

179. A. Sommerfeld: Zur Elektronen-Theorie der Metalle nach der wellen-mechanischen Statistik, insbesondere zur Frage des Volta-Effektes.

[Zusammenfassender Vortrag, gehalten in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 28. April 1928.]

(Eingegangen am 5. Mai 1928.)

Die Probleme der metallischen Leitung und die damit zusammenhängenden Fragen nach der Natur des metallischen Zustandes interessieren den Chemiker ebenso wie den Physiker. Diese Probleme schienen noch vor einem Jahre hoffnungslos. Alles widersprach sich. Richardson versicherte uns, daß die Elektronen im Inneren der Metalle wie die Moleküle eines einatomigen Gases eine Maxwellsche Geschwindigkeits-Verteilung besitzen. Denn die aus dem glühenden Metall austretenden „Therm-Ionen“ oder richtiger „Thermo-Elektronen“ befolgen dieses Gesetz. Dann aber müßten die Elektronen auch ihren Anteil an der spezifischen Wärme nehmen: wenn die Metall-Atome 6 Calorien zur spezifischen Mol-Wärme beitragen, müßten die Elektronen als einatomiges Gas volle 3 Calorien liefern, sofern ihre Zahl derjenigen der Metall-Atome gleichgesetzt wird. Nach den Messungen der spezifischen Wärme bleibt aber in Wirklichkeit fast nichts für diesen Elektronen-Anteil übrig. Man müßte also die Zahl der Elektronen viel kleiner annehmen als die Zahl der Metall-Atome. Das scheint widersinnig, zumal bei den typisch einwertigen Stoffen wie Silber und den Alkalien. Außerdem müßte man, um all den anderen thermo- und magneto-elektrischen Effekten Rechnung zu tragen, sich die Elektronen-Zahl frei halten, um sie je nach Bedarf den fraglichen Beobachtungen anzupassen. Der Volta-Effekt mit seinen Potentialdifferenzen von einigen Volt würde phantastisch große Unterschiede der Elektronen-Zahlen in den verschiedenen Metallen verlangen, die Thermo-kraft außerordentlich kleine Unterschiede. Kurz es war ein Rattenkönig von Widersprüchen. Viel beachtet wurde von physikalischer Seite auch eine Schwierigkeit beim Wiedemann-Franz'schen Gesetz. Wie Sie wissen, handelt es sich dabei um das Verhältnis Wärmeleitung zur elektrischen Leitung im Metall. Dieses Verhältnis, geteilt durch die absolute Temperatur, hat nach der Erfahrung (Dieselhorst und Jäger, Grüneisen, um nur die genauesten neueren Messungen zu nennen) einen universellen, für alle Metalle gleichen Wert. Es schien, daß die klassische Elektronen-Theorie in den Händen von Drude diesen Wert gut wiedergeben konnte, und wir sahen dies als die schönste Leistung der klassischen Elektronen-Theorie an. Aber bald darauf zeigte Lorentz durch eine strengere Rechnung, daß der Drudesche Wert im Verhältnis 2 : 3 zu korrigieren war; und damit ging auch hier die zahlenmäßige Übereinstimmung verloren.

Daß im elektrischen Strom wirklich etwas strömt, und daß dieses Strömende konvektiv bewegte Elektronen sind, daran können wir kaum zweifeln, wenn wir eine Kathodenstrahlröhre ansehen. Vor der Kathode haben wir die austretenden Elektronen, die sich durch ihre Ladung und Masse als solche nachweisen lassen. Der elektrische Strom, der die Kathode speist, ist die Fortsetzung des Kathodenstrahls nach rückwärts, also müssen wir schließen, daß auch er aus Elektronen besteht. Das hat schon Wilhelm Weber getan, nur in etwas anderen Worten. Auch läßt sich der konvektive Charakter des elektrischen Stromes direkt experimentell nachweisen durch einen bewundernswerten Versuch von Tolman, in dem der Rückstoß der bewegten und plötzlich gebremsten Elektronen gemessen wird. Im elektrischen Strom haben die Elektronen durch das Feld eine Vorzugsrichtung für ihre Strömung erhalten. Der weitere Schluß ist unabweislich, daß sie ohne Feld eine der Richtung nach unbestimmte, der Größe nach durch die Temperatur des Metalles bestimmte Bewegung besitzen. Man kommt so zur Vorstellung des „Elektronen-Gases“, das im Temperatur-Gleichgewicht mit dem Metall steht.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Elektronen-Theorie dadurch zu restaurieren, daß man gegenüber der scheinbar zu rohen Vorstellung des Elektronen-Gases speziellere Vorstellungen über die Natur des Metallgitters und über die Bewegung der Elektronen in den Zwischenräumen desselben sich bildete. Ich nenne hier besonders die Namen J. J. Thomson, Haber, Bridgman. Aber solche Vorstellungen konnten immer nur einzelnen Erscheinungen des weiten Gebietes angepaßt werden und waren überdies in ihrer Durchführung mit einiger Willkür behaftet. Das Heil kam auch hier von der Quanten-Theorie, und zwar von ihrer jüngsten Ausgestaltung als Wellen-Mechanik. Das Heilmittel bestand nicht in neuen Annahmen über die Elektronen oder Metall-Ionen, sondern in einer neuen Rechenmethode, in einer Reform der Statistik.

