11. *Beiträge zur Kenntnis der lichtelektrischen Wirkung; von Theodor Wulf.*

Unter den zahlreichen Factoren, die bei der von Hallwachs¹⁾ zuerst beobachteten Zerstreuung negativer elektrischer Ladungen durch ultraviolettes Licht mitwirken, ist offenbar einer der bedeutsamsten der Umstand, dass die Reihe der lichtelektrisch wirksamen Körper sich mit der alten Volta'schen Spannungsreihe als im grossen und ganzen identisch erweist. Diese Uebereinstimmung wird ohne Zweifel bei der Erklärung des rätselhaften Phänomens auch eine besondere Beachtung finden müssen.

Auf Anregung von Hrn. Prof. Nernst habe ich in dessen Laboratorium einige weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt, über die im Folgenden kurz berichtet werden soll.

Die Lichtquelle.

Als Lichtquelle für die ultravioletten Strahlen gedachte ich anfangs den Nernst'schen Glühkörper zu verwenden. Damit wäre eine Hauptschwierigkeit für die quantitative Untersuchung, die Inconstanz der Lichtquellen, gründlich beseitigt. Leider aber zeigte sich das Nernstlicht nicht reich genug an ultravioletten Strahlen. Die Effekte blieben meist innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler.

So griff ich wieder zur Bogenlampe. Zwischen einer Döchtkohle von 8 mm und einer Homogenkohle von 3 mm Durchmesser wurde mittels eines Stromes von 130 Volt und den entsprechenden Beruhigungswiderständen ein Lichtbogen von 3 Amp. erzeugt. Bei dieser hohen Spannung erwies sich die Ausbeute an ultraviolettem Licht als leidlich constant. So wurden einmal bei fünf hintereinander angestellten Versuchen für je 1 Min. Bestrahlung folgende Ablenkungen des Elektrometers beobachtet

64, 62, 63, 64, 62.

1) W. Hallwachs, Wied. Ann. **33**. p. 301. 1888.

Der Fall war aber ein ausnahmsweise günstiger; gewöhnlich kamen Schwankungen von etwa 10 Proc. nicht selten vor und stiegen in vereinzeltten Fällen auch auf 20 Proc. Deshalb erschien es wünschenswert, die Resultate noch mit einer anderen Lichtquelle zu controliren, die constante Resultate giebt.

Bekanntlich erhält man ein photochemisch sehr wirksames Licht, wenn Schwefelkohlenstoff in Stickoxyd oder in Sauerstoff verbrennt. Schwefelkohlenstoff ist aber ungemein flüchtig und leicht entzündbar, weshalb man ihn nur in sehr zweck-

Fig. 1.

mässig eingerichteten Brennern benutzen kann. Es existirt seit langem eine Lampe von Sell und eine andere von Delachanal und Mernet, beide für photographische Zwecke construirt. Die letzte Lampe mischt die zwei Verbrennungsstoffe schon in einem Behälter und ist deshalb sehr zu Explosionen geneigt; die Selllampe dagegen dürfte für unsere Zwecke nicht intensiv genug sein. Nach mancherlei Versuchen habe ich eine Einrichtung getroffen, die durchaus explosionsicher ist und doch ein sehr intensives Licht giebt. Eine kurze Beschreibung dürfte daher manchem erwünscht sein (vgl. Fig. 1).

Ein gewöhnlicher Petroleumrundbrenner mit seinem Docht wird unten mit einem kleinen Metallgefäß versehen zur Aufnahme des herabhängenden Dochtes. In den Boden dieses

Gefässes mündet aus der beliebig entfernt aufgestellten CS_2 -Flasche ein Messingheber von ca. 2 mm innerem Durchmesser. Die Sauerstoffzufuhr geschieht durch ein Messingrohr in der Mitte des Brenners. Ein Kupferkügelchen *C* bewirkt eine gleichmässige Vermengung des Sauerstoffs mit den Schwefelkohlenstoffdämpfen. Sobald dann der Brenner hinreichend erhitzt ist, hat man eine lebhaftere Verdampfung des CS_2 durch den Docht hindurch und wenn dann Sauerstoff zugeleitet wird, erhält man ein intensiv weisses Licht von 20—30 cm Höhe. Zur Beruhigung der Flamme wird ein Metallcylinder von ca. 5 cm Durchmesser und 40—50 cm Höhe aufgesetzt. Dadurch wird der obere etwas flackernde Teil der Flamme von der Bestrahlung gänzlich ausgeschlossen und nur die Strahlen, die von dem unteren etwa 2 cm hohen weissen Flammenkegel ausgehen, gelangen zur Verwendung. — Der Behälter mit dem CS_2 -Vorrat ist als Mariotte'sche Flasche eingerichtet, sodass bei einer einmal gewählten Stellung der Stand des CS_2 in dem Lampenbehälter ganz constant ist. Sollte einmal durch irgend eine Störung der Dampfdruck in der Lampe sich steigern, so würde zunächst die Flüssigkeit in den Behälter zurückgedrängt.

