Physics. — *Zur Thermodynamik und Kinetik der thermoelektrischen Erscheinungen in Krystallen, insbesondere des* BRIDGMAN-*Effektes.* I. Von P. EHRENFEST und A. J. RUTGERS.

(Communicated at the meeting of June 29, 1929).

BRIDGMAN hat 1925 einen neuen thermoelektrischen Effekt in Krystallen entdeckt, den er inneren Peltier-Effekt nennt [1]): Fliesst durch einen Einkrystall-Draht von der in Fig. 1 angegebenen Form (die Schraffierungs-

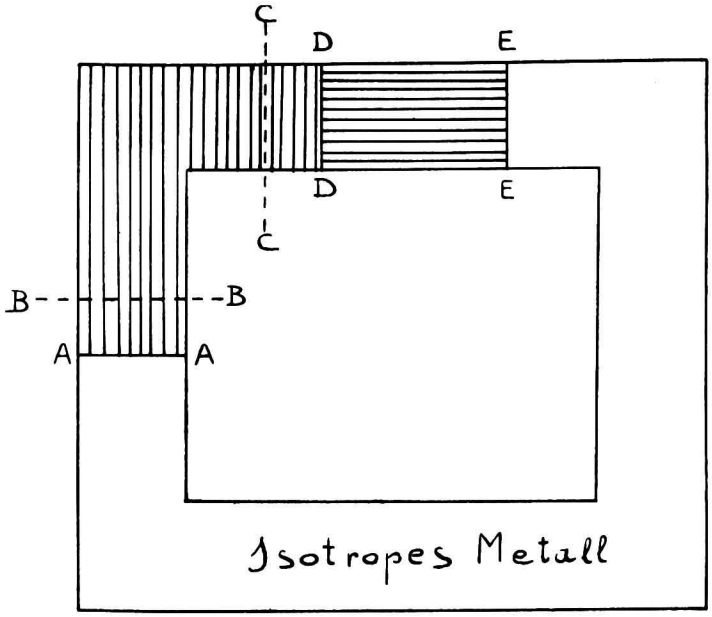

Fig. 1.

richtung bezeichne die Richtung der Hauptachse des als einachsig angenommenen Krystalls) so tritt in dem Knie *BC*, wo die Stromlinien umbeugen, eine lokale reversible Erwaermung auf; diese *raeumliche* Waermeentwicklung ist — aus allgemeinen thermodynamischen Gruenden

[1]) P. W. BRIDGMAN. Proc. Nat. Acad. **11**, p. 608, 1925. Thermal conductivity and thermoelectromotive force of single metal crystals. — Siehe auch: P. W. BRIDGMAN Phys. Rev. **31**, p. 221, 1928.

— entgegengesetzt gleich der Peltierwaerme $\Pi_{\perp\parallel}$, die an der Uebergangsflaeche D auftritt.

Mit Recht weist BRIDGMAN darauf hin, dass dieser Effekt theoretisch darum besonders bemerkenswert ist, weil er schon innerhalb eines *homogenen, ueberall gleichtemperierten* Krystalls auftritt.

BRIDGMAN macht ausdruecklich darauf aufmerksam [1]), dass die Gleichungen, die VOIGT [2]) fuer die thermoelektrischen Erscheinungen in Krystallen laengs thermodynamischem Wege entwickelt hat, diesen Effekt *nicht* liefern. Da allgemein VOIGT's Theorie als Weiterfuehrung der thermodynamischen Theorie von KELVIN [3]) (1856) gilt, so spricht BRIDGMAN die Vermutung aus, dass auch diese den Effekt nicht liefern koenne.

Bei naeherer Analyse dieser Frage [4]) fanden wir zu unserer Ueberraschung Folgendes:

In VOIGT's Formeln fehlen gewisse Glieder, raeumliche Differentialquotienten des Stromvektors enthaltend, die in KELVIN's Gleichungen vorkommen. Es ist dieser Unterschied, der bewirkt, dass VOIGT's Formeln den BRIDGMAN-Effekt nicht liefern.

Die KELVINschen Formeln lassen sich auch kinetisch ableiten, und, wie wir zeigen wollen, schon unter sehr allgemein gehaltenen Annahmen ueber die Elektronenbewegung und ihre Statistik.

