

6. Über die lichtelektrische Ermüdung; von W. Hallwachs.¹⁾

Die Vorgänge, welche sich bei den lichtelektrischen Erscheinungen in Gasen von Atmosphärendruck in den der Ober-

1) Für die gute Unterstützung, welche ich bei dieser Arbeit von den Herren Dr. R. Lindemann (jetzt in der Phys.-Techn. Reichsanst.) und Dr. H. Dember erhalten habe, möchte ich ihnen auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Ein Auszug der vorliegenden Arbeit nach dem auf der Stuttgarter Naturforscherversammlung gehaltenen Vortrag ist *Physik. Zeitschr.* 7. p. 766. 1906 und *Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch.* 8. p. 449. 1906 veröffentlicht, ausführlich findet sich dieselbe in den Berichten der kgl. Sächs. Gesellsch. der Wissensch., math.-naturw. Kl. 58. p. 341, Oktober 1906, welche Darstellung hier mit einigen Ergänzungen versehen ist.

Seit der ersten Veröffentlichung haben die Herren Ramsay und Spencer eine lichtelektrische Untersuchung [*Phil. Mag.* (6) 12. p. 397. 1906] mitgeteilt. In derselben geben sie p. 402 an: „It is not proposed to discuss here the literature on this subject, but it may be mentioned that previous to Le Bon's publications some of his results had been anticipated, among others by Elster and Geitel, Hoor, Stoletow, Wiedemann and Ebert, Hallwachs, Righi and Branley.“ Diese Stellungnahme gegenüber der Literatur, unter welcher Hr. Lenard nicht einmal erwähnt wird, erscheint mir nicht annehmbar. Das Studium derselben würde eine andere Auffassung von dem, was auf diesem Gebiet geleistet ist, liefern. Bevor ein solches erfolgt ist, läßt sich nicht entscheiden, welche Resultate der Arbeit die Verfasser selbst etwa in die Ergebnisse früherer Beobachter z. B. als Bestätigungen einordnen würden. In der Meinung, hier nicht vorgreifen zu sollen, möchte ich mich auf obigen Hinweis beschränken.

Ferner teilt Hr. Aigner (*Wiener Ber.* IIa. 115. p. 1485. 1906) eine Reihe von Versuchen mit, welche sich mit Fragen beschäftigen, die auch in der hier vorliegenden Arbeit behandelt sind. Letztere hat er offenbar nicht gekannt, sonst würde er auf die Einwände, welche seinen Versuchsanordnungen begegnen müssen, aufmerksam geworden sein und seine Schlüsse wohl anders formuliert haben. Wenn er übrigens den starken und bereits vor mehreren Jahren von mir nachgewiesenen Gefäßeinfluß nicht konstatieren konnte, so liegt dies daran, daß er nur Gefäße von solcher Form und Größe verglichen hat, daß auch sein größtes wohl noch vollen Gefäßeinfluß ausübte, somit Unterschiede gegen die kleineren nicht merkbar werden konnten. Auf die einzelnen Punkte der Arbeit soll bei einer späteren Gelegenheit näher eingegangen werden.

fläche der bestrahlten Körper am unmittelbarsten anliegenden Schichten abspielen, harren noch immer ihrer Aufklärung. Von der genaueren Einsicht in dieselben hängt sowohl die Erklärung der lichtelektrischen Ermüdung als auch diejenige des Grundversuches der lichtelektrischen Entladung ab. Die Aufgabe, sie zu finden, ist mit der Frage verknüpft, ob hinter der Ermüdung ein physikalisch interessantes Phänomen steckt oder nicht.

Für die lichtelektrische Ermüdung habe ich in einer früheren Arbeit¹⁾ eine Stufe der Erklärung gegeben. Nachdem im einzelnen der Nachweis geliefert worden war, daß die meisten der früher angegebenen Ursachen derselben (Oxydation²⁾, Belichtung³⁾, Korrosion der Oberfläche⁴⁾) keinen wesentlichen Einfluß haben, ließ sich mit Hilfe des Gefäßeinflusses und der ausgeprägten Verschiedenheit der Ermüdung von Cu und CuO zeigen, daß die Hauptermüdungserscheinung in freier Luft fast sicher dem Ozon verdankt wird.

Die vorliegende Untersuchung ergänzt zunächst den negativen Teil der vorigen durch Ausdehnung auf die mit Sonnenlicht (bei Zn) stattfindende lichtelektrische Entladung und durch weitere Versuche bezüglich der Unwirksamkeit der Korrosion. Ferner wird gezeigt, daß auch die Zurückführung auf sich bildende elektrische Doppelschichten⁵⁾, welche mir gelegentlich der vorigen Arbeit noch sehr plausibel erschienen war und ja bei Ozon als wirksamer Substanz besonders nahe lag, nicht möglich ist; nur als Nebenursache, welche schwache Ermüdung um vielleicht 20—30 Proz. veranlassen kann, mögen elektrische Doppelschichten mitwirken.

Die eingehendere Untersuchung der in Gefäßen noch vorhandenen geringen Ermüdung (auch bei H-Füllung) weist dann auf die mit der Zeit fortschreitende Gasaufnahme der Platten als deren Ursache hin, wofür Versuche im Vakuum und in veränderter Temperatur auch positive Belege liefern.

1) W. Hallwachs, Phys. Zeitschr. 5. p. 489. 1904.

2) l. c. p. 492 u. 494.

3) l. c. p. 495 β .

4) l. c. p. 496.

5) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 196. 1902.

Schließlich wird die Wirkungsweise des den Hauptermüdungsvorgang bewirkenden Ozons untersucht. Auch hier läßt sich zeigen, daß es seinen ganz außerordentlich starken Einfluß weder durch Oxydation noch durch Änderung des Kontaktpotentials ausübt, sondern direkt auf die Elektrizitätsträger wirken muß. Ozontitrierungen erweisen ferner, daß die Kleinheit des Ozongehaltes der Luft keinen Einwand für die Zurückführung der Hauptermüdung auf diesen Körper bildet.

Die Feststellung, daß die Empfindlichkeitsverringering beim Eintauchen in ozonisierte Luft vom Feld unabhängig ist, führt dann zu dem Schluß, daß diese Verringerung auf Absorption der Elektronen durch von der Platte ad- und absorbiertes Ozon beruht, wodurch die Ermüdung in und außerhalb von Gefäßen auf dieselben, nur in ihrem quantitativen Erfolg verschiedenen, Grundwirkungen zurückgeführt wird. Daß die letzteren auch beim lichtelektrischen Grundphänomen stets eine entscheidende Rolle spielen müssen, vereinheitlicht die ganze Anschauung, verlangt aber auch, daß zur vollständigen Entscheidung grundlegender lichtelektrischer Fragen, z. B. nach dem Verhältnis der lichtelektrischen Empfindlichkeit der verschiedenen Metalle, das in die Körper eingedrungene Gas vorher weggeschafft werde.

A. Ergänzungen zum Nachweis, daß die lichtelektrische Ermüdung nicht auf einem Einfluß des Lichtes oder auf Korrosion beruht.

a) Nichteinfluß des Lichtes (Tageslicht).

In der früheren Arbeit waren die Ermüdungserscheinungen unter den Versuchsbedingungen, welche der Hauptmasse der lichtelektrischen Untersuchungen zugrunde gelegen haben (ultraviolette Licht, Atmosphärendruck, mittleres Potential), bearbeitet worden. Es blieb festzustellen, ob auch die Ermüdung bei solchen lichtelektrischen Erscheinungen, welche unter anderen Versuchsbedingungen verlaufen, auf gleiche Ursachen zurückzuführen seien. Insbesondere war zu ermitteln, ob bei dem durch Tageslicht hervorgebrachten Verlust (Zn) nicht etwa Lichtwirkung die Ermüdung veranlasse, weil man gerade aus

solchen Versuchen früher auf optische Ermüdungsursachen geschlossen hatte.¹⁾

Die Versuche hierüber, welche Hr. Potzger im hiesigen Institute anstellte, waren folgendermaßen angeordnet. Von zwei nahe gleich großen Zimmern, *A* und *B*, wurde das eine verdunkelt. In dem hellen Zimmer stand die aus Elektroskop, Fernrohr und lichtelektrischer Zelle bestehende Versuchsanordnung in der Nähe des Fensters, so daß Sonnenlicht die Zelle bestrahlen konnte. In diese ließen sich zwei Zinkplatten, I und II, einsetzen und auf ihren lichtelektrischen Verlust im Tageslicht, eventuell direktem Sonnenlicht, untersuchen. Die Platten wurden vor dem Versuch abgeschmirgelt und nach lichtelektrischer Untersuchung die eine in *A*, die andere in *B* zur Ermüdung ausgelegt. Während der Ermüdungsperiode empfing die im hellen lagernde Platte direkte Sonnenstrahlung. Von Zeit zu Zeit untersuchte man beide Platten wieder lichtelektrisch. Durch Vertauschung der Platten bezüglich der Zimmer wurde die Plattenverschiedenheit und durch Ausführung eines zweiten entsprechenden Versuchspaares bei Verdunkelung von *A* und Helllassen von *B*, wo jetzt auch die Versuchsanordnung stand, der Einfluß der Zimmer eliminiert. Die Verdunkelung der Räume geschah durch Herablassen der Fensterverdunkelung. Diese Anordnung verhindert die Verwechslung eines Gefäßeinflusses mit dem der Dunkelheit. Die Konstanz des Lichtes wurde nur roh kontrolliert; da beide Platten unmittelbar hintereinander untersucht wurden, hätten sich Lichtänderungen aus den Resultaten eliminieren lassen, das Licht blieb aber offenbar sehr konstant.

Die Resultate der Hauptversuche sind in der folgenden Tab. 1 zusammengestellt; beobachtet wurde die Anzahl Skalenteile, welche das Goldblatt des Elektroskops während bestimmter Belichtungsdauer der in die Zelle zum Versuch eingesetzten Platte durchlief. Unter Ermüdung ist die Abnahme der Empfindlichkeit in Prozenten des Anfangswertes verstanden.

1) H. Buisson, *Compt. rend.* **130**. p. 1298. 1900; *Ann. de Chim. et Phys.* (7) **24**. p. 320—398. 1901; C. v. Schweidler, *Wien. Ber.* **112**. IIa. p. 974. 1903.

Tabelle 1.

Ermüdungs- periode in Minuten	Belichtdauer in Sekunden	Hell in A, dunkel in B. (Isolation: 10 Min., Verlust 1 p.)							
		Verluste in Skalenteilen				Ermüdung in Prozenten			
		I in A	II in B	I in B	II in A	I in A	II in B	I in B	II in A
0	15	6	5,5	6	5,5	0	0	0	0
6	„	3,5	3	3	3	42	45	51	45
24	60	5	5	4,5	4	80	78	82	78
52	„	3	2,5	3	3	88	89	88	87
135	„	1,5	1,5	1,5	2	94	94	94	91
Dunkel in A, hell in B.									
0	15	6	5,5	5,5	5,5	0	0	0	0
6	„	3,5	3	4	3,5	42	45	27	38
24	60	3,5	4	4	4	86	78	78	78
52	„	3	3	2,5	2,75	88	87	89	88
135	„	1,5	1,5	1,5	1,5	94	94	94	94

Man sieht schon direkt aus der Tabelle, daß es keinen Einfluß auf die Ermüdung hat, ob diese nun im Hellen oder im Dunkeln stattfindet. Bildet man die Mittel, welche sowohl den Einfluß der Plattenbeschaffenheit als auch den des Zimmers eliminieren, so ergeben sich:

	Prozente Ermüdung			
Im Hellen	40	78	88	93
Im Dunkeln	44	81	88	94

Die „helle“ Platte lag am Ort der lichtelektrischen Zelle. Die Ergebnisse dieser Versuche liefern den Nachweis, daß auch bei dieser Klasse von lichtelektrischen Erscheinungen, denen mit Sonnenlicht, das Licht keine Ermüdungsursache ist. Daß die Platten im Dunkeln, wie es behauptet worden ist, an Empfindlichkeit wieder gewinnen, davon ist nichts zu bemerken und ich habe auch während meiner sonstigen, umfangreichen Versuche über die Ermüdung niemals eine Verbesserung, welche auf Dunkelheit zurückführbar gewesen wäre, erhalten.

Eine dritte Klasse von beobachteten Ermüdungserscheinungen bilden diejenigen in evakuierten Röhren.¹⁾ Von diesen

1) Vgl. z. B. P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 490. 1903; C. Ladenburg, Diss. Leipzig 1903; Ann. d. Phys. 12. p. 558. 1903.

ist ebenfalls vermutet worden, daß sie von einer Wirkung des ultravioletten Lichtes auf die Kathodenoberfläche herrühren. Die hierüber angestellten Versuche sind aber nicht einwandfrei. Einwandfreien Nachweis würde nur der Vergleich der Ermüdung bei tangentialer mit dem bei normaler Belichtung, unter Festhaltung aller übrigen Versuchsbedingungen, liefern. Da nun in evakuierten Röhren zahlreiche andere Anlässe für eine Ermüdung vorhanden sind, z. B. Ozonbildung durch das in die Röhre dringende, ultraviolette Licht¹⁾; im Kitt des Fensters befindliche Ermüdungskörper (z. B. Holzteer, der, wie ich früher fand, starke Ermüdung liefert), welche sich bei langer Versuchsdauer im Vakuum verbreiten können; Änderung der Gasbeladung der Platten etc., so habe ich geglaubt, von der Untersuchung der Ermüdung dieser speziellen Klasse von Erscheinungen, nachdem für zwei andere das Nichtvorhandensein eines Lichteinflusses nachgewiesen ist, absehen zu können.²⁾

Tatsächlich könnte man eher gerade umgekehrt sagen: je lichtelektrisch wirksameres Licht verwendet wird, um so geringer fällt die Ermüdung darin aus. Dies ist aber so zu verstehen: je langwelligeres Licht zur lichtelektrischen Messung benutzt wird, um so größer ist die Ermüdung, welche man für die auf die nämliche Weise ermüdete Platte durch den Versuch erhält. So wurde schon in der früheren Arbeit gefunden³⁾, daß eine im Freien ermüdete Platte, welche, mit dem Kohle-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 1. p. 503. 1900; E. Warburg u. E. Regener, Berl. Ber. 40. p. 1228. 1904.