Seit Boltzmann wissen wir, daß der physikalische Sinn der Thermodynamik ein statistischer ist. Entropie ist Wahrscheinlichkeit. Bei der Wahrscheinlichkeit aber kommt alles an auf die Definition der gleich wahrscheinlichen Fälle. Wir wollen ein einfachstes Beispiel betrachten. Es handele sich darum, zwei Kugeln (oder Molekeln oder Elektronen) auf zwei Zellen zu verteilen. Nach der klassischen Statistik gibt es 4 Möglichkeiten, die durch das Schema 1 (s. Tafel S. 1178/79) dargestellt werden: beide Kugeln a und b werden entweder in die erste Zelle gelegt oder in die zweite oder auf beide verteilt. Das ist aber nicht die Statistik der Quanten-Theorie, jedenfalls nicht diejenige, die zum Planckschen Strahlungsgesetz führt, wenn wir dieses nach der Vorstellung der Licht-Quanten ableiten wollen. Licht-Quanten der gleichen Frequenz sind nicht voneinander unterscheidbar. Deshalb sind die beiden letzten Fälle, die sich nur durch die Namen der Individuen a und b, nicht aber durch die Besetzungszahlen der Zellen unterscheiden, identisch. Diese Statistik ist von dem Inder Bose für die Strahlungstheorie vorgeschlagen und von Einstein auf die Gas-Theorie ausgedehnt worden. Aber nun kommt noch etwas Neues hinzu, nämlich das Paulische Verbot, wonach sich zwei Individuen niemals im gleichen Quanten-Zustande befinden können. Ordnen wir also unsere beiden Zellen zwei gequantelten Zuständen zu, so scheiden die beiden ersten Möglichkeiten aus, und es bleibt nur ein Fall übrig: das eine Individuum kommt in die eine, das andere in

die andere Zelle. Diese letzte Art der Statistik ist von dem jungen Italiener Fermi und dem jungen Engländer Dirac ausgebaut worden. Wie grundsätzlich verschieden diese drei Arten des statistischen Vorgehens sind, zeigt schon unser einfaches Beispiel: Nach Maxwell-Boltzmann haben wir 4 Möglichkeiten, nach Bose-Einstein 3, nach Fermi-Dirac nur eine.

Für uns kommt weiterhin allein die Fermi-Diracsche Statistik in Betracht. Um das Paulische Prinzip, auf dem sie beruht, in diesem Kreise schmackhaft zu machen, wollen wir nur bemerken, daß dieses Prinzip außer der Theorie der Spektren auch die Theorie des Periodischen Systems der Elemente zu einem gewissen Abschluß gebracht hat. Das Paulische Prinzip zeigt uns nämlich an, an welcher Stelle wir, beim sukzessiven Aufbau der Atome aus Elektronen, eine neue Periode d. h. einen neuen Quanten-Zustand der Elektronen, beginnen müssen. Es zeigt z. B., daß in den Edelgas-Schalen nicht mehr als 8 Elektronen, und daß in der Gruppe der seltenen Erden nicht mehr als 14 Elemente enthalten sein können. Der Grund dafür ist, daß dann alle Quanten-Plätze innerhalb der betreffenden Schale oder Gruppe besetzt sind, daß also ein neu hinzutretendes Elektron sich einen Platz in einer neuen Schale, d. h. in einer neuen Gruppe des Periodischen Systems, suchen muß.

Die neue Statistik steht in engem Zusammenhang mit der Wellen-Mechanik und der Wellen-Natur des Elektrons. Schrödingers Wellen-Mechanik ist eine den atomaren Verhältnissen angepaßte und verfeinerte Mikromechanik; sie verrät ihren statistischen Charakter dadurch, daß sie das einzelne Elektron auflöst in eine Ladungswolke, deren Dichte die größere oder geringere Häufigkeit angibt, mit der das Elektron an dem betreffenden Orte anzutreffen ist. Die de Brogliesche Elektronen-Welle beschreibt einen Schwarm von Elektronen; wir haben eine ebene de-Broglie-Welle bei einem Schwarm von Elektronen, die sich in gleicher Richtung bewegen, oder eine Kugelwelle bei Elektronen, die, von einem Zentrum ausgehend, sich nach allen Seiten ausbreiten. Nur auf das Verhalten von Elektronen-Schwärmen kommt es uns für die Beobachtung an. Das einzelne Elektron ist ja im allgemeinen unbeobachtbar. Das Verhalten des Elektronen-Schwarmes aber wird nach Gesetzen geregelt, die denen der Lichtwellen analog sind. Das behauptet die Wellen-Mechanik und das bestätigt die Erfahrung. Ich zeige hier in Fig. 2 zwei wunderschöne Aufnahmen, die G. P. Thomson in Aberdeen, der Sohn von J. J. Thomson, kürzlich in den *Proceed. Roy. Soc.* publiziert hat. Kathoden-Strahlen von 20—30 KV fallen auf äußerst dünne Folien von Gold oder Celluloid. Hinter der Folie entstehen auf der photographischen Platte Debye-Scherrer-Ringe, genau so, wie wenn Röntgen-Strahlen auf dieselbe Folie fielen. Die Ablenkung der Elektronen bestimmt sich also nach denselben Gesetzen wie die Beugung der Röntgen-Strahlen. Wir sprechen geradezu von der Beugung und Reflexion der Elektronen-Strahlen und berechnen sie nach der Laueschen Theorie der Röntgen-Interferenzen. Die Elektronen interferieren miteinander (*horribile dictu!*) wie die Lichtwellen, das will sagen, es interferieren die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß das Elektron lieber in die eine als in die andere Richtung abgelenkt wird. Die Spannung an der Kathodenstrahlröhre bestimmt die de Brogliesche Wellenlänge, die den Elektronen zugeordnet ist. Sie beträgt bei 20 KV etwa $\frac{1}{10}$ Angström-Einheiten. Der Parallelversuch mit Röntgen-Strahlen dieser Wellenlänge an demselben Goldfilm würde dieselben Interferenzringe liefern. Man könnte aus den Elektronen-

