = 3$  nach (39), so entsteht:

$$(74') \quad \varrho_a - \varrho_b = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} T \frac{\partial \log \frac{\mathfrak{N}^a}{\mathfrak{N}^b}}{\partial T} - \frac{\alpha}{e} 6 (ab).$$

[Wenn man in (67), (69), (73) die Beziehung  $\varphi = \text{const.}$  nicht benutzen will, so ist der in jenen Gleichungen auftretende Factor  $\varphi$  zu ersetzen durch

$$\frac{1}{T' - T} \int_T^{T'} \varphi(T) dT,$$

d. h. bei genügend kleinem  $\vartheta$  durch:  $\varphi + \frac{1}{2} \vartheta (\partial \varphi / \partial T)$ . Diese Complication soll aber nicht weiter durchgeführt werden.]

Nach (74) hängt also die Differenz der specifischen Wärmen mit dem zweiten thermoelektrischen Coefficienten zusammen nach der Gleichung:

$$(75) \quad \varrho_a - \varrho_b = n T - (2 + \frac{4}{3} \varphi) \frac{\alpha}{e} (ab).$$

Die Thomson'sche Theorie <sup>1)</sup> der Thermoelektricität liefert einfach:

$$(76) \quad \varrho_a - \varrho_b = n T.$$

Die Differenz der hier dargelegten Theorie gegen die Thomson'sche ist innerlich begründet, da der Vorgang der Stromerzeugung durch eine Temperaturdifferenz nach der hier dargelegten Theorie nicht streng umkehrbar ist. Die Riecke'sche Theorie <sup>2)</sup> ergibt ein anderes Vorzeichen für  $\varrho_a - \varrho_b$ . Riecke nimmt Blei als Metall  $b$  an. Dann ist  $\varrho_b = 0$ . Ferner ist nach Riecke die thermoelektrische Kraft positiv, wenn sie an der heisseren Lötstelle von  $b$  nach  $a$  fliesst. Wenn man  $E$  positiv rechnet in dem von mir hier festgesetzten Sinne, so würde daher aus der Riecke'schen Theorie folgen:

$$(77) \quad \varrho_a = - n T.$$

Riecke gibt nun selbst an, dass diese Gleichung nur bei Platin einigermaassen erfüllt sei. Immerhin wird sie besser erfüllt, als die Thomson'sche Gleichung (76).

Wir wollen an der Hand der von Riecke benutzten Zahlen <sup>3)</sup> die Grösse ( $ab$ ) für Combinationen mehrerer Metalle  $a$  mit Blei  $b$  berechnen auf Grund von (75) unter Benutzung des Zahlwertes für  $\alpha/e$  nach (22). Riecke setzt die Thomsonwärme  $R = \sigma \cdot dT \cdot i_m$ , wobei  $R$  in Grammcaldorien und  $i_m$  die elektromagnetisch gemessene Stromstärke ist. Da nach unserer Bezeichnung die Thomsonwärme  $Q$  mechanisch ge-

1) Von die Darstellung von F. Braun in Winkelmann's Handb. d. Phys. 3. (1) p. 392. Die dortige Formel (6\*):

$$\sigma_1 - \sigma_2 = - T \frac{\partial^2 E}{\partial T^2}$$

ist identisch mit unserer Formel (76). Denn  $E$  ist dort positiv gerechnet, wenn der Thermostrom an der heissen Lötstelle vom Metall 2 zum Metall 1 fliesst.

2) E. Riecke, l. c. p. 388; Experimentalphysik 2. p. 326.

3) Entnommen aus seiner Experimentalphysik 2. p. 320 u. 325. Den Wert  $\varrho_a$  für Eisen habe ich Le Roux (Ann. de chim. et de phys. (4) 10. p. 201. 1867) entnommen.



messen ist, so ist  $Q = 419 \cdot 10^5 \cdot R$ . Ferner ist  $i = 3 \cdot 10^{10} \cdot i_m$ , sodass unsere Gleichung (50):

$$Q = i d T \cdot \rho$$

übergeht in:

$$419 \cdot 10^5 R = 3 \cdot 10^{10} \cdot i_m \cdot d T \cdot \rho;$$

daher die Riecke'sche Bezeichnung  $\sigma$  identisch mit:

$$\sigma = \rho \cdot \frac{3 \cdot 10^{10}}{419 \cdot 10^5}, \text{ d. h. } \rho = 1,4 \cdot 10^{-3} \cdot \sigma.$$

Ferner bezeichnet Riecke den zweiten thermoelektrischen Coefficienten, wenn man die elektromotorische Kraft elektromagnetisch misst und in dem Riecke'schen Sinne positiv rechnet, durch  $\beta$ . Es ist also  $\beta = -3 \cdot 10^{10} \cdot n$  zu setzen. Folgende Tabelle enthält für einige Metalle nach den von Riecke benutzten Angaben die Zahlenwerte von  $\rho_a$  und  $n$ , falls man die thermoelektrische Kraft des Metalles  $a$  gegen Blei misst:

Metall $a$	$\rho_a$	$n$	$(2 + \frac{4}{3} \varphi)(a b)$ $b$ -Blei
Cadmium	+ 14,2 $\cdot 10^{-9}$	- 1,43 $\cdot 10^{-10}$	- 0,121
Zink	5,02	- 0,80	- 0,060
Silber	2,51	- 0,50	- 0,037
Kupfer	0,84	- 0,32	- 0,023
Blei	0,0	0,0	0,0
Zinn	- 0,056	- 0,18	- 0,009
Aluminium	- 0,056	- 0,13	- 0,009
Platin	- 8,36	+ 0,3	+ 0,037
Eisen	- 14,2	+ 1,62	+ 0,130

Diese Zahlen für  $(2 + \frac{4}{3} \varphi)(a b)$  dürften noch recht fehlerhaft sein, weil  $\rho$  und  $n$  an demselben Material bestimmt sein müssen, was hier nicht der Fall ist. Immerhin zeigen sie, dass die oben p. 594 ausgesprochene Vermutung bestätigt ist, dass  $(a b)$  eine kleine Zahl ist. Für Wismut, Selen, Tellur, Antimon, für welche  $(a b)$  jedenfalls grössere Werte hat, liegen keine Bestimmungen gleichzeitig für  $\rho$  und  $n$  vor.