2) Hr. Ladenburg findet l. c. die Ermüdung besonders stark bei Ag, gar nicht vorhanden bei Al, Hr. Kreuzler (Ann. d. Phys. 6. p. 404. 1901) gibt an, Ag sei das einzige Metall, dessen Empfindlichkeit während einer Versuchsreihe konstant blieb, für Al erhält er eine normale Ermüdung, die etwa 60 Proz. von der des Cu betrug. Solche Unstimmigkeiten deuten darauf hin, daß den Substanzen Ag und Al hier zugeschrieben wird, was tatsächlich durch andere, nicht aufgeklärte Ursachen bewirkt worden ist. Ausgeschlossen ist natürlich eine Verschiedenheit des Verhaltens nicht, da die einen Versuche im Vakuum, die anderen bei Volldruck stattfanden, und die Felder verschieden waren. Indes möchte man eine solche Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen doch erst nach eingehenderen Versuchen in Erwägung ziehen.

3) l. c. p. 493.

bogenlicht untersucht, auf $\frac{1}{3}$ der Anfangsempfindlichkeit herabgekommen war, mit der Hg-Quarzlampe untersucht etwa 25 Proz. stärkere Ermüdung zeigte. Während ferner die stärkste Zimmerermüdung, welche ich je für frisches Zn in einer halben Stunde mit Kohlebogenlicht beobachtete, die Empfindlichkeit auf $\frac{1}{1,8}$ herabdrückte, bekam Hr. Potzger unter diesen Verhältnissen, aber mit Sonnenlicht $\frac{1}{3,4}$ und mit trübem Himmelslicht $\frac{1}{8}$. Über eine mögliche mit den späteren Betrachtungen gut stimmende Erklärung siehe am Schluß dieser Arbeit (p. 512).

b) Nichteinfluß der Korrosion.

Der Umstand, daß sich bei den lichtelektrischen Zellen nach längerer Benutzung ein Abbild z. B. des Netzes, sei es direkt, oder beim Anhauchen auf der Platte zeigt, hat vielfach die Annahme veranlaßt, daß eine Strukturveränderung der Oberfläche, daß Korrosion Ursache der Ermüdung ist.¹⁾ Insbesondere hat Hr. Ladenburg die Ansicht ausgesprochen, daß der höchste Politurzustand, Hochglanz, erforderlich sei, um das Maximum der lichtelektrischen Wirkung zu ergeben.

In der früheren Arbeit habe ich auf gelegentliche Versuche hingewiesen, die diesen Annahmen widersprechen. Inzwischen sind nun weitere Versuche ausgeführt worden, welche zeigen, daß die lichtelektrische Stärke weder von der größeren oder geringeren Rauheit der Oberfläche, noch auch von der monatelangen Benutzung einer solchen abhängt, wenn man nur andere Ermüdungsursachen ausschließt.

Eine Cu-Platte wurde wiederholt auf Hochglanz unter Benutzung aller Erfahrungen, die man hinsichtlich des Polierens inzwischen gemacht hatte, mit Schmirgelpapier Hubert, qual. sup., 0000 poliert. Die Werte für die Empfindlichkeit lagen zwischen 1,92 und 2,38, bezogen auf die Eichzelleneinheit. Unmittelbar nachdem wieder der höchste erreichbare Wert (2,38) erhalten worden war, brachte man die Platte auf mittelfeines Schmirgelpapier (Hubert, qual. sup., Nr. III) und zerkratzte auf diesem reibend die Oberfläche. Sofort danach fand sich 2,32 für die Empfindlichkeit. Darauf diente ganz

1) Z. B. H. Kreuzler, l. c. p. 464. Anm. 2; L. Ladenburg, P. Lenard, l. c. p. 463. Anm. 1.

grobe Schmirgelleinwand (Naxos-Union Qual. D. D. Nr. 3) zum weiteren Zerkratzen, nach welchem man 2,39 erhielt. Der Rauheitsgrad der Oberfläche hat also keinen Einfluß auf die lichtelektrische Empfindlichkeit.

Um auf etwaigen primären Einfluß von der in den Zellen nach längerem Gebrauch eintretenden, durch die erwähnten Abbildungen nachgewiesenen Oberflächenänderungen zu prüfen, mußte die Plattensubstanz ein ozonzerstörender Körper sein, sonst blieb der Einwand bestehen, daß durch das ultraviolette Licht erzeugtes Ozon die Ermüdung bewirkt habe. Überdies mußte auch die durch andere Ursachen veranlaßte Ermüdung während der Versuchsperiode möglichst gering gehalten werden. Dazu boten sich zwei Eichzellen mit CuO-Platten dar. Die folgende Tab. 2 gibt das Verhältnis ihrer Empfindlichkeiten zu den dabei angegebenen Zeitpunkten. Im Juni 1904 wurde die eine Eichzelle (ϵ) aus dem Licht dauernd entfernt und nur viermal im Verlauf von 16 Monaten zur Prüfung auf ihre lichtelektrische Empfindlichkeit vor die Bogenlampe an einen fixierten Ort gebracht. Während dieser ganzen langen Zeit diente die andere Eichzelle (ζ) bei allen meinen Versuchen als Normale und war mit Ausnahme der Ferien fast täglich in Benutzung.

Tabelle 2.

Datum	1904			1905	
	16. VI.	2. VII.	3. XI.	9. III.	20. XI.
ζ	77 sec	80	87	88	102
ϵ/ζ	0,701	0,748	0,740	0,700	0,732

Man sieht hieraus, daß das Bestrahlen einer Zelle mit ultraviolettem Licht während der Versuche eines Zeitraums von 1,5 Jahren die lichtelektrische Empfindlichkeit nicht beeinflusst. Die eingetretene Ermüdung von 77 auf 102 Sek. kann also nicht der Korrosion zugeschrieben werden.

Nach den beiden vorigen Versuchen wird man dem Rauheitsgrad der Oberfläche oder deren Korrosion keinen primären Einfluß auf die lichtelektrische Ermüdung zuschreiben dürfen. Es ist indes nicht ausgeschlossen, daß es Fälle gibt, in welchen der die Netzabbildungen auf den Platten bedingende Vorgang die Ursachen der lichtelektrischen Ermüdung und damit diese selbst, aber nur sekundär, beeinflusst.

c) Zum Schluß dieses, frühere Ergebnisse ergänzenden, Teiles sei noch erwähnt, daß auch Versuche darüber angestellt wurden, ob etwa eine von außen in das Gefäß dringende unbekannte Strahlung¹⁾ Ermüdungsursache sei. Diese Versuche, bei denen die Ermüdung in einer dünnen Glashülle verglichen wurde mit derjenigen, welche bei Einsetzung dieser Hülle in mehrere, ineinander gestülpte, dickwandige Glasgefäße stattfand, hatten, analog wie die früher erwähnten Versuche mit Röntgen- und mit Radiumstrahlen, völlig negatives Ergebnis. Auch ist mir bei Anwendung von nicht allzu engen und genügend gereinigten Gefäßen nichts entgegengetreten, was auf eine Abhängigkeit der Ermüdung von der Substanz des Gefäßes (Glas, Messing, Zn, Al, Stahl) hätte schließen lassen.

B. Die lichtelektrische Ermüdung beruht nicht auf der Bildung elektrischer Doppelschichten.

In der früheren Arbeit war bereits bewiesen worden, daß bei der Ermüdung elektrische Einflüsse auf Bestandteile des Zwischenmediums nicht beteiligt sind. Es blieb aber noch eine andere elektrische Erklärung möglich, die seinerzeit von Hrn. Lenard hervorgehoben worden war²⁾, daß sich nämlich an der Oberfläche der Platte selbst Vorgänge abspielten, deren Resultat die Bildung elektrischer Doppelschichten wäre. Solche Schichten hätten eventuell die Fähigkeit, die Ermüdungserscheinungen hervorzurufen. Wenn nämlich ihre negative Seite nach außen läge, so müßten die von der Platte fortgehenden negativen Teilchen beim Durchgang durch die Schicht einen Geschwindigkeitsverlust erleiden, der unter geeigneten Umständen die Ermüdung veranlassen könnte. Da letztere dauernd bestehen bleibt, so hätte sie von einer dauernden Änderung des Kontaktpotentials begleitet sein müssen.

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse waren daher während der Ermüdungsperiode zwischengeschaltete Bestimmungen des Kontaktpotentials der lichtelektrischen Versuchsplatten auszuführen. Sie ergaben, daß kein Parallelismus zwischen dem Verlauf der Variationen des Kontaktpotentials und den Er-

1) Vgl. die Arbeiten von Mc Clennan, Rutherford, Patterson etc. Referat darüber vgl. J. J. Thomson, Bearbeitung Marx, § 6a.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 196. 1902.

müdungserscheinungen besteht. Sollen diese nämlich durch Doppelschichten erklärt werden, so müssen sie von einem Negativerwerden der untersuchten Metallplatten begleitet sein. In vielen Fällen blieb aber bei starker Ermüdung das Kontaktpotential konstant oder erhöhte sich sogar (vgl. Tab. 4 und deren Erläuterung). Hieraus folgt, daß die Ermüdungserscheinungen eine allgemeine Erklärung durch Bildung von Doppelschichten nicht erhalten können.

Es bleibt aber noch die Frage offen, inwieweit Kontaktpotentialänderungen vielleicht als Nebenursache einen merkbaren Einfluß besitzen. Durch Vergleich der Ermüdung in starkem und sehr schwachem Felde ließ sich nachweisen (vgl. unter c), daß bei den von mir untersuchten Erscheinungen ein solcher Einfluß nur einen kleinen Teil der Ermüdung, etwa von der Größenordnung von 20—30 Proz., eventuell zu erklären vermag.

a) Versuchsanordnungen.

1. Bestimmung der Kontaktpotentiale.

Zur Bestimmung der Kontaktpotentiale diente die Kompensationsmethode.¹⁾ Bei derselben wird die eine Platte eines Kondensators durch Anlegen eines Hilfspotentials auf gleiches Potential gebracht wie die ihr gegenüberstehende Platte aus anderem Metall. Die erfolgte Kompensation ergibt sich daraus, daß beim Auseinanderziehen der Platten das mit der einen, isolierten Platte verbundene, empfindliche Elektrometer von geringer Kapazität keinen Ausschlag zeigt. Die gesuchte Potentialdifferenz ist dann gleich dem angelegten Hilfspotential.

Der Apparat hierzu bestand aus einer Messinghülle mit Tür, in welcher ein mittels Quarzfuß isoliertes Tischchen die zu untersuchende Platte ($d = 4$ cm), durch zwei Anschläge und eine kleine Feder fixiert, trug. Darüber schwebte eine größere Messingplatte von alter Oberfläche, deren axialer, zylindrischer Halter sich in einer oben am Gehäuse festen Messingröhre sicher geführt, mittels Rolle und Schnur von außen auf- und

1) F. Schulze-Berge, Diss. Berlin (Helmholtz) 1880, Wied. Ann. 12. p. 293. 1881; H. Pellat, Journ. d. Phys. 9. p. 145. 1880; Ann. de chim. et phys. (5) 24. p. 5—136. 1881. Prioritätsreklamation bezüglich der Methode vgl. Lord Kelvin, Phil. Mag. (5) 46. p. 82. 1898.

abschieben ließ. Seine tiefste Lage bestimmte ein auf das obere Rohrende treffender Anschlag. In dieser Lage wurde der oberen Platte die untere mittels dreier, von unten wirkender Stellschrauben mit Federfixierung möglichst genähert und parallel gestellt. Das übrigens isolierte Gehäuse und die obere Platte lagen am Hilfspotential, welches Akkumulator und Rheostat unter Abzweigung lieferten. Von der unteren Platte führte eine isolierte, aber erdbare Leitung zum Blättchen des Hankelschen Elektrometers, an dessen Belegungen ± 280 Volt lagen. Geerdete Hüllen von Zinkblech umgaben sowohl das Elektrometer, als auch die genannte Leitung, letztere bis dicht an das Gehäuse des Kontaktpotentialapparates, welches durch ein Streifen Hartgummi dagegen isoliert blieb. Die Leitung passierte einen isolierten Hg-Napf, in diesen konnte die Erdleitung von oben eingeführt werden. Der dazu gebrauchte Erdschlüssel bestand aus einem vertikal in einem Röhrchen vermittelst Rolle und Schnur leicht verschiebbaren Messingstift, dessen anderes Ende ein Metallfaden mit der geerdeten Hülle der Leitung verband. Zwei Anschläge begrenzten das Spiel des Schlüssels.

Das Hankelsche Elektrometer gab bei direktem Anlegen des Potentials gewöhnlich für 0,5 Volt etwa 30, wie Doppelmillimeter in 25 cm Entfernung aussehende, Skalenteile Ausschlag.¹⁾ Beim Anlegen des Potentials an den Kontaktapparat lieferten 0,01 Volt Potentialverschiedenheit beim Auseinanderziehen der Platten bis zu etwa 5 Skt. Diese große Empfindlichkeit gelangte nicht immer zur Anwendung, da meist eine geringere für den vorliegenden Zweck vollständig ausreichte und weniger Zeitaufwand beim Einstellen der Kondensatorplatten verlangte, weil diese nicht auf den erreichbar kleinsten Abstand gebracht zu werden brauchten. Zu diesem Einstellen

1) Man kann zwar die Empfindlichkeit des Hankel noch weiter, z. B. auf das Doppelte steigern, kommt aber dann der Labilität so nahe, daß die unvermeidlichen kleinen Änderungen der Hilfsbatterie und der Temperatur das Blättchen ziemlich bald aus der Stabilität bringen und man fast alle Tage frisch einstellen muß. Dem gelegentlich auch angewendeten Wilsonschen Elektroskop fand ich, gleiche Stabilität vorausgesetzt, das Hankelsche wohl überlegen, so daß ich zu letzterem wieder zurückgriff.

diente jeweils eine der Versuchsplatte gleiche Hilfsplatte, um die erstere sofort nach dem Einsetzen ohne Zeitverlust auf ihr Kontaktpotential untersuchen zu können.

Die Isolation des Systems untere Kondensatorplatte bis Blättchen, welche lediglich durch Quarz und Schellack bewirkt war, ließ nichts zu wünschen übrig und wurde außerdem bei jedem Versuch kontrolliert.

