12. *Theoretische Bestimmung des Verhältnisses von Wärme- und Elektricitätsleitung der Metalle aus der Drude'schen Elektronentheorie;* *von Max Reinganum.*

Hr. Drude hat kürzlich eine Elektronentheorie der Metalle gegeben[1]) und gezeigt, dass sich aus dieser Theorie das Verhältnis k/σ der Leitfähigkeiten für Wärme und Elektricität der Grössenordnung nach berechnen lässt.[2])

Diese Rechnung giebt deshalb nur die Grössenordnung dieses Verhältnisses, weil in derselben von zwei nur höchst ungenau bekannten Zahlen, dem Loschmidt'schen Wert der absoluten Zahl von Gasmolecülen im Gramm und dem Thomson'schen Wert des elektrischen Elementarquantums, Gebrauch gemacht wird.

Es lässt sich nun zeigen, dass die Benutzung jener beiden Zahlen nicht nötig ist, und dass man durch eine einfache Umformung mit den gut bekannten Werten des elektrochemischen Aequivalentes und der aus der Gastheorie folgenden Geschwindigkeit von Wasserstoffmolecülen das Verhältnis k/σ berechnen kann.

Hierzu gehen wir von der Drude'schen Gleichung (20) aus

$$\frac{k}{\sigma} = \tfrac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 . T. \tag{1}$$

Hierin bedeuten k und σ die Leitfähigkeiten des Metalles für Wärme und Elektricität, e ist die Ladung eines Elektrons im elektrostatischen Maasse, T bedeutet die absolute Temperatur und α ist durch die Gleichung definirt[3])

$$\frac{m_e u_e^2}{2} = \alpha T, \tag{2}$$

worin m_e die Masse eines Elektrons und u_e die mittlere Geschwindigkeit desselben bezeichnet. Gleichung (1) ist für den

1) P. Drude, Ann. d. Phys. **1.** p. 566. 1900.
2) l. c. p. 577—579.
3) Vgl. l. c. p. 572.

Fall aufgestellt, dass die Zahl der Elektronen von der Temperatur unabhängig ist, sie liefert daher den „normalen Wert" von k/σ.

Durch Combination von (1) und (2) erhalten wir

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{1}{3.T}\left(\frac{m_e \cdot u_e^2}{e}\right)^2. \tag{3}$$

Nach der Grundhypothese der Drude'schen Theorie ist nun

$$m_e u_e^2 = m_H u_H^2, \tag{4}$$

wenn m_H und u_H Masse und Geschwindigkeit eines Molecüles gasförmigen Wasserstoffs von gleicher Temperatur bezeichnen.

Die Gleichung (3) wird daher

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{1}{3\,T}\left(\frac{m_H \cdot u_H^2}{e}\right)^2. \tag{5}$$

Diese Beziehung lässt sich aber einfach prüfen.

Aus der Gastheorie ergiebt sich für $T = 291$

$$u_H^2 = 3{,}605 \,.\, 10^{10}\,\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}.$$

Die Elektrolyse liefert, da gasförmiger Wasserstoff zweiatomig ist,

$$\frac{2\,e}{m_H} = 9{,}654 \,.\, 10^3 \,.\, 3 \,.\, 10^{10} \text{ elektrostat. Einh.},$$

also

$$\frac{e}{m_H} = 1{,}4481 \,.\, 10^{14}.$$

Beides in (5) eingesetzt ergiebt für $T = 291$

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = \mathbf{0{,}7099 \,.\, 10^{-10}}.$$

Vergleicht man diese Zahl mit den von den Herren Jäger und Diesselhorst experimentell gefundenen Werten[1]), *so ergiebt sich eine überraschende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung.*

Der berechnete Wert reiht sich, wie die Tabelle bei Drude zeigt, ganz unter die experimentell gefundenen ein, er ist etwas grösser als der kleinste der experimentellen Werte, welcher (für Aluminium) $0{,}706 \,.\, 10^{-10}$ beträgt.

1) Vgl. l. c. p. 578; W. Jäger u. H. Diesselhorst, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin **38.** p. 719. 1899.