#### 10. Peltiereffect.

Nach den oben auf p. 584 angestellten Ueberlegungen muss ein Strom  $i$ , welcher die Grenzfläche zweier, auf gleicher

Temperatur gehaltener Metalle  $a, b$  in der Richtung von  $a$  zu  $b$  passiert, in der Zeiteinheit die Wärmemenge entwickeln:

$$(78) \quad W = i(V_a - V_b) = \frac{4}{3} \frac{\alpha T}{e} \log \frac{\mathfrak{N}^b}{\mathfrak{N}^a} i$$

(nach Formel 55).  $\mathfrak{N}^a$  bez.  $\mathfrak{N}^b$  bezeichnet die in der Volumeneinheit des Metalles  $a$  oder  $b$  enthaltene Kernzahl irgend einer Gattung, deren Ladung  $e$  ist.

Diese Peltierwärme hängt mit dem ersten thermoelektrischen Coefficienten  $m$  nach (73) in der Weise zusammen, dass ist:

$$(79) \quad W = \left[ -m + \frac{4}{3} \varphi \frac{\alpha}{e} (ab) \right] i T.$$

Wenn also  $(ab)$  zu vernachlässigen ist, so folgt die Thomson'sche Formel:

$$(80) \quad W = -i T \frac{\partial E}{\partial T}.$$

Es hat nun Boltzmann<sup>1)</sup> darauf aufmerksam gemacht, dass diese Thomson'sche Formel wahrscheinlich durch die Complicationen, welche das Wärme- und Elektrizitätsleitvermögen der Metalle hervorbringt, für keine Metallcombination streng erfüllt sein würde. In der That hat Jahn<sup>2)</sup> keine volle Bestätigung der Formel (80) erhalten. Aus den Jahn'schen Zahlen können wir den Term  $\frac{4}{3} \varphi (ab)$  für mehrere Metallcombinationen berechnen (bei 0° C., beide Metalle waren auf 0° C. Temperatur gehalten, da die entwickelte Wärmemenge im Eiscalorimeter gemessen wurde).

Metalle	$m$	$W/iT$	$\frac{4}{3} \varphi (ab)$	$\log \mathfrak{N}^b / \mathfrak{N}^a$
Cu—Ag	+0,71 . 10 <sup>-8</sup>	-0,59 . 10 <sup>-8</sup>	+0,0027	-0,010
Cu—Fe	+3,76 . 10 <sup>-8</sup>	-4,50 . 10 <sup>-8</sup>	-0,0168	-0,076
Cu—Pt	-0,47 . 10 <sup>-8</sup>	+0,46 . 10 <sup>-8</sup>	-0,0003	+0,008
Cu—Zn	+0,50 . 10 <sup>-8</sup>	-0,83 . 10 <sup>-8</sup>	-0,0075	-0,014
Cu—Cd	+0,88 . 10 <sup>-8</sup>	-0,88 . 10 <sup>-8</sup>	0,0	-0,015
Cu—Ni	-6,68 . 10 <sup>-8</sup>	+6,20 . 10 <sup>-8</sup>	-0,0110	+0,105

1) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (2) 96. p. 1258. 1887.

2) H. Jahn, Wied. Ann. 34. p. 768. 1888.

Diese Bestimmungen der Terme  $\frac{4}{3}\varphi(ab)$  sind viel zuverlässiger, als die oben aus dem Thomsoneffect und der thermoelektrischen Kraft gewonnenen, hauptsächlich weil Jahn bei denselben Materialstücken  $m$  und  $W$  bestimmt hat.

Wenn man die aus dem Thomsoneffect ermittelten Zahlen  $(2 + \frac{4}{3}\varphi)(ab)$  combinirt mit den aus dem Peltiereffect ermittelten Zahlen  $\frac{4}{3}\varphi.(ab)$ , so müsste sich daraus  $\varphi$  und  $(ab)$  ergeben. Denn est ist:

$$(ab) - (cb) = (ac).$$

So würde man z. B. für die Combination Cu—Ag aus dem Thomsoneffect nach der Tabelle auf p. 598 erhalten:

$$(2 + \frac{4}{3}\varphi)(\text{Cu, Ag}) = -0,023 + 0,037 = +0,014,$$

während sich aus dem Peltiereffect ergibt:

$$\frac{4}{3}\varphi(\text{Cu, Ag}) = +0,0027.$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{2}{3}\varphi = 0,0027 : 0,0113 = 0,24 \quad \text{und} \quad (\text{Cu, Ag}) = +0,0056.$$

Folgende Tabelle enthält die in dieser Weise aus mehreren Metallcombinationen berechneten Zahlen für  $\frac{2}{3}\varphi$ :

Metalle	Cu—Ag	Cu—Fe	Cu—Pt	Cu—Zn	Cu—Cd
$\frac{2}{3}\varphi$	+0,24	+0,12	+0,005	+1,15	0,00

Völlige Uebereinstimmung der Werte  $\frac{2}{3}\varphi$  lässt sich bei der Mangelhaftigkeit der Beobachtungen (vgl. p. 598) nicht erwarten. Es stimmt aber wenigstens das Vorzeichen, und die numerischen Abweichungen sind nicht allzu erheblich. Im zweiten Teil wird gezeigt werden, dass sich etwa derselbe numerische Wert von  $\varphi$  aus dem thermomagnetischen Effect ergibt.