Der Sauerstoff wurde einer käuflichen Bombe entnommen. Mit Hilfe eines Reducirventiles konnte der Ausfluss ebenfalls constant erhalten werden. Nebenbei sei nur noch bemerkt, dass man die gekauften Brenner meist ringsum sorgfältig verlöten muss; namentlich das Rohr zum Zuführen des Sauerstoffs sollte mit dem Inneren des oberen Brennerrandes gasdicht verbunden sein; ebenso muss der dreieckige Schlitz, durch den die Sauerstoffzuführung eintritt, durch ein Metallblech geschlossen werden. Die kleine Oeffnung, aus der die Stange zum Aufschrauben des Dochtes austritt, wurde mit einer kleinen Stopfbüchse abgedichtet. Doch dürfte es auch genügen, sie einfach zu verlöten, da es bei dem hohen Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs, wie sich gezeigt, auf die Stellung des Dochtes gar nicht ankommt. Kühlung der Lampe vermindert die Flammenhöhe.

Am besten wird man die Versuche unter einem Abzuge machen. Sonst könnte man auch den aufgesetzten Cylinder an ein Ofenrohr anschliessen und ins Freie führen. Uebrigens

sind die Dämpfe der entstehenden schwetligen Säure wohl unangenehm zum Atmen, aber durchaus nicht schädlich.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 2 angedeutet. In einem kugelförmigen Glasgefäss von 7 cm Durchmesser befindet sich die zu untersuchende Elektrode *a* von 3 cm Durchmesser. Ihr gegenüber befindet sich die andere Elektrode *b*, eine Platinspirale von fast derselben Grösse. Durch die seitlichen Ansatzröhren können Gase eingelassen werden. Das ultraviolette Licht dringt durch die 2 mm dicke Quarzplatte *Q* in das Gefäss und fällt durch die Lücken der Spirale *b* auf die Elektrode *a*. Wenn alles zur Beobachtung bereit ist, kann der Metalldeckel *D* vom Beobachtungsplatze aus mittels eines Schnurlaufes entfernt werden.

Die Spirale *b* wurde durch die Göttinger städtische Centrale auf + 220 Volt geladen. Indem dann *a* unter der Einwirkung des Lichtes negative Ladung an *b* ausstrahlte, lud es sich selbst positiv. Diese Ladung wurde am Elektrometer gemessen. Damit aber von *b* aus nicht direct über die Wände des Glasgefässes hin eine Ladung von *a* erfolgen könne, war zwischen der Glaswand und dem Gummistopfen *S* rings eine zur Erde abgeleitete Stanniolfolie *F* angebracht. Isolationsfehler hätten so den Effect wohl verkleinern, aber nie vergrössern können.

Das Elektrometer war von der neueren verbesserten Form nach Dolezalek. Die Quadranten wurden bei der Beobachtung mit Bogenlicht durch zwei, beim Schwefelkohlenlicht durch drei Normal-Westonelemente geladen. Die zu messende Spannung wurde an die Nadel gelegt, weil dieselbe besser isolirte und nur geringe Capacität zeigte. Ohne Licht blieb das Elektrometer ganz in Ruhe; sowie der Deckel geöffnet wurde, setzte es sich in Bewegung; und ging dann, wenn das Licht nicht mehr einwirkte, langsam zurück, indem es seine Ladung durch

Fig. 2.

Isolationsfehler wieder verlor. Man konnte so leicht nach jeder Beobachtung den Zustand der Isolation prüfen. Eine Correctur wurde aber deswegen nicht angebracht, weil sie 1. ganz innerhalb des Bereiches der Lichtschwankungen blieb und 2. alle Resultate gleichmässig vergrössert hätte.

Versuchsergebnisse.

I.

Schon bald nachdem Hertz und Hallwachs den Einfluss des Lichtes auf elektrische Entladungen nachgewiesen, zeigten besonders Elster und Geitel, dass im allgemeinen die elektropositiven Metalle am stärksten negative Ladungen zerstreuen. Diesen Parallelismus auch auf durch Gase, besonders Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor, polarisiertes Platin auszudehnen, scheint bisher noch nicht versucht zu sein, obwohl das Potential elektrolytisch sich ausgesprochen ändert. Es entsteht die Frage, ob auch in diesem Falle der Hallwachseffect mit dem elektrolytisch gemessenen Potential steigt und fällt.

Eine Platinelektrode wurde elektrolytisch mit Sauerstoff beladen und ihr Potential gemessen gegen einen Zinkstab in einer ZnSO_4 -Lösung, hierauf wurde die Platte schnell aus dem Bade herausgenommen, getrocknet, auf ihren lichtelektrischen Effect untersucht, und wieder das Potential gemessen. Dann wurde die Elektrode erst schwächer, dann stärker mit Wasserstoff beladen und in derselben Weise verfahren. *Und es zeigte sich, dass in der That das sonst so unwirksame Platin in dem Maasse lichtelektrisch wirksam wird, als ihm durch Beladen mit Wasserstoff ein höheres Potential mitgeteilt wird.* Die Werte für die Elektrizitätszerstreuung bei starken Wasserstoffladungen waren bis 1000 Proc. grösser als diejenigen bei Sauerstoffladungen.