Wellen ebensogut wie aus den Röntgen-Wellen die Struktur der Mikrokrystalle bestimmen, welche den Goldfilm aufbauen.

Die Thomsonschen Versuche sind die schönsten, aber nicht die einzigen Versuche, welche die Wellen-Natur des Elektrons (oder besser gesagt des Elektronen-Schwarmes) zeigen. Versuche von Davisson und Germer, die in den wissenschaftlichen Laboratorien der Bell-Telephon-Compagnie in New York ausgeführt wurden, zeigen entsprechende Beugungs-Phänomene an einem Nickel-Einkrystall. Die Spannung der Kathoden-Strahlen war hier viel geringer, nämlich nur 200 Volt, die ihnen entsprechenden de Broglieschen Wellen sind dann ziemlich weiche Röntgen-Strahlen. Hier treten wie beim ursprünglichen Versuch von Laue, Friedrich und Knipping am Einkrystall der Zinkblende ausgesprochene Interferenz-Flecke auf statt der Interferenz-Ringe bei den mikro-krystallinen Folien. Eine gewisse Verzerrung der Interferenz-Bilder von Davisson und Germer gegenüber den mit Röntgen-Strahlen derselben Wellenlänge erhaltenen erklärt sich daraus, daß der Krystall für diese relativ langsamen Elektronen nicht optisch leer ist, sondern einen Brechungsindex besitzt. Dieser Brechungsindex hängt mit der später zu besprechenden Austrittsarbeit des Elektrons aus dem Metall zusammen.

Solche Versuche werden jetzt an verschiedenen Stellen wiederholt: Mit Elektronen-Strahlen und auch mit Atom-Strahlen. Die Beugungs-Theorie der Elektronen kann hiernach ebenso wie die ganze Wellen-Mechanik als empirisch gesichert gelten. Wir werden sie daher auch auf die Metall-Elektronen anwenden dürfen.

Zunächst kommen wir auf unseren statistischen Ausgang zurück. Wenn wir die Abzählung für ein einatomiges Gas im Sinne der Maxwell-Boltzmannschen Statistik machen, so finden wir das Maxwell'sche Verteilungsgesetz:

$$(I) \quad f = A \cdot e^{-\epsilon/kT}$$

f ist die Anzahl der Gasatome, die in gegebener Richtung mit der kinetischen Energie $\epsilon = \frac{m}{2} v^2$ fliegen, genauer gesagt, die Anzahl der Gasatome, deren Energie zwischen ϵ und $\epsilon + 1$ liegt. T ist die absolute Temperatur, k die für das einzelne Atom gerechnete Gaskonstante, also $= R/N$, wo N die Loschmidtsche Zahl ist. A ist eine Konstante. Trägt man f zur Abszisse v auf, so erhält man die bekannte Glockenkurve (Fig. 3), die dem Gauss'schen Fehler-Gesetz entspricht. Macht man aber die Abzählung im Sinne der Fermischen Statistik, so erhält man:

$$(II) \quad f = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\epsilon/kT} + 1}$$

Hier kommt es nun darauf an, ob A groß gegen 1 oder klein gegen 1 ist. Wenn A klein gegen 1 ist, so geht ersichtlich II in I über. Wenn aber A groß gegen 1 ist, so wird $f = 1$ für alle Geschwindigkeiten, die unterhalb einer gewissen Grenze liegen. Das ist es gerade, was wir nach dem Paulischen Prinzip verlangt haben: Jeder Quanten-Zustand ist einmal und nur einmal vertreten. Der Abfall auf Null tritt erst bei einer Geschwindigkeit ein, die wir \bar{v} nennen werden. Dabei erweist sich \bar{v} als temperatur-unabhängig. Die mittlere

Geschwindigkeit der Gasatome, die wir v_m nennen wollen, ist etwas kleiner als v , aber mit v proportional, nämlich $= \sqrt{\frac{3}{5}} \bar{v}$. Also ist auch diese mittlere Geschwindigkeit v_m temperatur-unabhängig. Dagegen geht die mittlere Geschwindigkeit in der klassischen Statistik bekanntlich proportional mit \sqrt{T} .