Der einzige uns bekannte Versuch, die Thermoelektrizitaet in *Krystallen* kinetisch zu deuten, liegt in der sehr interessanten Arbeit von HOUSTON [5]) vor, die, an SOMMERFELD anschliessend, ebenfalls mit der Fermi-Dirac Statistik fuer die Elektronen rechnet. Bei der naeheren Durchfuehrung des *anisotropen* Modelles ist aber HOUSTON — wie uns scheint — ein Versehen unterlaufen [6]), das seine Rechnungen so sehr vereinfacht, dass er sie bis zu Ende durchfuehren kann. Wir vermoegen nicht zu sehen, wie das auch noch nach Beseitigung dieses vereinfachenden Versehens in aehnlicher Vollstaendigkeit geschehen koennte.

Wir haben deshalb, von vornherein auf eine derartige Vollstaendigkeit des Durchintegrierens verzichtend, das Modell allgemeiner gehalten, und die Rechnung so angeordnet, dass man sie vermutlich durch geringe Modifikationen an die jeweilige Weiterentwicklung der Leitermodelle wird anpassen koennen.

---

1) L.c. p. 611.

2) W. VOIGT. Thermodynamisches zu der Wechselbeziehung zwischen Galvanismus u. Waerme. Ann. d. Phys. **67**, p. 717, 1899. — W. VOIGT. Lehrbuch der Kristallphysik. Teubner 1910. p. 537—551.

3) W. THOMSON. Edinb. Proc. **3**, p. 255, 1854, Edinb. Transact. **21**, p. 153, 1857. Phil. Mag. **11**, p. 379, 1856. Math. a. phys. Papers Vol. **1**, 1882, p. 232, ins bes. p. 287.

4) Wir verdanken einem Vortrag von Prof. BRIDGMAN auf dem Natuurk. Colloquium und der daran anschliessenden Discussion die Anregung zur Beschaeftigung mit dieser Frage.

5) W. V. HOUSTON. Z. f. Ph. **48** p. 449, 1928. Elektr. Leitfaeh. auf Grund d. Wellenmech.

6) Vergl. II § 2 Bemerkung betreffs Gl. 33 und 40 P 462, 463 von HOUSTONS Arbeit. Seine Berechnungen fuer Isotrope Leiter bleiben uebrigens durch dieses Versehen voellig unberuehrt.

I. *Thermodynamische Behandlung* [1]).

§ 1. *Die Gleichungen von* KELVIN. Wir wollen sie zusammenstellen und einige Bemerkungen an sie knuepfen, ehe wir sie thermodynamisch ableiten.

Das Leitersystem bestehe aus Krystallstuecken, die laengs gewisser Diskontinuitaetsflaechen aneinander stossen. Ueberdies moegen die Einzelstuecke von Punkt zu Punkt kontinuierlich verschiedene Zustaende besitzen, z.B. durch Differenzen der chemischen Zusammensetzung oder des Druckes, insbesondere aber wegen einer Temperaturvertheilung $T(x_1\, x_2\, x_3)$. Die Stromvertheilung besitze die Komponenten $i_\alpha\,(x_1\, x_2\, x_3)$ $[\alpha = 1, 2, 3]$, wobei stets sei:

$$\frac{\partial i_\alpha}{\partial x_\alpha} = 0. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)\ ^{2})$$

Wir behaupten: Die reversibele thermoelektrische Waermeentwicklung per c.m. und sec. $\omega\,(x_1\, x_2\, x_3)$ ist darstellbar in der Form:

$$\omega = T \frac{\partial}{\partial x_\beta}\,(i_\alpha\, S_{\alpha\beta}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\mathrm{I})$$

und an den Diskontinuitaets-Flaechen zwischen zwei Medien per c.m. und sec.:

$$\omega = T \,|\, N_\beta\, i_\alpha\, S_{\alpha\beta} \,|_{M'}^{M''} \qquad \begin{matrix} N_1\, N_2\, N_3 \\ \text{die Cosin. d. Normalen} \end{matrix} \quad \ldots \quad (\overline{\mathrm{I}})$$