Die folgende Tabelle giebt einige so erhaltene Resultate. Die ersten drei Columnen enthalten die elektrolytisch gemessenen Potentiale gegen einen Zn-Stab in Volt vor und nach Beobachtung des Hallwachseffectes und den Mittelwert aus beiden. Die letzte Columne giebt den zugehörigen Hallwachseffect in Scalenteilen des Elektrometers für 1 Min. Bestrahlung.

1 Volt an die Nadel gelegt giebt einen einfachen Ausschlag von 2 Strich. Als Lichtquelle diente der Kohlebogen

von 3 Amp. Platin, mit Wasserstoff von Atmosphärendruck beladen liefert bekanntlich gegen Zink eine Spannung von ca. 0,8 Volt, mit Sauerstoff ca. 1,9 Volt.

Tabelle I.
Elektrode aus platinirtem Platin.

Potential gegen Zn			Hallwachs- effect
vorher	nachher	Mittel	
2,01	1,81	1,91	55
1,75	1,67	1,71	354
0,8	1,56	1,18	421

Ein anderes Mal wurde umgekehrt zuerst der Hallwachseffect gemessen, dann das Potential, dann wieder der Hallwachseffect.

Tabelle II.
Elektrode aus blankem Platin.

Hallwachseffect			Potential gegen Zn
vorher	nachher	Mittel	
60	139	100	1,55
384	480	432	1,31
632	528	580	1,14

Wenn die mitgetheilten Tabellen auch qualitativ durchaus beweisend sind für die Abhängigkeit des Strahlungseffectes vom Potential, so erlauben sie doch nicht etwa eine empirische Formel aufzustellen, nach welcher man den Hallwachseffect aus dem Potential im voraus berechnen könne. Einmal änderten sich gerade die extremen Potentialwerte während der Bestrahlung oft ganz bedeutend, namentlich nach einer vorausgegangenen starken Wasserstoffladung war es sehr schwer, die Activität der Platte wieder auf den früheren geringen Wert zurückzudrängen. Dann aber konnte man bei der Bogenlampe, die ich bei diesen ersten Versuchen ausschliesslich benutzte, nicht sicher sein, dass die Ausbeute an ultraviolettem Licht dieselbe war wie etwa vor einer halben Stunde.

Auch der bekannte Kunstgriff von Helmholtz, ein sehr dünnes Pt-Blech auf der einen Seite elektrolytisch zu laden

und auf der anderen zu bestrahlen, gab keine besseren Resultate. Während die eine Seite zum Beispiel schon starkes Sauerstoffpotential angenommen hatte, zeigte die Bestrahlung auf der anderen Seite noch deutlich die frühere Wasserstoffadsorption. In der Folge begnügte ich mich daher, den Hallwachseffect zu messen und qualitativ den Gang mit der Potentialdifferenz zu verfolgen. Die Adsorption erfolgte einfach durch Umgeben des Pt-Blechtes mit der betreffenden Gasatmosphäre. Die Zahlen geben den Ausschlag des Elektrometers für 1 Min. Bestrahlung. Die Stromstärke des Lichtbogens wurde immer auf 3 Amp. gehalten.

Hallwachseffect

Platinelektrode zu Anfang des Versuches: 120, 128, 124, 120. Mittel 124

In H_2 -Atmosphäre 6 Stunden. Effect steigt allmählich auf:

732, 600, 588, 616.

Mittel 636

Luft in den Apparat gelassen. Darauf wurde beobachtet nach									
	2 Min.	in ruhender Atmosphäre	.	.	.	.	.	.	620
	5	" " "	"	.	.	.	.	.	496
	15	" " "	"	.	.	.	.	.	420
	22	" " "	"	.	.	.	.	.	248
15 Std.	40	" " "	"	.	.	.	.	.	260
16	" 16	" " "	"	.	.	.	.	.	300
16	" 24	"	Ein Luftstrom wird durch den Apparat gesaugt	.	.	.	.	.	476
16	" 26	" " "	" " " "	.	.	.	.	.	460
16	" 40	" " "	" " " "	.	.	.	.	.	476
17	" 12	"	in ruhiger Atmosphäre	.	.	.	.	.	112
17	" 26	"	mit Luftstrom	.	.	.	.	.	368
17	" 49	" " "	"	.	.	.	.	.	232
17	" 54	" " "	"	.	.	.	.	.	224
21	" 20	" " "	"	.	.	.	.	.	200
21	" 25	" " "	"	.	.	.	.	.	196
39	" 25	" ohne "	"	.	.	.	.	.	80
39	" 27	" " "	"	.	.	.	.	.	84
5 Wochen ruhigen Liegens an der Luft									
									68

Die Platte hatte zu Anfang schon schwache H_2 -Ladung und einen mässigen Hallwachseffect. Trotzdem stieg die Wirksamkeit in einer Wasserstoffatmosphäre noch auf mehr als das Fünffache des Anfangswertes. In atmosphärischer Luft verlor sie sich langsam, wie auch die Wasserstoffladung sich all-

mählich zerstreute. Nach fünf Wochen war das Platinblech nur noch sehr schwach activ. Dass die Wirksamkeit durch einen Luftstrom immer verstärkt wird, ist eine schon öfters beobachtete Thatsache.