Tragen wir uns in einer neuen Figur (Fig. 4) die Gesamt-Energie des Gases, d. i. im wesentlichen das mittlere Geschwindigkeits-Quadrat, als Funktion von T auf, so erhalten wir folgendes Bild: In der klassischen Statistik eine Gerade durch den Nullpunkt der Temperatur-Skala, in der Fermischen Quanten-Statistik zunächst einen temperatur-unabhängigen Verlauf, der erst für hohe Temperaturen in den klassischen Anstieg übergeht. Wir haben eine Nullpunkts-Energie E_0 und dementsprechend auch einen Nullpunkts-Druck p_0 . Der Druck kann qualitativ durch dieselbe Figur dargestellt werden wie die Energie. Zustände, in denen die Energie temperatur-unabhängig ist, nennen wir entartet. Die Gasgleichung lautet hier nicht $pV = RT$, sondern $p = p_0 = \text{konst.}$ Das Elektronen-Gas im Metall ist, wenn wir die Elektronen-Zahl gleich der Zahl der Metallatome setzen, noch bei vielen tausend Grad vollkommen „entartet“. Das hat schon Pauli betont. Und schon Einstein hat hervorgehoben, daß daraus die Wärmekapazität Null für das Elektronen-Gas folgt. Denn die spezifische Wärme ist ja nichts anderes als die Zunahme der inneren Gesamt-Energie bei Erhöhung der Temperatur um einen Grad. Und diese Zunahme ist im ganzen entarteten Gebiet Null, wenigstens in erster Näherung. Damit ist eine Hauptschwierigkeit der alten Elektronen-Theorie aus dem Wege geräumt.

Wie steht es nun mit der Maxwell'schen Geschwindigkeits-Verteilung, die angeblich im Innern des Metalls herrschen und die aus der Beobachtung der Thermo-Elektronen folgen soll? Wir sehen: für die überwiegende Mehrzahl der Elektronen ist die Verteilung der Elektronen keineswegs maxwellisch, sondern temperatur-unabhängig. Nur der äußerste Abfall der Verteilungskurve verhält sich maxwellisch und hängt von der Temperatur ab. Die punktierte Kurve in Fig. 3 soll dies andeuten: bei sinkender Temperatur wird der Abfall in der Fermischen Verteilungs-Kurve steiler und zieht sich andererseits die Maxwell'sche Verteilung mehr auf die Mitte zusammen. Für den Richardson-Effekt kommt es aber nur auf diesen äußersten Abfall an. Denn nur die schnellsten Elektronen sind imstande, aus dem „Käfig“ der Metalloberfläche zu entweichen, wie wir noch näher schildern werden. Es sei in Fig. 5 ξ_0 diejenige Geschwindigkeit, die das Elektron normal zur Oberfläche als x -Komponente haben muß, um die Oberfläche passieren zu können. Wir können aus den Beobachtungen nachweisen, daß dies ξ_0 größer als unsere Grenzgeschwindigkeit v sein muß, daß also in Fig. 3 ξ_0 rechter Hand von v liegt. Das bedeutet aber gerade, daß die wenigen, aus der Oberfläche austretenden Elektronen, die durch das schraffierte Ende in Fig. 3 dargestellt sind, maxwellischen Charakter haben. Damit wäre ein anderer Punkt, den wir eingangs als widerspruchsvoll hervorgehoben haben, befriedigend aufgeklärt.

Beim absoluten Nullpunkt, wo das Verteilungsgesetz eine scharfe Ecke bei der Geschwindigkeit v bildet, sind alle Elektronen des Metalls zwar nicht in Ruhe, aber in ihrer Bewegung an feste Quanten-Zahlen gebunden. Jeder Quanten-Zustand ist besetzt. Wir haben Übervölkerung, „Volk ohne Raum“. Das macht das Pauli'sche Prinzip, welches jeden Quanten-Zustand nur einmal

zu besetzen gestattet. Auch bei höheren Temperaturen gibt es nur wenig Freiheit im Wechsel der Quanten-Zustände; nur die energie-reichsten Elektronen, die oberen Zehntausend, können sich den Luxus der Maxwell'schen Verteilung leisten, und auch nur sie können sich eine Exkursion ins Äußere des Entartungs-Käfigs erlauben. Sie müssen ja, wie wir sagten, eine Normalgeschwindigkeit größer als ξ_0 besitzen. Die dieser Geschwindigkeit entsprechende kinetische Energie:

$$W_a = \frac{m}{2} \xi_0^2$$

verlieren sie beim Austritt aus dem Metall; diesen Betrag müssen sie gewissermaßen als Austritts-Gebühr bezahlen.

Welche Kräfte sind es, die die große Mehrzahl der Elektronen im Metall zurückhalten und nur die schnellsten herauslassen? Die Frage ist gleichbedeutend mit der Frage nach dem Ursprung der Austritts-Arbeit W_a . Bei einem gewöhnlichen Gas, das in einem Gefäß eingeschlossen ist, verhindern die elastischen Kräfte, die die Festigkeit der Wand ausmachen, den Austritt der Gasmoleküle. Bei dem Elektronen-Gas sind diese Kräfte elektrischer Natur, also vermöge der Größe der elektrischen Elementarladung von besonderer Stärke. Das Elektronen-Gas befindet sich, wie wir sagten, in einem elektrostatischen Käfig. Im Innern des Metalls neutralisieren sich durchschnittlich die positiven Metall-Ionen mit den freien negativen Elektronen. Will ein Elektron aber aus dem Metallgitter austreten, so unterliegt es der nach außenhin nicht neutralisierten Anziehung der positiven Metall-Ionen und wird von diesen zurückgehalten, es sei denn, daß es eine exzeptionelle Geschwindigkeit größer als ξ_0 besitzt.