Die Zahl  $\log \mathfrak{N}^b / \mathfrak{N}^a$  ist nach der Formel (78) vermöge der Daten für  $W: iT$  gewonnen. Man sieht, dass die Anzahl  $\mathfrak{N}$  der freien Kerne pro Volumeneinheit sich in den verschiedenen Metallen nicht stark voneinander unterscheiden. Bei Antimon-Wismut wird dies Verhältnis  $\mathfrak{N}^b : \mathfrak{N}^a$  stärker von 1 verschieden sein.

Aus dem Peltiereffect ergibt sich die bequemste Bestimmung der Contactpotentialdifferenz verschiedener Metalle<sup>1)</sup>, da nach (78) ist:

$$V_a - V_b = W/i = 300 \cdot W/i \text{ Volt.}$$

Es würden daher bei der Temperatur 0° C. folgende Potentialdifferenzen bestehen:

Metalle	Potentialdifferenz
Cu—Ag	— 0,00048 Volt
Cu—Fe	— 0,00367
Cu—Pt	+ 0,00037
Cu—Zn	— 0,00068
Cu—Cd	— 0,00072
Cu—Ni	+ 0,00507

Diese Bestimmungen der Contactpotentialdifferenz basiren allerdings auf der oben p. 590 gemachten Annahme, dass beim Uebergang eines Kernes vom Metall *a* in das Metall *b* keine andere, als eine elektrische Arbeit geleistet wird, d. h. dass eine oben als  $K_{ab}$  bezeichnete Kraft nicht existirt. Diese Annahme ist aber um so plausibler, als sich, wie aus der vorletzten Tabelle hervorgeht, die Kernzahl in den verschiedenen Metallen als nur wenig voneinander verschieden ergibt. Vor allem wird aber das Verschwinden von Kräften  $K_{ab}$  dadurch bewiesen, weil sonst Peltiereffecte eintreten könnten, auch wenn die Metallcombination gar keine thermoelektrische Kraft besässe, es würde also bei Vorhandensein von Kräften  $K_{ab}$  die Thomson'sche Gleichung (80) auch nicht annähernd erfüllt sein.

#### 11. Potentialdifferenz zwischen zwei verschieden concentrirten Lösungen eines Elektrolyten.

Da in einem Elektrolyten die Elektronen an frei bewegliche Massen gebunden sind, d. h. als freie Kerne wirken, so

1) Vgl. E. Riecke, Experimentalphysik 2. p. 324. 1896. — Das von Riecke geäußerte Bedenken, dass der Thomsoneffect den Schluss unsicher macht, trifft hier nicht zu.

muss unsere Formel (32) auch für diesen Fall gelten, nach der die Potentialdifferenz ist:

$$(81) \quad V_a - V_b = \int_a^b X dx = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} T \int_a^b \frac{v_1 d \mathfrak{N}_1 - v_2 d \mathfrak{N}_2}{v_1 \mathfrak{N}_1 + v_2 \mathfrak{N}_2}.$$

Diese Formel muss für einen Elektrolyten mit zwei einwertigen Ionen gelten. Bei ihm ist  $\mathfrak{N}_1 = \mathfrak{N}_2$  proportional der Concentration  $c$  des gelösten Stoffes. Daher liefert (81), da wir  $v_1 : v_2$  annähernd als von der Concentration unabhängig ansehen können:

$$(82) \quad V_a - V_b = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} T \frac{v_1 - v_2}{v_1 + v_2} \log \frac{c_b}{c_a}.$$

Nach Nernst<sup>1)</sup> ist die pro g-Ion wirkende elektrostatische Potentialdifferenz

$$(83) \quad P_a - P_b = R T \frac{v_1 - v_2}{v_1 + v_2} \log \frac{c_b}{c_a}.$$

Dabei ist die Gasconstante  $R$  dadurch defnirt, dass der osmotische Druck, falls 1 g-Ion in der Volumeneinheit enthalten ist, den Wert hat:

$$p = R T.$$

Nennt man  $\mathfrak{N}$  die Anzahl thatsächlich vorhandener frei beweglicher Kerne, wenn 1 g-Ion in der Volumenheit enthalten ist, so ergiebt ein Vergleich mit unserer früheren Formel (3), welcher Vergleich gestattet ist, da der osmotische Druck sich aus den Gasgesetzen berechnet, dass zu setzen ist:

$$R = \frac{2}{3} \alpha \mathfrak{N}.$$

Die nach (83) bestimmte Potentialdifferenz soll pro g-Ion wirken. Da  $\frac{1}{2} \mathfrak{N}$  positive und  $\frac{1}{2} \mathfrak{N}$  negative Kerne, von denen jeder die Ladung  $e$  enthält, im g-Ion vorhanden sind, so wirkt also  $P_a - P_b$  auf die positive Elektrizitätsmenge  $\frac{1}{2} e \mathfrak{N}$ . Auf die Elektrizitätsmenge 1 würde also nach Nernst wirken:

$$V_a - V_b = \frac{P_a - P_b}{\frac{1}{2} e \mathfrak{N}} = \frac{2 R}{e \mathfrak{N}} T \frac{v_1 - v_2}{v_1 + v_2} \log \frac{c_b}{c_a}.$$

Unter Benutzung der Relation für  $R$  geht dieser Ausdruck in unsere Formel (82) über. Die hier dargelegte Theorie gelangt also bei Elektrolyten zu den schon bewährten Formeln der

1) W. Nernst, Theoret. Chem., 2. Aufl., p. 659.