Der Gang einer Potentialdifferenzbestimmung mit der beschriebenen Anordnung war folgender. Die Platte ließ sich mit Hilfe einer Pinzette in wenigen Sekunden an Ort bringen. Nach dem Niederlassen der oberen Platte und Aufheben der bis dahin bestehenden Erdverbindung mußte das Blättchen des Elektrometers in Ruhe bleiben. Geschah dies, so wurde die obere Platte, an welcher schon von vornherein eine maßlich nahezu kompensierende Potentialdifferenz anlag, hochgezogen und der Ausschlag bestimmt. Ein zweiter Versuch nach kleiner Variation des angelegten Potentials und ein dritter, die Wiederholung des ersten, lieferten dann zusammen, neben der Kontrolle der Konstanz, die Empfindlichkeit und durch Interpolation die Kontaktpotentialdifferenz der beiden Platten.

Ein Beispiel solcher Bestimmungen möge angeführt werden (Tab. 3), unten lag eine Cu-Platte, die obere Platte war, wie erwähnt, aus altem Messing, an sie ist das Kompensationspotential der Tabelle angelegt.

Tabelle 3.

Kompensationspotential	Ausschläge	
-0,1200 Volt	23,0 - 33,2 = + 10,2	} $1 p = 0,06/33,8 = 0,00178$ Volt } $P_{\text{unten}} - P_{\text{oben}} = - 0,102$ Volt
-0,0600	23,5 - 0,0 = - 23,5	
-0,1200	23,0 - 33,4 = + 10,4	

Die untersuchten Platten werden unmittelbar nach dem Einlegen in den Kontaktapparat etwas positiver, ähnliches beobachtete Hr. Pellat.¹⁾ Bei frisch polierten Platten beträgt der Anstieg bis etwa gegen 0,02 Volt, bei älteren wenige Tausendstel Volt. Er beruht wohl darauf, daß die Platten bis auf sehr

1) H. Pellat, Compt. rend. 94. p. 1247. 1882.

kleinen Abstand zu nähern sind, wenn größere Empfindlichkeit erzielt werden soll. Die Methode hat also einen prinzipiellen Fehler, welcher aber für die vorliegende Untersuchung keine Rolle spielte.

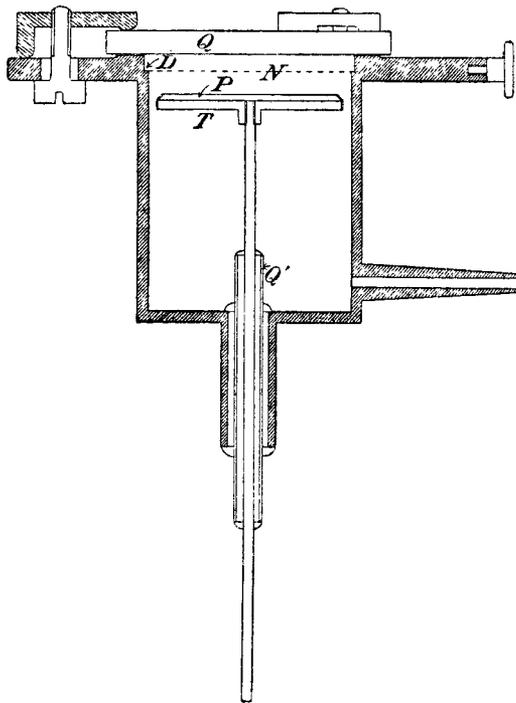
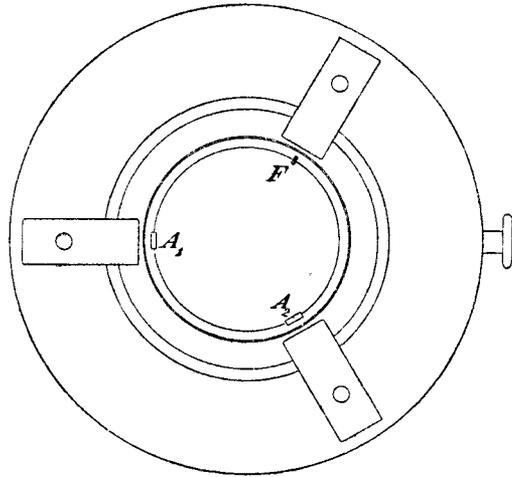
2. Lichtelektrische Versuche im starken Feld.

Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe in der früher beschriebenen Anordnung¹⁾, aber mit homogenen Kohlen²⁾ (obere 1,6 cm untere 1,1 cm dick), welche gewöhnlich mit etwa 13 Amp. und 53 Volt Bogenspannung arbeitete.

Die lichtelektrische Zelle (vgl. Figur) bestand im allgemeinen aus einem zylindrischen ($d = 4,5$ cm; $l = 6$ cm), durch eine leicht abnehmbare Quarzplatte Q verschlossenen Messinggefäß. Auf einem Tischchen darin, dessen Stiel in ein ins Gefäß gekittetes Quarzrohr Q' gekittet war, ließ sich die Versuchsplatte P mit Hilfe zweier Anschläge A und einer kleinen

1) W. Hallwachs, *Physik. Zeitschr.* 5. p. 489. 1904. Hr. W. B. v. Czudnochowski sagt (*Physik. Zeitschr.* 5. p. 101. 1904) bei Erwähnung meiner *Ann. d. Phys.* 13. p. 38. 1904 veröffentlichten Arbeit, in der ich nachwies, daß die auf Cu lichtelektrisch wirksame Strahlung der Bogenlampe ausschließlich (innerhalb der Fehlergrenzen) vom Bogen selbst ausgeht, dieses hätte schon H. Hertz (Ausbreitung der elektrischen Kraft, p. 85—86) festgestellt. Das ist meines Erachtens eine Verwechslung eines qualitativen mit einem quantitativen Resultat. Hertz zeigte, daß auch das Licht des Bogens lichtelektrisch wirksam ist, daß aber das von den Kohlenenden ausgehende Licht im Vergleich damit unwirksam ist, hat er nicht behauptet. Mit seinen Versuchen würde kein Widerspruch entstehen, wenn sich später quantitativ ergeben hätte, daß z. B. $\frac{1}{4}$ der Wirkung vom Bogen, $\frac{3}{4}$ von den glühenden Kohlenspitzen ausgehe. Die Versuche von Hertz waren qualitativer Natur, gingen darauf aus zu zeigen, welche Lichtarten überhaupt die Wirkung hervorbringen, und erstrebten quantitativ nur die Feststellung des Minimums von Lichtaufwand, welches man zur Hervorbringung eines merkbaren Einflusses auf die Funkenentladung noch brauchte. Er zeigte, daß die Bogenlampe noch in einem Abstände von 1, 2, 3, 4 m merkbare Wirkung hervorruft und daß auch ein Lichtbogen, dessen Kohlenspitzen abgeblendet sind, noch lichtelektrische Wirkung liefert. Über die Größe der letzteren sind keine Messungen ausgeführt. Ich habe weder früher aus den Versuchen von Hertz den Schluß gezogen, daß das Elektrodenlicht unwirksam ist, und halte diesen Schluß auch jetzt daraus zu ziehen, für nicht möglich.

2) R. Lindemann, *Ann. d. Phys.* 19. p. 807. 1906.



Stellfeder F leicht und schnell fest lagern. Der Platte stand in etwa 6 mm Entfernung ein Drahtnetz N gegenüber. Der um dasselbe gelötete Messingring ruhte in einer Ausdrehung D des Gefäßes, durch Reibung darin genügend befestigt. Netz und Gefäß standen mit einer Akkumulatorenbatterie von +280 Volt in Verbindung, der Tisch mit dem Elektrometer.

Das Gefäß lag, durch ein Hartgummigestell isoliert, im Innern eines zur Erde abgeleiteten Zinkblechkastens, welcher vorn offen und zur räumlichen Fixierung der Zelle gegenüber der Bogenlampe auf einem Stativ festgekittet war. Die Beine des letzteren erhielten durch am Asphaltfußboden befestigte Rahmen ebenfalls eine feste Lagerung, während der Ort des Lichtbogens durch an den Wänden feste Schattenmarken fixiert wurde. Auf diese Weise ließen sich Orientierung und Abstand der Zelle gegenüber der Bogenlampe immer schnell wiederfinden, wenn inzwischen Gefäß und Platte in anderen Anordnungen gebraucht worden waren.

Neben der Zelle ruhte auf demselben Hartgummigestell eine zweite stets verschlossene Zelle mit alter CuO-Platte, und nur sehr langsam abnehmender Empfindlichkeit. Sie wurde von Zeit zu Zeit unter Ablesung von Strom und Spannung der Bogenslampe durch eine besondere Versuchsreihe auf normale Lichtstärke bezogen und konnte so als Eichzelle dienen, indem sie immer gleichzeitig mit der Untersuchungszelle beobachtet wurde.

Die Leitungen von den lichtelektrischen Zellen zu den Elektrometern verliefen auf Schellackstützen im Innern von rechteckigen, 7×7 cm Weißblechröhren mit abnehmbaren Deckeln, aus welchen sich elektrostatische Hüllen für Leitungen sehr bequem zusammenbauen lassen.

Als Elektrometer dienten im Innern abgeleiteter, mit geeigneten Fenstern und einem verstellbaren Mikroskop versehener Zinkkästen isoliert aufgestellte Blattelektroskope. Der letzteren Fenster erhielten eine Drahtnetzbelegung, so daß die Blättchen vollständig metallisch eingehüllt waren. Diese Hüllen lagen an einem geeigneten von Null verschiedenen Potential (meist 180 Volt), so daß die Blättchen auch im abgeleiteten Zustand bereits divergierten, was die mikroskopische Beob-

achtung erleichtert, empfindlicher und exakter macht. Zur Beleuchtung dienten in etwa 6 m Abstand aufgestellte, mit geeigneten Blendschirmen versehene Lampen. 1 Volt Potentialänderung des Blättchens ergab etwa 2 Skalenteile Ausschlag am Okularmikrometer. Man beobachtete gewöhnlich eine lichtelektrische Potentialänderung von nur etwa 18 Volt. Dies hatte, da zwischen Netz und Platte 280 Volt lagen, den Vorteil, daß der übrigens außerordentlich geringe Isolationsverlust von der Potentialvariation des Systems Blättchen bis Platte unabhängig blieb und somit exakt zu eliminieren war. Letzteres ist nicht möglich, wenn das Blättchen eine Potentialänderung durchläuft, welche der Spannung zwischen Netz und Platte nahe gleich kommt.

Auf den Trägern der Elektroskopblättchen saßen kleine Hg-Näpfe, in welche auf dem Deckel der Zinkhüllen der Elektroskope befestigte Erdungsschlüssel von der unter 1. beschriebenen Form eintauchen konnten.

Die Beobachtungen geschahen so, daß nach Aufhebung der Erdung des Blättchens und der damit verbundenen Versuchsplatte die zu einer Potentialerhöhung um etwa 18 Volt erforderliche Zeit zur Bestimmung gelangte. Die Empfindlichkeit der Elektrometer wurde häufig durch Ermittlung des Ausschlages revidiert, welcher einer Änderung von 20 Volt des Potentials der inneren Hülle entsprach. Diese 20, jeweils nach der Kompensationsmethode mittels eines Westonelementes bestimmten Volt lieferten zehn kleine Akkumulatoren.

3. Lichtelektrische Versuche im schwachen Feld.

Bei diesen trat an die Stelle des einen der gerade beschriebenen Elektrometer das Hankelsche. Die Zelle bestand aus einem Blechstreifen, welcher die Versuchsplatte mittels Federklemmung festhielt und außerhalb der Auflagefläche dieser Platte lackiert war. Zwei aufgesetzte Schellackstäbchen hielten das $20 \times 8 \text{ cm}^2$ Messingdrahtnetz in 2,7 cm Abstand von der Platte. Die Zelle ließ sich in einem großen Eisenkasten isoliert aufhängen, in welchen die Strahlen der Bogenlampe durch ein mit Drahtnetz überspanntes Fenster eintraten. Das Netz der Zelle lag an +1,1 Volt (1 Daniell), so daß ein Feld von nur $1,1/2,7 = 0,41 \text{ Volt/cm}$ zustande kam, während bei den

Versuchen unter 2. ein mehr als tausendmal so starkes Feld, nämlich $280/0,06 = 470$ Volt/cm wirkte. Die benutzte Potentialvariation betrug im allgemeinen etwa 0,1 Volt.

b) *Lichtelektrische Ermüdung und Kontaktpotential.*

Zur Ermittlung der gleichzeitig mit der Ermüdung etwa stattfindenden Kontaktpotentialänderungen wurde im allgemeinen die Versuchsplatte zuerst auf Kontaktpotential untersucht, dann lichtelektrisch im starken Feld, hierauf nochmals kontaktelektrisch. Da sich das Kontaktpotential nur sehr langsam ändert, und zwischen den einzelnen Versuchen nur kurze Zeit verstrich, indem das Einschalten der Platten in die verschiedenen Versuchsanordnungen auf genügende Schnelligkeit der Manipulationen, wie unter a) angedeutet, besonders eingerichtet war, so ergaben sich bei der geschilderten Aufeinanderfolge der Versuche richtig zusammengehörige Werte des Kontaktpotentials und der lichtelektrischen Empfindlichkeit.

Die ursprünglich frisch polierten Platten machten dann eine Ermüdungsperiode im Zimmer, im Freien, in einer Flasche etc. durch, um darauf zum zweitenmal untersucht zu werden. In der Tab. 4 finden sich eine Anzahl derartiger Versuche, welche an Cu-Platten stattfanden, zusammengestellt. Die Tabelle enthält die Dauer der Ermüdungsperiode, den Aufenthaltsort während derselben, den Anfangs- und Endwert der lichtelektrischen Empfindlichkeit und der Kontaktpotentiale gegenüber der Messingplatte des Kontaktapparates, wobei das Minuszeichen ausdrückt, daß die Versuchsplatte negativer war wie die Messingplatte, sowie endlich die Änderung des Kontaktpotentials. Letzteres ist in allen hier zusammengestellten Fällen etwas positiver geworden. Es hätte negativer werden müssen, falls es die Ursache der Ermüdung gewesen wäre. Diese ließ man bis zu erheblicher Stärke anwachsen, wie die Versuche zeigen; die Kontaktpotentialänderungen waren hier nur sehr klein.

Aus diesen Versuchen folgt, daß die Hauptursache der lichtelektrischen Ermüdung des Cu nicht in der Bildung von elektrischen Doppelschichten besteht.

