3. *Über die Aussendung von Elektronenstrahlen bei chemischen Reaktionen;* *von F. Haber und G. Just.*

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule „Fridericiana“ zu Karlsruhe i. B.)

Vor 2 Jahren haben wir beschrieben¹⁾, daß die Legierung von Kalium und Natrium, festes Natrium und das Amalgam des Lithiums *im vollständigen Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur* unter der Wirkung einer angelegten Spannung einen Schwarm negativ geladener Teilchen in dem Augenblicke ihrer Reaktion mit einem chemisch stark wirksamen Gas entstehen lassen. Diese Erscheinung haben wir dann bei der flüssigen Kaliumnatriumlegierung näher verfolgt und in einer zweiten Mitteilung im Vorjahre berichtet²⁾, daß dieser *unipolar negative Reaktionseffekt* in den chemisch indifferenten Gasen Wasserstoff und Stickstoff nicht auftritt, während Wasserdampf, Chlorwasserstoff, Joddampf, Sauerstoff, Thionylchloriddampf und Phosgendampf, welche mit der Legierung lebhaft reagieren, ihn hervorbringen. Das Phosgen, welches bekanntlich unter Entstehung von Alkalichlorid einwirkt, gab einen besonders starken Effekt und wurde deshalb bei den weiteren Versuchen mit Vorliebe verwendet.

Die älteren Versuche waren in einer Gasatmosphäre von gewöhnlichem oder nicht sehr stark vermindertem Druck ausgeführt. Wir legten sie dahin aus, daß die freien Elektronen der Metalle während des turbulenten Vorganges der chemischen Umsetzung teilweise zur Ausstreuung in die Umgebung der Reaktionsstelle gelangen und dort durch Anlagerung an Gas-Teilchen zu Ionen werden, welche durch ein angelegtes Feld

1) Haber und Just, Ann. d. Phys. **30**. p. 411. 1909.

2) Haber und Just, Zeitschr. f. Elektrochemie. **16**. p. 275. 1910.

oder einen Gasstrom zu einer Hilfselektrode fortgetrieben werden können.

Inzwischen sind wir dazu gelangt, die Elektronennatur der vom Reaktionsherd ausgehenden negativen Träger direkt zu beweisen, indem wir das reaktionsfähige Gas bei äußerst niedrigem Druck und ohne Gegenwart eines verdünnenden Fremdgases verwandten und die Erscheinung im magnetisch-elektrischen Felde studierten. Bei dieser Versuchsweise konnten wir gleichzeitig feststellen, daß die Elektronen, welche durch den chemischen Vorgang in der Dunkelheit und bei gewöhnlicher Temperatur hervorgebracht werden, im Falle der Einwirkung des Phosgendampfes auf die Kaliumnatriumlegierung eine deutlich von Null verschiedene Anfangsgeschwindigkeit besitzen, so daß sie von dem Orte der chemischen Reaktion freiwillig in das umgebende Vakuum ausstrahlen. Als bemerkenswerter Unterschied zwischen der Kaliumnatriumlegierung und dem Lithiumamalgam oder dem im Verhalten sehr ähnlichen Kaliumamalgam und Cäsiumamalgam zeigte sich, daß bei den Quecksilberlegierungen nicht Elektronen, sondern schwerere negative Träger abgegeben werden, welche durch unsere magnetischen Felder unabgelenkt bleiben und vielleicht aus negativ geladenem Quecksilberdampf bestehen. Diese Ionenstrahlen zeigen keine meßbare Anfangsgeschwindigkeit, sondern werden nur wahrgenommen, wenn man zwischen der Reaktionsstelle und der (etwa 1 cm entfernten) Auffangeplatte eine beschleunigende Spannung von mindestens 1—2 Volt wirken läßt. Eine Mittelstellung nimmt die Einwirkung des Joddampfes auf Kaliumnatriumlegierung ein, bei der wir ebenfalls eine kleine beschleunigende Spannung anwenden mußten, mit derselben aber Strahlen erhielten, die wir noch ablenken konnten.

Das Verhalten der Kaliumnatriumlegierung gegen eine Atmosphäre von höchst verdünntem Phosgen liefert nach unserer Ansicht eine Antwort auf die von chemischen Standpunkt wichtige Frage, welche Lothar Meyer aufgeworfen und Landolt¹⁾ lange behandelt hat. Ursprünglich ohne Bezugnahme auf die damals unbekannten Elektronen dahin

1) Abh. der Bunsengesellschaft f. physik. Chemie. Nr. 1. Halle 1909.

gestellt, ob nicht wechselnde Anteile wägbaren Äthers in die chemisch verschiedenen Stoffe eingehen, hat die Frage schon bei Landolt die Gestalt angenommen, ob Änderung des Elektronengehaltes der Stoffe einen Massenverlust bei der chemischen Umsetzung herbeiführen kann. Das Auftreten der hier beschriebenen Elektronenstrahlen setzt uns in den Stand, diese Frage zu bejahen. Wohl sind diese Elektronenstrahlen nicht hart genug, um aus einem allseitig von festen Wänden umschlossenen Reaktionsraum, wie ihn Landolt benutzte, herauszudringen, und wenn sie es vermöchten, so würden wir den Gewichtsverlust dennoch nicht imstande sein mit der Wage festzustellen. Aber da die Strahlen freiwillig vom Orte der chemischen Umsetzung fortgehen, indem sie die reagierende Masse auf eine leicht meßbare positive Spannung geladen zurücklassen, so können wir aus der elektrischen Kapazität des reagierenden Systems und aus dem bekannten Verhältnis Ladung/Masse, welches den Elektronen eigentümlich ist, den Massenverlust entnehmen. Wir begegnen also hier einer chemischen Umsetzung, bei welcher die stöchiometrische Gleichung, die bekanntlich durch verschiedene Gruppierung gleicher Atome auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens den Vorgang beschreibt, nicht mehr ausreicht, weil Atombruchstücke (Elektronen) unter den Reaktionsprodukten erscheinen.

Bei den Fällen, von denen wir berichten, vertritt die chemische Reaktion als Quelle der Entstehung von Elektronenstrahlen die Rolle, welche bekanntermaßen Bestrahlung mit kurzwelliger Energie und Erhitzung auf hohe Temperatur zu üben vermögen. Bei der Bestrahlung entsteht ein Elektronenschwarm von einheitlicher durch die Wellenlänge der auffallenden Strahlung bestimmter Anfangsgeschwindigkeit. Bei der Einwirkung hoher Temperatur geben die festen Körper Elektronen ab, deren Geschwindigkeit nach Richardson nicht übereinstimmend, sondern gemäß der Maxwellschen Funktion zwischen Null und unendlich verteilt ist. Die Frage, ob jede chemische Reaktion eine spezifische einheitliche Geschwindigkeit der ausgesandten Elektronen bedingt, oder ob sie einer Steigerung des Elektronendampfdruckes gleich zu setzen ist, der Elektronen aller Geschwindigkeiten zur Ausstreueung bringt,

müssen wir offen lassen. Wenn man die Erscheinung verfolgt, indem man von stark verzögernden Potentialen beginnend, zum Nullwert der angelegten Spannung und dann zu beschleunigenden Potentialen übergeht, und dabei die Stärke des Elektronenstromes mißt, so erhält man Kurven für den Zusammenhang von Strom und Spannung, welche dieselbe Gestalt haben, die beim lichtelektrischen Effekt im unvollständigen Vakuum beobachtet wird.¹⁾ Ein vollständiges Vakuum läßt sich aber in unserem Falle nicht anwenden, ohne daß die Reaktion selber zum Verschwinden gebracht wird, welche die Elektronen hervorruft.

Wir haben früher in der schwächeren Wirkung des Lithiumamalgams verglichen mit der Kaliumnatriumlegierung ein Kennzeichen dafür erblickt, daß der Reaktionseffekt der Spannungsreihe folgt. Der Zusammenhang erscheint jetzt verwickelter, weil sich ergeben hat, daß im einen Falle Elektronen im anderen Ionen abgegeben werden. Unser Gesamteindruck geht aber nach unserer bisherigen Beschäftigung mit dem Gegenstande doch dahin, daß die Stärke des Reaktionseffektes mit der beim Umsatz vernichteten chemischen Energie parallel geht. Je größer dieselbe ist, um so leichter treffen wir Bedingungen, unter denen die Beobachtung der Strahlen gelingt, um so eher ist freiwillige Aufladung festzustellen und um so stärker sind die gemessenen Ströme. Reaktionsstrahlen von einer viel größeren Härte als sie bei Verwendung von Kaliumnatriumlegierung erhalten werden, wird man deshalb schwerlich bei gewöhnlicher Temperatur erzeugen können, da das Kalium bereits zu den unedelsten Stoffen gehört, welche wir besitzen. Zu dem gleichen Schlusse führt auch die Überlegung, daß die radioaktiven Verwandlungen, welche harte Elektronenstrahlen liefern, die gewöhnlichen chemischen Umsetzungen, mit denen wir es hier zu tun haben, in der Reaktionsenergie um mehrere Zehnerpotenzen übertreffen.

Die Auswahl der Systeme, an denen man die Reaktionsstrahlung studieren kann, ist beschränkt. Ein homogenes gasförmiges System als Quelle der Reaktionsstrahlung läßt sich

1) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* 8. p. 149. 1902; E. Ladenburg u. K. Markau, *Physik. Zeitschr.* 9. p. 826 unten. 1908.

bei dem hohen erforderlichen Vakuum nur schwierig schaffen. Auch scheint uns, daß ein solches System nicht mehr lehren würde, als wir bereits durch die Flammen und Explosionen wissen, bei denen negative Träger von einer Beweglichkeit auftreten, die nur Elektronen besitzen können. Diese Beobachtungen bei Verbrennungsprozessen sind aber wegen der Dazwischenkunft der hohen Temperatur nicht eindeutig als Reaktionseffekte gekennzeichnet. An die Verwendung eines hochverdünnten Gases aber ist man anscheinend gebunden, da die weichen Strahlen in allen dichteren Medien absorbiert werden. So kommt man zunächst zur Wahl eines heterogenen reagierenden Systems. Dann ist weiter zu überlegen, daß sich feste Stoffe nur mit Vorrichtungen verwenden lassen, die eine unablässige Erneuerung der Oberfläche herbeiführen, im Vakuum umständlich einzubauen sind und leicht durch mechanische Wirkungen störende elektrische Erscheinungen liefern. Wählt man die Reaktion zwischen einem hochverdünnten Gas und einer Flüssigkeit, so läßt sich die Oberfläche durch Abtropfen in einfacher Weise dauernd erneuern und es kann stets in bequemer Weise kontrolliert werden, daß der Vorgang des Tropfens für sich allein keine elektrische Wirkung hervorbringt. Bei der Auswahl der Flüssigkeiten ist man aber in doppelter Weise beschränkt. Einmal darf der Dampfdruck nicht hoch sein, andererseits darf die Reaktion nicht erst stattfinden, nachdem sich die zur Wirkung gelangenden Anteile des verdünnten Gases in der Flüssigkeit gelöst haben.