Ferner: Die elektromotorische Kraft des Leitersystems baut sich auf aus lokalen Beitraegen, deren Komponenten E_α sich spalten in E_α^i die elektromotorische Kraft, die wegen des i-Feldes der Ohmsche Widerstand liefert, und E_α^x, diejenige elektromotorische Kraft, die auch bei Abwesenheit des Stromes wegen der *raeumlichen* Inhomogeneitaeten in der Zusammensetzung und Temperatur des Leitersystems besteht. Fuer die E_α^x erhaelt KELVIN die Darstellung:

$$E_\alpha^x = \frac{\partial T}{\partial x_\beta}\, S_{\alpha\beta} - \frac{\partial R}{\partial x_\alpha} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (\mathrm{II})$$

---

[1]) Die thermodynamische Behandlung, die wir hier zum Vergleich mit der kinetischen voranschicken, weicht nur formell von derjenigen ab, die KELVIN in seiner klassischen Pionierarbeit mit Huelfe von Kreisprozessen gegeben hat. Hingegen ist sie wirklich wesentlich verschieden von derjenigen VOIGT's. — Wir fanden die Thermoelektrizitaet in Kristallen noch an folgenden Stellen besprochen: WINKELMANN Handbuch der Physik (1905), Bd. **4** 1 p. 730 (Art. F. BRAUN, bes. p. 746) erwaehnt kurz die Arbeit von KELVIN und gibt ausfuehrlich die Rechnung von VOIGT wieder. — Handbuch der Physik Bd. **13** Kap. 5 (Art. G. LASKI) p. 205 fuehrt nur einige Resultate der Theorie an. Die experimentellen Arbeiten von G. BORELIUS und A. E. LINDH Ann. d. Phys. **53** p. 97 1917 und E. GRUENEISEN und E. GOENS berufen sich kurz auf die Resultate der Theorie. In der Arbeit von P. W. BRIDGMAN Proc. Nat. Acad. Amer. **11** p. 608, 1925 wird auf die Unstimmigkeit zwischen VOIGT's Resultaten und BRIDGMAN's Experiment gewiesen.

[2]) Wir lassen in der üblichen Weise die Summenzeichen über doppelt autretende Indices weg.

An den Diskontinuitaetsflaechen kommen dann noch Potentialspruenge hinzu:

$$-(R'' - R') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \overline{(\mathrm{II})}$$

Hierin sind $S_{\alpha\beta}(x_1\, x_2\, x_3)$ die Komponenten eines von $i_\alpha(x_1\, x_2\, x_3)$ *un*abhaengigen Tensorfeldes, deren Werte in den Punkten $x_1\, x_2\, x_3$ von dem dort befindlichen krystallinischen Material, seiner Orientierung, seiner *Temperatur* $T(x_1\, x_2\, x_3)$ [1]) und eventuellen anderen Zustandsgroessen, wie elastischen Spannungen etc. abhaengen.

$R(x_1\, x_2\, x_3)$ ist eine skalare Groesse, ebenfalls *un*abhaengig von $i_\alpha(x_1\, x_2\, x_3)$, aber beliebig abhaengig von den anderen angefuehrten Groessen. Ueber die Werte von $R(x_1\, x_2\, x_3)$ und seine Spruenge $R''-R'$ koennen aber irgendwelche thermoelektrische Messungen keinerlei Aufschluss geben. (Die kinetische Deutung fuehrt gerade in dieser Beziehung wesentlich tiefer. Vergl. II § 9).

§ 2. *Ableitung des* BRIDGMAN-*Effektes und der anderen Waerme-Effekte aus den* KELVIN-*Gleichungen*. Entwickele (I) in die folgenden Bestandtheile:

$$\omega = i_\alpha \,.\, T \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_\beta} + i_\alpha \,.\, T \frac{\partial' S_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} + T S_{\alpha\beta} \cdot \frac{\partial i_\alpha}{\partial x_\beta} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Der erste Term entspricht der THOMSON-Waerme $I\,\sigma \dfrac{dT}{dx}$ in einem homogenen (isotropen) linearen Leiter. Der zweite der PELTIER-Waerme; (betrachte ein materiell inhomogenes, aber uniform temperiertes Gebiet). Der *dritte Term* endlich bleibt auch in einem *homogenen Krystall mit uniformer Temperatur* bestehen, und stellt den lokalen Beitrag zum BRIDGMAN-Effekt dar.