Umgekehrt mussten Ozon und Chlorgas den Effect noch weiter heruntersetzen als gewöhnlicher Sauerstoff, was der Versuch bestätigte.

Einfluss von Chlorgas.

1. Luft wurde durch Chlorkalk gesaugt und so mit Cl-Gas geschwängert in die Pt-Elektrode geleitet.

Zu Anfang in reiner Luft war der Effect für 1 Minute in
 Scalenteilen 75, 81, 84, 78 Mittel 80
 Cl-haltige Luft durchgesaugt 40 Min. Effect pro Minute 46,
 45, 47, 53 Mittel 48
 H₂ durchgesaugt. Der Hallwachseffect steigt innerhalb 6 Std.
 stetig auf 123

2. Cl-Gas wurde durch Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein dargestellt. Die Platinelektrode war gut mit Putzpomade gereinigt und polirt.

Bogenlicht 3 Amp. Folgende Elektrometerausschläge für 1 Min. Bestrahlung wurden gefunden:

Anfangszustand 166, 156. Mittel 161.

Wasserstoff eingelassen, gut getrocknet und gereinigt.

Nach Min.	14	32	40	54
Effect	436	510	562	580

Wasserstoffstrom wurde abgebrochen und mit Cl-Gas geschwängerte Luft an die Elektrode geleitet.

Nach Min.	10	13	17	20	25
Effect	72	44	28	30	24

Wasserstoff, eingeleitet wie oben.

Nach Min.	2	7	13
Effect	30	60	292

Einfluss von Ozon.

Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen und durch die stillen Entladungen eines Inductoriums in einem Ozonisator ozonisirt. Die benutzte Platinelektrode war anfangs sehr

stark zerstreuend infolge eines dreitägigen Aufenthaltes in reinem Wasserstoff.

Effect für 1 Min. Bestrahlung zu Anfang 702, 744, 744. Mittel 730.

Ozonhaltiger Sauerstoff eingeleitet. Zum Trocknen eine Flasche mit H_2SO_4 conc. vorgeschaltet.

Nach Min.	5	10	25	45	85	97	100	110
Effect	672	668	234	148	140	120	110	112

Atmosphärische Luft durchgesaugt in beständigem Strom einer Wasserpumpe, eine Trockenflasche vorgelegt.

Nach Min.	1	8	25	30	40
Effect	158	278	308	354	330

Ozon eingeleitet, nicht getrocknet.

Nach Min.	1	5	8	18	28	40
Effect	174	80	66	70	56	36

Zimmerluft durchgesaugt.

Nach Min.	2	12	140	144	160
Effect	62	84	166	178	200

Nicht getrocknetes Ozon eingeleitet.

Nach Min.	2	12	21
Effect	84	60	42

Wasserstoff eingeleitet.

Nach Min.	1	6	27
Effect	72	86	210

Die Versuche zeigen, dass Platin mit Wasserstoff beladen vielleicht 10 mal so activ ist, als ohne diese Ladung in gewöhnlicher Luft. Durch Chlor und Ozon wird umgekehrt die Wirkung noch bedeutend herabgesetzt, alles in Uebereinstimmung mit der Reihenfolge der Potentiale der Gase H_2 , O_2 , Cl_2 , O_3 .

In Bezug auf die Wasserstoffladung ist noch zu bemerken, dass sie sich sehr langsam wieder verlor, und selbst nach einer kürzeren anodischen Polarisation nach einiger Zeit sich wieder geltend machte, als wenn die verschiedenen Polarisationen sich übereinander lagerten, ohne sich vollständig zu neutralisiren.

Bei Ozon besonders ist noch zu beachten der Einfluss der Feuchtigkeit. Wie die letzte Tabelle zeigt, war in feuchtem

Ozon schon nach 1 Min. der lichtelektrische Effect auf die Hälfte seines früheren Wertes gesunken, während eine solche Verminderung in trockenem Ozon erst nach ca. 15 Min. zu beobachten war.

Dass es sich bei diesen Versuchen um einen Einfluss des Mediums handelt, ist vollständig ausgeschlossen. Einmal sind die Einflüsse des Mediums bei weitem nicht so gross, dann auch wurde die verstärkte Wirksamkeit ebensogut in Luft als Medium beobachtet, wenn die Elektrode elektrolytisch polarisirt war.