Es sind uns in der Literatur zwei Mitteilungen begegnet, welche Versuche beschreiben, deren Verfolgung in das Gebiet hineingeführt hätte, auf dem sich unsere Beobachtungen bewegen. Die eine stammt von J. J. Thomson¹⁾, die andere von Reboul²⁾. J. J. Thomson hat mit Rubidium und mit Kaliumnatrium gearbeitet. Er bediente sich eines Rundkolbens wie er für chemische Arbeiten viel verwendet wird, an den ein seitlicher Arm mit Holzkohlenfüllung angesetzt war. In den Hals des Rundkolbens war ein Elektrometer eingeschmolzen.

1) J. J. Thomson, *Phil. Mag.* (6) **10**. p. 584; vgl. E. Müller, *Verh. d. Deutsh. Physik. Ges.* **11**. p. 72. 1909.

2) G. Reboul, *Compt. rend.* **149**. p. 110. 1909; vgl. auch **152**. p. 1660. 1911.

Der Bauch des Rundkolbens war mit dem untersuchten Metall beschickt, welches möglichst blank eingebracht wurde und mittelst eines durch den Boden des Kolbens geschmolzenen Drahtes an ein willkürliches Potential gelegt werden konnte. Kühlung der Holzkohle in flüssiger Luft brachte im Versuchsgefäß tiefes Vakuum hervor. Das im Hals des Kolbens eingesetzte Elektroskop wurde geladen und das Zusammenfallen der Blättchen beobachtet, während der ganze Apparat sich bei gewöhnlicher Temperatur im vollständigen Dunkeln befand. Zum Zwecke der Skalenablesung war vorübergehende Belichtung notwendig, welche, so schwach sie auch gewählt wurde, durch lichtelektrische Wirkung auf das Metall ein Zusammengehen der Blättchen herbeiführte. Indessen konnte der Betrag dieser Störung bestimmt und berücksichtigt werden. Es blieb dann ein Dunkeleffekt übrig, der negativ unipolar war. Durch ein angelegtes Magnetfeld konnte die Entladung des positiv geladenen Elektroskops verhindert werden. Die Stärke des Magnetfeldes und des elektrischen Feldes sind nicht angegeben, aber aus der Versuchseinrichtung ist zu schließen, daß das Magnetfeld im Verhältnis zum elektrischen jedenfalls nicht stark genug war, um andere negative Träger als Elektronen abzubiegen. Diese Anordnung hätte bei frischer Metalloberfläche unseren Effekt beim Zutritt kleiner Mengen chemisch aktiver Gase geben müssen. J. J. Thomson findet aber beim Zulassen kleiner Mengen Luft oder Kohlensäure den Effekt nicht beeinflußt, während er vorübergehend durch Wasserstoff auf das Zehnfache gesteigert wird. Die Wasserstoffwirkung ist uns nicht klar. Die Unwirksamkeit der Luft verrät, daß Thomson nicht den Anfangsmoment beobachtet hat, in welchem das Metall noch ohne Haut war. Diese Häute sind eine wesentliche Quelle der Schwierigkeiten bei der Beobachtung des Reaktionseffektes. Gegenüber dem lichtelektrischen Effekte ist man bei quantitativer Verfolgung der von uns beschriebenen Erscheinung schon darum im Nachteil, weil man einen gewissen Gasdruck im Reaktionsraum braucht und deswegen nicht zu dem äußersten Vakuum übergehen darf, bei welchem allein, wie bekannt, die lichtelektrischen Gesetze ohne störende Absorptionen hervortreten. Immerhin hat man an den Druckverhältnissen noch einen Anhalt über die Größe

dieser Störung. Aber über den störenden Einfluß, welchen die Bildung einer Haut an der Reaktionsstelle übt, hat man einen solchen Anhalt nicht, während doch andererseits der Natur der Sache nach die Bildung einer solchen Haut auf dem reagierenden Metall im Reaktionsmomente notwendig erfolgen muß. Solche Häute sind häufig vorhanden, ohne daß man mit dem Auge eine Veränderung des Glanzes oder der Farbe des Metalles wahrnimmt. Bei tropfendem Metall kann man sie oft an Veränderungen der Tropfengröße und Gestalt erkennen. Man kann finden, daß die Tropfen schlauchartige Gestalt annehmen, ohne daß man an sonst der Oberfläche durch Mattwerden oder durch Auftreten der Farben dünner Blättchen ein Kennzeichen der Veränderung entdeckte. Es hängt dabei sehr viel von der Natur des Metalles und des reagierenden Gases ab. Wir haben früher solche Fälle bei tropfender Kaliumnatriumlegierung beschrieben und neuerdings an Lithiumamalgam gleichartige Beobachtungen gemacht. *Alle Beobachtungen, die wir in dieser Arbeit mitteilen, sind an Tropfen gemacht, die in dem reagierenden Gase noch völlig blank blieben.* Die Tatsache des chemischen Angriffes erkannte man mit dem Auge nur an dem abgetropften Metall auf dem Gefäßboden, welches längere Zeit mit dem hoch verdünnten reaktionsfähigen Dampf in Berührung sich allmählich mit einer sichtbaren Haut bedeckte. Über die quantitativen Verhältnisse unterrichten Versuche, die wir mit Brom gemacht haben. Wir bestimmten nämlich die durch den Tropfraum in Abwesenheit von Kaliumnatriumlegierung minutlich hindurchdestillierende Brommasse unter Bedingungen, welche in Anwesenheit der Kaliumnatriumlegierung besonders kräftige Reaktionseffekte entstehen lassen zu ca. $7 \cdot 10^{-6}$ g. Während des Tropfvorganges verbraucht die Kaliumnatriumlegierung Brom, aber jedenfalls ist der Bruchteil, welchen sieben in der Minute gebildete Tropfen von je 3 mm Durchmesser vor dem Abfallen aus der angeführten Gesamtmasse des Broms wegnehmen, nicht über 10 Proz. zu schätzen. Es liefern aber $7 \cdot 10^{-7}$ g Brom, die sich auf 7 Tropfen verteilen, an jedem $1,5 \cdot 10^{-7}$ g BrK, die als gleichförmige Hülle gedacht, eine Schicht von $3 \cdot 10^{-7}$ cm Dicke rings um den Tropfen darstellen. Wenn man die sicherlich wahrscheinliche Annahme macht, daß die Schichtdicke bei gleichartiger Ver-

wendung von Phosgen nicht wesentlich anders war, so läßt sich das Resultat in Verbindung bringen mit Messungen, die wir über die maximale Menge negativer Elektrizität gemacht haben, welche ein Tropfen hergibt. Wir fanden dafür bei der Einwirkung von Phosgen auf die Kaliumnatriumlegierung $1,3 \cdot 10^{-7}$ Coulomb. Auf 1 Mol. ClK entfallen also 65 Coulomb. Diese Elektrizitätsmenge ist bei aller Unsicherheit der Berechnung jedenfalls klein gegenüber den 96540 Coulomb, welche nach dem Faradayschen Gesetz sich mit der Bildung von 1 Mol. Chlorkalium aus Kalium verknüpfen kann. Die für die Auffassung vom Wesen der chemischen Umsetzung wichtige Frage, ob in unseren Fällen für jedes reagierende Kaliumäquivalent ein volles Grammäquivalent Elektronen abgegeben wird, von dem wir aber nur einen Bruchteil auffangen können, muß danach offen gelassen werden.

Die Thomsonschen Beobachtungen, die wir zuvor erwähnt haben, schienen so deutlich gegen eine Elektronenstrahlung durch die chemische Reaktion zu sprechen, daß sich anknüpfende Untersuchungen in ganz anderer Richtung bewegt haben. Es kam die Entdeckung von Campbell und Wood¹⁾ über die Radioaktivität des Kaliums und Rubidiums die nach zahlreichen Untersuchungen heute als sichergestellt gelten darf und, nachdem dadurch eine Erklärung des Thomsonschen Dunkeleffektes gefunden war, scheint die Frage, ob noch eine andere Art Dunkelwirkung nämlich durch chemische Reaktion möglich sei, nicht mehr Bearbeitung gefunden zu haben. Zum wenigsten gibt Dunoyer,²⁾ der die Thomsonschen Versuche mit Rubidium wiederholt und einen gegenüber dem Lichteffect äußerst geringen Dunkeleffect bestätigt hat, nichts an, was vermuten ließe, daß er die Einwirkung aktiver Gase einer neuen Prüfung unterzogen hätte. Für unsere Beobachtungen sind diese Dinge darum von Belang, weil sie die Frage aufdrängen, inwieweit die Radioaktivität des Kaliums unsere Beobachtungen stören mußte. Dies ist nun in keiner Weise der Fall gewesen und wenn die eben erwähnte Fülle übereinstimmender Nachrichten uns nicht überzeugte, daß diese

1) N. R. Campbell u. R. W. Wood, Proc. Cambr. Phil. Soc. 14. p. 13.

2) M. L. Dunoyer, Compt. rend. 150. p. 335. 1910.