Tabelle 4.

Zeit	Platte 2		Platte 0		Platte b		Platte 2		Platte 2		Platte 2	
	0 ^h	43 ^h	0 ^h	46,5 ^h	0 ^h	21 ^h	0 ^h	24 ^h	0 ^h	144 ^h	0 ^h	0,8 ^h
Aufenthalt inzwischen	— im Zimmer		— Zimmer		— zuletzt im Fenster		Im Freien und im Zimmer		— Flasche		— Im Freien	
	100	13,2	100	12,6	100	9,4	100	9,6	100	32	100	43,4 Proz.
Lichtelek- trische Stärke	—		—		—		—		—		—	
	100	13,2	100	12,6	100	9,4	100	9,6	100	32	100	43,4 Proz.
Kontaktpot.	—		—		—		—		—		—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Änderung desselben	—		—		—		—		—		—	
	—	+0,06	—	+0,07	—	+0,003	—	+0,01	—	+0,09	—	+0,04 Volt

Tabelle 5.

Zeit	Cu ₂			Cu ₃			Cu ₄			Pt		
	0 ^h	6,1 ^h	6,4 ^h	0 ^h	5,2 ^h	26,7 ^h	95,3 ^h	0 ^h	5,5 ^h	48 ^h	95,5 ^h	0 ^h
Aufenthalt inzwischen	— Freien Zimmer			— Freien Zimmer			— Freien Zimmer			— 10 ^m in Ozon dann 1 ^h Zimmer		
	100	10,0	10,5	100	14	13	5,9	100	14	13	8,9	100
Lichtelek- trische Stärke	—			—			—			—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kontaktpot.	—			—			—			—		
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Änderung desselben gegen den Anfangswert	—			—			—			—		
	—	-0,074	-0,035	—	-0,129	+0,008	+0,076	—	-0,115	-0,007	+0,104	—

Es verliefen indes nicht alle Versuche in derselben Richtung wie die in Tab. 4 aufgeführten. Öfters wurden die Platten beim Lagern auch negativer, und zwar im allgemeinen gerade dann, wenn die Ermüdung besonders schnell vor sich geht, nämlich meistens beim Lagern im Freien. Allerdings geschieht dies nicht regelmäßig, auch beim Lagern im Freien geht das Kontaktpotential öfters aufwärt, was mit den Witterungsverhältnissen zusammenzuhängen scheint. Auch Ozon, welches so kräftige Ermüdung bewirkt, macht die Platten negativer. Umgekehrt ist die verhältnismäßig langsame Ermüdung in Gefäßen stets mit einem positiven Werden der Platten verknüpft. Die vorstehende Tab. 5 gibt eine Übersicht über diese Verhältnisse.

Wären die Versuche der Tab. 5 allein vorhanden, so würde man vielleicht geneigt sein, die Änderung des Kontaktpotentials als eine wesentlichere Ursache der lichtelektrischen Ermüdung aufzufassen. Wenn dies nun auch die Resultate der Tab. 4 ausschließen, so bleibt mit letzteren doch vereinbar, daß die Kontaktpotentialänderungen als Nebenursache mitwirken. Bis zu welchem Betrage dies möglich ist, soll zunächst untersucht werden. Diese Untersuchung wird auch zur Beseitigung etwaiger Bedenken dienen, welche die Tab. 5 gegen den aus Tab. 4 gezogenen Schluß allenfalls erwecken könnte.

Die beobachteten Kontaktpotentialänderungen sind klein, steigen höchstens bis zu $\frac{1}{8}$ Volt an. Liegt nun diese Potentialdifferenz Δp auf der Strecke, wo die aus der Platte austretenden Elektronen noch nicht absorbiert sind, so kann ein Wert $\Delta p = \frac{1}{8}$ Volt, wie sich zeigen wird, nur eine Ermüdung von ca. 20—30 Proz. herbeiführen. Erstreckt sich aber ein erheblicher Teil von Δp bis in das Gebiet, wo die Elektronen bereits absorbiert sind, so würde $\frac{1}{8}$ Volt große Ermüdung bewirken können, es müßte aber dann die Ermüdung von der Feldstärke abhängig sein, was nicht der Fall ist, wie besondere Versuche weiter unten zeigen und damit die Möglichkeit, größere Ermüdungen auf Kontaktpotentialänderungen zurückzuführen, beseitigen.

a) *Die Doppelschicht werde von den Elektronen passiert* (vor der Absorption durch das Gas). In diesem Falle ergeben die Messungen des Hrn. Lenard über die Anfangsgeschwindig-

keiten¹⁾ der Elektronen einen Anhalt für die Abschätzung der Größenordnung der hiermit verknüpften Ermüdung. Die „Geschwindigkeiten“ der Elektronen würden um den Potentialsprung der Doppelschicht herabgesetzt, was eine Verminderung der Zahl der ausgestrahlten Elektronen bewirkt. Falls mit sehr schwachem Felde (in meinen Versuchen 0,4 Volt/cm) gearbeitet wird, ergibt die Ablesung z. B. an der Pt-Kurve des Hrn. Lenard (für $\frac{1}{8}$ V.) eine Verminderung der ausgestrahlten Quanten um 16 Proz. Im starken Felde (bei meinen Versuchen 470 Volt/cm) kommen, wie aus derselben Kurve hervorgeht, etwa 20 Proz. mehr Elektronen heraus, diese besitzen aber nur sehr geringe „äußere Geschwindigkeiten“, so daß sie durch $\frac{1}{8}$ Volt entgegenwirkenden Kontaktpotentialsprung nahezu sämtlich wieder zur Rückentladung gebracht werden. Das gleiche geschieht mit denjenigen Elektronen, deren äußere Geschwindigkeit $\frac{1}{8}$ Volt nicht übersteigt, das sind etwa 13 Proz. der gesamten ausgestrahlten. Im ganzen könnte daher äußersten Falles eine Ermüdung bis zu etwa 33 Proz. auftreten. Die der Kontaktpotentialänderung entsprechende Doppelschicht vermag also nur Ermüdungen um 20—33 Proz., d. h. auf 80—70 Proz. des Anfangswertes unter diesen Umständen höchstens zu veranlassen, d. h. nur einen kleinen Teil des tatsächlich beobachteten. Die Ermüdung müßte nach dem vorstehenden im starken Felde etwas größer sein wie im schwachen, während die weiter unten mitzuteilenden Versuche ihre Unabhängigkeit vom Felde ergeben. Indes ist die Genauigkeit nicht groß genug, um hieraus einen Widerspruch konstruieren zu können, auch handelt es sich bei der angestellten Betrachtung nur um eine Abschätzung der Größenordnung nach. Das Ergebnis ist daher, daß ein kleiner Teil der Ermüdung, etwa 20—30 Proz., eventuell durch Änderung des Kontaktpotentials bewirkt sein wird, daß diese Änderung aber auf dem unter α) betrachteten Weg die Hauptsache der lichtelektrischen Ermüdung nicht zu liefern vermag.

β) Zweite Möglichkeit: ein merklicher Betrag q der Potentialänderung der Doppelschicht reicht bis in das Gebiet, in dem die

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 149—198. 1902, insbesondere Taf. I, Fig. 2.

Elektronen bereits absorbiert sind. In diesem Falle vermöchten sehr kleine q starke Ermüdungen hervorzurufen: bei Feld Null würden schon 0,01 Volt genügen können, um jedes weitere Fortgehen der Ionen aufzuhalten.¹⁾ Ist nun die Dicke der Doppelschicht nicht allzu klein, so müßte das wirkende Feld einen mit seiner Stärke steigenden Betrag von q kompensieren, was aber die hier folgenden Versuche ausschließen, da sie gleiche Ermüdung für Feld 0,4 und 470 ergeben. Diese Unabhängigkeit vom Feld ließe sich eventuell auch noch darauf zurückführen, daß die Dicke des wirksamen Teils der Doppelschicht zu gering wäre, um eine merkliche Kompensation von q auch bei dem stärkeren Feld (470) zu ermöglichen. Dann könnte aber q nur von der Größenordnung 0,01 Volt sein, da sonst die ganze lichtelektrische Strömung (analog wie im Feld Null) aufgehoben würde, was durchaus nicht der Fall ist. Schwankungen der Potentialvariation von nur 0,01 Volt müßten dann den größten Einfluß auf die Ermüdung ausüben. Dies trifft aber nach unseren früheren Versuchen nicht zu, da selbst Potentialschwankungen von der Größenordnung $\frac{1}{10}$ Volt nur sekundären Einfluß auf die Ermüdung haben. Die Annahme β ist daher nicht in Erwägung zu ziehen.

Zum Nachweis der erwähnten Unabhängigkeit der Ermüdung vom Feld kamen folgende Versuche zur Ausführung. Zunächst gelangten zwei frisch polierte Cu-Platten im starken Feld (470) und in einem schwachen Feld zur Untersuchung, welches durch Herabsetzung der Potentialdifferenz der Zelle von 280 auf 10 Volt erzielt wurde. Im starken Felde ließ man das Potential um 19 Volt, im schwachen um 8,5 Volt herabsinken. Wechselweise Beobachtung eliminierte die Ermüdung während der Versuchsdauer. Die Platten kamen dann eine gute halbe Stunde ins Freie, um etwa auf die Hälfte zu ermüden, worauf abermals ihre Untersuchung stattfand. Um ein Beispiel für die Beurteilung der Genauigkeit zu geben, mögen diese Versuche im einzelnen mitgeteilt werden.

1) Dies folgt aus der Annahme, daß die gebildeten Ionen aus je einem Elektron ($e = 6,6 \times 10^{-19}$ st. E.) und einem Gasmolekel (kinetische Energie = $23,5 \times 10^{-15}$ Erg) bestehen.

Tabelle 6.

V = Potentialdifferenz an der Zelle; Cu_I , Cu_{II} „Eichzelle“ bedeuten die bei diesen Platten zum Durchlaufen von 19 bez. 8,5 Volt gebrauchten Zeiten.

V	t	Cu_I sec	Eichzelle	t	Cu_{II} sec	Eichzelle
280	11 ^h 44 ^m	12,3; 12,2; 12,1	62,8	12 ^h 5 ^m	13,1; 13,1; 12,9	63,3
10	51	109	62,0	9	126	62,9
280	54	13,0; 13,0; 12,9	62,3	14	14,2; 14,2; 14,1	64,1
10	12 ^h 35 ^m	231	65,2; 64,5	1 ^h 8 ^m	265	62,0; 62,7
280	40	26,0; 26,1	64,6	14	29,5; 29,3	63,0
10	44	230	64,3; 62,9	16	263	62,7; 62,4

Aus diesen Versuchen ergeben sich für Cu_I im starken Feld eine Ermüdung auf 49,9 Proz., im schwachen auf 48,9 Proz., für Cu_{II} die entsprechenden Zahlen 45,8 und 47,4. Innerhalb der Versuchsfehler sind also die Ermüdungen in beiden Feldern, deren Stärke sich wie 28:1 verhalten, einander gleich. Die Kontaktpotentiale wurden hier, da die Versuche wesentlich zur Orientierung dienen sollten, nicht gemessen. Wenn auch aus anderen Versuchen, welche in jenen Tagen (August) stattfanden, folgt, daß das Kontaktpotential etwa um 0,1 Volt heruntergegangen sein muß, so waren doch Versuche zuzufügen, bei denen jenes gleichzeitig zur Messung gelangte. Da es zur Zeit derselben (im März) nicht gelang, das Kontaktpotential durch Lagern im Freien herunterzuschieben, kam Ozon zur Anwendung, ferner eine Platinplatte sowie die unter B. a. 3. beschriebene Anordnung für das schwache Feld, welches hier noch nicht ein Tausendstel des starken betrug. Die Platinplatte zeigte, frisch ausgeglüht, $-0,36$ Volt gegenüber der alten Messingplatte, die lichtelektrische Stärke (reziproke Entladungszeit, bezogen auf die der Eichzelle) fand sich im starken Feld zu 0,78, im schwachen zu 0,71 (die Zahlen beziehen sich auf verschiedene Einheiten, sind nicht vergleichbar). Nach 10 Min. Verweilen in Ozon und darauffolgendem dreiviertelstündigem freien Liegen auf dem Tische (zur Elimination der raschen Empfindlichkeitsänderung unmittelbar nach dem Herausnehmen aus dem Ozon) ergab sich die Kontaktpotentialdifferenz

zu $-0,466$, die lichtelektrische Stärke zu $0,352$ im starken und $0,288$ im schwachen Feld. Bei einer Potentialerniedrigung um $0,137$ Volt hatte also die Empfindlichkeit der Platte im starken Feld um $54-55$, im schwachen um $59-60$ Proz. abgenommen. Die Ermüdung ist also in den beiden Feldern, die sich etwa wie $1000:1$ verhalten, wesentlich gleich. Der kleine Unterschied der Zahlen ist ohne Bedeutung für die Gültigkeit der oben gezogenen Schlüsse und unterhalb der Fehlergrenzen. Die Genauigkeit ist ja nicht sehr groß, da die Versuchsreihe sich wegen des Manipulierens mit drei ziemlich umfangreichen und zum Teil zarten Versuchsanordnungen recht schwierig gestaltete, um so mehr als wegen der fortwährenden Variation sowohl der frischen als auch der mit Ozon beladenen Platten schnell und unter steter Rückprüfung zu arbeiten war. Erst beim vierten Ansetzen gelang es, die Versuchsreihe ohne Zeitverlust glatt durchzuführen. Einer dieser Ansätze war zwar auch ohne Zwischenfall verlaufen, aber die verwendete Platte (Cu) war in der Ermüdungsperiode nicht negativer, sondern positiver geworden, und zwar um $0,04$ Volt. Die trotzdem zu Ende geführte Versuchsreihe ergab im starken Feld eine Ermüdung um 63 , im schwachen um 59 Proz. Die Unabhängigkeit der letzteren vom Feld bestätigt sich also auch durch diese Versuchsreihe, andere gelegentliche Beobachtungen lieferten regelmäßig dasselbe Resultat.

Die unter α) und β) angestellten Betrachtungen und Versuche liefern den Nachweis für den oben in der Einleitung von B. bereits vorangestellten Schluß, daß die **Hauptursache** der lichtelektrischen Ermüdung nicht in der Ausbildung oder Änderung elektrischer Doppelschichten besteht, daß diese aber als Nebenursachen, welche schwache Ermüdungen um höchstens $20-30$ Proz. veranlassen können, mitwirken werden.