Um übersehen zu können, inwieweit durch die sich bewährende Gleichung (1) unsere Kenntnis der Metalle vermehrt ist, haben wir zu untersuchen, welche Hypothesen der Drude'schen Theorie zur Ableitung der Gleichung (1) unbedingt notwendig sind.

Es zeigt sich, dass wir auch etwas andere Annahmen, als sie Hr. Drude macht, über die Beweglichkeit der Elektronen einführen können, *dass aber für die lebendige Kraft derselben immer Gleichung (4) anzunehmen ist, und ebenfalls immer für die Grösse ihrer Ladung eine einfache Ladung eines elektrolytischen Ions angenommen werden muss.*

Wir können zum Beispiel die Hypothese über die Beweglichkeit der Elektronen so abändern, dass wir, statt Stösse oder mit solchen äquivalente Ablenkungen der Elektronen untereinander anzunehmen, solche zwischen Elektronen und Metallatomen einführen.[1]) Ist die Grösse eines Elektrons klein gegen die eines materiellen Atomes, so ist dann die mittlere Weglänge eines Elektrons nach einer bekannten Formel von Clausius[2])

$$l' = \frac{4\,W}{S},$$

worin W den von Masse freien Raum im Metall und S die gesamte freie Oberfläche der Metallatome bedeutet. Bei dieser Auffassung der Beweglichkeit ändert sich in den Drude'schen Formeln nur die Bedeutung der mittleren Weglänge. Da aber diese Grösse nicht mehr in Gleichung (1) enthalten ist, so führt auch diese Auffassung zu derselben Beziehung. Diese Theorie würde die Leitfähigkeit in Beziehung zur Zustandsgleichung der Metalle setzen, da für letztere ebenfalls der von Masse erfüllte Raum und die Oberfläche der Molecüle maassgebend sein muss.

Es ist aber auch wahrscheinlich, dass auch die Giese'sche Vorstellung[3]) der Wanderung von Elektronen in Metallen zu demselben Wert von k/σ führt.

Alsdann ist die Vorstellung etwa folgende:

---

1) Von einer derartigen Vorstellung geht Riecke aus; Wied. Ann. **66.** p. 353 u. p. 545. 1898.

2) R. Clausius, Mechan. Wärmeth. 2. Aufl. **3.** p. 54. 1889—1891.

3) W. Giese, Wied. Ann. **37.** p. 576. 1889.

Die Elektronen wandern wie in Elektrolyten an materielle Atome gebunden, werden aber bei Stössen der Atome ohne Arbeitsleistung an andere Atome weiter gegeben. Die Wärmeleitung im Metall geschieht dann durch Stösse der Metallatome, und bei eben denselben Stössen geschieht im Falle eines elektrischen Stromes die Weitergabe der Elektronen.

Nehmen wir für den Augenblick an, die Dichte des Metalles sei nicht grösser als die eines Gases, so bleibt dann Gleichung (7) von Drude offenbar bestehen, nur dass l jetzt die Weglänge eines Metallatomes bedeutet. Ebenso bleiben Gleichung (11) und (12) daselbst bestehen, indem wir durch dieselben nicht die Bahn und Geschwindigkeit eines materiellen Atomes, sondern eines Elektrons, dessen Masse sich immer auswechselt, beschreiben. Es folgt daher Gleichung (1).

Nimmt man die Dichte des Metalles von der wirklichen Grössenordnung an, so ist es wenigstens sehr wahrscheinlich, dass man zu dem gleichen Resultat gelangt, da sich in der Endgleichung die Weglänge heraushebt.

Wegen der Versuche des Hrn. Kaufmann über Kathodenstrahlen, und der durch die Zeeman'schen Versuche glänzend bestätigten Lorentz'schen Theorie, welche den gebundenen Elektronen leuchtender Gase eine Anzahl Freiheitsgrade zuschreibt, erscheint zwar die Annahme nicht zu kühn, in Metallen ganz freie Elektronen anzunehmen; dennoch verdient wohl auch die erweiterte Giese'sche Theorie der Erwägung [1]), denn wenn man freie Elektronen annimmt, so würde, wenigstens wenn ihre Zahl mit der der Metallatome vergleichbar ist, die Theorie des Dulong-Petit'schen Gesetzes der specifischen Wärmen, wie sie nach Principien von Boltzmann durch Richarz [2]) ausgebildet wurde und bis jetzt nicht zu Widersprüchen führt, durch eine gänzlich andere Theorie dieser Gesetzmässigkeit zu ersetzen sein.