Radioaktivität besteht, so würden wir sie nach unseren Versuchen als nicht vorhanden bezeichnen müssen. Der Grund des scheinbaren Widerspruches liegt jedenfalls darin, daß die radioaktive Strahlung des Kaliums zu klein ist, um bei unserer Anordnung gefunden zu werden. Dieser Schluß leitet sich zwanglos aus dem Vergleiche unserer Versuchsbedingungen mit denen ab, welche man für den Nachweis dieser Radioaktivität benutzt. Denn die Radioaktivität des Kaliums ist mit dem Elektroskop in Minuten gemessen worden, wenn große Schichten von Kalisalzen zur Abgabe der Strahlung verwendet wurden, und sie ist photographisch gefunden worden, wenn monatelange Expositionsdauer gewählt wurde. Unsere Beobachtungen aber sind am Elektrometer gemacht, dessen Kapazität mindestens durch eine $1\frac{1}{2}$ m lange, mit geerdetem metallischem Schutzrohr umgebene Zuleitung vermehrt war, wenn ein einzelner Tropfen von Kaliumnatriumlegierung sich gegenüber der Auffangeplatte befand, und die einzelne Beobachtung der Bewegung des Elektrometerspiegels ist immer nur auf einige Minuten ausgedehnt worden.

Die zweite Mitteilung, welche sich mit dem Thema unserer Untersuchung berührt, ist die von Reboul.¹⁾ Sie ist ganz kurz vor unserer ersten Veröffentlichung über den Gegenstand erschienen und war uns damals unbekannt, ist aber in unserer zweiten Mitteilung bereits berücksichtigt. Hr. Reboul läßt Stoffe unter einer Glasglocke reagieren, in welcher sich eine Platte befindet, die mit dem Elektroskop verbunden ist und entwirft auf Grund seiner Ergebnisse ein großes und einigermaßen unbestimmtes Schema der Reaktionen nach ihrer Fähigkeit in einem benachbarten Gasraum Ionisation hervorzubringen. Seine Versuche sind gleich unseren älteren unter gewöhnlichem Drucke ausgeführt, so daß naturgemäß nur Ionen aber nicht Elektronen beobachtet werden können. Aber der Gedanke an das Auftreten von Elektronen als primären Begleitprodukten der chemischen Umsetzungen fehlt, und die Fälle sind demzufolge gar nicht unter Gesichtspunkten studiert und beschrieben, unter welchen sie bei Zugrundelegung dieses Gedankens behandelt werden müßten. Die Mitteilung von Reboul

1) G. Reboul, l. c.

hat Anlaß zu einer Erörterung durch L. Bloch¹⁾ und durch Broglie u. Brizard²⁾ gegeben, wobei einiges experimentell richtiggestellt wird und in der Hauptsache der Gedanke von Reboul bezweifelt wird, daß die chemische Reaktion überhaupt befähigt ist, Ionisation ohne Dazwischenkunft mechanischer Kräfte (Zerplatzen von Kristallen, Zerreißen von Flüssigkeitsoberflächen) hervorzubringen. In unmittelbarer Berührung mit unseren Versuchen sind nur die Angaben über diejenigen Fälle, in denen Reboul einen festen Stoff oder eine Flüssigkeit mit einem ungeladenen Gase in Reaktion treten läßt. Über diese Gruppe sagt er, daß positive und negative Ladungen auftreten, wobei die negativen im allgemeinen überwiegen, und fährt dann fort: „Das Phänomen scheint immer von der Oberfläche auszugehen und verrät immer eine Ermüdung, die sich mit dem Angriffe der Oberfläche steigert. Beispiel: Oxydationen durch feuchte Luft (Oxydation des amalgamierten Aluminiums, des frisch geschnittenen Kaliums und Natriums), Sulfurierungen durch Schwefelwasserstoff (Silber oder Alkalimetalle), Carbonatbildung (mit Ätzkalk und Kohlensäure), Reaktion mit nitrosen Dämpfen (Kupfer).“ Wir haben uns die Versuchsanordnung von Reboul inzwischen hergestellt und die Reboulschen Versuche damit wiederholt. Wie wir schon in unserer früheren Mitteilung auseinandergesetzt haben, hat diese Versuchsanordnung den großen Mangel, daß man keine frischen Flächen in ihr erzeugen kann und daß dieselben, wenn man sie vor dem Einbringen der Stoffe in den Apparat erzeugt, verdorben sind, ehe man die Messung ausführt. Dies macht sich bei der Einwirkung metallischen Kaliums und Natriums auf feuchte Luft sehr deutlich geltend, bei welcher man mit der Reboulschen Anordnung, wie nicht überraschend ist, nur einen kleinen Rest des unipolar-negativen Effektes findet, der bei dem von uns in unserer ersten Mitteilung beschriebenen Verfahren von so großer Stärke ist. Bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf festes Ätzalkali, welche Reboul zugleich nennt, handelt es sich offenbar um ein völlig abweichendes

1) L. Bloch, *Compt. rend.* **149**, p. 278. 1909; **150**, p. 694 u. 969. 1910.

2) M. Broglie u. L. Brizard, *Compt. rend.* **149**, p. 924. 1909; **150**, p. 969. 1910; **152**, p. 136. 1911.

Phänomen, da hierbei keineswegs die Unipolarität auftritt, die für alle unsere Versuche kennzeichnend ist, sondern das positiv und das negativ geladene Elektroskop sich annähernd gleich langsam entladen. Was die Einwirkung der feuchten Luft auf das amalgamierte Aluminium anlangt, so erhält man bei einem langsamen Luftstrom mit wenig Feuchtigkeit nichts. Wenn man aber viel Feuchtigkeit anwendet, so daß eine Reaktion unter heftiger Erwärmung und Entwicklung von Dämpfen eintritt, so finden sich im Gasraum leitende Teilchen beider Vorzeichen. Man ersieht daraus, daß Hr. Reboul eine Anzahl qualitativer Beobachtungen, welche innerlich wenig Zusammenhang haben, angestellt hat. Die Zahl solcher Wahrnehmungen läßt sich leicht vermehren und wir selber haben eine ganze Reihe anderer Reaktionen noch in dem Reboulschen Apparat mit dem Ergebnis untersucht, daß man bei heftigen Veränderungen vielfach geladene Teilchen nachweisen kann. Für die Frage des spezifischen unipolar-negativen Reaktionseffektes aber ist aus diesen Beobachtungen, bei denen mechanische und chemische Wirkungen in der unübersichtlichsten Weise zusammengreifen, nichts zu entnehmen.

Zum Schlusse möge über unsere Versuche noch folgendes Allgemeine gesagt sein. Gegen den Einwand, daß wir lichtelektrische Wirkungen gemessen haben, können wir geltend machen, daß bei Abwesenheit des hochverdünnten reagierenden Gases nichts beobachtet wurde, obwohl 10^{-14} Ampere leicht meßbar gewesen wären, während bei Einwirkung des Dampfes unter gleichen Bedingungen, bis $4 \cdot 10^{-8}$ Ampere beobachtet wurde. Die mit dem Auge nicht sichtbare Haut von Alkalichlorid müßte also um mehr als das Millionenfache das blanke Metall an lichtelektrischer Empfindlichkeit übertreffen, was uns völlig ausgeschlossen erscheint. Nun könnte man etwa denken, daß Lumineszenzlicht, welches die unedlen Metalle bei der Einwirkung von Gasen zu liefern vermögen, an einzelnen Stellen der reagierenden Oberfläche hervorgebracht wird und an benachbarten Stellen lichtelektrische Erscheinungen erzeugt. Hier sei zunächst bemerkt, daß die Bedingungen zur Erzeugung kräftiger Lumineszenz von denen zur Erzeugung starker Reaktionseffekte durchaus verschieden sind. So kommt es, daß wir bei den stärksten Reaktionseffekten unter unseren Be-

dingungen im Dunkelraum niemals auch mit ausgeruhtem Auge eine Spur von Leuchten wahrnehmen konnten. Weiter ist geltend zu machen, daß die Amalgame bei der Reaktion Ionenstrahlen gaben, während wir von ihnen bei Weglassung des verdünnten Dampfes und Zutritt schwachen Lichtes immer die bekannten Elektronenschwärme erhielten. Indessen haben wir uns damit nicht begnügt, sondern Versuche angestellt, bei denen Kaliumnatriumlegierung in einen Raum mit höchst verdünntem Phosgendampf tropfte, in dessen unmittelbarer Nachbarschaft sich eine hochempfindliche photographische Platte — nur durch eine Quarzplatte von der Tropfstelle geschieden — befand. Bei stundenlangem Versuch blieb diese Platte völlig klar und eine davor gebrachte Marke (Draht) wurde auch nicht andeutungsweise abgebildet. Ein Elektroskop aber, dessen Auffänger sich im Innern des Reaktionsraumes in der Nähe der Tropfstelle befand, konnte während dieser ganzen Zeit mit der Hochspannungstrockensäule überhaupt nicht positiv aufgeladen werden, da die Blättchen unter der Wirkung des sehr starken Reaktionseffektes augenblicklich zusammenfielen. Das stundenlange Klarbleiben einer hochempfindlichen photographischen Platte wird zugleich für die Verdunkelung, bis zu der wir zeitweilig gegangen sind und damit für das Maß, bis zu dem wir Täuschung durch Außenlicht ausgeschlossen haben, belehrend sein. Elektrothermischer Effekt (Aussendung von Elektronen zufolge hoher Temperatur) ist darum bei unserer Arbeitsweise ausgeschlossen, weil die Wärmezufuhr, welche der Tropfen der Kaliumnatriumlegierung in der etwa 10 Sek. betragenden Zeit, in welcher er entsteht, wächst und abfällt, infolge der Bildung einer Chloralkalischicht erfährt, selbst wenn dieselbe 33 mal stärker als früher erläutert, nämlich $0,1 \mu$ dick, wäre gemäß seiner Masse (3 mm Durchmesser beim Abfallen) seiner spezifischen Wärme und der Wärmetönung der Bildung von Chlorkalium aus Phosgen und Kalium (unter Freiwerden von Kohlenoxyd) nur ausreicht, um ihn beim Wegfall jeder Wärmeableitung um 2° zu erhitzen. Wegen der starken Wärmeableitung des Silberrohres wird die Erwärmung jedenfalls vollständig verschwindend. Wollte man aber von einer molekularen Temperatursteigerung an den reagierenden kleinsten Teilen sprechen, so würde man damit nur eine spezielle Auffassung von dem

Mechanismus zum Ausdruck bringen, durch welchen der chemische Vorgang zur Entstehung der Elektronenstrahlung führt. Gegenüber der Vermutung, daß eine mechanische Quelle der Erscheinung vorhanden ist, haben wir anzuführen, daß der Tropfvorgang für sich allein sie mit Bestimmtheit nicht hervorbringt, daß eine sichtbare mechanische Veränderung der Oberfläche bei den später angeführten Versuchen nicht eintritt und daß der Charakter der Erscheinung, wie sich unter Berücksichtigung unserer früheren Mitteilungen ergibt, bei ganz verschiedener mechanischer Behandlung (vgl. insbesondere unsere älteren Versuche an Lithiumamalgam) und äußerer Erscheinung der Oberfläche derselbe ist, dagegen von der Natur der reagierenden Stoffe stark beeinflußt wird. Eine molekular-mechanische Erklärung aber würde wiederum nur eine spezielle Vorstellung von der Art bedeuten, wie das chemische Geschehen die elektrischen Strahlen hervorbringt.