Letzteres müßte in solchen Fällen, wo die Hauptermüdungsursache nur wenig kräftig ist, deutlicher hervortreten, eine Folgerung, die indes nur einseitig geprüft werden kann, da in diesen Fällen die Platten regelmäßig positiver werden. Dies geschieht in ganz reinen Gefäßen und bei frischem CuO . Die aus der Platte kommenden Elektronen passieren daher eine Schicht, in welcher sie eine Geschwindigkeitsvermehrung erhalten. Hierdurch wird ein etwas größerer Bruchteil von

ihnen in das Bereich des sie weitertragenden Hauptfeldes kommen, d. h. die lichtelektrische Empfindlichkeit sollte sich etwas vergrößern.

Dies ist nun tatsächlich der Fall, wie die folgenden Versuche beweisen. Bei denselben kamen in geschlossenen Messingzellen von der p. 471 geschilderten Art Cu-, Pt- und CuO-Platten zur Untersuchung. Die Zellen waren vor dem Versuch längere Zeit geschlossen gewesen (vgl. weiter unten p. 487). Die Cu-Platten des ersten und zweiten Versuches erhielten unmittelbar vor dem Gebrauch frische Politur, beim dritten Versuche ließ man die Platte zunächst etwas ermüden; die Pt-Platte war frisch ausgeglüht (vgl. darüber p. 491—492), die CuO-Platte direkt vor dem Versuche frisch hergestellt.

Die folgende Tab. 7 ergibt bei den drei beobachteten Körpern kleine Anstiege der Empfindlichkeit. Gleichzeitige Messungen der Kontaktpotentiale fanden nur bei CuO statt, aber auch Cu und Pt liefern beim Einbringen in Flaschen ein Ansteigen des Kontaktpotentials, wie sich immer wieder ergab, so z. B. auch in Tab. 4 und 5, indes nur um einige hundertstel Volt. Beim CuO beträgt der Anstieg zunächst volle 0,2 Volt. Da hierbei das Wachsen der lichtelektrischen Empfindlichkeit nicht größer ausfällt, wie bei den Versuchen mit Cu und Pt, so kann möglicherweise die hier gegebene Erklärung für den beobachteten Empfindlichkeitsanstieg nicht ganz ausreichen. Indes sind mir weitere Umstände, welche zur Erklärung dienen könnten, nicht begegnet.

Faßt man die Ergebnisse des vorstehenden Kapitels B. über den etwaigen Einfluß der Kontaktpotentialänderungen mit den Resultaten der früheren Arbeit und denen des Kapitels A. zusammen, so findet sich, daß sämtliche bisher für die Erklärung der lichtelektrischen Ermüdung gemachten Annahmen nicht zutreffen: weder die Korrosion der Oberfläche, noch das Licht oder andere von außen kommende Strahlungen, oder die Oxydation, noch auch elektrische Ursachen, sei es, daß sie in Einflüssen auf das Zwischenmedium oder in der Ausbildung oder Änderung von elektrischen Doppelschichten bestehen, liefern die Hauptursache der lichtelektrischen Ermüdung.

Tabelle 7. 1)

Verlauf der lichtelektrischen Empfindlichkeit in Gefäßen, welche längere Zeit geschlossen waren.

Zeit in Stunden	Lichtelektrische Empfindlichkeit		Zeit in Stunden	Lichtelektrische Empfindlichkeit		
	relativ zur Eichzelle	in Prozenten		relativ zur Eichzelle	in Prozenten	
Cu ₁			Pt			
0	1,59	100	0	1,36	100	
0,03	1,67	105	0,95	1,53	113	
0,65	1,76	111	2,0	1,51	112	
17,3	1,55	98	4,0	1,45	107	
24,6	1,40	88	6,0	1,47	108	
72,5	1,19	75	13,0	1,46	108	
Cu ₂			20	1,44	107	
0	1,47	100	36	1,40	103	
1,0	1,56	106	53	1,31	97	
4,25	1,50	102	69	1,26	93	
9,92	1,37	93	111	1,12	83	
24,2	1,26	85	CuO		CuO/Messg.	
72,5	0,95	65	0	—	—	-0,687
Cu ₂ mit Vorermüdung			0,15	0,885	100	—
0	1,61	156	0,2	—	—	-0,614
2,6	0,98	95	4,15	—	—	-0,435
Platte ins Gefäß			4,28	0,998	113	—
2,7	1,03	100	4,4	—	—	-0,456
2,75	1,07	104	29,4	—	—	-0,314
4,35	1,11	108	29,5	0,943	107	—
6,63	1,15	112				
24,1	1,12	109				
74,4	0,92	89				
168	0,71	69				

1) Die Zahlen der verschiedenen Versuchsreihen beziehen sich auf verschiedene Einheiten, sind nicht vergleichbar.

Die weitere Untersuchung verfolgte nun den Weg, zuerst der Ursache der auch in reinen (ozonfreien) Gefäßen noch vorhandenen, sehr langsamen Ermüdung nachzuforschen und dadurch vielleicht Stützen zu gewinnen für die Aufklärung der Ermüdungswirkung des Ozons, welche außerhalb von Gefäßen die Hauptrolle spielt, wie in der früheren Arbeit gezeigt wurde.

C. Ermüdung in Gefäßen.

Innerhalb eines Gefäßes ist die Ermüdung sehr stark verringert, wie früher gezeigt wurde, aber eine sehr viel langsamere verlaufende Ermüdung bleibt bestehen. Diese kann durch einen im Gefäß vorhandenen Rest des außen wirksamen Agens (Ozon) bedingt sein oder die Folge einer anderen, außen überdeckten, Ermüdungsursache bilden.

Um diese Frage aufzuklären, gelangte zunächst der Verlauf der Ermüdung in Gefäßen zu ausgedehnter Untersuchung. Als solche dienten zylindrische Glasgefäße von etwa 4 cm Durchmesser und 20 cm Länge, deren Verschlußhauben Schliffstücke bildeten. Nach Reinigung mit Sodalösung und destilliertem Wasser wurden sie durch einen Luftstrom getrocknet, welcher vor seinem Eintritt in das Gefäß eine meterlange Watteröhre durchlief. Jede Spur Gummi blieb bei den hierbei erforderlichen Verbindungen ausgeschlossen, wie es nach früherem¹⁾ unbedingt erforderlich ist. Cu-Platten kamen dann nach frischer Politur und Bestimmung der lichtelektrischen Empfindlichkeit bei möglichst kurzer Lüftung der Verschlußhauben in die Flaschen, welche darauf an einem ruhigen Orte störungsfrei lagerten.

Nach dem Ablauf der Ermüdungsperiode gelangten die Cu-Platten ohne Zeitverlust in der lichtelektrischen Zelle zu neuer Untersuchung. Bei der Länge der erforderlichen Ermüdungsperioden konnte man sich nicht mit einer einzigen Flasche begnügen, sondern mußte eine ganze Anzahl gleicher und jedesmal zu Anfang sowohl als auch zu Beginn eines neuen Versuches gleich behandelte Flaschen verwenden. Die zur lichtelektrischen Bestimmung dienende Eichzelle wurde von Zeit zu Zeit durch „Normalversuche“, d. h. unter Ein-

1) W. Hallwachs, l. c. p. 493.

regulierung des Lichtes auf eine festgesetzte Spannung und Stromstärke auf bestimmte Lichtstärke bezogen, wobei sich zurzeit eine Genauigkeit von etwa 2—3 Proz. bei Ausführung von je drei Normalversuchen erreichen läßt. Jeder Normalversuch bestand aus fünf Einzelversuchen, deren jeder zehn Ablesungen von Strom und Spannung und eine Zeitablesung der Zelle umfaßte. Zu Beginn und am Schluß jedes Normalversuches wurde die Kohlenlänge ermittelt, um die Elektroden-spannung aus der gemessenen Spannung zwischen den Kohlenhaltern finden zu können. Außerdem fand noch eine Empfindlichkeitsbestimmung des Elektrometers statt, sowie eine Kontrolle der Uhr und dergleichen mehr.

Außer Cu kam auch Pt zur Untersuchung, welches aber ständig in einer Zelle der p. 471 beschriebenen Art verweilte. Ferner liefert die Eichzelle selbst, bei welcher eine CuO-Platte benutzt war, den Verlauf der Ermüdung bei dieser Substanz für eine über $3\frac{1}{2}$ Jahre ausgedehnte Periode. Die CuO-Zelle hatte allerdings eine aufgekittete Quarzplatte, aber durch Vergleich der Ermüdung von Cu in einem gleichen Gefäße mit der in den oben erwähnten Flaschen ergab sich, daß der verwendete Kitt (Wachs, Kolophonium, Asphalt)¹⁾ keine Störung veranlaßt. Auch der Umstand, daß die Eichzelle sehr häufig dem Lichte ausgesetzt war, ist nach p. 466 ohne Bedenken.

Tabelle 8.

Zeit in Wochen	Empfind- lichkeit Cu	Zeit in Monaten	Empfindlichkeit		
			Cu	CuO	Pt
0	100	0	100	100	100
1	52	3	31	64	94
2	54	6	33	60	82
3	45	9	31	54	63
4	43	12	28	44	57 ²⁾
14	31	18	—	38	—
		24	—	32	50
		30	—	33	—
		42	—	32	—

1) Asphaltzusatz zum gebräuchlichen Wachs-Kolophonium-Kitt verhindert allmähliches Abspringen von Glas, Quarz etc., selbst dann, wenn die Kittstelle mit z. B. Wasser in langer und wiederholter Berührung ist, wie z. B. beim Doppeltrorefraktometer.

2) Dieser Wert gilt für 10,3 Monate.

Die vorstehende Tab. 8 enthält eine Zusammenstellung der Versuche. Sie gibt die lichtelektrische Stärke relativ zum Anfangswert, diesen gleich 100 gesetzt. In der ersten Kolumne stehen die Resultate mit Cu für Ermüdungsperioden bis zu 14 Wochen, in den anderen Kolumnen die Ergebnisse mit allen drei untersuchten Substanzen für monatelange Perioden.

Die Tabelle zeigt, daß Cu bereits nach einer Woche auf die Hälfte ermüdet ist, in drei Monaten auf ein knappes Drittel herabgeht und diesen Wert auf die Dauer im wesentlichen beibehält. Die kleinen Schwankungen in den einzelnen Werten sind darin begründet, daß sich letztere auf verschiedene Platten und Flaschen beziehen, daß keine Temperaturkorrektur eingeführt ist, und die Richtigkeit der Lichtstärke nur auf 2—3 Proz. garantiert werden kann. Der Verlauf der Werte bei Cu macht es wahrscheinlich, daß es sich hier nicht um die Wirkung eines Restes von Ozon handelt, dieses kann auch mit Rücksicht auf die Reinigungsart der Flaschen, den Durchgang durch ein meterlanges Watterohr, kaum noch zugegen sein und würde überdies in den Flaschen schneller zerstört, so daß eine durch dasselbe bewirkte Ermüdung viel rascher zu Ende käme, als es die Versuchsreihe zeigt. Es muß also noch eine andere Ermüdungsursache vorhanden sein.

Zur Sicherung dieses Schlusses gelangten noch einige Versuche zur Ausführung, bei welchen die gereinigten Flaschen vor dem Einlegen der Platten in einem Ofen auf 300° erhitzt wurden und die bei der darauffolgenden Abkühlung eindringende Luft durch eine, an die Flasche angeblasene, in einem anderen, dicht danebenstehenden Ofen ebenfalls auf 300° erhitzte Glasspirale hindurchstreichen mußte. Nach der Abkühlung waren zwar die Gefäße zur Einbringung der Platten noch einen Moment zu öffnen, aber durch Vermeiden jeglicher Erwärmung der Gefäße bei dieser Manipulation und durch die Betrachtung des eventuellen Einströmens mit Hilfe von Tabaksrauch an einem gleichen Gefäß, versicherte man sich, daß der Luftaustausch sehr gering blieb, wohl sicher unterhalb 2 cm³, während das Gefäß 500 cm³ faßte.

Das Ergebnis dieser Versuche war nun, daß nach einem,

sieben und 48 Tagen die Empfindlichkeit 69, 51 und 31 Proz. der ursprünglichen betrug. Mit Sodalösung und Luftstrom durch Watte, wie oben angegeben, gereinigte Flaschen ergaben ganz übereinstimmend nach einem und sieben Tagen 69 und 52 Proz., während der für 7 Wochen erhaltene Wert, wie aus Tab. 8 ersichtlich, ebenfalls genügend übereinstimmt.

Der obige Schluß, daß in der Flasche eine andere Ermüdungsursache wirken müsse, daß es eine ozonfreie Ermüdung gibt, ist damit gesichert. Dies weisen übereinstimmend auch die in Tab. 8 aufgeführten Versuche mit CuO und Pt nach, auf welche Ozon, wie in der früheren Arbeit nachgewiesen, nur vorübergehend Einfluß hat, sie sind ja auch Desozonisatoren.

Wenn aus den Gefäßen nicht wie in den vorhergehenden Versuchen das Ozon durch geeignete Reinigung oder Erhitzen beseitigt ist, müßte die Ermüdung stärker sein. Dies ist auch der Fall. Läßt man z. B. eines der p. 471 beschriebenen Gefäße längere Zeit verschlossen, währenddessen allenfalls ursprünglich an den Wänden und im Gefäßraum vorhandenes Ozon zerstört werden muß, und öffnet dasselbe dann, um eine frisch polierte Platte einzuschieben, nur möglichst kurz, so ist die lichtelektrische Ermüdung dieser Platte erheblich geringer, wie wenn das Gefäß längere Zeit offen auf dem Tisch gelegen hat. Ersteres war der Fall bei den Versuchsreihen der Tab. 7 mit Cu. Man vergleiche mit diesen die beiden folgenden Versuche (Tab. 9), welche mit ganz denselben Gefäßen und Platten ausgeführt wurden, nachdem erstere 10 bez. 7 Tage bei entferntem Quarzdeckel offen, mit der Öffnungsebene vertikal auf einem Tisch an einem luftruhigen Ort gelegen hatten. Die lichtelektrische Empfindlichkeit ist wieder in Prozenten ihres Anfangswertes gegeben.