Man kann besondere Umstände herstellen, unter denen Elektronen in merklicher Zahl schon bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Metall austreten. Millikan und seine Schüler bringen starke Felder von einer Million Volt pro cm an der Austritts-Oberfläche an und erzielen schon bei Zimmer-Temperatur merkliche Elektronen-Ströme, die bei steigender Temperatur nicht mehr erheblich ansteigen, allerdings nicht über die ganze Oberfläche verteilt, sondern nur von einzelnen winzigen Stellen derselben ausgehend. Man muß sich vorstellen, daß an solchen Stellen entweder die erforderliche Austritts-Arbeit W_a durch Verunreinigungen heruntergesetzt ist, oder daß durch geometrische Unregelmäßigkeiten (Spitzenwirkung) der Gradient des Feldes heraufgesetzt wird. Wir gelangen also zu folgendem Bilde: Der elektrostatische Käfig, in dem die Elektronen eingeschlossen sind, hat kleine Löcher. Werden die Elektronen von außen her stark abgesaugt, so können sie durch diese Löcher auskommen, unter der gemeinsamen Saugwirkung von außen und Druckwirkung von innen. Der Druck ist im wesentlichen temperatur-unabhängig, nämlich gleich dem Nullpunkts-Druck, ebenso die Saugwirkung. Also ist auch der Elektronen-Strom fast temperatur-unabhängig, ein „kalter Elektronen-Strom“.

Dies möge genügen, um uns die Verhältnisse im Inneren und an der Oberfläche des Metalls zu veranschaulichen. Um es nochmals zusammenzufassen, wir haben uns vorzustellen: Ein Gitter von positiven Metall-Ionen, neutralisiert durch negative Elektronen, welche ihren Zusammenhang mit den Mutter-Ionen verloren haben und im Metall mit einer gewissen kinetischen Energie frei beweglich sind, aber eingeschränkt durch das Pauli-Verbot,

so daß nicht 2 Elektronen den gleichen Bewegungszustand haben können. Diese Elektronen können nur ausnahmsweise den elektrostatischen Käfig verlassen, den die nach außen nicht neutralisierten positiven Ionen bilden.

Wir wenden uns nun zum fundamentalen Problem der Stromleitung. Während ohne Feld gleich viel Elektronen durch jeden Querschnitt in der einen wie in der anderen Richtung hindurchgehen, wird durch das Feld die eine Richtung bevorzugt. Der Überschuß liefert den Strom, und das elektrische Feld (Spannungs-Gefälle), geteilt durch den Strom, gibt den spezifischen Widerstand ρ . Für diesen findet Drude durch ganz elementare kinetische Betrachtungen bis auf einen bei Drude nicht sehr exakt bestimmten Zahlenfaktor den Wert:

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

l ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen, also der durchschnittliche Weg zwischen zwei Zusammenstößen mit Metall-Ionen, n die Anzahl der Elektronen in der Raum-Einheit, v eine mittlere Geschwindigkeit, e und m sind Ladung und Masse des Elektrons. Zu derselben Formel gelangen wir auch nach der neuen Statistik, und zwar mit dem Zahlenfaktor 1, wenn wir unter v unsere Grenzggeschwindigkeit \bar{v} verstehen. Da dieses \bar{v} , wie wir sahen, temperatur-unabhängig ist, so würde es auch der Widerstand sein, wenn nicht die freie Weglänge von der Temperatur abhinge. Steigende Temperatur äußert sich in der steigenden Unruhe der Metall-Ionen, in ihrer Abweichung von der idealen Gitter-Anordnung. Wie beeinflußt diese Unruhe die freie Weglänge? Das hat kürzlich Hr. Houston aus Pasadena untersucht, der den Winter über bei mir gearbeitet hat, und zwar untersucht nach wellen-mechanischen Methoden. Er hatte dabei ein fertig ausgearbeitetes Vorbild in der Temperatur-Abhängigkeit des Laue-Phänomens, die Debye i. J. 1914 behandelt hatte. Hier haben Sie ein zweites eindrucksvolles Beispiel für die Wellen-Natur des Elektrons oder, wieder besser gesagt, des Elektronen-Schwarmes, fast ebenso eindrucksvoll wie die vorher projizierten Beugungsbilder. Die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} , auf die es uns ankommt, ist je nach der Zahl der freien Elektronen von der Größenordnung 1000 km/sec., die zugehörige de Brogliesche Welle hat nach der Wellen-Mechanik eine Wellenlänge von etwa 5 Å. Sie entspricht also sehr weichen Röntgen-Strahlen, wie sie in einer Röhre von nur 4 Volt Spannung erzeugt werden würden. Diese Wellenlänge ist größer als der Atom-Abstand z. B. im Kupfer-Krystall. Daraus folgt, daß keine eigentlichen Laueschen Interferenzflecke auftreten können. Es bleibt nur eine allgemeine Streuung übrig, die von den Laue-Bildern her als kontinuierlicher Untergrund wohlbekannt ist, und die mit der Temperatur, d. h. mit der wechselnden Unregelmäßigkeit des Gitters, zunimmt. Diese Streuung bedeutet Ablenkung der Röntgen-Strahlen aus ihrer primären Richtung und, auf die Elektronen übertragen, Ablenkung der Elektronen-Wellen, d. h. Zusammenstöße von Elektronen mit Metallatomen. Wir sind nach dem heutigen Stand der Theorie nicht in der Lage, den Stoßvorgang individuell zu behandeln, aber die Wellen-Mechanik gibt uns eine sichere Methode an die Hand, um diesen Vorgang statistisch zu beherrschen und anzugeben, wieviel Prozent der auf ein Metall-Ion auffallenden Elektronen nach jeder Richtung pro Zeiteinheit abgelenkt werden. Diese Methode be-