Versuchsanordnung.

Zur Ausführung der Versuche bedienten wir uns im Prinzip der in nachstehender Figur dargestellten Anordnung, deren Abänderungen bei den einzelnen Versuchen besonders angegeben werden. Wie aus den obigen Ausführungen ersichtlich, mußte dieselbe gestatten, dauernd frische Oberflächen einer Kaliumnatriumlegierung mit dem Dampf der einwirkenden Substanz bei einem möglichst geringen Drucke in Berührung zu bringen. Das eigentliche Reaktionsgefäß *X* bestand aus einem etwa 4,5 cm weiten, an seinem unteren Ende kugelförmig erweiterten und mit mehreren Ansätzen versehenen Glasrohr. Im Innern desselben befand sich dicht an der Wand anliegend ein Zylinder *C* aus Messingdrahtnetz, der mit Hilfe des bei *S* mit Siegellack eingekitteten Drahtes stets geerdet war. Die Maschenweite des Messingdrahtnetzes betrug etwa 3 mm. Am oberen Ende war das Reaktionsgefäß durch eine mit einem Glasschliff *U* eingesetzte Glaskappe verschlossen, welche den durch das Bernsteinstück *F* isolierten und wiederum mit Siegellack dicht eingekitteten Kupferstab *D* trug, an dessen Ende sich die Silberplatte *B* befand. Diese Platte war zur Verminderung ihres Reflexionsvermögens für weiche Strahlen mit Benzinruß geschwärzt; ihr Durchmesser betrug etwa 15 mm, der genaue Wert ist bei

den einzelnen Versuchen angegeben. Der Plattenmitte stand etwa in einem Abstand von 6 mm das Ende eines Silberkapillarrohres gegenüber. Dieses Rohr hatte eine lichte Weite von 0,5 mm und einen äußeren Durchmesser von etwa 2 mm.

Das Silberrohr verließ das Reaktionsgefäß bei *G*, trug bei *H* eine Klemmschraube und endigte in der kapillaren Zuführung des Hahnes *W*. Die mit *G* und *Y* bezeichneten Stellen waren wiederum mit Siegelack sorgfältig gedichtet. Das mit *J* bezeichnete Gefäß diente als Reservoir für die Kaliumnatriumlegierung. Dasselbe steht durch den oben erwähnten Hahn *W* mit der Silberkapillare und dadurch mit dem Reaktionsraum *X* in Verbindung; außerdem trägt das Gefäß *J* einen Hahn *K*, durch den es beliebig evakuiert oder mit einem Fremdgase gefüllt werden kann. Weiter mündet in *J* der durch den Hahn *V* abgeschlossene Tropftrichter, aus dem die Legierung in das Reservoir eingeführt wird. Das mit *M* bezeichnete

Ansatzrohr des Reaktionsgefäßes ist ein etwa 2 cm weites, leeres, geschlossenes Glasrohr, das zur Verbesserung des Vakuums mit flüssiger Luft gekühlt werden konnte. Eine Füllung dieses Rohres mit Holzkohle, wie sie anfänglich benutzt wurde, erwies sich nicht als notwendig. Das Ansatzrohr *M* ist in der Zeichnung in der gleichen Ebene wie die übrigen Teile des Apparates dargestellt, während es sich in Wirklichkeit etwa in einem rechten Winkel zu dem zweiten Ansatzrohre *N* befand. Dieses Ansatzrohr *N* enthielt die in eine kleine Glaskugel *P* eingeschmolzene zur Reaktion bestimmte Substanz. *P* konnte durch den kleinen Eisenkern *O* zertrümmert werden, den wir von außen mit einem Magneten in die Höhe zogen und dann auf *P* herabfallen ließen. Das Rohr *N* stand durch den Schliff *Z* mit den anderen Teilen des Apparates in Verbindung und konnte durch den Quecksilberhahn *Q* abgeschlossen werden. Die dritte mit *R* bezeichnete Abzweigung des Reaktionsgefäßes führte bei *L*¹ und *L*² zu zwei Gaedeschen Quecksilberpumpen. In der Leitung zur einen dieser Pumpen befand sich ein Mac Leodsches Manometer. Ein Millimeter seiner Skala entsprach 0,0001 des darin verwandten Meßraumes. Die Abzweigung *R* war bei allen in diese Mitteilung aufgenommenen Versuchen so abgeändert, daß sie durch Eintauchen in flüssige Luft gekühlt werden konnte, um das Eindringen von Quecksilberdämpfen aus den Pumpen in den Reaktionsraum zu verhindern. Der Kreis *T* in der Zeichnung deutet die Lage der zur Erzeugung des Magnetfeldes verwendeten Spulen an.

Die Ausführung eines Versuches gestaltete sich nun in folgender Weise. Nachdem der ganze Apparat zusammengesetzt und die einzelnen Teile sorgfältig abgedichtet waren, wurden die Gaedeschen Pumpen bei geschlossenem Hahn *W* in Gang gesetzt und nun längere Zeit, meist 2—3 Tage, gepumpt. Das vorhandene Vakuum wurde von Zeit zu Zeit kontrolliert, um etwa noch vorhandene Undichtigkeiten erkennen zu können. Hielt sich das Vakuum dauernd unter $\frac{1}{1000}$ mm Quecksilber (3 mm Mc Leod)¹⁾, so konnte der eigentliche Versuch begonnen werden. Das Ansatzrohr *M* wurde jetzt mit flüssiger Luft gekühlt und das Reservoir *J* durch eine bei *K* angesetzte

1) Meist war am Mc Leod überhaupt kein Druck mehr erkennbar.

Quecksilberhandpumpe ausgepumpt. Die Kaliumnatriumlegierung wurde jetzt in den am Reservoir *J* angebrachten Tropftrichter eingefüllt und durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes *I* tropfenweise unter dauerndem Pumpen bei *K* in *J* hereingelassen. Auf diese Weise wurde erreicht, daß sich die Kaliumnatriumlegierung in *J* mit ganz blanker Oberfläche ansammelte und daß sie außerdem von Gas praktisch vollkommen befreit wurde. War in *J* genügend Legierung angesammelt, so wurde der Hahn *V* geschlossen und bei *K* eine geringe Quantität eines indifferenten Gases, etwa Stickstoff oder Kohlensäure, eingeleitet, um den notwendigen Überdruck herzustellen, der beim vorsichtigen Öffnen des Hahnes *W* die Legierung in dem Silberrohr aufsteigen und an der Spitze *A* austreten ließ. Der Hahn *W* ließ sich leicht so einregulieren, namentlich wenn der Überdruck in *J* nur ein geringer war, daß die Legierung bei *A* vollkommen regelmäßig und mit gewünschter Geschwindigkeit abtropfte. Die Tropfgeschwindigkeit konnte durch den Hahn in mäßigen Grenzen variiert werden. Ihr üblicher Wert betrug ca. 6 Tropfen pro Minute. Bei jedem Versuche wurden nun bei tropfender Legierung an *H* zunächst der negative und oft auch der positive Pol einer mit dem anderen Pol geerdeten Batterie von 5 Bleiakkumulatoren angelegt und festgestellt, daß unter der Wirkung der angelegten 10 Volt das mit *D* verbundene Dolezaleksche Spiegelbinantelektrometer ruhig blieb. Dadurch wurde bewiesen, daß die Verdunkelung der ganzen Apparatur ausreichte, um lichtelektrische Entladung an den Kaliumnatriumtropfen nicht mehr auftreten zu lassen und daß auch der Vorgang des Tropfens in Abwesenheit des reagierenden Dampfes keinerlei wahrnehmbare elektrische Veränderung mit sich führte. Blieb das Elektrometer bei tropfender Legierung vollkommen in Ruhe, so wurde der Quecksilberhahn *Q* geschlossen, das Ansatzrohr *N* mit flüssiger Luft gekühlt, dann die Glaskugel *P* zertrümmert und schließlich der Hahn *Q* wieder geöffnet, nachdem die Substanz in *N* mit Sicherheit die Temperatur der flüssigen Luft angenommen hatte. Nunmehr konnte also der Dampf der Substanz in *N* in den Reaktionsraum übertreten, aber ihr Maximaldruck in *X* konnte höchstens gleich ihrem Dampfdruck bei der Temperatur der flüssigen Luft sein und war jedenfalls bedeutend kleiner, da die Pumpen und die

Hilfsgefäße *M*, *R* den Dampf rasch wegnähmen, der durch die enge Zuführung bei *Q* nachkam. Wenn sich der Druck unter diesen Bedingungen als zu gering erwies, um den gesuchten Effekt an den bei *A* austretenden Tropfen hervorzubringen, so wurde er durch allmähliche Steigerung der Temperatur des Ansatzrohres *N* erhöht. Dies geschah, indem *N* nicht unmittelbar in die flüssige Luft getaucht, sondern mit einem daran gebundenen Pentanthermometer in ein weiteres Glasrohr gesteckt wurde, das seinerseits mehr oder weniger tief in die flüssige Luft tauchte. Weitere Einzelheiten über die am Elektrometer beobachteten Vorgänge, über die Art des zwischen *A* und *B* angelegten elektrischen Feldes usw. sind bei den einzelnen Versuchen mitgeteilt.

Wir werden weiterhin die Angabe der Kautelen nicht wiederholen, die wir während des Versuches immer wieder benutzt haben und stellen sie deshalb hier einmal zusammen. Wir haben uns überzeugt, daß vor dem Zerbrechen des Kügelchen in *N* weder bei ruhender noch bei tropfender Legierung, weder ohne angelegte Spannung noch bei negativer oder positiver Ladung (bis 10 Volt) der Legierung ein Effekt auf das Elektrometer vorhanden, daß der Effekt nach Zulassung des reagierenden Dampfes streng unipolar negativ war und daß er verschwand, wenn man den Hahn *Q* schloß und die Dampfreste durch Pumpen entfernte, ohne sonst etwas zu ändern, oder wenn man bei offenem Hahn *Q* das Tropfen abstellte.