Der Vergleich mit den Werten der Tab. 7 ergibt, daß sich nun eine andere Ermüdungsursache, vermutlich Ozon, überlagert, welche erstens bewirkt, daß die Empfindlichkeit sofort abnimmt, ohne erst über ein Maximum zu gehen, und daß zweitens die Ermüdung bis zu viel stärkerem Grade fortschreitet. Eine Reihe ähnlicher Versuche hatten das gleiche Ergebnis.

Tabelle 9.

Zeit in Stunden	Cu ₁	Zeit in Stunden	Cu ₂
0	100	0	100
1,0	98	1,2	92
2,4	91	—	—
4,1	83	5,0	81
7,0	75	—	—
24	55	24	64
3 × 24	37	3 × 24	46
6 „	30	6 „	37
12 „	25	12 „	28
19 „	21	28 „	23
40 „	16	—	—

Es ist nun die Frage zu erörtern, worin die Ursache derjenigen Ermüdung, welche sich nach Beseitigung des Ozons noch einstellt, besteht. Nachdem durch die seitherigen Versuche eine ganze Reihe möglicher Ursachen ausgeschlossen ist, bleibt dafür kaum noch etwas anderes übrig als die Gas-Ad- und Absorption der Platte. Daß diese auf die Stärke des lichtelektrischen Stromes einen ausschlaggebenden Einfluß haben muß, folgt aus der außerordentlichen Größe des Absorptionsvermögens der Gase für langsame Elektronen: aus den Zahlen des Hrn. Lenard¹⁾ ergibt sich für 6 Volt-Strahlen in Gasen von Atmosphärendruck ein Absorptionskoeffizient von 20000 bis 30000, welcher wegen der Kondensation im Oberflächengebiet dort zu mächtigen Werten anwachsen muß. Da ferner die Wirkung des ultravioletten Lichtes ziemlich tief in die Platten eindringt, nämlich, wie Hr. Ladenburg²⁾ fand, bis zu nahezu 9×10^{-4} mm, so kommen für die Absorption der Elektronen bis in diese Tiefe eingedrungene Gasmengen in Betracht. Die nach dem frischen Polieren wieder einsetzende Gas-Ad- und Absorption wird Zeit zu ihrer vollständigen Ausbildung brauchen, insbesondere wird in die tieferen Schichten des Metalles hinein der Absorptionsprozeß nur langsam fort-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 732. 1903.

2) E. Ladenburg, Diss. p. 27. O. Leiner, Leipzig 1903; Ann. d. Phys. 12. p. 577. 1903.

schreiten. Mit ihm ist allmählich wachsende Absorption der Elektronen verknüpft, der die lichtelektrische Ermüdung entspricht. Die Langsamkeit des Vorwärtsdringens vom Gas in die tieferen Schichten des Metalles wird die lange Dauer des Ermüdungsprozesses erklären.

Dieser, wie mir scheint, ziemlich einleuchtenden Betrachtungsweise stehen nun Angaben in der Literatur entgegen, die ihre Annahme bei meinen Versuchen verzögerten. So findet sich z. B. die Angabe, daß im Wasserstoff keine Ermüdung stattfindet.¹⁾ Wäre dies der Fall, so könnte die Gasabsorption keine Ermüdungsursache sein, denn auch der Wasserstoff hat nach Lenard für so langsame Strahlen ein sehr großes, das der Luft übersteigendes Absorptionsvermögen. Ich habe daher Cu und Pt in Wasserstoff auf ihre eventuelle Ermüdung untersucht, mit dem Ergebnis, daß beide auch in diesem Falle Ermüdung zeigen und diese sich ganz analog verhält wie diejenige in Luft, nur für Pt etwas stärker, für Cu etwas schwächer ist.

Bei den diesbezüglichen Vorversuchen hatte man die Quarzverschlußplatte, nach dem Einbringen der Cu- oder Pt-Platte in das Gefäß, aufgekittet. Um den Zweifeln zu begegnen, welche in der Richtung bestanden, daß das Aufkitten die Ermüdung beeinflussen könne, kam bei den schließlichen Versuchen eine im allgemeinen entsprechend wie die p. 471 beschriebene, gestaltete Gefäßzelle zur Anwendung. Indes bestand sie aus einem Stahlschliff mit Hg-Dichtung, ließ sich daher in zwei Teile zerlegen, und gestattete so, die Quarzplatte vor dem Einbringen der Versuchsplatte aufzukitten und kalt werden zu lassen. Der im folgenden angegebene Versuch mit Pt ist mit diesem Gefäß ausgeführt, Cu exponierte man darin nur kürzere Zeit, und da sich während derselben das nämliche ergab wie bei der auf 31 Tage ausgedehnten früheren Versuchsreihe, so ist deren Ergebnis hier aufgeführt.

Der Wasserstoff wurde elektrolytisch entwickelt, ging durch Röhren mit KOH, mit CaCl_2 , P_2O_5 , reduziertem Cu und schließlich durch ein in fester CO_2 liegendes CaCl_2 -Rohr.

1) J. J. Thomson, Conduction of el. through gases p. 224. 1903. Art. 120. Marx' Übersetzung p. 229.

Alle Verbindungen waren durch Verschmelzen hergestellt. Die schließlich an das CaCl_2 -Rohr angeschmolzene Glasröhre führte zu einem Hg-gedichteten Doppelhahn, der die Verbindung mit der Luftpumpe oder mit einem Rohr herstellte, an welches das in die Gefäßzelle eingekittete Zuführungsrohr angeschmolzen war. Nach mehrfacher Evakuierung und darauf folgender H-Füllung der Gefäßzelle blieb diese, um die Wände mit Wasserstoff zu sättigen, längere Zeit, etwa 2 Tage, mit H gefüllt stehen. Sodann erfolgte, nach möglichst rascher Öffnung des Gefäßes, Einführung der Versuchsplatte und Wiederschließen des Gefäßes, dreimalige Evakuierung und Wiederfüllung mit Wasserstoff, jedesmal bis auf Atmosphärendruck. Möglichst umgehend fand dann die erste lichtelektrische Beobachtung statt, etwa 1 Stunde nach dem Ausglühen¹⁾ bez. Polieren der Versuchsplatte.

In der folgenden Tab. 10 sind die Ergebnisse, welche nach einigen, im wesentlichen übereinstimmenden Vorversuchen erhalten wurden, angegeben, die lichtelektrische Stärke wieder in Prozenten des Anfangswertes.

Tabelle 10.
Ermüdung in Wasserstoff.

Zeit in Tagen	Cu	Zeit in Tagen	Pt
0	100	—	100
0,03	103	—	—
0,07	104	—	—
0,17	105	—	—
0,30	105	—	—
0,91	103	0,82	77
2,05	100	2,83	72
3,2	92	4,03	67
7,3	88	7,01	65
13,2	72	14,0	65
19,1	65	25,0	59
31,2	55	56,0	57

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß auch in H Ermüdung stattfindet, so daß kein Hindernis mehr im Wege steht, in

1) Vgl. weiter unten p. 491—492.

der Gefäßermüdung eine Folgewirkung der Gasabsorption zu sehen.¹⁾

Nachdem dies festgestellt war, suchte man nun positive Nachweise für die Wirkung von Gasabsorption zu finden. Vor dem näheren Eingehen hierauf möge noch bemerkt werden, daß die lichtelektrische Stärke des Cu und Pt in Wasserstoff sich kleiner ergab wie in Luft, und zwar für Pt etwa 30 Proz., für Cu etwa 50 Proz. Indes erfordert die Feststellung der absoluten lichtelektrischen Stärke eines Körpers in einem Gas ein sehr umfangreiches Versuchsmaterial, da sie von so vielen Umständen abhängig ist. Mit H kamen nur etwa drei vollständigere Versuche zur Ausführung, so daß die angegebenen Zahlen nur grobe Orientierungen geben. Daß die Empfindlichkeit einer reinen Platte in Luft größer ist wie in *reinem* H, stimmt mit den Versuchen des Hrn. Wulf²⁾ überein, in *nicht ganz reinem* H hatte derselbe 10 mal so große Empfindlichkeit wie in Luft erhalten, wieder ein Beispiel, wie vorsichtig man in diesem Gebiet sein muß. Auch Hr. W. M. Varley fand³⁾ die Empfindlichkeit in H etwas geringer wie in Luft (vgl. auch am Schluß dieser Arbeit p. 513).

Ferner möge hier noch erwähnt werden, daß, während bei Cu die Oberfläche ihre Erneuerung immer durch Hochglanzpolieren erhielt, die Pt-Platten zu diesem Zwecke ausgeglüht wurden, und zwar im Bunsenbrenner, wodurch sich, wie frühere zahlreiche Versuche gezeigt hatten, recht gute Konstanz der lichtelektrischen Stärke ergibt, welche die mit Hochglanzpolieren erreichbare übersteigt. Diese Konstanz war dahin gedeutet worden, daß Ausglühen das Ermüdungsagens

1) Für die Erklärung der oben erwähnten Angabe von Hrn. J. J. Thomson finden sich verschiedene Möglichkeiten, z. B. die, daß bei den ihr zugrunde liegenden Versuchen (dieselben sind leider nicht zitiert) die Ermüdung *in* einem H enthaltenden Gefäß mit der in Luft *außerhalb* eines Gefäßes, statt *in* einem solchen verglichen, und dann der Gefäßeinfluß als Wirkung des H gedeutet wurde; oder die Bemerkung bezieht sich auf verdünnten H, und das Ausbleiben der Ermüdung ist der Verdünnung, nicht dem H zuzuschreiben (vgl. Tab. 12 und Erläuterungen) u. a. m.

2) Th. Wulf, Ann. d. Phys. 9. p. 958—962. 1902.

3) W. M. Varley, Phil. Trans. London 202. p. 439. 1904.

beseitigt, ausgeglühte Platten also als lichtelektrisch rein zu betrachten sind.

Nun hat Hr. Nothdurft¹⁾ in einer hübschen Arbeit gelegentlich darauf hingewiesen, daß beim Ausglühen einer Pt-Platte in der Bunsenflamme Flammengase absorbiert würden, womit eine Empfindlichkeitsvermehrung verbunden sei, die mit derjenigen, welche er durch elektrolytische Wasserstoffbeladung erhielt, in Parallele gestellt wird. Um zu sehen, ob dies richtig ist, fand eine Vergleichung der Wirkung des Glühens im Bunsenbrenner und des galvanischen Glühens statt. Wie die Versuche der Tab. 11 beweisen, liefern beide Prozesse dasselbe, so daß eine bemerkbare Wirkung von etwa absorbierten Flammengasen nicht eintritt. Das Ausglühen der Pt-Bleche im Bunsenbrenner genügt also und wurde daher der Einfachheit halber bei den meisten Versuchen angewendet.

Tabelle 11.

Objekt	Entladezeit	Objekt	Entladezeit
Ermüdetes Pt ₁ . . .	128 sec	Ermüdetes Pt ₂ . . .	158 sec
Galvanisch geglüht . .	43	Mit Bunsenbrenner geglüht	42
Wieder geglüht . . .	44	Dies wiederholt	46
„ „	48	„ „	48
Nach 1 ^h Pause mit Bunsenbrenner geglüht .	44	Nach 1 ^h Pause galvanisch geglüht	48
Dies wiederholt . . .	43	Dies wiederholt	48

Die Erhöhung der lichtelektrischen Empfindlichkeit ermüdeteter Pt-Platten durch Ausglühen ist also als Beseitigung des Ermüdungsagens aufzufassen, die analoge Wirkung durch elektrolytischen Wasserstoff läßt sich zwanglos vielleicht auch darauf zurückführen, daß H das Ermüdungsagens ebenfalls wegschafft. Möglicherweise erklärt sich auch ein Teil der Resultate des Hrn. Wulf²⁾ auf diesem Wege.

1) O. Nothdurft, Diss., Freiburg 1904, Univ.-Druckerei U. Hochreuther 1904, Über den Hallwachs- und Le Bon-Effekt.

2) Th. Wulf, l. c. p. 963. Die Versuche des Hrn. Wulf sind vielfach wegen des undefinierten Anfangszustandes der Platten, der mangelnden Lichtmessungen und des Gummis in der Zelle leider nicht recht deutbar.

Nach diesen Zwischenbemerkungen sollen nun die Versuche besprochen werden, welche positive Nachweise für den Einfluß der Gasabsorption auf die lichtelektrischen Erscheinungen liefern.

Wenn das aufgenommene Gas die im reinen Gefäß noch bestehende, die „Gefäßermüdung“ bedingt, so sollte im Vakuum ein Teil dieses Gases weggehen und dadurch die lichtelektrische Empfindlichkeit, wenn jegliche andere Ermüdungsursache ausgeschlossen ist, vermehrt, wenn dies nicht ganz geschehen ist, wenigstens die Stärke der Ermüdung vermindert werden.

Versuche in dieser Richtung sind wegen der Schwierigkeit, sie so einzurichten, daß sekundäre Ermüdungsursachen¹⁾ ausgeschlossen bleiben, sehr tüftelig, um so mehr als sich im Vakuum alle etwa auf den Oberflächen der Gefäßwände und a. a. O. sitzenden Substanzen besser verbreiten, was bei der notwendigerweise viele Tage langen Dauer des Eingeschlossenseins in Gefäßen besonders ins Gewicht fällt. Ich bin deshalb an dieselben erst gegen Ende der vorliegenden Untersuchungen, nachdem vollständigere Orientierung in dieser Richtung erreicht war, herangegangen. Als Beispiel von auftretenden Störungen möge nur erwähnt werden, daß hochglanzpolierte Cu-Platten nach mehrtägigem Verweilen in einem evakuierten Rohr, wenn dies bei den anfänglichen Versuchen mit einem Hg-Manometer versehen war, regelmäßig eine weißliche Trübung zeigten, die erst nach Entfernung der Manometer wegblieb.

Nach mannigfachen Vorversuchen gelangte man zu folgender Einrichtung der Gefäße. Sie bestanden aus etwa 1 m langen, 2 cm weiten Glasröhren, an deren einem Ende ein langes, mehrfach umgebogenes und mit verschiedenen Einschnürungen versehenes Biegerohr angeschmolzen war. Das Reinigen der Rohre geschah mit Sodalösung, das Trocknen durch einen Luftstrom unter Vorlegen eines 1 m langen Watterohres, darauf wurden sie beiderseits mit Watte verstopft einige Tage liegen gelassen.