Selbstverständlich ist für die Wahl einer der Theorien die Frage von grösster Bedeutung, welche Theorie die thermo-

1) Hr. H. A. Lorentz entscheidet sich in seinem Buche „Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen bewegter Körper" (Leyden 1895) mehr aus mathematischen als physikalischen Gründen für die Annahme ganz freier Elektronen in Metallen.

2) F. Richarz, Wied. Ann. **48.** p. 708. 1893.

elektrischen, thermomagnetischen und magnetooptischen Erscheinungen am besten beschreibt.

Ich habe mir auch aus dem Grunde die Andeutung dieser Theorien gestattet, weil die *Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung* je nach der Wahl der Theorie die Gleichung (1) in verschiedener Weise abändert. Die Berücksichtigung dieses Gesetzes erweist sich deshalb als wünschenswert, weil wir nur dann den theoretischen Wert für k/σ als „normalen Wert" betrachten können.

Nehmen wir mit Hrn. Drude Stösse der Elektronen untereinander an, so tritt durch die Geschwindigkeitsverteilung an Stelle der Gleichung (5) daselbst die andere:

$$\Gamma = 0{,}350271 \,.\, u \,.\, l \,.\, \Re \frac{\partial \mathfrak{G}}{\partial x} \,.^{1}) \tag{6}$$

Die Bedeutung der Buchstaben vgl. bei Drude p. 573. l bedeutet jetzt die mittlere Weglänge bei Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung.

Führen wir, was allerdings durch eine genauere Untersuchung gerechtfertigt werden müsste, denselben Wert von l in Gleichung (10) (l. c.) ein, so wird, Gleichung (1), indem wir gleichzeitig die Drude'sche Gleichung (5) durch unsere Gleichung (6) ersetzen,

$$\frac{k}{\sigma} = 1{,}401084 \left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 . T.$$

Die frühere Rechnungsweise ergiebt dann

$$\frac{k}{\sigma} = 0{,}7460 \,.\, 10^{-10}.$$

Diese Zahl liegt den experimentellen Werten für Cu und Zn am nächsten. Doch ist diese Ableitung nicht zu sicher, zumal auch für dieselbe die schon in der Gastheorie vorhandenen Schwierigkeiten bestehen.[2])

Nehmen wir aber an, dass die Stösse zwischen Elektronen und Metallatomen stattfinden, so kann die Geschwindigkeit der letzteren gegen die der Elektronen als verschwindend klein betrachtet werden, wenigstens wenn die Masse der Elektronen den Wert hat, den Hr. Kaufmann aus der Deflexion der

1) Vgl. L. Boltzmann, Gastheorie **1.** p. 79.
2) l. c. p. 93 ff.

Kathodenstrahlen findet. Durch die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen würde dann also nicht ihre Weglänge modificirt werden, weil die Stösse gegen praktisch ruhende Flächen geschehen. In diesem Falle bleibt also Gleichung (1) ohne Abänderung bestehen.

Die letzte der oben angedeuteten Theorien dürfte wohl bei Einführung der Geschwindigkeitsverteilung zu dem Resultat der Drude'schen Hypothese führen, da die Stösse gegen materielle Ionen, die sich mit gleicher mittlerer Geschwindigkeit bewegen, ausgeübt werden.

Auf alle Fälle ändert die Berücksichtigung des Verteilungsgesetzes das Resultat nur um wenige Procente.

Es erscheint daher, auch ohne Rücksicht auf die Geschwindigkeitsverteilung, durch die hier nachgewiesene gute Bestätigung der Drude'schen Gleichung die Anschauung als bewiesen, dass auch in den Metallen die Elektricität in discreten Mengen von der Grösse elektrolytischer Ionenladungen sich bewegt, und dass für die mit den Ladungen bewegten Massen die Principien der Gastheorie anzuwenden sind.

Dieses Resultat bedeutet eine weitgehende Analogie zwischen der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyte und der Metalle.

Leiden, Mai 1900.

(Eingegangen 21. Mai 1900.)