Schon verschiedene Forscher haben bei ihren Untersuchungen einen Einfluss des Mediums festgestellt. Verschiedene Medien haben natürlich vor allem die Wirkung, dass sie das ultraviolette Licht verschieden stark absorbiren, und da die Unterschiede recht beträchtlich sind, so können nur solche Resultate miteinander verglichen werden, bei denen dieser Umstand beachtet wurde.

Aber auch abgesehen davon geben diese Beobachtungen, soweit sie sich auf Platinelektroden in Wasserstoff (und ähnliche Anordnungen) beziehen, nach den hier mitgetheilten Untersuchungen nicht ohne weiteres den reinen Einfluss des Mediums zu erkennen, sondern zunächst und vorzugsweise die Wirksamkeit der durch das Medium veränderten Elektroden. Das dürfte besonders gelten von der Beobachtung Righi's¹⁾, welcher fand, dass Platin und Palladium in einer Wasserstoffatmosphäre sich merklich dem Zink nähern. Vielleicht gehört auch hierher, wenn E. Wiedemann und H. Ebert²⁾ den Einfluss des Lichtes auf die Funkenbildung zwischen Platinelektroden in einer H₂-Atmosphäre „viel deutlicher ausgesprochen“ finden als in Luft.

II.

Nachdem die vorliegenden Beobachtungen ganz zweifellos gezeigt haben, dass die lichtelektrische Wirksamkeit des Platins durchaus mit dem Potential des adsorbirten Gases parallel geht, sollte man nun auch einen Einfluss des Mediums er-

1) A. Righi, Rend. R. Accad. dei Lincei. 4. p. 860. 1888.

2) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. 33. p. 259. 1888.

warten, etwa so, dass der Hallwachseffect um so stärker wäre, je grösser die Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und der umgebenden Atmosphäre. Diese Frage hängt aufs innigste zusammen mit einer anderen Frage, die für die Natur des Vorganges von entscheidender Bedeutung ist, nämlich ob die Elektricitätszerstreuung durch das Licht auf einem chemischen Prozesse beruht oder nicht.

Schon aus den Versuchen P. Lenard's¹⁾, der selbst bei den allerstärksten Verdünnungen keine besondere Abnahme der Wirkung wahrnehmen konnte, geht hervor, dass, wenn hier überhaupt das Gas des Mediums eine Rolle spielt, dann ganz minimale Mengen genügen, um die Erscheinung hervorzurufen. Das zeigt auch folgende einfache Ueberlegung. Vorausgesetzt, dass mit jedem Elektron ein Atom bewegt wird, braucht man zum Umsatze eines Grammatoms die Elektricitätsmenge 96 450 Coul., also für ein Milligrammatom 96, rund 100 Coul. Die Stromstärke, die von einer bestrahlten Elektrode ausgeht, ist bei sehr activen Stoffen von der Grössenordnung 10^{-6} Amp. meist nur 10^{-9} Amp. Ein solcher Strom müsste also 10^8 bez. 10^{11} Sec. oder mehr als 3 bez. 3000 Jahre fliessen, um 1 Milligrammatom zu befördern.

Einen chemischen Umsatz direct mit der Waage oder dergleichen zu bestimmen ist also einstweilen aussichtslos. Dagegen könnte man wohl unter der Annahme, dass Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Platins reagirt, den eingeleiteten Wasserstoff sorgfältig von Sauerstoff reinigen, und dann, wenn auch kein vollständiges Erlöschen der Activität, so doch wenigstens eine Abnahme derselben constatiren, die dann beim Einleiten von Sauerstoff wieder verschwinden müsste.

Noch deutlicher müssten gut polirte Zinkelektroden in ganz reinem Wasserstoff etwas von ihrer Wirksamkeit einbüssen, um dann beim Einleiten von Luft oder Sauerstoff wieder stärker activ zu werden.

Der Umstand, dass die Luft ultraviolette Strahlen stärker als Wasserstoff absorbirt, wirkt im entgegengesetzten Sinne und kann hier also die Vergrösserung des Effectes nicht bewirken. In der Literatur findet man hin und wieder die Be-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 2. p. 365. 1900.

hauptung, dass die Natur der Gase von keinem Einfluss auf den Effect wäre, gewöhnlich unter Berufung auf die Arbeiten von Stoletov¹⁾ und Breisig.²⁾ Ersterer giebt überhaupt nicht an, wie er für Reinheit der Gase gesorgt, letzterer betont ausdrücklich, er habe nach sehr grossen Unterschieden der Gasatmosphäre gesucht, um die günstigsten Versuchsbedingungen aufzufinden. Thatsächlich widersprechen sich die Resultate der verschiedenen Forscher gerade in diesem Punkte nicht selten, weshalb ich von einer weiteren Kritik hier Abstand nehmen will.