steht eben darin, daß wir das Elektron durch die Elektronen-Welle und das Atom durch das von Schrödinger gezeichnete wellen-mechanische Bild ersetzen. Sie sehen, daß wir auf diese Weise zu einer rationellen statistischen Formel für die freie Weglänge gelangen, nämlich für die Häufigkeit der Ablenkung der Elektronen aus ihrer ursprünglichen Richtung. Diese Formel lautet nach Houston resp. nach Debye:

$$(2). \quad \frac{1}{1} \cdot \infty \frac{1}{x^2} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{e^{\xi}-1}, \quad x = \frac{\Theta}{T}.$$

Sie wird durch Fig. 6 veranschaulicht. Θ ist die von Debye eingeführte charakteristische Temperatur = $h\nu/k$, wo ν die sekundliche Anzahl der Eigenschwingungen der Atome in ihrem Gitter bedeutet. Da der Widerstand sich nach Gl. (1) wie 1:1 verhält, so haben wir Proportionalität des Widerstandes mit der absoluten Temperatur bei großem T und ein starkes Verschwinden bei kleinem T , wie es die genauen Beobachtungen von Grüneisen verlangen. Damit ist zum ersten Male eine rationelle Theorie des elektrischen Widerstandes gewonnen! Von einem un stetigen Abfall des Widerstandes, der die Supraleitfähigkeit auszeichnet, zeigt sich allerdings in unserer Widerstands-Kurve nichts. Dagegen werden die Abhängigkeit des Widerstandes vom Druck nach Beobachtungen von Bridgman, sowie die Absolutwerte des Widerstandes durch die wellen-mechanische Theorie gut wiedergegeben, sogar die Anisotropie des Widerstandes in den hexagonalen Einkristallen von Zink und Cadmium entsprechend dem Umstande, daß ja auch die Beugungs-Erscheinungen je nach der Symmetrie des Krystallgitters verschieden sind. Eine hochinteressante Einzelfrage betrifft die Anzahl der freien Elektronen pro Atom. Nach Houston scheint es, als ob diese Anzahl bei den mehrwertigen Atomen (Pb, Fe, Pt) größer als 1 ist.

Ebenso wie der elektrische Widerstand, hängt der Wärme-Widerstand der Metalle, d. h. ihre reziproke Wärme-Leitfähigkeit, von der freien Weglänge ab. Im Quotienten beider hebt sich aber die freie Weglänge heraus, und es bleibt ein universeller, der Temperatur proportionaler Wert wie das Wiedemann-Franzsche Gesetz behauptet. Der Zahlenfaktor in diesem Gesetz wird nach der neuen Statistik $\pi^2/3$ gegenüber 3 bei Drude und stimmt mit den Beobachtungen noch besser überein als dieser. Damit ist ein weiterer Mangel der klassischen Elektronen-Theorie beseitigt.

Wir kommen schließlich zu dem vielumstrittenen Volta-Effekt, d. h. zu der Potentialdifferenz, die zwischen zwei reinen, trockenen Metallen besteht. Besonders die Chemiker haben an diesen Effekt nie recht glauben wollen und haben ihn durch chemische Vorgänge in den Flüssigkeitshäuten an der Oberfläche der Metalle erklären wollen. Auf der Schule mußten wir aber alle die Voltasche Spannungsreihe lernen als eine für die Metalle selbst charakteristische Rangordnung, die Alkalien und Zink am positiven, die Edelmetalle und Kohlenstoff am negativen Ende der Reihe. Es ist bekannt, daß in der Voltaschen Säule, deren Entdeckung auf das Jahr 1800 zurückgeht, der Volta-Effekt nicht rein zum Ausdruck kommt, daß hier nämlich die befeuchteten angesäuerten Tuchlappen elektrochemisch wirksam sind. Aber es gibt ältere und neuere Versuche, welche die Existenz der reinen Volta-Differenz sicherstellen. Insbesondere zeigt Millikan, daß die Volta-

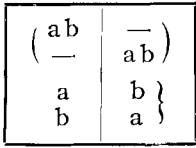


Fig. 1.

Maxwell-Boltzmann 4 Fälle
 Bose-Einstein 3 „
 Fermi-Dirac 1 Fall.