Nernst'schen Theorie.<sup>1)</sup> Man hätte auch oben p. 573 diesen Anschluss als Ausgang für die Berechnung der universellen Constanten  $\alpha$  nehmen können.

## 12. Elektrolytische Thermoketten.

Wenn man als Quelle elektromotorischer Kraft nur den Potentialsprung (82) an der Grenzfläche des Konzentrationsprunges annimmt, so erhält man die von Nernst<sup>2)</sup> dargelegte Theorie der elektrolytischen Thermoketten. Es ist nun aber zu berücksichtigen, dass nach (60) in einem Elektrolyten, in welchem ein Temperaturgefälle besteht, das Potentialgefälle auftritt:

$$(84) \quad V - V' = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} \int_T^{T'} \frac{v_1 - v_2}{v_1 + v_2} \frac{\partial \log \mathfrak{N}}{\partial T} T dT,$$

da in einem aus gleichwertigen Ionen bestehenden Elektrolyten jederzeit  $\mathfrak{N}_1 = \mathfrak{N}_2$  ist. Sieht man  $v_1 : v_2$  als unabhängig von der Temperatur an, so entsteht:<sup>3)</sup>

$$(85) \quad V - V' = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} \cdot \frac{v_1 - v_2}{v_1 + v_2} \int_T^{T'} \frac{\partial \log \mathfrak{N}}{\partial T} T dT.$$

Für Ketten vom „ersten Typus“, d. h. solche Ketten, welche aus demselben Elektrolyten, aber von verschiedener Concentration, bestehen, heben sich diese beiden in jedem Elektrolyt wegen des Temperaturgefälles bestehenden Potentialdifferenzen gegenseitig auf, wenn man annimmt (was bei vollständig dissociirten Elektrolyten gestattet ist), dass die Concentration in der Lösung 1 bei einer beliebigen Temperatur

1) Auf dem von M. Planck (Wied. Ann. 40. p. 561. 1890) eingeschlagenen Wege erhält man auch nach der hier dargelegten Theorie die Potentialdifferenz an der Grenze zweier verschiedener Elektrolyte.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. physikal. Chem. 4. p. 129. 1889.

3) Zu einem ähnlichen, aber allerdings nicht identischen Ausdruck gelangt A. H. Bucherer (Zur Theorie der Thermoelektricität der Elektrolyte und der Metalle, p. 9. Leipzig 1898). Auch seine Theorie der Thermoelektricität der Metalle (l. c. p. 15) hat mit der hier entwickelten Formel (69') Aehnlichkeit, wenn man den Dampfdruck des Metalles proportional der Kernzahl  $\mathfrak{N}$  setzt.

zu der Concentration in der Lösung 2 bei derselben Temperatur in einem constanten Verhältnis steht. Denn dann ist  $\partial \log \mathfrak{R} / \partial T$  für beide Lösungen gleich. In der That hat Duane<sup>1)</sup> für Ketten vom ersten Typus die einfache Nernst'sche Theorie vollkommen bestätigt gefunden.

Für Ketten vom zweiten Typus dagegen, die aus zwei Lösungen derselben Concentration, aber von zwei verschiedenen Elektrolyten bestehen, werden sich die Terme (85) nicht gegenseitig aufheben.

In der That wies Duane nach, dass bei Thermoketten vom zweiten Typus die an ihren Begrenzungen auftretenden, nach Planck zu berechnenden Potentialdifferenzen zur völligen Darstellung der Thermokraft nicht ausreichen. Aus den Experimenten ergab sich, dass die durch das Temperaturgefälle in den beiden Lösungen hervorgebrachten Thermokräfte (bei vollständig dissociirten Lösungen) der Temperaturdifferenz an den beiden Enden proportional und von der absoluten Concentration  $c$  der beiden Lösungen unabhängig seien. Letzteres ergibt sich direct aus der Formel (85), da nur  $\log \mathfrak{R}$ , d. h.  $\log c$  auftritt. Ersteres würde sich aus (85) ergeben, wenn innerhalb des benutzten Temperaturintervalles

$$\frac{\partial \log \mathfrak{R}}{\partial T} = \frac{\text{const.}}{T},$$

d. h.

$$(86) \quad \mathfrak{R} = a \cdot T^b$$

gesetzt werden kann.<sup>2)</sup>

### 13. Potentialdifferenz von Metallen gegen Elektrolyte.

Ein Metall tauche in eine wässrige Lösung, welche positive Metallionen und beliebig andere negative Ionen enthält. Zur Vereinfachung wollen wir annehmen, dass es sich nur um einwertige Ionen handle. Das Metall enthält freie und ge-

1) W. Duane, Wied. Ann. 65. p. 374. 1898.