Zur magnetischen Ablenkung dienten zwei konaxiale Meßspulen von je 27 cm Länge und 12,5 cm Weite. Das von ihnen zwischen Tropfen und Auffangeplatte hervorgebrachte Feld wurde nach Entfernung des Tropfapparates bei ungeänderter Spulenstellung mit Hilfe einer Probespule gemessen, welche durch eine Hebelvorrichtung ruckweise an diese Stelle gebracht oder weit entfernt werden konnte. Die Probespule hatte einen Durchmesser von 1,74 cm und 101 Windungen. Sie wurde in Verbindung mit einem hochempfindlichen Galvanometer benützt, das zur Erreichung des ersten Umkehrpunktes mindestens die zehnfache Zeit verlangte, welche zum Entfernen der Spule aus dem Felde aufgewandt wurde. Die Anordnung war so getroffen, daß die Probespule mit dem Galvanometer und einer Hilfsspule von 502 Windungen stets in dem gleichen

Stromkreise sich befand. Die Windungszahl der Hilfsspule war also das 4,98 fache von der Windungszahl der Probespule. Durch die Hilfsspule hindurchgeschoben war eine Normalspule zur Eichung ballistischer Galvanometer, welche wir der Güte des Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. Arnold verdanken. Die Normalspule hatte 5,653 Windungen pro cm und 3,75 cm Durchmesser. Der Strom von 1 Amp. schuf also in ihr ein Feld von $4\pi \cdot 5,653 \cdot 0,1$ d. i. 7,1 C.G.S. und ihre Windungsfläche war 4,62 fach größer als diejenige der Probespule. Sie war ihrerseits mit einem Unterbrecher, einem Präzisionsamperemeter und einem Vorschaltwiderstand an eine Batterie geschlossen. Indem wir durch unsere Meßspulen Ströme verschiedener Stärke hindurchsandten und — bei geöffnetem Stromkreis der Normalspule — unsere Probespule einbrachten oder entfernten, erhielten wir eine Reihe von Galvanometerausschlägen. Wir suchten dann diejenigen Ströme, welche in der Normalspule geöffnet oder geschlossen werden mußten, um bei ruhender Probespule (und abgeschaltetem Strom der Meßspulen) denselben Ausschlag des ballistischen Instrumentes hervorzubringen. So fanden wir z. B. mit 0,98 Amp. in unseren Meßspulen denselben ballistischen Ausschlag der Probespule, wie mit 0,345 Amp. in der Normalspule. Nach den früher angegebenen Zahlen war also das Feld in der Normalspule 2,45 C.G.S. Da die Hilfsspule 4,98 mal mehr Windungen als die Probespule hat, und die Windungsfläche der Eichspule 4,62 mal größer als die der Probespule ist, so ergibt sich das Feld unserer Meßspulen bei 0,98 Amp. zu $2,45 \cdot 4,62 \cdot 4,98$ d. i. $56\frac{1}{3}$ C.G.S. oder bei 1 Amp. zu 57,5 C.G.S. Es ergab sich auf diese Weise, daß die Stromstärke in unseren Meßspulen in dem ganzen später bei den Messungen selbst benutzten Bereich der Feldstärke zwischen Tropfen und Platte, wie sie durch die Probespule gefunden wurde, vollkommen proportional war. Veränderungen im Ort der Probespule lehrten, daß das Feld in den Meßspulen auf ein größeres Gebiet durchaus homogen war.

Das magnetische Feld wurde benutzt, um die vom Tropfen zur Platte unter der Wirkung verschiedener elektrischer Feldstärken übergeführten Elektrizitätsträger abzubiegen und das Verhältnis e/m wurde aus der magnetischen Feldstärke, deren es zur Verminderung des von der Platte aufgenommenen

Stromes bedurfte, in derselben Weise abgeleitet, in welcher J. J. Thomson es beim lichtelektrischen Effekte getan hat. Diese Methode ist bekanntlich nicht sehr genau und wir haben sie erst gewählt, nachdem wir uns eine Zeitlang bemüht hatten, die Methode von Lenard zu verwenden. Wir fanden indessen, daß wir mit der Kaliumnatriumlegierung als Kathode nicht so hohe Spannung anwenden, und darum nicht so harte Strahlen erhalten konnten, wie es zur glatten Benutzung des Lenardschen Verfahrens erforderlich war. Die Thomsonsche Methode beruht auf der Überlegung, daß Elektronen, die in der Richtung v mit der Anfangsgeschwindigkeit Null durch ein elektrisches Feld von einer in der w - z -Ebene gelegenen Platte zu einer parallelen Platte geführt werden, die letztere bei Anwendung eines magnetischen Kraftflusses, der parallel den Ebenen und zwischen ihnen verläuft, nur dann erreichen, wenn der Abstand d kleiner ist als

$$d = \frac{2m}{e} \frac{X}{H^2}.$$

Hier bedeutet X die elektrische und H die magnetische Feldstärke. Wir können hier X ersetzen durch $10^8 V/d$, wo V die in Volt gemessene Potentialdifferenz der beiden Platten und d ihr Abstand in cm ist. Der Faktor 10^8 entstammt der Umrechnung der Spannung aus dem magnetischen in praktisches Maß. Für H wollen wir, um die Gleichung unmittelbar auf unsere Versuche anzuwenden, $57,5 J$ setzen, indem wir unter J den in Ampere gemessenen Strom unserer Meßspulen verstehen. Schließlich setzen wir e/m $1,8 \cdot 10^7$ und erhalten damit für die Grenzstromstärke, die den von der einen Ebene ausgehenden Elektronen noch erlaubt zur anderen zu gelangen:

$$J = \frac{0,0578}{d} \sqrt{V}.$$

Wenn die Träger statt Elektronen Atomionen von Wasserstoff sind, so berechnet sich J $\sqrt{1800}$ mal größer, also

$$J = \frac{2,457}{d} \sqrt{V}.$$

Für alle Ionen von größerer Masse wird der Faktor vor der Wurzel noch größer, da die Wurzel aus dem Molekulargewicht der Ionen als Multiplikator hinzutritt.

Die Quelle dieses Zusammenhanges ist bekanntlich darin gelegen, daß die Stromträger unter der Wirkung des elektromagnetischen Feldes Zykloiden beschreiben, welche die Gegenplatte sämtlich treffen, wenn der Strom J hinter dem eben berechneten Werte zurückbleibt. Bei Überschreiten dieses Grenzwertes sollte die Wirkung plötzlich zu Null werden, da keine Zykloide mehr die Gegenplatte erreicht. Die Beobachtung ergibt statt dieses sprunghaften ein stetiges Abfallen und man erhält, wie J. J. Thomson zeigt, den nahezu richtigen Wert von e/m , wenn man für J den Strom nimmt, bei dem die erste deutliche Verminderung zu beobachten ist. Die Auffangeplatte muß theoretisch über die abgehende um $0,5 \pi \cdot d$ hinausragen, wo d die Distanz der Platten ist, da die größte Höhe der Zykloide im Abstand $0,5 \pi d$ vom Ausgangspunkt erreicht wird. Indessen steigt die Zykloide in der Nähe ihrer größten Höhe so langsam, daß eine Auffangeplatte von wesentlich kleinerem Durchmesser keinen größeren Fehler bedingt, als eine geringe Ungenauigkeit der Abstandsmessung. In unserem Falle findet die Aussendung nicht von einer Platte sondern einem veränderlichen Tropfen aus statt, so daß das elektrische Feld etwas verzerrt ist. Auch für den Wert der Distanz d muß ein Mittelwert geschätzt werden, da jeder Tropfen von Null auf ein Maximum wächst, wobei d sich um den Tropfendurchmesser verkleinert.

Beschreibung einiger Versuchsgruppen.

Versuchsgruppe 1.

Bei dem ersten Versuche befand sich in dem Ansatzrohr N ein Kügelchen mit Phosgen. Die Kaliumnatriumlegierung benetzte die Silberkapillare an der Austrittsöffnung, so daß nicht einzelne größere Tropfen hervorquollen und dann abfielen, sondern die Tropfen klein blieben und zeitig abrannen. Infolgedessen ist die Veränderlichkeit des Abstandes von der Kuppe des Tropfens bis zur Auffangeplatte bei diesem Versuche besonders gering. Die mit Benzinruß geschwärzte Silberplatte hatte 15,7 mm Durchmesser. Der Abstand von der Mündung des Silberrohres bis zur Platte betrug bei den zu diesem Versuch gehörigen Messungen 11 mm. Die größte Höhe der Tropfen war wegen der besonderen Art des Ab-

laufens etwa 1 mm. Für den Abstand darf also der Wert $10\frac{1}{2}$ mm angenommen werden. Der Wert eines Millimeters der Skala des benutzten Spiegelbinantenelektrometers wurde zu $6 \cdot 10^{-4}$ Volt durch Anlegung bekannter Kräfte ermittelt (335 mm = 0,2 Volt gefunden). Das Vakuum war während des Versuches so gut, daß an dem McLeod noch nicht 1 mm zu messen war. Die Wirkung der Pumpen und der flüssigen Luft, welche den Seitenansatz *M* kühlte, nahm so viel Phosgen hinweg, daß es sich zur Hervorbringung kräftiger Effekte notwendig erwies, den Phosgensenkel etwas über der Temperatur der flüssigen Luft zu halten. Zu dem Zwecke wurde das Ansatzrohr *N* samt einem daran gebundenen Pentanthermometer, dessen Kugel mit dem Phosgenvorrat in *N* in einer Höhe war, mit einem etwas weiteren Glasrohre umgeben und nun dieses mehr oder weniger tief in die flüssige Luft eingetaucht. Die mittels des Elektrometers gemessenen negativen Ströme erweisen sich bei zwei zu verschiedenen Zeiten gemachten Beobachtungen nicht als gleich, weil die Temperatur des Phosgens naturgemäß bei diesem Vorgehen nicht sehr konstant bleibt. Man benutzt die Stärke des Stromes selbst als Maß der Phosgentemperatur und kühlt ein wenig stärker, wenn der Strom zu stark wird oder läßt mit der Kühlung nach, wenn man einen stärkeren Effekt haben will. Wir haben die Aufladungsgeschwindigkeit des offenen Elektrometers als Strommaß benutzt, wobei wir nicht erheblich über die Temperatur der flüssigen Luft nach oben hinausgehen durften, ohne daß das Fadenkreuz sofort aus der Skala flog. Andererseits haben wir das Elektrometer durch einen großen Widerstand geschlossen und dann bei etwas höherer Temperatur des Phosgens gearbeitet. Als Widerstand benutzten wir einen Faden von 10^{10} Ohm¹⁾ und maßen damit Ströme von ca. $6 \cdot 10^{-12}$ Amp.; mit einem kleineren Widerstande haben wir bei noch etwas höherem Phosgendruck bis $4 \cdot 10^{-8}$ Amp. beobachtet. Noch stärkere Ströme konnten wir nicht erzeugen. Vielmehr beobachteten wir gewöhnlich, daß mit steigender Temperatur die Effekte kräftig werden, wenn man -150° C.