$\overline{\omega}$ ist die PELTIER-Waerme an einer Diskontinuitaetsflaeche, wobei aber in krystallinischen Leitern noch zwei Besonderheiten zu bemerken sind: 1. Gl. (I) besagt, dass auch an einer Flaeche, wo zwei *gleiche* und *gleichtemperierte* Krystalle aneinander stossen, ein ω auftritt (siehe z.B. die Waerme $\Pi_{\perp\parallel}$ an Flaeche D der Fig. 1). 2. Wie schon KELVIN voraussagte [2]) und zuerst BORELIUS und LINDH [3]) experimentell bestaetigten, verlangt $\overline{(\mathrm{I})}$ das Auftreten eines $\overline{\omega}$ auch an der freien Oberflaeche der krystallinischen Leiterstuecke, falls ihre Begrenzung schief gegen die

---

[1]) In allen unseren Rechnungen bedeutet $\dfrac{\partial}{\partial x}$ stets die gesammte räumliche Aenderung die nur gelegentlich (z. B. § 2) in die Bestandtheile $\dfrac{\partial}{\partial T} \cdot \dfrac{\partial T}{\partial x} + \dfrac{\partial'}{\partial x}$ gespalten wird.

[2]) W. THOMSON Papers **1** p. 268.

[3]) G. BORELIUS u. A. E. LINDH. Ann. d. Phys. **53** p. 110, 1917.

Krystallachsen verlaeuft. z.B. bei der Anordnung wie in Fig. 2 seitliche Waermeabgabe resp. Aufnahme auf Oberflaechen A und B.
Bemerkungen :

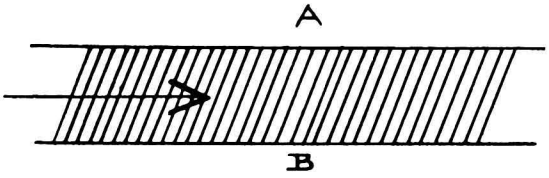

Fig. 2

A. Fuer *isotropes* (oder auch z.B. holoedrisch kubisches) Material ist

$$S_{\alpha\beta}(x) = \delta_{\alpha\beta}\, S(x) \qquad (\delta_{\alpha\beta} = {}^{0}_{1}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

und somit

$$\omega = i_\alpha \,.\, T \frac{\partial S}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} + i_\alpha \,.\, T \frac{\partial' S}{\partial x_\alpha} + TS \frac{\partial i_\alpha}{\partial x_\alpha} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4^a)$$

$$\overline{\omega} = T \,|\, S\, N_\alpha\, i_\alpha \,|_{M'}^{M''} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Wegen (1) *verschwindet hier* also der dritte Term in (4^a), d.h. *der* BRIDGMAN-*Effekt*. Und an der aeusseren Begrenzung der Leiter, wo ja $N_\alpha\, i_\alpha = 0$ ist. verschwindet dann auch die KELVIN-BORELIUS-Waerme.

B. Bei ueberall uniformer Temperatur muss die in der Anordnung der Fig. 1 zwischen B und C in toto entwickelte BRIDGMAN-Waerme entgegengesetzt gleich sein der an der Diskontinuitaets-Flaeche D entwickelten $\Pi_{\perp\|}$. Andernfalls muesste, wie man durch eine ergaenzende Ueberlegung einsehen kann, das System bei einer uniformen Temperatur Strom liefern, entgegen dem zweiten Hauptsatz. Die Gl. (I) liefert — wie es sein muss — dasselbe Resultat: Integriere (I) ueber das gesamte Kniegebiet, T ist constant; GAUSS-Theorem liefert Transformation auf Oberflaechen-Integral. Die Beitraege laengs aeusseren Oberflaechen (KELVIN-BORELIUS-Waerme) erweisen sich in der vorliegenden Anordnung als $= 0$. Die Beitraege bei B, C, sind schliesslich entgegengesetzt gleich der wegen (I) bei D auftretenden Waerme.