2) Dass diese Formel bei einem vollständig dissociirten Elektrolyten abweichend von den Gasgesetzen sein kann, ist kein Widerspruch damit, dass für *isotherme* Prozesse die Gasgesetze gelten. Vgl. Bucherer, l. c. p. 6. — Ueber den Zusammenhang des Potentialgefälles in einem ungleich temperirten Elektrolyten mit dem Soret'schen Phänomen vgl. W. Nernst, Theoret. Chem. 2. Aufl. p. 677.

bundene positive Kerne, ihre Anzahl in der Volumeneinheit sei  $\mathfrak{N}_1$  bez.  $\mathfrak{N}'_1$ . Die Lösung enthält nur an Masse gebundene Kerne (Ionen), die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen positiven (welche sämtlich Metallionen seien) sei  $\mathfrak{N}'_2$ . Wir denken uns in der sehr dünnen Uebergangsschicht zwischen Metall und Lösung die Anzahl  $\mathfrak{N}$  der freien positiven Kerne und die Anzahl  $\mathfrak{N}'$  der positiven Ionen stetig variierend von den Werten  $\mathfrak{N}_1$  bis Null, bez.  $\mathfrak{N}'_1$  bis  $\mathfrak{N}'_2$ . Auch die Beweglichkeiten  $v'$  der letzteren (d. h. die Geschwindigkeiten, welche sie annehmen, falls die Kraft von einer Dyne dauernd auf sie wirkt) wollen wir in der Uebergangsschicht als stetig voraussetzen. Im Metalle muss man  $v'_1 = 0$  setzen, da in ihm die gebundenen Kerne keine Beweglichkeit besitzen, in der Lösung hat  $v'$  den aus den elektrolytischen Erscheinungen bekannten Wert  $v'_2$  (Beweglichkeit der Metallionen); in der Uebergangsschicht variire also  $v'$  stetig von Null bis  $v'_2$ .

Wenn sich nun zwischen Metall und Lösung eine Potentialdifferenz ausbildet, derzufolge die elektrische Kraft  $X$  an einer beliebigen Stelle  $P$  der Uebergangsschicht wirkt, so würde nach den Gleichungen (27) und (14) die Anzahl freier Kerne:

$$(87) \quad \mathfrak{N} = e v \mathfrak{N} X - \frac{1}{3} \alpha T v \frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial x}$$

durch die Querschnittseinheit in der Zeiteinheit von Metall zur Lösung gehen und die Anzahl:

$$(88) \quad \mathfrak{N}' = e v' \mathfrak{N}' X - \frac{1}{3} \alpha T v' \frac{\partial \mathfrak{N}'}{\partial x}$$

gebundener Kerne (Metallionen), falls die  $x$ -Axe positiv vom Metall zur Lösung gerechnet wird, und falls besondere Anziehungskräfte  $K_{ab}$  (vgl. oben p. 590) nicht eingeführt werden. Wir wollen sehen, zu welchen Folgerungen man ohne Einführung solcher Kräfte kommt.

Die Gleichungen (87), (88) sind aber auf Grund der Vorstellungen der kinetischen Theorie, d. h. völlig frei beweglicher Kerne, abgeleitet, nach der die Beweglichkeit wohl eine Function des Ortes der Kerne sein kann, aber den einzelnen Kernen derselben Gattung nicht verschiedene Beweglichkeit specifisch anhaftet. Führen wir dagegen diese letztere Annahme für die gebundenen Kerne ein, um die starke Veränderlichkeit



der Beweglichkeit  $v'$  mit  $x$  zu erklären, so ist (88) umzuändern in:

$$(89) \quad \mathfrak{N}' = e v' \mathfrak{N}' X - \frac{4}{3} \alpha T \frac{\partial (\mathfrak{N}' v')}{\partial x}.$$

Ebenso wollen wir (87) umändern in:

$$(90) \quad \mathfrak{N} = e v \mathfrak{N} X - \frac{4}{3} \alpha T \frac{\partial (\mathfrak{N} v)}{\partial x},$$

obwohl wir nicht wissen, in welcher Weise für die freien Kerne  $v$  variiert. Denn in der Lösung kommen sie nicht mehr vor.

Wir denken uns nun den Gleichgewichtszustand erreicht, der erst nach einer sehr kurzen Zeit nach dem Eintauchen des Metalles eintreten wird, während der eventuell etwas Metall in Lösung gegangen ist und so viel Metallionen gebildet hat, dass der Gleichgewichtszustand möglich geworden ist. Jedenfalls setzen wir voraus, dass ein solcher eingetreten sei, d. h. dass kein Metall weiter aufgelöst wird. Auch ein elektrischer Strom fließt im Gleichgewichtsfall nicht. Die Bedingung des Gleichgewichtes braucht nun hier (im Gegensatz zu der oben p. 590 angestellten Betrachtung der Contactpotentialdifferenz zweier Metalle) nicht die zu sein, dass sowohl  $\mathfrak{N}$  als  $\mathfrak{N}'$  verschwindet, sondern es bedeutet auch Gleichgewicht, falls

$$(91) \quad \mathfrak{N} + \mathfrak{N}' = 0$$

ist. In diesem Falle geht nämlich eine Anzahl  $\mathfrak{N}$  freier positiver Kerne nach wachsendem  $x$ , eine gleiche Anzahl Ionen aber entgegengesetzt. Wenn diese ihre ponderable Metallmasse abgeben, und diese den freien Kernen  $\mathfrak{N}$  nachwandert, mit denen sie sich zu Ionen verbindet, so ist der Endzustand genau derselbe, wie der Anfangszustand. Es hat nur ein Massenaustausch stattgefunden, was aber keinen Energiewert repräsentiert, da zunächst die Masse von ihren Kernen getrennt ist, aber sodann sich an andere Kerne angelagert hat. Die Gleichung (91) liefert daher:

$$(92) \quad e (v \mathfrak{N} + v' \mathfrak{N}') X = \frac{4}{3} \alpha T \frac{\partial (v \mathfrak{N} + v' \mathfrak{N}')}{\partial x}$$

Wir nehmen nun nach ähnlichen Ueberlegungen, wie sie Planck<sup>1)</sup> angestellt hat, in der Uebergangsschicht, deren

1) M. Planck, Wied. Ann. 40. p. 563. 1890.