1) Dieser Widerstand wurde gefunden, indem ein Drehkondensator bekannter Kapazität (1645 cm) an das durch den Faden geerdete Binantenelektrometer angelegt und der zeitliche Abfall des Potentials verfolgt wurde.

überschreitet. Sie steigern sich dann rasch weiter bis gegen -90° und werden schnell klein, wenn man noch höher geht, während zugleich gut ausgebildete Tropfen sackartig werden und dadurch Hautbildung verraten. Bildet sich einmal eine stärkere Haut an dem Tropfen, so wird diese nicht mehr vollständig beim Abfallen mitgenommen und der Effekt wird durch Unregelmäßigkeit des Tropfvorganges gestört.

Um die freiwillige Aufladung zu beobachten, schlossen wir einen Akkumulator über einen Meßdraht kurz, erdeten das negative Ende und legten mit Hilfe eines Gleitkontaktes wachsende positive Ladungen auf die tropfende Legierung. Bei Beobachtung der freiwilligen Aufladung wählt man die Phosgentemperatur zweckmäßig unter dem Werte, bei welchem die stärksten Ströme erhalten werden. Bei der Ladung Null war die Wirkung am Elektrometer ohne Fadenwiderstand sehr stark; sie nahm dann unter der Wirkung des positiven, also verzögernden Potentials in einer Kurve derselben Gestalt ab, wie sie Lenard und Ladenburg und Markau (l. c.) für den lichtelektrischen Effekt bei gleicher Arbeitsweise beschreiben. Bei einer größeren positiven Ladung als 0,7 Volt war die Wirkung am Elektrometer nicht mehr erkennbar. In einem anderen Versuche mit kürzerem Abstand von Tropfkapillare und Auffangeplatte (5 mm) wurden 0,8 Volt beobachtet. Die Wucht der Strahlen ist also unter der Voraussetzung, daß sie einen einheitlichen Wert hat, mindestens 0,8 Volt, in Wahrheit aber jedenfalls merklich größer (vgl. später). Der Wert 0,8 Volt entspricht 0,18 % der Lichtgeschwindigkeit. Wir halten uns danach für befugt, den Elektronen unter der Voraussetzung einheitlicher Wucht eine Geschwindigkeit zuzuschreiben, welche mehrere Tausendstel der Lichtgeschwindigkeit ist.

Die folgende kleine Tabelle enthält Angaben über den Abstand d der Mündung der Silberkapillare von der auffangenden Silberplatte in Millimeter; ferner Werte V des an die Tropfkapillare gelegten beschleunigenden Potentials¹⁾, ferner die

1) Der Wert $-10,09$ Volt bedeutet, daß der negative Pol einer Stromquelle von 10,09 Volt deren positiver Pol geerdet war, an die Silberkapillare gelegt war, und die negativen Elektronen, die von dem Tropfen ausgingen, demgemäß durch diese Spannung beschleunigt wurden.

Sekunden S , welche bei der Stromstärke J in den Meßspulen vom Augenblicke der Öffnung des zuvor geerdeten Binantenelektrometers bis zur Erreichung eines Ausschlages von 100 Skt. (Millimeter) erforderlich waren. Der wirklich beobachtete Ausschlag betrug nicht immer 100 mm, sondern variierte von 40 bis 200 mm. Änderungen der Phosgentemperatur und gelegentlich auch solche der Tropfgeschwindigkeit bringen mit sich, daß die Werte S auch bei gleichen Werten von A , J und V nur innerhalb derselben durch Klammern gebildeten Untergruppe zu vergleichen sind.

d mm	V Volt	J Amp.	S Sek.	Abgeblendeter Bruchteil
11	-10,09	0	12	73 %
"	"	0,25	45	
11	-10,09	0	12	48
"	"	0,20	23	
11	-10,09	0	12	20
"	"	0,16	15	
11	-10,09	0	11	Null
"	"	0,14	11	
11	- 6,08	0	18,3	Null
"	"	0,1245	"	
11	- 6,08	0	24,8	33
"	"	0,1482	36,8	
11	- 6,08	0	25,7	44
"	"	0,155	46,0	

Benutzen wir die vorstehenden Werte, um mittels der Formel für Elektronen p. 326 d zu berechnen, indem wir für V 10,09 und für J 0,16 als Wert der Stromstärke setzen, bei welcher die Ablenkung beginnt, so finden wir für d 11,5 mm. Dasselbe Ergebnis erreichen wir, wenn wir für V 6,08 und für J 0,125 Amp. einführen. Dieses Resultat ist sicherlich viel genauer mit dem bekannten Werte von e/m in Übereinstimmung, als nach den bei der Anwendung der Formel gemachten Vernachlässigungen erwartet werden darf.

Die Übereinstimmung von berechneten und beobachteten Werten blieb fast dieselbe, wenn wir die Kapillarenmündung bis auf 5 mm an die Auffangeplatte heranbrachten.

Eine zweite Gruppe von Messungen wurde in der Weise ausgeführt, daß (mit 10,09 Volt bei dem Werte $d = 11$ mm) nach Anlegung des Widerstandsfadens die Ruhelagen des Fadenkreuzes bei einem Magnetstrom von 0,195 Amp. und ohne Magnetstrom beobachtet wurden. Es fand sich dabei im Mittel zahlreicher Messungen mit dem Magnetstrom ein Ausschlag von 58 und ohne denselben ein solcher von 100 mm. Der abgeblendete Bruchteil betrug also 42 Proz., während er, wie aus der voranstehenden Tabelle zu entnehmen ist, bei dem etwa 100mal schwächeren Effekte, der ohne Fadenwiderstand mit dem Elektrometer gemessen wurde, bei derselben angelegten Spannung, demselben Abstand d und dem um 2 Proz. größeren Magnetstrom von 0,20 Amp. 48 Proz. ausmachte. Die Ablenkbarkeit ist also, wie man sieht, dieselbe bei kleinem Phosgendruck und schwachem Effekt, wie bei höherem Phosgendruck und starkem Effekt.

Bei einem gleichartigen Versuche, bei welchem aber die Tropfen nicht an der Kapillare herabbrannen, sondern sich 3 mm hoch ausbildeten, und dann abfielen, haben wir Ablenkungen beobachtet, deren Werte im folgenden zusammengestellt sind. Die Mündung der Kapillare hatte hier 9,5 mm Abstand von der berußten Silberplatte und die Silberplatte besaß 10 mm Durchmesser.

d mm	V Volt	J Amp.	S Sek.	Abgeblendeter Bruchteil
9,5	- 7,9	0,34	75	84 %
(6,5)	„	0,0	12	
„	„	0,28	73	55
		0,0	30	
		0,24	86	34
		0,0	57	
„	- 2,05	0,150	51	45
		0,0	28	
		0,133	22	32
		0,0	15	

Diese Messungen sind ohne Fadenwiderstand gemacht. Aus den Zahlen ersieht man bei Heranziehung der Formel für Elektronen p. 326 wiederum, daß man es mit Elektronen zu

tun hat und zugleich wird deutlich, daß die Ablenkbarkeit bei der angelegten Spannung von -2 Volt und von -8 Volt sich in dem von der Theorie vorausgesehenen Maße ändert.

Versuchsgruppe 2.

Bei einem analogen weiteren Versuche wurde mit angelegtem Widerstandsfaden die Veränderung des Ausschlages als Funktion des beschleunigenden (negativen) Potentials bestimmt, welches an die Tropfkapillare gelegt wurde. Freiwillige Aufladung ist naturgemäß nicht mehr zu beobachten, wenn man das Elektrometer durch den angelegten Faden unempfindlich macht. Der Wert für die Ladung Null Volt stimmt also mit der Ruhelage des Instrumentes überein.

Angelegte beschleunigende Spannung	Abweichung aus der Ruhelage
0 Volt	0 mm
$-0,5$	5
-1	8
-2	22
-4	48
-6	55
-8	59

Von 4 Volt an ruft eine weitere Steigerung des beschleunigenden Potentials keine bedeutende Steigerung des Effektes mehr hervor. Es entspricht dies den unter ähnlichen Verhältnissen des Druckes von Lenard am lichtelektrischen Effekt gesammelten Beobachtungen.