Nach Anschmelzen des Biegerohres an die Pumpe ließ man, um beim Anblasen eingedrungene Feuchtigkeit zu ver-

1) W. Hallwachs, Physik. Zeitschr. 5. p. 494. 1904.

treiben, von der Pumpenseite her nochmals kurze Zeit, wieder unter Vorlage des Watterohres einen Luftstrom durchsaugen. Die inzwischen präparierte, zu untersuchende Platte von 10 cm Länge und 1,5 cm Breite gelangte währenddessen in einem geschlossenen Gefäß mit Gipsfenster zur lichtelektrischen Messung. Aus dem Gefäß herausgenommen, kam dann die Platte unmittelbar in das zu evakuierende Rohr, wurde mit einem gut gereinigten langen Glasstab, von dem man nur das äußerste, nicht in das Rohr gelangende Ende anfaßte, bis an das innere Ende des Rohres vorgeschoben und letzteres dann auf der anderen Seite, 10–15 cm vom äußeren Ende entfernt, möglichst rasch zugeschmolzen. Sofort trat die Wasserluftpumpe, darauf die Hg-Luftpumpe, eine Gaedepumpe¹⁾, in Tätigkeit. Nach einigen Umdrehungen der letzteren war nahezu Röntgenvakuum erzeugt, eine kleine Prüfröhre an der Pumpe nur einen Moment mit Strom beschickt, damit kein Ozon später stören könnte, zeigte über $\frac{2}{3}$ ihrer Länge grüne Fluoreszenz. Sofort von der Pumpe abgeschmolzen, lagerte das Gefäß nun etwa 10–20 Tage, eine Frist, welche sich nach Vorversuchen als geeignet ergeben hatte. Nach Ablauf derselben sprengte man das Ende des weiteren Teiles des Rohres ab, ließ die Platte in das lichtelektrische Untersuchungsgefäß gleiten und machte eine lichtelektrische Bestimmung.

Ein Zwilling des Rohrgefäßes wurde bis auf das Auspumpen in allem gleich behandelt, er enthielt eine Kontrollplatte bei Volldruck (Atmosphäre).

Man arbeitete mit drei solcher Röhrenpaare. In die Röhren des ersten und die Vakuumröhre des zweiten kamen je zwei, in die zweite Volldruckröhre eine Cu-Platte; die Röhren des dritten Paares wurden mit je einer Pt-Platte beschickt.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Beobachtungen, die lichtelektrische Stärke ist auf die der Eichzelle als Einheit bezogen.

1) Da ich vielleicht der erste bin, der eine Arbeit, bei welcher diese Pumpe gebraucht wurde, veröffentlicht, so möchte ich nicht unterlassen, auf das überraschend schnelle Arbeiten und das ausnehmend bequeme Operieren mit dieser Pumpe hinzuweisen. Die Lieferung ist neuerdings Hrn. Leybold-Köln übertragen.

Tabelle 12.

Körper	Anfangs-empfindlichkeit	Druck im Gefäß	Ermüdungsfrist in Tagen	Endempfindlichkeit	Ermüdung auf	Relative Stärkezunahme
Cu ₁	2,63	0 mm	10	1,33	51 Proz.	} 46 Proz.
Cu ₂	1,94	0	10	1,06	55	
Cu ₃	2,96	760	10	1,10	37	
Cu ₄	2,89	760	10	1,00	35	
Cu ₅	3,13	0	19	3,80	122	} 153 „
Cu ₆	2,41	0	19	3,09	129	
Cu ₇	1,92	760	19	0,95	49	
Pt ₁	2,14	0	20	2,25	105	} 40 „
Pt ₂	2,49	760	20	1,88	75	

Bei den Versuchen mit dem zweiten Röhrenpaar zeigt die Volldruckröhre eine Ermüdung von 49 Proz., dies entspricht dem Fall eines mit aller Sorgfalt gereinigten Gefäßes (vgl. Tab. 8). Beim ersten und dritten Paar sind die Ermüdungen im Volldruck viel größer, als für eine gleiche Frist in einem bestens gereinigten Rohr: in diesen beiden Fällen müssen sich andere Ermüdungsursachen überlagert haben. Bei einer etwaigen Wiederholung der Versuche müßten auch die Rückseiten der Platten extra gereinigt werden, was leider versäumt wurde, auch wäre für die Rohrreinigung Erhitzung zu Hilfe zu nehmen.

Trotz dieser Unvollkommenheiten tritt aus den Versuchen der Tabelle ein kräftiger, Ermüdung vermindender Einfluß des Evakuierens hervor. Die Zunahme des lichtelektrischen Verhältnisses Vakuum- zu Volldruckplatte beträgt auch beim Platin noch volle 40 Proz. und erreicht beim zweiten Rohrpaar, welches für die Volldruckplatte störungsfreie Ermüdung aufweist, 153 Proz. Dabei ist die Empfindlichkeit der Vakuumplatte, auch absolut genommen, gestiegen, ebenso wie diejenige der Platinvakuumplatte. Die oben aus der Annahme, daß Gasabsorption die Ursache der geringen „Gefäßermüdung“ ist, gezogene Konsequenz, im Vakuum müsse die Ermüdung geringer

sein und eventuell, bei genügender Reinheit, ihr Vorzeichen wechseln, findet also durch diese Versuche volle Bestätigung.¹⁾

Eine weitere Konsequenz des Einflusses der Gasabsorption wäre die, daß eine längere Zeit auf tiefer Temperatur gehaltene, dann wieder rasch auf Zimmertemperatur erwärmte Platte, eine Empfindlichkeitsabnahme zeigen sollte, denn die bei der tieferen Temperatur vermehrte Gasabsorption würde Zeit brauchen, um wieder vollständig rückgängig zu werden.

Ein Versuch in dieser Richtung wurde mit fester CO_2 ausgeführt. Dabei kamen wieder, um den Einfluß der tiefen Temperatur möglichst von anderen Einflüssen befreit zu erhalten, zwei gleiche Apparate zur Anwendung, welche bis auf den Unterschied, daß die Hauptgefäße des einen in fester CO_2 , des anderen in Zimmertemperatur verweilten, alle Manipulationen in gleicher Weise durchliefen. Die Apparate hatten folgende Zusammenstellung. An ein Rohrgefäß mit aufgeschliffener Haube war ein CaCl_2 - und KOH -Rohr angeschmolzen, letzteres führte andererseits zu einer mit konzentrierter KOH -Lösung gefüllten, durch Kork und Paraffin geschlossenen Flasche. An eine zweite an das Gefäß geschmolzene, mit einem Hahn versehene Röhre ließ sich die Wasserluftpumpe anschließen. Das Gefäß des einen Apparates, welches ein Thermometer enthielt, sowie dessen CaCl_2 - und KOH -Röhre befanden sich in fester CO_2 . Zwei Tage vor dem Versuch wurde durch jeden Apparat $\frac{5}{4}$ Stunden lang filtrierte Luft durchgesaugt und derselbe dann geschlossen. Nach Bestimmung der lichtelektrischen Stärke führte man die Platten in die Gefäße ein und ließ sie darin, nachdem zunächst $\frac{1}{4}$ Stunde Luft durchgesaugt war, etwa 3,5 Stunden, das eine bei -80° , das andere bei Zimmertemperatur, verweilen. Sodann kam das kalte Gefäß in ein Wasserbad von 30° ; nach 5—10 Minuten erreichte, wie das Thermometer angab, die eingeschlossene Platte Zimmertemperatur. Bei der unmittelbar darauf folgenden lichtelektrischen Untersuchung lieferte die „kalte“ Platte eine Ermüdung auf 63 Proz., während die in Zimmertemperatur verbliebene auf 87 Proz. gegangen war; letzteres zeigt, daß nach den Versuchen der Tab. 4 der früheren Arbeit²⁾ zu urteilen, Neben-

1) Über eine weitere Bestätigung vgl. die Anm. p. 516.

2) W. Hallwachs, Physik. Zeitschr. 5. p. 494. 1904.

einflüsse genügend eliminiert blieben. Die Ermüdung der kalt gewesenen Platte ergibt sich wesentlich größer, so daß auch dieser Versuch die Wirkung der Gasabsorption bestätigt.

Denselben Versuch mit flüssiger Luft zu wiederholen gelang nicht, die Platte erhielt während der Erwärmungsperiode jedesmal einen weißlichen Beschlag, welcher vermutlich durch einen von der außen erwärmten Gefäßwand nach der kalten Platte hinüber destillierenden Körper veranlaßt wurde. Die Platte des kalten Gefäßes zeigte sich zwar nach der schließlichen Erwärmung etwas stärker ermüdet wie die Vergleichsplatte, indes nicht soviel wie bei dem Versuche mit -80° . Dies Verhalten würde sich wohl erklären, wenn der Beschlag aus CO_2 bestanden hätte, da in CO_2 die lichtelektrische Wirkung stärker ist wie in Luft¹⁾ und die unmittelbar anliegende Gaschicht den Haupteinfluß auf die Stärke der lichtelektrischen Wirkung haben muß.

Eine weitere Bestätigung für den Einfluß der Gasabsorption wurde durch die Bestimmung der auch zu anderen Zwecken erforderlichen Temperaturkoeffizienten der Eichzellen erhalten. Temperaturkoeffizienten ließen sich nur mit durch Alterung im Gefäß genügend konstant gewordenen Platten ausführen, weil sonst die durch gewöhnliche Ermüdung eintretende Empfindlichkeitsänderung diejenige, welche lediglich eine Folge der Temperaturerhöhung war, überdeckt hätte. Dazu standen die Tab. 8 benutzten Eichzellen mit Pt und CuO zu Gebote, Messinggefäße von der p. 471 beschriebenen Art. Die Platten brauchten, wenn man sich auf kleine Temperaturintervalle beschränkte, aus den Zellen, in denen sie sich seit nahezu einem bez. 2,5 Jahren befanden, nicht herausgenommen zu werden.

Die Zelle mit Pt ergab bei 19° eine lichtelektrische Stärke 1,00, nach 9 stündigem Verweilen in einem Luftbade von etwa 32° war dieselbe 4 Min. nach dem Herausnehmen auf 1,11 heraufgegangen und nahm nun, während die Zelle in Zimmertemperatur verblieb, wieder ab: nach einer halben Stunde hatte

1) A. Stoletow, *Compt. rend.* 107. p. 91. 1888; W. M. Varley, *Phil. Trans. London* 202. p. 439. 1904.

sie den Wert 1,05 und nach 17 Stunden den Wert 1,01 erreicht. Eine Vorrichtung, um die Temperatur der Platte zu messen, war nicht vorhanden. Um diese einzuführen, hätte man die Zelle öffnen müssen, und gerade dies mußte in erster Linie vermieden werden. Man begnügte sich daher mit der angenäherten Kenntnis der Temperatur. Bei diesen, den weiter folgenden und anderen gelegentlichen Versuchen ähnlicher Art schien die lichtelektrische Stärke hinter der momentanen Temperatur zurückzubleiben und einen konstanten Wert erst dann zu erreichen, wenn die betreffende Temperatur längere Zeit bestanden hatte.

Die Zelle wurde in einem weiteren Versuche 5 Stunden auf 45° gehalten. 2 Min. nach dem Herausbringen aus dem Bad lieferte sie lichtelektrisch 1,29, nach 10 Min. 1,14, nach 20 Min. 1,06 und nach 23 Stunden 1,03, alles bei Zimmer-temperatur.

Nunmehr kam die Zelle über Nacht in eine Temperatur von etwa 3° und lieferte dann 2 Min. nach dem Herausnehmen 0,96, nach 20 Min. 0,98.

Man sieht, daß die Zelle schließlich immer wieder sehr nahezu auf ihren Anfangswert zurückkommt. Aus den Zahlen läßt sich ein Temperaturkoeffizient von etwa $\frac{1}{2}$ Proz. für den Grad herleiten.

Die CuO-Zelle, welche anfänglich eine Empfindlichkeit 0,588 hatte, ergab, nach 4 Stunden Verweilen in 34° , 3 Min. nach dem Herausnehmen 0,665, nach 5 Min. denselben Wert, gleich darauf berührt schien sie, nach dem Gefühl zu urteilen, Zimmertemperatur erreicht zu haben; nach $\frac{1}{2}$ Stunde erhielt man 0,622, am Tage darauf 0,594, alles bei einer Temperatur von etwa 21° . Der Temperaturkoeffizient, für den es sich nur um eine Orientierung handelte, beträgt etwa 0,9 Proz.

Man sieht aus den vorstehenden Versuchen, daß die Gas-aufnahme auch das Verhalten gegenüber der Temperatur erklärt, indem sie eine Zunahme der Empfindlichkeit mit steigender Temperatur fordert, welche der Versuch auch liefert.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes zusammenfassend und mit dem früher Gefundenen vereinigend, wird man sagen können, daß sich die lichtelektrische Ermüdung in reinen Gefäßen gut auf die Gasabsorption der Platten zurückführen läßt. Auch die hieraus gezogenen Konsequenzen sind mit den Tatsachen durchaus im Einklang, während alle früheren Erklärungsversuche diesen widerstreiten. Daß aus unseren gesamten Kenntnissen über die lichtelektrischen Erscheinungen ein Einfluß der ab- und adsorbierten Gase gefolgert werden muß, sichert diese Auffassung.

Politur der Platten.

Das Vorstehende erklärt nun auch, warum es so schwer ist, die Platten derart zu polieren, daß sie konstante Empfindlichkeit bekommen. Im Laufe der Untersuchungen ergab sich, daß die Empfindlichkeit sehr stark davon abhängt, wie warm die Platte während des Polierens geworden ist, daß die höchsten Empfindlichkeiten dann erreicht wurden, wenn die Platten sich ordentlich erwärmt hatten. Die Temperaturerhöhung bewirkt offenbar Entfernung eines weiteren Teiles des eingedrungenen Gases und damit eine Empfindlichkeitsvermehrung. Achtete man auf diesen Umstand, so war die Anfangsempfindlichkeit bei verschiedenen Platten viel konstanter. Daß das Pt durch einfaches Erhitzen ebenfalls auf maximale und recht konstante Empfindlichkeit kommt, erklärt sich auch auf diesem Wege einfach.