Es kam also vor allem darauf an, möglichst reinen, namentlich aber sauerstofffreien Wasserstoff herzustellen. Der Wasserstoff wurde aus Zn in H_2SO_4 gewonnen und zunächst durch eine Lösung von $KMnO_4$ geleitet. Dann passirte er ein Rohr mit festem KOH und $CaCl_2$, dann folgten zwei Rohre mit Platinasbest, welche beständig durch eine Flamme auf mehr als 100° erhitzt wurden. Darauf wurde nochmals zuerst mit concentr. H_2SO_4 und dann mit P_2O_5 getrocknet. Endlich folgte noch ein Rohr mit Platinasbest und dann die Kugel mit der zu bestrahlenden Elektrode. Gummischläuche wurden nicht verwendet, sondern die Röhren ineinander geschoben und dann entweder mit Hg abgedichtet oder mit Siegellack verkittet. Damit auch rückwärts kein Sauerstoff in den Apparat hineindiffundiren könne, war die Oeffnung zum Ausströmen des Gases nochmals durch ein Platinasbestrohr und durch H_2SO_4 conc. versichert. Zum Ein- und Auslassen der Luft war unmittelbar vor und hinter der Kugel ein Dreiweghahn angebracht, weil Sauerstoff und Wasserstoff durch das Platinasbest sofort zur Explosion gebracht wären. — Aber trotz aller Vorsichtsmaassregeln blieben die Unterschiede doch klein, so klein, dass man sie nicht mit Sicherheit von den Schwankungen der Bogenlampe unterscheiden könnte, wenn sie nicht einmal ganz regelmässig sich eingestellt hätten, und zweitens bei der Controle durch das viel ruhigere Schwefelkohlenstofflicht sich als durchaus reelle Aenderungen erwiesen hätten. Es seien deshalb meine Beobachtungen kurz zusammengedrängt hier angeführt.

1) Stoletov, Compt. rend. 107. p. 91. 1888.

2) F. Breisig, Inaug.-Diss. Bonn 1891.

Platinelektrode mit H₂ den.

Elektrometerablenkung für 1 Min. Bestrahlung mit Bogenlicht von 3 Amp.

Nach verschiedenen Vorversuchen mit H₂-Ladung begann 4^h 22^m Nachm.
von neuem die Zuleitung von reinem Wasserstoff.

Effect	13 Min.	nach	Anfang	der	H-Füllung	157
„	35	„	„	„	„	180
„	50	„	„	„	„	205
„	60	„	„	„	„	216

Damit hat der Effect sein Maximum erreicht, bei weiterer
Zuleitung fällt er wieder.

Effect	90 Min.	nach	Anfang	der	H ₂ -Füllung	211
„	100	„	„	„	„	184
„	115	„	„	„	„	145

Nach 125 Min. wurde H₂-Zufluss abgeschnitten und Luft eingelassen.

„	5 Sec.	den	Apparat	geöffnet.	Effect		157
145 Min.	Die	wasserstoffbeladene	Elektrode	steht	in	Luft	. . . 193
Luft	durchgesogen	mit	dem	Munde,	dann	Beobachtung	 259
Nach 2 Tagen	hat	sich	die	Wasserstoffladung	soweit	zerstreut,	dass
der Effect	in	Luft	sinkt	auf	ca.		130

Dieselbe Elektrode.

Bestrahlung mit der Bogenlampe von 3 Amp. 1 Min.

Nach Beginn der H₂-Zuleitung.

¹ / ₄ Stunde		Ausschlag	58
¹ / ₂ „		„	64
1 „		„	74
1 ¹ / ₂ Stunden		„	82
2 „		„	92
2 ¹ / ₂ „		„	105
3 „		„	114
5 „		„	127
8 „		„	130

In der Nacht trat eine Unterbrechung ein, die Wasserstoff-
beladung muss zurückgegangen sein. Am folgenden Morgen
wurde die Beobachtung wieder aufgenommen 8^h 12^m und ge-
funden:

Nach Stunden	1	2	3	3 ¹ / ₂	—	—	4 ¹ / ₂	—
Effect	108	94	92	124	142	147	144	153

Damit war das Maximum der Wirkung erreicht. Nun folgte Abnahme:

Nach Stunden	5	8	9		
beob. Effect	109	88	101	98	100

Jetzt wurde durch eine Trockenflasche Luft eingelassen.

25 Luftbläschen eingelassen.	Effect	114
Noch 50 Luftbläschen dazu.	„	138

Dieselbe Platinelektrode.

Die Elektrode steht schon zwei Tage in H_2 -Atmosphäre, daher zu Beginn der Beobachtung das Maximum schon überschritten ist. Wir beobachten den zweiten abfallenden Teil der Curve.