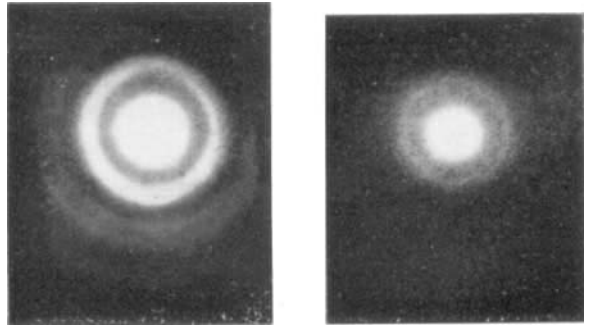


Fig. 2.

Beugungsbilder von G. P. Thomson:
 Kathodenstrahlen nach dem Durchgang durch Metallfolien
 links Gold, rechts Celluloid.

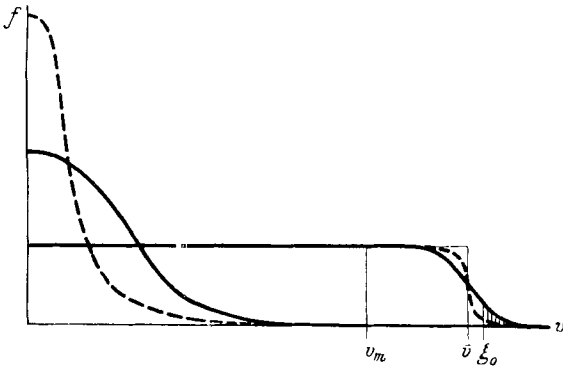


Fig. 3.

Maxwellsche und Fermische Geschwindigkeits-
 Verteilung.

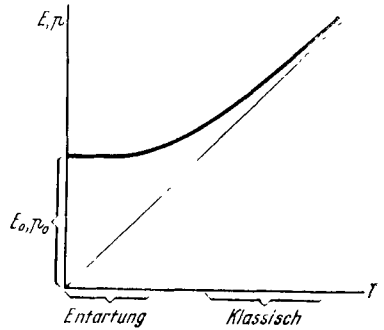


Fig. 4.

Energie oder Druck in Abhängigkeit
 von der Temperatur.

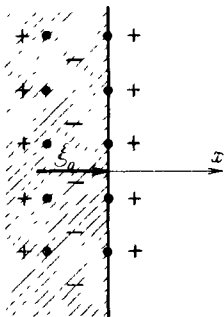


Fig. 5.

Schematisches Bild der
 Oberfläche eines Metalls.

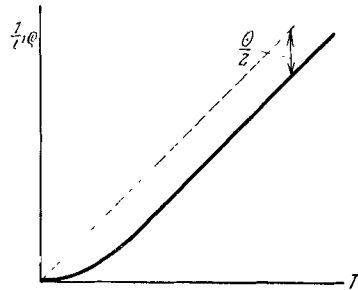


Fig. 6.

Temperatur-Abhängigkeit der reci-
 proken freien Weglänge oder des
 elektrischen Widerstandes.

Differenz gegeben wird durch den Unterschied der Konstanten, welche im Richardson-Effekt den Austritt der Elektronen aus dem Metall bedingen. Dem entspricht nun genau diejenige Erklärung der Volta-Differenz, welche die neue Elektronen-Statistik liefert. Sie lautet nämlich:

$$(3). \quad e V_{12} = C_2 - C_1$$

wobei die Konstante C des Richardson-Effektes die Bedeutung hat:

$$(4). \quad C = W_a - W_i.$$

Von der „äußeren Austritts-Arbeit“ W_a haben wir früher ausführlich gesprochen. Sie ist zu vermindern um eine „innere Austritts-Arbeit“ W_i , die dem Austritt-Bestreiben der Elektronen vermöge ihres sehr hohen inneren Druckes (Nullpunkts-Druckes) entspricht. Die Volta-Differenz ist nicht der Potential-Unterschied des Inneren der beiden Metalle, letzterer ist vielmehr gegeben durch den Unterschied der beiden äußeren Austritts-Arbeiten W_a mit negativem Vorzeichen; sondern die Volta-Differenz ist gleich dem Potential des elektrischen Feldes, welches sich zwischen den beiden Metalloberflächen bei unvollkommener Berührung ausbildet, von der Außenseite der einen bis zur Außenseite der anderen Oberfläche genommen, wie Hr. C. Eckart im Anschluß an meine eigenen Arbeiten begründet hat. Der Name „Berührungs-Elektrizität“ ist in diesem Sinne etwas irreführend. Bei vollkommener Berührung, die wir als „Lötstelle“ bezeichnen können, scheidet die äußere Austritts-Arbeit aus, wie wir durch die Tatsachen der Thermo-Elektrizität nachweisen können.

Der Chemiker interessiert sich meist nicht direkt für den Volta-Effekt, weil er die elektromotorische Kraft der elektrischen Zelle aus anderen Daten berechnen kann. Daß aber der Volta-Effekt auch hier eine Rolle spielt, und zwar bei dem Daniel-Element eine überwiegende Rolle, indem sich hier die Lösungswärme des Zinks und die Kondensationswärme des Kupfers ziemlich genau aufheben, hat kürzlich M. Corbino überzeugend dargetan.