Dicke  $d$  sei, ein constantes Gefälle der Grössen  $v\mathfrak{N}$ ,  $v'\mathfrak{N}'$  an, da dies dem stabilen Zustand entsprechen wird, und schreiben:

$$(93) \quad v\mathfrak{N} = v_1 \mathfrak{N}_1 \left(1 - \frac{x}{d}\right), \quad v'\mathfrak{N}' = v'_2 \mathfrak{N}'_2 \cdot \frac{x}{d}.$$

In der That muss ja für  $x = 0$  (im Metall) sein:

$$v\mathfrak{N} = v_1 \mathfrak{N}_1, \quad v'\mathfrak{N}' = 0$$

und für  $x = d$  (in der Lösung):

$$v\mathfrak{N} = 0, \quad v'\mathfrak{N}' = v'_2 \mathfrak{N}'_2.$$

Nach (92) ist daher:

$$(94) \quad X = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} T \frac{v'_2 \mathfrak{N}'_2 - v_1 \mathfrak{N}_1}{v_1 \mathfrak{N}_1 d + x(v'_2 \mathfrak{N}'_2 - v_1 \mathfrak{N}_1)}.$$

Daher wird die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung:

$$V_1 - V_2 = \int_1^2 X dx = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} T \left\{ \log [v_1 \mathfrak{N}_1 d + x(v'_2 \mathfrak{N}'_2 - v_1 \mathfrak{N}_1)] \right\}_{x=0}^{x=d}$$

oder

$$(95) \quad V_2 - V_1 = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} T \log \frac{v_1 \mathfrak{N}_1}{v'_2 \mathfrak{N}'_2}.$$

Von der Betrachtung der negativen Kerne ist hier ganz abgesehen, weil sie unnötig ist. Die Verteilung von positiven und negativen Ionen in der Lösung und die von freien positiven und negativen Kernen im Metall muss für den Gleichgewichtsfall derartig sein, dass auch die Betrachtung der negativen Ladungen zu dem Ausdruck (95) führen muss.

Wenn man diese Formel mit der Nernst'schen Formel<sup>1)</sup> (die dortige Formel gilt für zweiwertige Ionen, daher ist der Factor  $\frac{1}{2}$  zugefügt)

$$(96) \quad P_2 - P_1 = \frac{RT}{2} \log \frac{P_1}{p_1}$$

vergleicht, worin  $p_1$  den osmotischen Druck der Metallionen,  $P_1$  die Lösungstension des Metalles bezeichnet, so erkennt

1) W. Nernst, Theoret. Chem. p. 664.

man, dass diese Lösungstension nach den hier dargelegten Anschauungen proportional ist:

$$(97) \quad P_1 \sim \frac{v_1 \mathfrak{H}_1}{v_2},$$

welche Gleichung anschaulich zu interpretiren ist. — Da nun

$$(98) \quad v_1 \mathfrak{H}_1 = \frac{\sigma_1}{e^2}$$

ist, falls  $\sigma_1$  die Leitfähigkeit der freien positiven Kerne des Metalles bedeutet, so muss also, da die Ionenbeweglichkeiten  $v_2$  der verschiedenen Metalle in wässrigen Lösungen nicht sehr erheblich variiren, die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung wesentlich durch die Leitfähigkeit der freien positiven Elektronen im Metall bestimmt werden, indem sie mit letzterer wächst. Dieser Satz wird insofern bestätigt, als Nernst edlen Metallen (auch Kupfer) kleine Lösungstensionen zuschreibt, dagegen unedlen Metallen (Zink) grosse Lösungstensionen. In der That ergibt sich nun auch aus dem optischen Verhalten des Silbers, Goldes, Kupfers, dass bei diesen die Leitfähigkeiten der positiven Kerne sehr klein sind, während beim Zink und anderen unedlen Metallen sie verhältnismässig grösser wird.

Betrachten wir eine offene Zink-Kupfer-Kette in äquimolecularer Zinksalz- bez. Kupfersalzlösung, und setzt man an den Zinkstab (*b*) in der Luft wiederum einen Kupferstab, so würde nach (62) und (95) die Potentialdifferenz der offenen Kette sein:

$$(99) \quad V_a - V_b = \sim \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} T \log \frac{v_b \cdot v_a'}{v_a \cdot v_b'}.$$

Hierin ist  $V_a - V_b$  positiv, wenn der Strom bei geschlossener Kette im Draht vom Kupfer (*a*) zum Zink (*b*) geht.  $v_a, v_b$  bezeichnen die Beweglichkeiten der Kerne in beiden Metallen,  $v_a', v_b'$  die Beweglichkeiten der Metallionen in wässriger Lösung. — Ich habe noch nicht die bisher bekannten Metalleigenschaften in der Weise zahlenmässig benutzen können, um die Gleichung (99) quantitativ zu prüfen. Ich möchte aber gleich hier bemerken, dass sie mir unwahrscheinlich erscheint. Denn wie wir oben (p. 592) sahen, entspricht der Factor  $\frac{4}{3} \cdot \alpha / e T$  einer Potentialdifferenz von  $1/20$  Volt. Damit also,

wie es beim Daniell beobachtet wird,  $V_a - V_b$  den Wert von rund 1 Volt erreicht, müsste  $v_b \cdot v_a' / v_a \cdot v_b'$  eine sehr grosse Zahl sein. Es ist aber nicht wahrscheinlich, dass die Beweglichkeiten der Elektronen in Kupfer und Zink sich derartig stark voneinander unterscheiden sollten.