Zeit	8 ^h 20 ^m	8 ^h 24 ^m	8 ^h 26 ^m	9 ^h 5 ^m	9 ^h 16 ^m	9 ^h 20 ^m
Effect	88	83	76	73	65	67

9^h 23^m wurde in den Apparat Luft eingelassen. Beobachtet wurde nach

2 Min.	5 Min.	8 Min.
97	99	97

Bei allen angeführten Beobachtungen erreichte die Zerstreuung in reinem Wasserstoff nach einiger Zeit ein Maximum und fiel dann allmählich um 33 Proc. dieses Wertes, um dann beim Einlassen von Luft ungefähr auf den Maximalwert zurückzugehen. Der ganze Verlauf der Beobachtung am Platin stellt sich demnach in drei Phasen dar. Zuerst wird das Platin mit Wasserstoff beladen. Der Hallwachseffect steigt bedeutend an. Bei weiterem Zuleiten wird die Umgebung der Elektrode sehr arm an Sauerstoff, der Effect sinkt. Endlich wird wieder Sauerstoff eingelassen. Die Elektrode ist stark mit H_2 beladen, die Umgebung reich an Sauerstoff, der Effect kehrt auf sein Maximum zurück.

Dieselben Versuche wurden dann auch mit demselben Resultat an einer Zinkelektrode gemacht, wo natürlich ein Ansteigen des Effectes am Anfang ausgeschlossen war. Das Zink war nicht amalgamirt, sondern wurde nur von Zeit zu Zeit frisch polirt. Nach dem Poliren nahm die Activität anfangs bedeutend ab, später viel langsamer. Dann setzten die

Beobachtungen ein. Lichtquelle war die Bogenlampe mit 3 Amp. Wegen der viel grösseren Empfindlichkeit des Zinks wurde jedesmal nur 10 Sec. lang bestrahlt.

Zinkelektrode.

Zu Anfang in atmosphärischer Luft	180, 184, 182		Mittel 182
9 ^h 36 ^m H ₂ eingeleitet. Nach 8 Min. beobachtet			187
In der Zeit von 1—2 Std. nach Beginn des H-Zuflusses wurde ab-			
gelesen	105, 115, 126, 131, 85, 110, 126		Mittel 117
11 ^h 30 ^m ca. 50 Luftbläschen eingelassen, darauf Effect			140
noch 60	„	„	147

Dieselbe Elektrode.

Es sollte der Versuch gemacht werden, wie weit der Effect sich herunterdrücken lasse, wenn die Zuleitung von reinem Wasserstoff sehr lange ausgedehnt wurde. Aber nach ca. 20 Std. konnte keine weitere Verminderung mehr wahrgenommen werden, obwohl die Beobachtung bis 43 Std. fortgesetzt wurde.

2 ¹ / ₂ Std. nach Beginn der H ₂ -Zuleitung war der Effect bei			
5 Sec. Bestrahlung	177, 172, 173		Mittel 174
Nach 20—25 Std. wurden beobachtet:	138, 118, 126, 136,		
	112, 118, 117, 127, 111, 135, 137, 117, 130, 128, 130,		
	110, 146, 112, 116, 126, 126, 124, 124, 120		Mittel 124
60 Luftbläschen eingelassen			154
100 Bläschen	130, 134		Mittel 132

Wasserstoff zugeführt und beobachtet.

Nach Min.	2	6	12
Effect	134	122	112
10 Luftbläschen			142
Wasserstoff, nach Min.	15	18	21
	114	128	96

60 Luftbläschen: Effect 148.

Die vorstehende längere Zahlenreihe wurde auch mitgeteilt, um eine ungefähre Vorstellung von der Zuverlässigkeit der benutzten Lichtquelle zu geben. Sie zeigt, dass die Constanz der Bogenlampe eben nicht sehr gross ist. Es wurden deshalb die letzten Versuche noch einmal mit der Schwefelkohlenstoffflamme nachgeprüft.

Zinkelektrode in Wasserstoff.

Bestrahlung 1 Min. lang.

Nach 5 Std. 0 Min. Aufenthalt in reinem H ₂	Effect	274
„ 5 „ 2 „ „ „ „	„	286
„ 5 „ 4 „ „ „ „	„	239
Luft eingelassen, nach 2 Min.	Effect	264
„ „ „ 4 „ „ „	„	289
H ₂ eingeführt, nach 4 Min.	Effect	249
„ 6 „ „ „ „	„	233
„ 8 „ „ „ „	„	217
Luft, nach 1 Min.	Effect	264
„ 3 „ „ „ „	„	299
Nach Aufenthalt in H ₂ von 4 Min.	Effect	255

Bemerkt sei nur noch, dass alle diese Zahlen innerhalb 25 Min. abgelesen wurden, während welcher Zeit die Lampe ohne Störung brannte.

Die folgende Versuchsreihe wurde in derselben Weise innerhalb einer Stunde gewonnen.

Zinkelektrode in H ₂ , zu Anfang	Effect	244
Nach 2 Std. 30 Min.	„	212
„ 2 „ 33 „ „	„	173
„ 2 „ 38 „ „	„	168

Sauerstoff aus einer Bombe ohne Trocken- und Reinigungsmittel eingeleitet.