C. Die Gleichungen von VOIGT (Beschraenkung auf homogenen ungleich temperierten Kristall) haben die folgende Struktur [1]):

$$\omega = i_\alpha \frac{\partial V_{\alpha\beta}(x_1\, x_2\, x_3)}{\partial x_\beta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Da sie keine $\dfrac{\partial i_\alpha}{\partial x_\beta}$ enthalten, muesste in homogenem uniform temperiertem Krystall ω stets verschwinden- im Widerspruch mit dem experimentellen Nachweis des BRIDGMAN-Effektes.

[1]) W. VOIGT. Lehrb. d. Kristallphysik p. 543, gl. (411). Nur für den Fall eines homogenen i_α-Feldes zieht er die i_α unter das $\dfrac{\partial}{\partial x_\beta}$ p. 549 gl. (429).

§ 3. *Ein Huelfstheorem* zur Erleichterung der thermodynamischen Ableitung von I und II. Ein Vektorfeld $K_\alpha\,(x_1\,x_2\,x_3)$ besitze in einem Gebiet Γ folgende Eigenschaft. Mit *jedem* i_α-Feld, das den Bedingungen genuegt:

$$\frac{\partial i_\alpha}{\partial x_\alpha} = 0 \quad \text{(im Inneren von } \Gamma) \quad . \; . \quad (7) \qquad N_\alpha\, i_\alpha = 0 \quad \text{(auf Oberfläche von } \Gamma) \quad . \; . \quad (8)$$

liefere es

$$\int_\Gamma d\tau\, K_\alpha\, i_\alpha = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

Es existiert dann ein $\Psi\,(x_1\,x_2\,x_3)$, so dass:

$$K_\alpha = -\frac{\partial \Psi}{\partial x_\alpha} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (10)$$

Beweis: Zerlege das i-Feld in in sich zuruecklaufende Stromroehre; da in den verschiedenen Roehren die Stroemung noch unabhaengig variiert werden kann, muss das Integral (9) schon fuer jede einzelne Stromroehre separat $= 0$ sein; daraus folgere: Linienintegral

$$\int K\, ds = 0$$

und zwar fuer *jede* geschlossene Kurve, weil ja (9) fuer beliebige Stroemungen (7), (8), gelten soll. Daraus weiter (10).

§ 4. *Zwei Annahmen ueber die reversible Waermeentwicklung* $\omega\,(x_1\,x_2\,x_3)$.

A. Gehoeren zu den Stromvertheilungen $i'_\alpha\,(x)$ und $i''_\alpha\,(x)$ die reversiblen Waermeentwicklungen $\omega'\,(x)$ und $\omega''\,(x)$, so zu $i_\alpha = i'_\alpha + i''_\alpha$ die Waerme $\omega = \omega' + \omega''$.

B. ω haengt ab von i_α und $\frac{\partial i_\alpha}{\partial x_\beta}$, aber *nicht* von hoeheren Differentialquotienten $\frac{\partial^2 i_\alpha}{\partial x_\beta\, \partial x_\gamma}$ etc. [1]).

Es ist zweckmaessig sogleich ω/T statt ω zu betrachten: (im Hinblick auf II H.S.). Aus *A*. und *B*. folgt:

$$\frac{\omega}{T} = i_\alpha\, A'_\alpha + \frac{\partial i_\alpha}{\partial x_\beta}\, B_{\alpha\beta} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

A'_α und $B_{\alpha\beta}$ sind Funktionen von $x_1\,x_2\,x_3$, da sie von Material- und Temperatur-Vertheilung abhaengen. (Da bei Koordinatendrehung die i_α sich wie Vektorkomponenten, ω wie ein Skalar verhaelt, so A'_α, $B_{\alpha\beta}$

---

[1]) Auch die kinetische Rechnung macht diese Beschraenkung plausibel.

wie die Komponenten eines Vektor- und Tensor-Feldes). (11) laesst sich umformen in:

$$\frac{\omega}{T} = i_\alpha A_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_\beta}(i_\alpha B_{\alpha\beta}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

wo

$$A_\alpha = A'_\alpha - \frac{\partial B_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