Der absolute Wert des Sättigungsstromes hängt nicht nur von der Phosgenzufuhr, sondern auch von der Tropfgeschwindigkeit des Kaliumnatriums ab. Er wächst mit dieser, obwohl die vom einzelnen Tropfen hergegebene Elektrizitätsmenge mit rascherer Tropfenfolge stark abnimmt. Wir haben die Beobachtung auf die vom einzelnen Tropfen gewinnbare Elektrizitätsmenge gerichtet. Wir ließen die Silberkapillare von oben her in der Achse eines vertikalen Zylinders aus feinem Platindrahtnetz enden, der mit dem Elektrometer verbunden war. Der Zylinder war 20 mm lang und 8 mm weit. Die Empfindlichkeit des offenen Elektrometers wurde durch

schwächere Nadelladung auf $3,13 \cdot 10^{-3}$ Volt pro mm der Skala vermindert und seine Kapazität durch Zuschaltung eines ausgezeichnet isolierenden Kondensators von 0,85 Mikrofarad sehr erhöht. Der Ansatz *M* wurde nicht gekühlt, *R* befand sich in flüssiger Luft und beide Gaedepumpen arbeiteten dauernd. Unter diesen Verhältnissen erwies sich die Phosgentemperatur zu hoch, wenn der Schenkel *N* in ein Flüssigkeitsbad von -80°C . gebracht wurde. Die Tropfen waren sackartig und der Reaktionseffekt schwach. Mit dem früher beschriebenen Luftbad wurden die stärksten Effekte erreicht, wenn das Pentanthermometer etwa -95°C . zeigte. Sie erreichten dann bei einer Tropfgeschwindigkeit von 2 Tropfen pro Minute und bei einer Spannungsdifferenz von 4 Volt zwischen Tropfen und Netz $1,32 \cdot 10^{-7}$ Coulomb. Steigerung der Spannung um 2 Volt vermehrte sie nicht merklich, Verminderung derselben um 2 Volt ließ sie auf rund $\frac{1}{10}$ des Wertes abnehmen. Nach Abschaltung des Kondensators wurde mit dieser veränderten Anordnung die freiwillige Aufladung ohne Anlegung eines (verzögernden) Potentials unmittelbar durch Skalenablesung verfolgt. Die freiwillige Aufladung erreichte in einer halben Minute 0,67 Volt und stieg dann langsam, um erst bei dem sehr hohen Werte von 1,2 Volt konstant zu werden.

Versuchsgruppe 3.

Wir haben es für notwendig gehalten, uns von der Ablenkbarkeit und Elektronennatur der Strahlen auch mit einer veränderten Versuchseinrichtung, die bei der Versuchsgruppe 4 ebenfalls benutzt und dort näher gekennzeichnet ist, und einem veränderten reagierenden Gas zu überzeugen.

Zu dem Zwecke wurde ein Kügelchen mit Brom an Stelle eines solchen mit Phosgen verwendet. Bei diesem Versuche haben wir ebenso, wie bei Wiederholungen eine kleine Störung gefunden, wenn wir die freiwillige Aufladung zu messen versuchten. Während sie nämlich zu Beginn des Versuches, wenn die ersten Anteile des Broms in den Reaktionsraum drangen, deutlich, wenn auch schwächer als beim Phosgen vorhanden war, ließ sie sich nach längerer Versuchsdauer nicht mehr nachweisen. Ja es trat dann an ihrer Stelle eine langsame freiwillige positive Aufladung des Elektrometers

ein. Diese Erscheinung kennzeichnete sich indessen deutlich als eine beiläufige Störung, weil sie erst allmählich auftrat und weil die positive Aufladung des Elektrometers nicht dadurch beschleunigt werden konnte, daß positive Spannung an die tropfende Legierung gelegt wurde. Sie störte auch die Beobachtung des Reaktionseffektes bei Anlegung negativer Spannung an die tropfende Legierung nicht, da der negative Reaktionseffekt alsdann um mehrere Größenordnungen stärker war. Die Ablenkbarkeit des negativen Effektes wurde in derselben Weise wie bei den früheren Versuchen bei einer angelegten Spannung von -8 Volt an die Legierung gemessen, während das Pentanthermometer, welches an das Gefäß *N* gebunden war, -133° zeigte. Die Ablenkbarkeit ergab sich ebenso wie bei der Verwendung von Phosgen. Bei der genannten Temperatur konnte der Fadenwiderstand für die Ablenkungsversuche benutzt werden, bei tieferer Temperatur des Broms wurden gleiche Resultate am offenen Elektrometer ohne Fadenwiderstand erhalten.

Im Anschluß daran wurde ein Versuch gemacht, bei welchem das Reaktionsgefäß *X* samt den kühlbaren Ansätzen durch zwei hintereinander geschaltete in flüssiger Luft stehende Glasschlangen ersetzt wurde, von denen die vordere mit Glaswolle beschickte den aus dem Hahn *Q* des Ansatzes *N* herausdringenden Bromdampf, die hintere den Quecksilberdampf der Pumpen kondensierte. Der Ansatz *N* enthielt ein Kügelchen mit $0,59$ g Brom, das in üblicher Weise nach dem Auspumpen der Gefäße zertrümmert wurde. Das Pentanthermometer im Luftbad zeigte während der 188 Minuten dauernden Destillation mit kleinen Schwankungen -110° C. Beide Gaedepumpen liefen dauernd. Das in der ersten Schlange kondensierte Brom wurde mit Jodkalium und $0,01$ n. Thiosulfat zu $1,36$ mg. bestimmt. Wiederholung bestätigte das Resultat. Die Temperatur von -110° C. liefert bei unserer Arbeitsweise unter Verwendung von Brom sehr starke Reaktionseffekte. Der Versuch lehrt, daß dabei ca. $7 \cdot 10^{-6}$ g Brom pro Minute aus dem Hahn *Q* in den Tropfraum gelangen, wobei vorausgesetzt ist, daß in der ersten Glasschlange bei der beschriebenen Bestimmung lediglich vollständige Kondensation des Bromdampfes stattfand. Diese Voraussetzung ist wegen der raschen relativen Änderung

der Sättigungsdampfdrucke im Gebiete der tiefen Temperaturen ausreichend erfüllt, wenn bei der mitgeteilten Bestimmung die Tension des Bromdampfes am Eingang der Kondensations-
schlange dem Gleichgewicht mit festem Brom von merklich
höherer Temperatur als derjenigen flüssiger Luft entsprach.
Das aber ist glaubhaft, da wir bei Kaliumnatriumversuchen
mit Brom bei abgestellten Gaedepumpen niemals einen merk-
lichen Reaktionseffekt erhalten konnten, wenn wir den Brom
enthaltenden Ansatz *N* in flüssige Luft getaucht hielten.

Weiter wurden Versuche gemacht, bei denen Jod statt
Brom aus dem Ansatz *N* durch *Q* zu der tropfenden Kalium-
natriumlegierung gelangte. Der Ansatz *N* mußte dabei zweck-
mäßig oberhalb -110°C. , am besten auf ca. -70° gehalten
werden, was leicht durch ein Ätherkohlsäurebad gelang. Die
mit Jod erreichten Effekte blieben an Stärke stets bedeutend
hinter denen zurück, welche Phosgen lieferte. Freiwillige Auf-
ladung konnte niemals gefunden werden. Zur Hervorbringung
des Reaktionseffektes bedurfte es vielmehr eines beschleuni-
genden Potentials von $-1,3$ Volt. Weitere Steigerung des be-
schleunigenden Potentials ergab am Binantenelektrometer ohne
Widerstandsfaden oder zugeschalteten Kondensator bei der Emp-
findlichkeit von $6 \cdot 10^{-4}$ Volt pro mm der Skala folgende Werte

Angelegte beschleunigende Spannung in Volt	Durchlaufene Skalenteile in cm	Zeit des Durchlaufens in sec
$-1,4$	4	60
$-1,6$	22,5	60
$-1,8$	51	60
$-2,0$	51	14

Über $-2,0$ Volt hinaus mußte mit angelegtem Fadenwider-
stand gemessen werden. Damit fand sich, daß der Effekt bei
 -4 Volt rund 10 mal stärker als bei -2 Volt war und daß
danach die Vermehrung der beschleunigenden Spannung auf
 -8 Volt nichts Bedeutendes mehr änderte.

Die Ablenkbarkeit des Jodeffektes wurde unmittelbar mit
der des Phosgeneffektes verglichen, indem neben dem Schenkel *N*
für Jod ein zweiter für Phosgen an dem Tropfraum angebracht
und bald der eine bald der andere benutzt wurde. Dabei
ergab sich bei -8 Volt beschleunigender Spannung, daß die
gleiche Ablendung von 50 Proz. den dreifachen Magnetstrom

im Falle des Jodeffektes erforderte, der für den Phosgeneffekt nötig war. Offenbar waren Ionen den Elektronen beigemischt. Die Ablenkbarkeit des Phosgeneffektes war dabei ihrem absoluten Werte nach dieselbe die früher angegeben wurde.

Versuchsgruppe 4.

Als vierte Versuchsgruppe wollen wir die mannigfaltigen Beobachtungen zusammenfassen, welche wir mit verdünnten Amalgamen von Cäsium, Kalium und Lithium angestellt haben. Namentlich mit dem Lithiumamalgam haben wir uns lange beschäftigt. Wir haben zunächst mit dem Lithiumamalgam dieselben Versuche wiederholt, welche in unserer zweiten Mitteilung mit der Kaliumnatriumlegierung berichtet sind. Es gelang, bei diesen Versuchen bei gewöhnlichem oder schwach vermindertem Drucke unter Verwendung einer Tropfvorrichtung aus Eisen oder Platin nachzuweisen, daß der Reaktionseffekt im trockenen Stickstoff fehlt, während er im feuchten Stickstoff, in feuchter Luft, im Dampf von Brom und von Jod auftritt. Dabei ergab sich die bemerkenswerte Erscheinung, daß der Reaktionseffekt verschwindet, sobald der Partialdruck des reaktionsfähigen Gases erheblich wird. Ist der Effekt einmal verschwunden, so kann er auch durch hartnäckiges Wegpumpen oder Ausspülen des Gasinhaltes bei späterem Einlassen einer Gasmischung mit genügend geringem Partialdruck des reaktionsfähigen Gases nicht immer wieder hervorgerufen werden.

Bei der Kaliumnatriumlegierung ist diese Störung, welche wir auf die Ausbildung einer Haut zurückführen, die beim Abfallen des Tropfens nicht mehr vollständig weggenommen wird, bei weitem nicht in gleichem Maße zu beobachten. Das verwendete Lithiumamalgam hatte bei diesen Versuchen einen Lithiumgehalt von 0,04 Proz. Bei den Versuchen ohne verdünnendes indifferentes Gas in hohem Vakuum wurde es mit geringerer Konzentration (ca. 0,02 Proz. Lithium) verwendet. Der Vakuumapparat wurde für die Amalgamversuche ein wenig abgeändert, indem die Silberkapillare horizontal eingeführt wurde. Die Spitze befand sich 1 cm von der Auffangeplatte. Das Amalgam fiel bei dieser Anordnung in regelmäßigen Tropfen ab, während es die Silberkapillare benetzte und an ihr herunterlief, wenn die Versuchsanordnung genau gemäß der

Figur auf p. 321 gewählt wurde. Bei dieser Art des Herunterlaufens kommt es aber überaus leicht dazu, daß sich eine Haut an der Mündung bildet, unter welcher das Amalgam wegrinnt, so daß keine frische Oberfläche mit dem verdünnten Dampf in Berührung kommt. Bei aufmerksamer Beobachtung läßt sich diese Erscheinung daran erkennen, daß stillstehende Unebenheiten beim Abrinnen der Legierung auf der Oberfläche wahrzunehmen sind. Auch bei ruhigem Abtropfen in den hochverdünnten Dämpfen von Brom und Jod muß man bei Verwendung von Lithiumamalgam sehr vorsichtig eine größere Dichtigkeit der Dämpfe vermeiden, wenn man nicht durch ein plötzliches Aufhören bzw. durch ein vollständiges Ausbleiben des Reaktionseffektes überrascht werden will. Wir haben beobachtet, daß die Temperatur des festen Broms nicht über -110° steigen durfte, ohne daß der Effekt aussetzte.