Nach 2 Min.	Effect	253
„ 5 „ „ „	„	249
„ 10 „ „ „	„	256
„ 11 „ „ „	„	259
Wasserstoff rein, nach 2 Min.	Effect	208
„ 4 „ „ „	„	203
„ 6 „ „ „	„	211
Sauerstoff wie oben, nach 2 Min.	Effect	248
„ 4 „ „ „	„	231
„ 6 „ „ „	„	236
Wasserstoff rein, nach 2 Min.	Effect	230
„ 4 „ „ „	„	201
„ 6 „ „ „	„	203
„ 8 „ „ „	„	207
Atmosphärische Luft, nach 2 Min.	Effect	213
„ 4 „ „ „	„	218

Wasserstoff ohne Reinigungs- und Trockenmittel.

Nach Min.	3	5	7	9
Effect	208	203	209	201

Wasserstoff rein und trocken, nach 8 Min. 180

„ 11 „ 187

In Luft, nach 1 Min. 209

„ 3 „ 224

„ 5 „ 231

Die Tabelle zeigt, dass auch Zn in ganz reinem Wasserstoff weniger wirksam ist, als in ungereinigtem H_2 , O_2 und Luft.

Die erhaltenen Resultate lassen sich sämtlich in dem Satze zusammenfassen: „Die Lichtempfindlichkeit ist um so grösser, je grösser die Potentialdifferenz Elektrode/Umgebung.“ Dabei ist das Vorzeichen der Potentialdifferenz zu beachten. Es wäre eine sehr dankenswerte Arbeit, diese Anschauung in ihren weiteren Consequenzen zu prüfen, wobei aber immer auf Spuren von Verunreinigungen und auf die Absorption der verschiedenen Gase für ultraviolettes Licht zu achten wäre.

Eine sehr interessante Erscheinung konnte ich beobachten an einer Silberelektrode in Chlorgas. Es zeigten sich da ganz enorme Unterschiede in der Empfindlichkeit, je nachdem das Chlorgas feucht oder trocken war. Zunächst sollte ja der Effect, da eine Silberelektrode selbst von Cl-Dämpfen angegriffen wird, in Cl heruntergehen. Das that er aber in gut getrocknetem Cl nicht merklich, sobald aber die Trockenmittel entfernt wurden, sank der Effect bedeutend, und wenn dann wieder trockenes Cl zugeleitet wurde, stieg der Effect oft ganz ungeheuer auch über die Werte bei blankem Silber hinaus.

Silberelektrode.

Frisch polirt. Lichtbogen 3 Amp. Ausschlag für 1 Min. Bestrahlung.

In Luft 173, 178, 159, 183, 170 Mittel 173

Luft mit Chlordampf durchgesaugt ohne Trockenmittel.

Nach Min.	2	5	120	123
Effect	135	106	22	18

Die Chlorluft wurde durch H_2SO_4 conc. getrocknet.

Nach Min.	5	50	52	75
Effect	27	752	870	1005

Nicht getrocknete Chlorluft durchgesaugt.

Nach Min.	2	10	20	60
Effect	937	533	324	46

Ein anderes Mal wurde feuchtes Chlor nicht wie hier, 2 Std., sondern nur 20 Min. durchgeleitet. Da stieg der Effect hernach beim Durchleiten von trockenem Gas nur auf etwa 400; erreichte aber diesen Wert auch schon nahezu nach 15 Min., vollständig nach 30 Min.

Die Resultate dieser Untersuchung lassen sich kurz so zusammenfassen:

1. Platinelektroden mit Wasserstoff beladen sind lichtelektrisch in hohem Grade wirksam, mit Sauerstoff, Chlor, Ozon polarisirt werden sie sehr unempfindlich. Damit ist die Gültigkeit des Gesetzes vom Parallelismus der elektrolytisch gemessenen Spannung mit der lichtelektrischen Wirksamkeit auch für mit Gasen polarisirtes Platin bewiesen.

2. Die im zweiten Teil dieser Arbeit mitgetheilten Beobachtungen lassen sich so erklären, dass die lichtelektrische Wirksamkeit abhängt auch von der Natur des Mediums, insofern als die Wirksamkeit um so grösser wird, je grösser die chemische Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und ihrer Atmosphäre. Sollte sich diese Ansicht bestätigen, so würde damit zugleich wahrscheinlich gemacht, dass die Zerstreuung der Elektrizität durch das Licht mit einem chemischen Vorgang verbunden ist.

3. Von einiger praktischer Bedeutung ist das Resultat, dass sich mit Schwefelkohlenstoff in Sauerstoff ein recht wirksames und ruhiges Licht herstellen lässt, das für quantitative Untersuchungen sich als recht brauchbar erwiesen hat.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Nernst für die Anregung zu dieser Arbeit, wie auch für seine beständige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Inst. f. phys. Chem., 6. August 1902.

(Eingegangen 8. August 1902.)