§ 5. *Anwendung des II. Hauptsatzes* liefert eine naehere Beschraenkung der Koeffizienten A_α wodurch (12) gerade die Form (I) annimt. Der Zustand des Leitersystems bleibt naemlich zeitlich constant und also auch seine *Entropie*[1]). Somit muessen die pro Zeiteinheit an den verschiedenen Stellen des Leiters reversibel an die Waermereservoire abgegebenen Waermemengen ω solchen Entropieabgaben (positiven und negativen) ω/T entsprechen, dass letztere bei Summation ueber das ganze Leitersystem sich zu Null ergaenzen[2]). D.h. es muss sein:

$$\int d\tau \frac{\omega}{T} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

oder wegen (12):

$$\int d\tau \left[i_\alpha A_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_\beta}(i_\alpha B_{\alpha\beta}) \right] = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

und zwar fuer *jede moegliche*, d.h. den Bedingungen (7), (8) genuegende i-Vertheilung.

Nimm nun solche in sich zuruecklaufende i-Vertheilungen, die schon in einem endlichen Abstand von der Oberflache des Leiters kontinuierlich

---

[1]) Fuer VOIGT's thermodynamische Berechnungsweise ist characteristisch, dass bei ihm trotz der Stationaritaet und trotz der Beschraenkung auf die reversibeln Theile des Prozesses die Entropie des einzelnen Volumelementes dauernd mit der constanten Geschwindigkeit $\dot{\omega}/T$ veraendern soll. — Siehe Lehrbuch der Kristallphysik Gl. 398 p. 539. Vergl. auch VOIGT's "Compendium der theor. Physik" (Leipzig 1896) II p. 324, 335, Rechnung fuer Isotrope Leiter.

[2]) Es ist hiebei in der neblichen Weise angenommen, dass trotz des begleitenden irreversibeln Prozesses der gewoehnlichen Waermeleitung fuer den reversibeln Theil des Prozesses separat die Erfuellung des IIten Haupsatzes zu verlangen ist. Die so gewonnenen Resultate werden durch die kinetische Rechnung bestaetigt. Vergleiche auch das Kreisprozessverfahren mit offenen, stets uniform temperierten Leitern (lineare, isotrope Leiter) durch das H. A. LORENTZ Arch. Neerland. **20**, 1885 und Pogg. Ann. **36**, 1889 den Einwand vermeidet, den BOLTZMANN (Wien. Akad. **96**, 1887. — Wiss. Abhandl. **888** p. 321 gegen das uebliche Verfahren entwickelt hat. — Zur Darstellung des Textes sei noch bemerkt: Das einzelne Leiterelement haelt seine Entropie zeitlich constant. Es gleicht seinen Entropieaustausch mit dem Waermereservoir aus durch einen reversibeln Entropieaustausch mit den benachtarten Leiterelementen. Naemlich mit Huelfe der Entropiestroemung, die (siehe § 8) an die i-Stroemung geknuepft ist.

auf den Wert 0 gesunken sind. [1]) Dank GAUSS-Theorem verschwindet dann wegen Divergenz-Form der zweite Theil des Integrales (15) und es muss also auch schon separat

$$\int d\tau\, i_\alpha\, A_\alpha = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

sein, fuer alle solche i_α-Vertheilungen. Das Huelfstheorem von § 3 liefert dann, dass A_α aus einem Potential ableitbar sein muss:

$$A_\alpha = -\frac{\partial \Omega}{\partial x_\alpha} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Dann laesst sich aber mit Huelfe eines Tensors

$$S_{\alpha\beta} = B_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} \,.\, \Omega \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

die Gleichung (12) umschreiben in:

$$\frac{\omega}{T} = \frac{\partial}{\partial x_\beta} (i_\alpha\, S_{\alpha\beta}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

womit Gl. (I) (§ 1) bewiesen ist.