Auch in dem günstigsten Temperaturgebiet ist der Reaktionseffekt des Lithiumamalgams mit Bromdampf immer klein, der mit Joddampf noch schwächer. Bei Verwendung des Saitenelektroskops nach Elster und Geitel statt des Binantenelektrometers wurde ein Ladungsverlust des positiv geladenen Instrumentes von nur 2 Volt für jeden Tropfen beobachtet, der sich in hochverdünntem Bromdampf (-110 bis -120°C.) und in Abwesenheit indifferenten Gases in der Mitte eines Auffangezylinders aus Platindrahtnetz, wie in Versuchsgruppe 2 beschrieben, bildete und abfiel. In unserem für die magnetische Ablenkung eingerichteten Hauptapparate konnte bei negativer Ladung des tropfenden Amalgams mit 8 Volt an der Skala des offenen Elektrometers günstigstenfalls eine minutliche Verschiebung von etwa 6 cm beobachtet werden, wenn die Empfindlichkeit $6 \cdot 10^{-4}$ Volt pro mm der Skala betrug. Zum Vergleiche sei angeführt, daß beim Ersatz des Amalgams durch Kaliumnatriumlegierung das Fadenkreuz des Elektrometers unter vergleichbaren Bedingungen augenblicklich aus der Skala flog und das Elektroskop nach Elster und Geitel momentan den Verlust der ganzen Ladung des Auffängers anzeigte. Wie bei der Kaliumnatriumlegierung zeigt sich kein Unterschied zwischen hohen und niedrigen angelegten Spannungen, sobald man mehr als etwa 5 Volt beschleunigende Spannungen verwendet. Aber das Spannungs-

bereich, in welchem der Effekt von Null bis zur Sättigung sich steigert, liegt wie bei Jod und Kaliumnatriumlegierung nicht im Gebiet der verzögernden Potentiale, ja beginnt nicht einmal in denselben, sondern ist ganz in das Bereich der beschleunigenden Potentiale hinübergeschoben. Man beobachtet also ohne angelegte Spannung nichts. Den raschen Anstieg des Reaktionsstromes mit der angelegten Spannung haben wir bei etwas mehr als 2 Volt beschleunigender Spannung beobachtet. Eine magnetische Ablenkung vermochten wir nicht festzustellen. Selbst wenn wir die Stromstärke auf 1 Amp. in unseren Spulen trieben, so daß das Feld 57,5 Gauss betrug, blieb die Stärke des Effektes dieselbe wie bei Abschaltung des Magneten. Dieses Ergebnis ist wohl darum besonders bemerkenswert, weil die Anwesenheit einer kleinen Menge Quecksilberdampf im Falle der Kaliumnatriumlegierung auf die Ablenkbarkeit keinen wesentlichen Einfluß übt. Wenn man nämlich bei der Verwendung dieser Legierung im Apparat die Kühlung des Ansatzes *M* mit flüssiger Luft unterläßt, und keine Vorkehrung trifft, um bei *R* das Eindringen von Quecksilberdampf von den Quecksilberpumpen her zu verhindern, so wird die Ablenkbarkeit kaum geändert. Kaliumamalgam und Cäsiumamalgam ergeben viel stärkere Effekte. Angeführt sei, daß ein verdünntes Kaliumamalgam in dem Apparat p. 321 mit horizontal eingefügter Silberkapillare bei einer Bromtemperatur von -133° pro Min. 400 mm Ausschlag am offenen Elektrometer ($6 \cdot 10^{-4}$ Volt pro mm) ergab, wenn ein beschleunigendes Potential von 8 Volt an das Amalgam gelegt war. Dieser Effekt wurde durch einen Magnetstrom von 0,9 Amp. in den Meßspulen in seiner Stärke nicht geändert. Bei Anlegung verzögernder Spannungen zwischen 8 und 0 Volt wurde kein Ausschlag am Elektrometer erhalten, dagegen gab eine beschleunigende Spannung von 2 Volt bereits einen starken Effekt. Die beschleunigende Spannung, welche zwischen den Tropfen und die Auffangeplatte gelegt werden mußte, um einen merklichen Strom hervorzubringen, betrug 1,3 Volt. Cäsiumamalgam gibt noch bedeutend stärkere Effekte als Kaliumamalgam, auch sie konnten indessen nicht magnetisch abgelenkt werden. Hier bei den Amalgamen ist auffallend deutlich, daß die Stärke des Effektes dieselbe Reihenfolge innehält, welche die chemische Affinität aufweist.

Versuchsgruppe 5.

Um festzustellen, ob die Einwirkung des hochverdünnten Phosgens auf Kaliumnatriumlegierung irgend ein Leuchten hervorbringt, wurde der in der Figur dargestellte Apparat mit einem Quarzfenster in der Gefäßwand vor der Tropfstelle ausgerüstet und das geerdete Drahtnetz dort entfernt. Dann wurde der ganze Apparat in Stanniol gewickelt und so in einen möglichst lichtdichten Kasten gesetzt, daß nur die Zuführung zum Phosgenschenkel *N*, die Verbindung zu den Pumpen und der zum Elektrometer leitende Draht sich außerhalb des Kastens befanden. Die Kastenwand, auf welche das Quarzfenster hinausging, war durch eine photographische Kasette mit einer hochempfindlichen Platte (Lumière, σ) ersetzt, vor der ein Draht gespannt war. Der ganze Apparat stand in einer völlig lichtlosen photographischen Dunkelkammer. Das Elektrometer wurde durch ein Blättchenelektroskop von Günther und Tegetmeier ersetzt. Der Phosgen liefernde Schenkel *N* wurde durch ein Luftbad während der ganzen Versuchsdauer auf -114° bis -126° C. gehalten. Das Kaliumnatrium tropfte 2 Stunden lang in den Strom hochverdünnten Phosgens. Alle 10 Minuten wurde am Elektroskop der Effekt geprüft. Immer ergab sich, daß sich mit der Hochspannungstrockensäule das Elektroskop nicht positiv laden ließ, während negative Ladung ganz konstant festgehalten wurde. Auch wenn die Hochspannungstrockensäule in völligem Dunkeln mit dem positiven Ende angelegt und die Skala erst nach ihrer Entfernung erhellt wurde, erwiesen sich die Blättchen zusammengefallen. Während der Skalenerhellung wurde die Kasette immer auf einige Augenblicke geschlossen. Im übrigen war die Platte während der ganzen Versuchsdauer exponiert. Bei der späteren Entwicklung mit Rhodinal blieb sie völlig klar, ohne Andeutung einer Fadenabbildung. Der Versuch war reproduzierbar.

Bei einer Anzahl der hier mitgeteilten Versuche hat Hr. Dr.-Ing. Yriö Kauko seine freundliche Hilfe geliehen, für welche wir ihm auch an dieser Stelle danken.

Zusammenfassung.

Es wird in dieser Mitteilung ausgeführt, daß die im hohen Vakuum verlaufende Einwirkung von Phosgendampf

auf eine blanke Kaliumnatriummasse im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur Elektronenstrahlen entstehen läßt, unter deren Verlust die Reaktionsstelle eine freiwillige positive Ladung von rund 1 Volt annimmt. Die Elektronennatur der abgegebenen negativen Elektrizitätsträger folgt aus ihrem Verhalten im elektrisch magnetischen Felde. Ersatz des Phosgens durch Brom liefert ebenfalls Elektronenstrahlen. Ersatz der Kaliumnatriumlegierung durch die Amalgame des Cäsiums, Kaliums und Lithiums liefert negative Ionen. In allen Fällen ist der Effekt negativ unipolar und vollzieht sich ohne jede Lichtwirkung.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Karlsruhe, den 16. Juli 1911.

(Eingegangen 17. Juli 1911.)

Nachschrift. Wir haben einige vorläufige Versuche mit einer kleinen Menge Cäsium gemacht. Mit Phosgen wurde 1,6 Volt, mit Brom 1,0 Volt freiwillige Aufladung beobachtet. Bei Jod war ein beschleunigendes Potential von $-0,4$ Volt zur Hervorbringung des Reaktionseffektes nötig. Mit Phosgen wie mit Brom wurden mit äußerst langsam wachsenden Tropfen etwas mehr als $1 \cdot 10^{-6}$ Coulomb durch -10 Volt vom einzelnen Tropfen zur Auffangeplatte geführt. Beim Jod war diese Quantität 10mal kleiner. Die Tropfen wurden rasch dunkel, aber sehr spät matt. Schließlich seien noch zwei einfache zahlenmäßige Überlegungen mitgeteilt. Teilt man die Bildungswärme pro Mol einer binären Verbindung durch die Anzahl der Moleküle im Mol, so überschreitet der erhaltene Wert auch bei den günstigsten Fällen $6,5 \cdot 10^{-12}$ erg nicht erheblich. Würde jedes Molekül in gleichartiger Weise bei der Bildung ein Elektron aussenden, welches die Reaktionsenergie mitnimmt, so würde der Strahl höchstens 4 Volt Wucht haben. Berechnet man andererseits die Oberfläche unserer Tropfen und die Anzahl der Moleküle, welche der von uns pro Tropfen aufgefangenen Elektrizitätsmenge äquivalent sind, so findet man, daß die Elektronen, die an unsern Auffänger hinkommen, bei weitem noch nicht einer Salzsäure Schicht entsprechen, die mit molekularer Dicke den ganzen Tropfen bedeckt.