Wenn sich, wie ich durchaus vermute, die Gleichung (99) nicht an der Hand der Erfahrung bestätigt, so ist wohl doch eine eigentliche spezifische Lösungstension in die Rechnungen hier einzuführen, d. h. eine Kraft  $K_{ab}$  (vgl. oben p. 590), welche die positiven Metallionen vom Metall zur Lösung zieht. — Es sollte hier nur versucht werden, wie weit man ohne Einführung einer eigentlichen Lösungstension die Theorie durchführen kann, da man nur dann (vorläufig wenigstens) hoffen kann, die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung aus anderen beobachteten Erscheinungen zu berechnen. Aber ich selbst halte diesen Versuch hier für nicht geglückt.

Wenn ein Strom die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Metall passirt, so müssen besondere Wärmetönungen eintreten, die dem Thomson'schen Satze (vgl. oben p. 599) nicht gehorchen. Dies ergibt sich sowohl bei Einführung einer wirklichen Lösungstension des Metalles, als auch schon nach den hier dargelegten Erörterungen, da bei Stromdurchgang nach der Metallseite zu durch die Abgabe der Ladung der Metallionen Wärmetönungen auftreten werden. Diese Vorgänge brauchen aber zur Ableitung der Potentialdifferenz im Gleichgewichtsfalle nicht herangezogen werden, und daher wird die Thomson'sche Formel des Peltiereffectes im allgemeinen nicht bestätigt sein, wie auch Jahn<sup>1)</sup> fand.

#### 14. Die scheinbare Masse der Elektronen.

Wir wollen uns denken, dass positive Kerne der Ladung  $e$  in constantem Abstand mit der Geschwindigkeit  $\partial \xi / \partial t$  nach der positiven  $x$ -Axe strömen. Wenn  $\mathcal{N}$  Kerne pro Längeneinheit vorhanden sind, so ist die (elektrostatisch gemessen) Stromstärke:

$$(100) \quad i = e \mathcal{N} \frac{\partial \xi}{\partial t}.$$

1) H. Jahn, Wied. Ann. **34**. p. 784. 1888.

In dem Abstände  $d$  soll ein gleich starker, paralleler Rückstrom stattfinden. Dann ist die pro Längeneinheit wirkende Selbstinduction dieses Systems<sup>1)</sup>:

$$(101) \quad L = 2 \log \frac{d^2}{\rho R},$$

wobei  $\rho$  den Radius, d. h. die halbe Dicke der nach der  $x$ -Axe strömenden Elektronen bezeichnet,  $R$  den Radius des im Abstand  $d$  fließenden Rückstromes. Dieser ist immer sehr gross im Vergleich von  $\rho$  zu betrachten<sup>2)</sup>, sodass man für  $L$  schreiben kann:

$$(102) \quad L = 2 \left( \log \frac{d}{\rho} + \log \frac{d}{R} \right) = 2 \log \frac{d}{\rho}.$$

Wenn nun die Stromstärke, d. h. die Geschwindigkeit  $\partial \xi / \partial t$  der Kerne geändert wird, so setzt eine Gegenkraft der Induction ein, welche, in elektromagnetischem Maasse gemessen, den Wert hat:

$$(103) \quad E_m = L \frac{\partial i_m}{\partial t},$$

falls die Stromstärke  $i_m$  in elektromagnetischem Maasse gemessen ist. Da nun  $i_m = i \cdot c$ ,  $E_m = E \cdot c$  ist, falls  $c = 3 \cdot 10^{10}$  und die Inductionskraft  $E$  elektrostatisch gemessen wird, so folgt:

$$(104) \quad E = \frac{L}{c^2} \frac{\partial i}{\partial t}.$$

$E i dt$  bezeichnet die Arbeit, welche man aufwenden muss, damit die Stromstärke  $i$  während der Zeit  $dt$  erhalten bleibt, d. h. die notwendig ist, damit sich die Kerne um die Strecke  $d \xi$  nach der  $x$ -Axe verschieben. Setzt man diese Arbeit gleich  $K' \cdot d \xi$ , so wird also:

$$(105) \quad K' d \xi = E i dt = i \frac{L}{c^2} \frac{\partial i}{\partial t} dt.$$

Benutzt man nun für  $i$  den Wert nach (100), so wird:

$$K' d \xi = \frac{L}{c^2} e^2 \mathfrak{N}^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} d \xi,$$

1) Vgl. P. Drude, Phys. d. Aethers p. 212, Formel (36).

2) Dies gilt selbst für Lichtwellen (vgl. weiter unten), da als Rückstromausdehnung der Querschnitt aufgesetzt werden muss, der überhaupt vom rückströmenden Kerne angefüllt ist, nicht etwa der Querschnitt einer einzelnen rückströmenden Linie von Kernen.

d. h. es ist:

$$(106) \quad K' = \frac{L}{c^2} e^2 \mathfrak{N}^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}.$$

$K'$  ist die mechanisch gemessene Kraft, welche die auf der Längeneinheit vorhandenen  $\mathfrak{N}$ -Kerne beanspruchen, um ihnen eine Beschleunigung  $\partial^2 \xi / \partial t^2$  zu erteilen. Jeder einzelne Kern beansprucht also die Kraft:

$$(107) \quad K = \frac{K'}{\mathfrak{N}'} = \frac{L}{c^2} e^2 \mathfrak{N}' \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}.$$

Wenn der Kern eine Masse  $m$  besäße, so müsste sein:

$$(108) \quad K = m \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2},$$

es ist daher die scheinbare Masse  $m$  des Kernes:

$$(109) \quad m = \frac{e^2}{c^2} L \mathfrak{N}' = \frac{2e^2}{c^2} \log \frac{d}{\rho} \cdot \mathfrak{N}'^{1/2}.$$

Hierbei bezeichnet  $\mathfrak{N}$  die in der Volumeneinheit enthaltene Kernzahl.