§ 6. *Die Anwendung des I. Hauptsatzes* liefert Gl. (II) fuer die E_α^x. Da naemlich auch der *Energie*-inhalt des Leitersystems zeitlich constant bleibt, so muss die durch die E_x^α geleistete Totalarbeit plus der totalen reversibel entwickelten Waerme gleich Null sein; d.h. es muss sein:

$$\int d\tau\, [\omega + i_\alpha\, E_\alpha^x] = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Bringe (19) erst auf die Form:

$$\omega = \frac{\partial}{\partial x_\beta} (i_\alpha\, T S_{\alpha\beta}) - i_\alpha\, S_{\alpha\beta} \frac{\partial T}{d x_\beta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Fuehre (21) in (20) ein und betrachte, wie in § 5 die nicht bis an den Rand reichenden moeglichen i_α-Vertheilungen, so reduziert sich (20) wieder wegen GAUSS-theorem auf:

$$\int d\tau\, i_\alpha \left[E_\alpha^x - S_{\alpha\beta} \frac{\partial T}{\partial x_\beta} \right] = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

---

[1]) In die Summation (14) muessten natuerlich auch noch die ϖ/T an den Discontinuitaets- und auesseren Grenz-Flaechen des Leitersystems mit aufgenommen werden. Um die ω nicht *zugleich* mit den ϖ betrachten zu muessen, nehmen wir zunaechst an, dass im Leitersystem keine inneren Discontinuitaeten vorliegen und wenden betreffs der i-Verteilungen den Kunstgriff des Textes an. Speziell muss dann auch fuer i ein continuierlicher Abfall angenommen werden, weil sonst, wegen (I) im kristallischen Leiter doch noch ϖ an den Sprungstellen von i auftreten wuerden. Z.B. am Rande einer alleinstehenden Stromroehre. Der Entropiestrom steht eben in kristallischen Leitern in allgemeinen schief zum i-Strom (sehe § 8).

Da dies wieder fuer *jede* der letztgenannten i_α-Vertheilungen gelten soll, so folgt aus Huelfstheorem § 3:

$$E_\alpha^x = S_{\alpha\beta} \frac{\partial T}{\partial x_\beta} - \frac{\partial R}{\partial x_\alpha} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

R eine unbekannt bleibende $R(x_1\, x_2\, x_3)$; womit Gl. (II) bewiesen ist.

§ 7. *Die Gl.* (I), (II) *fuer die Diskontinuitaetsflaechen and Randflaechen* des Leitersystems findet man in der ueblichen Weise durch einen Grenzuebergang aus den Gl. (I) und (II). Dabei hat man zu beruecksichtigen, dass zwar fuer die $S_{\alpha\beta}(x_1\, x_2\, x_3)$ und $i_\alpha(x)$-Vertheilungen Diskontinuitaeten zu beachten sind, aber $T(x_1\, x_2\, x_3)$ in allen realisierbaren Faellen als stetig vertheilt gelten kann.

§ 8. *Die Entropiestroemung.* Die Divergenzform der Gl. (19) legt nahe, das Vektorfeld

$$s_\beta(x) = -\, i_\alpha(x)\, S_{\alpha\beta}(x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

als die mit der elektrischen Stroemung i_α verknuepfte *Entropiestroemung* s_β zu bezeichnen. ω ist dann mit ihrer Aufstauung verknuepft, d.h. (I) nimmt die Form an:

$$\omega = -\, T \frac{\partial s_\beta}{\partial x_\beta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

In den hierfuer geeigneten Krystallklassen koennte $S_{\alpha\beta} \neq S_{\beta\alpha}$ sein. (Vergl. fuer Kinetische Deutung: Theil II, § 7).

KELVIN hat diese Moeglichkeit schon eingehend diskutiert.)[1])

Beschraenkt man sich auf die Krystallklassen, wo $S_{\alpha\beta} = S_{\beta\alpha}$ sein muss, so reduziert sich die Matrix $S_{\alpha\beta}$ fuer ein passendes Koordinatenkreuz auf die Hauptdiagonalform. Es wird dann:

$$s_1 = -\, i_1\, S_{11} \qquad s_2 = -\, i_2\, S_{22} \qquad s_3 = -\, i_3\, S_{33} \quad . \quad . \quad (26)$$

und man sieht:

Selbst im Falle $S_{\alpha\beta} = S_{\beta\alpha}$ steht die Richtung der Entropiestroemung schief auf die der Elektrizitaetsstroemung, ausser fuer Stroemungen parallel den Hauptsachsen von $s_{\alpha\beta}$.

---

[1]) L.c.