[Ich komme zum Schluß: Unter allen Stoffen, mit denen der Chemiker zu tun hat, nehmen die Metalle eine interessante Sonderstellung ein. Als charakteristisch für die Metalle haben wir nach wie vor die Existenz freier Elektronen anzusehen. Nach Rechnungen, die Herzfeld kürzlich mitgeteilt hat, kann man es gut verstehen, wie bei der dichten Packung der Metallatome ihre äußeren Elektronen in einen instabilen Zustand geraten und sich von ihrem Mutteratom loslösen. Man kann auf diese Weise geradezu vorausberechnen, welche Atome in festem Zustand metallischen Charakter annehmen werden. Um das Verhalten der freien Elektronen im Inneren und an der Oberfläche zu verstehen, brauchen wir die Methoden der Quanten-Theorie in ihrer neuesten wellen-mechanischen Entwicklungs-Phase. Diese Methoden beschreiben das statistische Verhalten der Elektronen in ebenso vollkommener und einfacher Weise wie die Wellen-Theorie des Lichtes die Erscheinungen der Optik und Röntgen-Strahlen wiedergibt. Wie ich höre, beabsichtigt die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft mit der ihr eigenen Großzügigkeit und Wachsamkeit die Erforschung des metallischen Zustandes zu beleben. Aus meinen Ausführungen dürfte hervorgehen, daß der Zeitpunkt für diesen Plan gut gewählt ist, und daß wir auch auf diesem bisher so dunklen Gebiete bald klarer sehen werden.

Unsere moderne Atom-Physik hat überall auf den Errungenschaften der Chemie aufgebaut. Daß auch die Chemiker sich für die neuesten Errungenschaften der Physik interessieren, davon legt Ihre freundliche Einladung zu diesem Vortrage beredtes Zeugnis ab.

Einige Literatur-Angaben.

E. Fermi, Ztschr. Physik **36**, 902 [1926]. — G. P. Thomson, Proceed. Roy. Soc. **117**, 600 [1928]. — C. Davison und L. H. Germer, Nature **119**, 538 [1927]; Physical Rev. **30**, 705 [1927]. — W. Pauli jr., Ztschr. Physik **41**, 81 [1927]. — A. Einstein, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. XXII, 261 [1924]; I, 3, III, 18 [1925]. — A. Sommerfeld, Naturwiss. **15**, 825 [1927]; Ztschr. Physik **47**, 1 [1928], **47**, 43 [1928]. — R. A. Millikan und C. Eyring, Physical Rev. **27**, 51 [1926]. — R. A. Millikan und Lauritsen, Proceed. National Acad. Science **14**, 45 [1928]. — W. V. Houston, Ztschr. Physik **47**, 33 [1928]. — R. H. Fowler, Proceed. Roy. Soc. **117**, 549 [1928]. — R. H. Fowler und L. Nordheim, Proceed. Roy. Soc. **119**, 173 [1928]. — W. V. Houston, Ztschr. Physik **48**, 449 [1928]. — P. Debye, Verhandl. Dtsch. physikal. Ges. **15**, 678 [1913]; Ann. Phys. **43**, 49 [1914]. — J. Frenkel, Ztschr. Physik **47**, 819 [1928]. — K. Eckart, Ztschr. Physik. **47**, 38 [1928]. — M. Corbino, Philos. Magazine [7], **4**, 436 [1927]. — K. F. Herzfeld, Physical Rev. **29**, 701 [1927].

180. Ulrich Hofmann: Die Kohlenstoff-Abscheidung aus Kohlenoxyd und Benzin an Eisen.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 25. April 1928.)

Bei der letztthin veröffentlichten Untersuchung über Glanzkohlenstoff¹⁾ konnte in vergleichsweiser Untersuchung von Glanzkohlenstoff, Retorten-Graphit und Graphit nachgewiesen werden, daß in diesen drei Modifikationen reiner, krystalliner, graphitischer Kohlenstoff vorliegt, und daß die sehr verschiedenen Eigenschaften, wie Aussehen, Härte, chemische Beständigkeit, lediglich bedingt sind durch die Lagerung der Einzelkrystallite und ihre mit steigender Darstellungs-Temperatur regelmäßig zunehmende Größe. Diese „Reihe des schwarzen krystallinen Kohlenstoffs“ ist seitdem von Else Koch-Holm²⁾ mit allen Zwischengliedern von 1200—2700° Darstellungs-Temperatur vollständig dargestellt worden, und die Untersuchung über die Veränderung ihrer Eigenschaften mit der Temperatur ergab eine volle Bestätigung meiner seinerzeit geäußerten Annahme. Die Darstellungs-Methode — thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen — erlaubt es nicht, unter die Darstellungs-Temperatur von Glanzkohlenstoff — 700° — zu kommen, so daß es auf diesem Wege nicht möglich war, Kohlenstoffe mit noch kleineren Krystalliten herzustellen und so die Reihe weiter zu verfolgen

¹⁾ K. A. Hofmann und U. Hofmann, B. **59**, 2433 [1926].

²⁾ Mitt. Siemens-Konzern **6**, 188 [1927].