Aus dieser Formel (109) ist ersichtlich, dass die scheinbare Masse einer Kerngattung in verschiedenen Metallen nicht immer dieselbe ist, selbst wenn der Kernradius  $\rho$  stets derselbe sein sollte. Denn die scheinbare Masse ist proportional mit der dritten Wurzel von  $\mathfrak{N}$ , d. h. der Kernconcentration. Diese ist aber in verschiedenen Metallen verschieden.

Aber selbst in einem bestimmten Metall kann die scheinbare Masse je nach den Umständen streng genommen etwas variieren, indem die Distanz  $d$  des Rückstromes dadurch beeinflusst werden kann. Allerdings wird diese Veränderung der scheinbaren Masse  $m$  praktisch nicht merklich sein. Bei stationären Strömen und bei Kathodenstrahlen ist die Distanz  $d$  des Rückstromes als sehr gross gegen den Kernradius  $\rho$  anzunehmen. Da nun in der Formel (109) der  $\log$  des Verhältnisses  $d/\rho$  auftritt, so wird die procentische Aenderung von  $m$  ganz unmerkbar sein, auch wenn sich  $d$  in bedeutender Weise ändert. Eine Aenderung von  $m$  gegenüber den bei Kathodenstrahlen erhaltenen Werten liesse sich für Lichtwellen vielleicht denken, da für sie der Rückstrom in der Distanz  $d$  gleich der halben Lichtwellenlänge erfolgt. Aber selbst in diesen Fällen wäre wohl eine merkliche Verkleinerung von  $m$  nur in denjenigen Metallen

zu erwarten, welche, wie Gold, Silber und vor allem Natrium und Kalium-Natrium einen sehr kleinen Brechungsindex besitzen, d. h. eine sehr kleine Lichtwellenlänge hervorbringen.

Legt man nämlich den bei Kathodenstrahlen erhaltenen Wert:<sup>1)</sup>

$$(110) \quad \frac{e}{m} = 1,86 \cdot 10^7 \cdot 3 \cdot 10^{10} = 5,6 \cdot 10^{17}$$

zu Grunde, so würde aus (109) für Kathodenstrahlen etwa folgen:

$$(111) \quad \mathfrak{N}^{1/2} \log \frac{d}{\rho} = 10^{12}$$

Nimmt man nun, was allerdings durchaus willkürlich ist, die Kernzahl  $\mathfrak{N}$  im luftverdünnten Raume der Hittorf'schen Röhre entsprechend den Gasgesetzen an, und nimmt für  $\mathfrak{N}$  die Loschmidt'sche Zahl  $10^{20}$  bei Atmosphärendruck, so würde, selbst wenn der Druck noch in der Hittorf'schen Röhre  $\frac{1}{10}$  mm Quecksilber, d. h. etwa  $10^{-5}$  Atm. betragen sollte,  $\mathfrak{N}$  den Wert  $10^{16}$ , d. h.  $\log d/\rho$  den Wert  $10^7$  besitzen. Wenn nun, wie es für Lichtwellen in Silber z. B. möglich wäre,  $d$  auf den  $10^{-7}$ ten Teil reducirt wäre, im Vergleich zu den Experimenten mit Kathodenstrahlen, so würde dadurch  $\log d/\rho$  den Wert annehmen:  $10^7 - 7 \cdot \log 10$ , d. h. der Wert der scheinbaren Masse  $\rho$  der Kerne würde ganz unmerklich verkleinert sein, etwa im Verhältnis  $2:10^6$ .

Dagegen muss die scheinbare Masse  $m$  sehr viel kleiner werden für die bei Fehlen einer äusseren elektrischen Kraft bestehenden völlig ungeordneten Bewegung der Elektronen. Denn dann befinden sich die rückströmenden Elektronen in minimalen Distanzen der Grössenordnung  $d = 1:\mathfrak{N}^{1/2}$ .

Daher können dann, da bei der ungeordneten Elektronenbewegung die Selbstinduction  $L$  der Kerne sehr klein wird, auch im Aussenraume (Luft) eines Metallstückes keine merklichen Inductionswirkungen entstehen, wenn seine Kerne von innen zur Oberfläche gelangen und von ihr, durch Kräfte  $K_{ab}$  (vgl. p. 590) beeinflusst, reflectirt werden, während nach neueren Auffassungen die Inductionswirkung bei Aufhalten einer ge-

1) W. Kaufmann, Wied. Ann. 62. p. 598. 1897. — S. Simon, Wied. Ann. 69. p. 611. 1899.

ordneten schnellen Bewegung von Elektronen (Aufprallen der Kathodenstrahlen auf die Antikathode) in der Erscheinung der Röntgenstrahlen<sup>1)</sup> zu Tage tritt.

---

Im folgenden II. Teil wird gezeigt werden, dass man sämtliche beobachteten galvano- und thermomagnetischen Effecte auf der hier benutzten Grundlage anschaulich erklären und berechnen kann ohne Zuhilfenahme neuer Hypothesen.

Leipzig, Februar 1900.

---

1) Hinsichtlich ihres Verhältnisses zu den Becquerelstrahlen scheint aus den Versuchen über ihre magnetische Ablenkbarkeit hervorzugehen, dass letztere wirklich frei fliegende Kerne sind, die die radioactiven Körper entsenden, während die Röntgenstrahlen lediglich in heftigen, aber kurzen Inductionstößen bestehen, welche den Zusammenhang eines an ein Gasmolecül gebundenen positiven und negativen Kernes zerstören und daher das Gas leitend machen können.

(Eingegangen 22. Februar 1900).

---