D. Über die Wirkungsweise des Ozons bei der lichtelektrischen Ermüdung.

Nachdem im vorigen die verhältnismäßig geringe Ermüdung in speziell gereinigten Gefäßen auf eine Wirkung der von dem Metalle aufgenommenen Gase und in der früheren Arbeit¹⁾ die starke Ermüdung im freien Raum auf Ozon zurückgeführt worden ist, bleibt jetzt noch die Aufgabe übrig, zu ermitteln, wie die Wirkung des Ozons zustande kommt, und welcher Zusammenhang zwischen der Ermüdung außer- und innerhalb von Gefäßen besteht.

1) W. Hallwachs, Physik. Zeitschr. 5. p. 489. 1904.

Für den Ursprung der Wirkung des Ozons können, wenn man zunächst von den seitherigen Ergebnissen dieser Untersuchung absieht, folgende drei Möglichkeiten in Betracht gezogen werden: chemische Wirkung (z. B. Oxydation), d. h. Verwandlung der Plattensubstanz in eine lichtelektrisch unempfindlichere; elektrische Wirkung, d. h. Bildung bez. Variation einer kontaktelektrischen Doppelschicht mit der negativen Seite nach außen; direkter Einfluß auf die Bewegung der Elektrizitätsträger. Die Entscheidung wurde herbeizuführen erstrebt durch Versuche über die Empfindlichkeitsabnahme in den ersten Augenblicken nach dem Einbringen der Platten in Ozon.

Für dieselben diente folgende Anordnung. Zwei $25 \times 20 \times 15$ cm Zn-Gefäße standen vor der Bogenlampe, 1 m davon entfernt, das Licht drang durch vorn aufge kittete Quarzplatten. In der oberen Fläche der Gefäße befindliche größere Öffnungen ließen sich durch schwere eiserne Deckel, die in eine Hg-Rinne tauchten, dicht verschließen. Durch diese Öffnungen konnte man lichtelektrische Zellen sehr rasch einführen, an zwei isolierten stärkeren Querdrähten festhängen und dann die Gefäße wieder verschließen, eine Manipulation, die etwa 3 Sek. beanspruchte. Der eine der genannten Querdrähte stand mit der in der Zelle sitzenden Untersuchungsplatte, außerdem mit dem Elektrometer in Verbindung, der andere mit dem Drahtnetz der Zelle und der Batterie von +280 Volt. Die Zelle selbst bestand aus einem in den einen Querdraht einzuhängenden Metallträger, auf welchem sich die Untersuchungsplatten einfach einspannen ließen, und aus einem durch zwei Schellack-säulchen in etwa 6 mm Abstand vor der Platte gehaltenen Drahtnetz, von welchem ein federnder Draht mit Haken zu dem anderen, mit der Batterie verknüpften, sonst isolierten, Querdraht führte. Alle Zuleitungen waren metallisch eingehüllt, ein am Elektrometer sitzender Schlüssel gestattete dieses, samt Zuleitungen zur Zelle und Platte darin, bis zum Versuchsbeginn zu erden und dann zu isolieren. Vom Öffnen des Gefäßes bis zu der nach Einhängen der Zelle stattfindenden Öffnung des Erdschlüssels und damit des Versuchsbeginns vergingen im allgemeinen nicht ganz 6 Sek.

Zwei an dem einen Zinkkasten sitzende Rohrstutzen er-

laubten einen Ozonstrom durchzuleiten, wobei die Wasserluftpumpe das in einer Ozonröhre erzeugte Gas ansaugte. Vor den einzelnen Versuchen wurde die Pumpe abgestellt. Der Ozougehalt im Gefäß war meistens von der Größenordnung von 0,2 g im m³ ($\frac{1}{100}$ Volumprozent), wie sich aus gelegentlichen Titrierungen ergab.

Der Versuch verlief so, daß nach Einspannung der Platte die Zelle zuerst im Luftkasten, sodann, nach Umsetzung in den Ozonkasten, dort auf ihre Empfindlichkeit, immer unter Mitbeobachtung der Eichzelle, untersucht wurde. Die beiden Kästen waren miteinander verglichen. Im Ozon las man die Durchgangszeiten des Elektrometers durch die einzelnen Skalenteile ab. Daß letztere für den vorliegenden Zweck genügend gleichwertig waren, ergab sich aus besonderen Versuchen, welche für die ersten sechs Skalenteile, als Mittel aus sechs Ablesungen, Durchlaufzeiten von 5,9; 6,0; 6,0; 6,35; 6,1; 6,0 Sek. lieferten.

Die folgende Tabelle gibt ein Versuchsbeispiel. Die angegebenen Zeiten bedeuten die Zeiten bis zum Durchschreiten der angegebenen Skalenteile, bei der Eichzelle die Zeit für die Zurücklegung von 39 Skt. eines zweiten Elektroskops.

Tabelle 13.

Cu in Luft.				
Skalenteile	5	10	20	<i>E</i>
Sekunden	5,1	10,7	21,4	69,9
	5,0	—	20,4	
	5,3	10,8	21,8	

Cu in Ozon.

t = 0 beim Versuchsanfang, d. h. 6 Sek. nach Beginn des Umsetzens (Öffnung des Deckels der Ozonzelle).

Skalenteile	1	2	3	4	5	10	15	20	<i>E</i>
Sekunden	2,2	5,0	8,0	10,8	14,0	28,7	44,0	60,4	69,8

Nachdem diese Platte im ganzen etwa 1,5 Min. im Ozonkasten verweilt hatte, wurde sie wieder in den Luftkasten umgesetzt und dort ergaben sich zu den Zeiten *t* (Minuten) nach dem Einhängen folgende Zeiten.

Tabelle 14.

t (Minuten)	5 ^p	10 ^p	15 ^p	20 ^p	E
	Sekunden				
0	8,8	17,9	27,0	36,0	} 69,7
0,7	7,8	16,2	24,8	33,8	
3,5	7,5	15,5	23,8	31,8	69,6
9,5	6,7	13,9	20,8	27,8	} 70,0
10	6,8	13,8	20,9	28,2	
20	6,3	13,0	19,6	26,7	} 70,0
20,5	6,4	13,2	20,0	26,8	
30	6,5	13,1	19,5	26,2	} 68,3
30,5	6,4	12,3	18,3	25,0	
40	5,9	12,2	18,6	24,9	} 69,0
40,5	6,2	12,5	19,0	25,3	

Von dem zugestrahnten, ultravioletten Licht wird in der Ozonzelle durch das Ozon selbst, wie ein Hilfsversuch zeigte, etwa 4 Proz. absorbiert, so daß alle folgenden Angaben der direkt als Zeitenverhältnis angegebenen Ermüdungen um 4 Proz. wegen Verminderung der bis zur Platte gelangenden Lichtstärke zu korrigieren sind.

Man sieht aus den Tabellen, daß das Ozon einen außerordentlich starken Einfluß besitzt, daß die Cu-Platte 7 Sek. nach dem Einbringen bereits 51 Proz. ihrer Empfindlichkeit eingebüßt hat, nach 15 Sek. 60 Proz., welche Ermüdung dann bis zu 60 Sek. nur auf 64 Proz. wächst. Bei diesen Versuchen war der Ozongehalt nicht bestimmt worden; bei dem gemessenen Ozongehalt 0,2 g im m³ (0,01 Volumproz.) fand sich für 7 Sek. eine Abnahme der Empfindlichkeit um 71 Proz., nach 25 Sek. um 74 Proz., nach 85 Sek. um 77 Proz. Hier wird in 7 Sek. erreicht, was in ozonfreier Luft $\frac{1}{4}$ bis 1 Jahr braucht (Tab. 8); daß das Ozon, obwohl es nur spurweise in der Atmosphäre vorkommt, die Hauptursache der lichtelektrischen Ermüdung bildet, scheint nicht mehr verwunderlich. Weiter ersieht man aus Tab. 14, daß der größte Teil der Ermüdung allmählich wieder weggeht, wenn man die Platte in

Luft bringt; die Cu-Platte erholt sich in 4 Min. bis auf 86 Proz. ihres Anfangswertes.¹⁾

Die Schnelligkeit, mit welcher die Ozonwirkung einsetzt, und ihr allmähliches Wiedererlöschen nach dem Herausbringen der Cu-Platte aus dem Ozon würde die Annahme, daß Oxydation der Oberfläche, ein Prozeß, der doch nicht so schnell wirken und nicht ohne weiteres rückgängig werden kann, die Ermüdung veranlasse, widerlegen, wenn diese nicht schon durch den früheren Nachweis, daß die Kupferoxyde etwa dieselbe lichtelektrische Empfindlichkeit wie Cu besitzen, ausgeschaltet wäre. Der jetzige Nachweis beseitigt indes die Zweifel, die man noch im hier vorliegenden Fall, wo die Platten direkt in Ozon eingehängt werden, hegen könnte, und stärkt so die frühere Beweisführung.

Zur Prüfung der zweiten der oben genannten Möglichkeiten, Bildung einer elektrischen Doppelschicht, wurden verschiedene Metalle: Cu, Pt, Ag, Zn, Fe auf ihre Ermüdung im ersten Augenblicke nach dem Einbringen ins Ozon verglichen. Um die allmähliche Abnahme des Ozongehaltes zu eliminieren, schlossen im allgemeinen zwei Bestimmungen der Ermüdung des Cu diejenigen eines anderen Metalles ein. In der nachstehenden Tab. 15 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die Zahlen geben die Empfindlichkeitsabnahme in Prozenten des Anfangswertes in Luft, „Wirkungszeit“ ist die Dauer des Aufenthaltes im Ozon. Die Einzelheiten der Beobachtungen, aus welchen die folgenden Daten berechnet sind, entsprechen dem Tab. 13 aufgeführten Beispiel.

Die Ozongehalte sind bei den drei Versuchssätzen nicht ganz die nämlichen, so daß nur die Versuche desselben Satzes miteinander verglichen werden können. Bei dem letzten (Versuch für Ag) mißglückte der eine Versuch mit Cu, was aber insofern nichts zu sagen hat, als bei diesem Satz durch Absorptionsbeobachtung des die Zelle durchstreichenden Lichtes vor und nach den Versuchen die fast vollständige Konstanz des Ozongehaltes festgestellt wurde.

1) Eine solche weitgehende Erholung trat jedoch nur nach besonders kurzem Aufenthalt im Ozon ein. Bei längerer Einwirkung (z. B. 5 Min.) blieb die Cu Platte dauernd stark ermüdet (z. B. auf $\frac{1}{3}$), CuO erholt sich auch dann, wie schon in der früheren Arbeit gezeigt.

Tabelle 15.

Abnahme der lichtelektrischen Stärke im Ozon.

Substanz	Wirkungszeit		
	60 Sek.	30 Sek.	10 Sek.
	Empfindlichkeitsabnahme in Prozenten		
Cu ₁	79,9	78,3	78,1
Pt ₁	76,8	74,7	74,9
Cu ₂	75,6	74,3	71,7
Pt ₂	75,7	73,9	71,8
	77,8	76,3	74,9
	76,2	74,3	73,4
	36 Sek.	18 Sek.	9 Sek.
Cu ₁	66,1	64,7	63,2
Zn	62,1	62,3	61,5
Cu ₂	62,9	61,4	59,5
	64,5	63,0	61,4
	70 Sek.	46 Sek.	16 Sek.
Ag	77,8	75,1	70,8
Cu	75,8	75,1	72,4

Aus Tab. 15 folgt für alle Metalle sehr starke lichtelektrische Empfindlichkeitsabnahme und diese hat unter der hier stattfindenden Voraussetzung kurzer Einwirkung des Ozons für Pt, Zn, Cu und Ag innerhalb der Versuchsfehler denselben Wert. Aus dieser Unabhängigkeit von der Substanz der Platte folgt, insbesondere wegen der großen elektromotorischen Verschiedenheit von Zn einerseits und den übrigen Metallen andererseits, daß die durch das Ozon bewirkte Ermüdung nicht kontakt-elektrischen Ursprunges ist. Damit bleibt von den oben erwähnten Erklärungsmöglichkeiten nur die übrig, daß die starke Wirkung des Ozons auf einem direkten Einfluß desselben auf die Elektrizitätsträger beruht. Auf die weitere Erörterung, in was dieser Einfluß bestehen möchte, wird weiter unten eingegangen werden (p. 510 ff.).

Das untersuchte Fe verhielt sich etwas anders, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 16.

Substanz	Wirkungszeit		
	80 Sek.	50 Sek.	25 Sek.
	Empfindlichkeitsabnahme in Prozenten		
Cu ₁	61,5	60,8	57,7
Fe	78,0	74,7	68,3
Cu ₂	60,5	58,9	55,9
		61,0	59,6
			56,8
	66 Sek.	46 Sek.	22 Sek.
Cu ₁	75,8	75,1	72,4
Fe	83,7	81,9	75,6
Cu ₂	68,6	67,2	62,6
		72,2	71,2
			67,5

Das Fe zeigt erheblich größere Schwächung wie das Cu. Indes haben die Werte für Eisen einen stärkeren und mit Abnahme der Wirkungszeit beträchtlich steigenden Gang, sie konvergieren also für die Zeit Null gegen die des Cu und werden dann nur noch wenig von ihnen entfernt sein; es ist leicht möglich, daß sie schließlich ganz mit ihnen zusammenfallen würden. Der stärkere Gang in der Schwächung des Eisens weist darauf hin, daß sich ein weiterer, die Empfindlichkeit vermindender Prozeß hier überlagert. Es liegt nahe, denselben darin zu vermuten, daß ein Oxyd gebildet wird, und dies lichtelektrisch weniger empfindlich wie Eisen ist. Die relative Stärkeverschiedenheit der beiden Cu-Werte im zweiten Beobachtungssatz der Tabelle beruht darauf, daß dieser zeitlich genommen einer der ersten Beobachtungssätze war, bei dem noch etwas lange Zeit zwischen den einzelnen Beobachtungen verstrich.

Da es sehr mühsam ist, und vieler Versuche bedarf, wenn man die einzelnen Platten zu Anfang auf konstante und maximale Empfindlichkeit durch die Politur bringen will, verzichtete man hierauf, nachdem ein Hilfsversuch mit sehr stark vorermüdeten Cu-Platten die Gewißheit ergeben hatte, daß die bei den Platten der Hauptversuche noch bleibenden Verschiedenheiten der Anfangsempfindlichkeit keinen hier in Betracht kommenden Einfluß auf die Schwächungen ausüben konnten. Die folgende Tab. 17 enthält das Resultat dieses

Kontrollversuches, bei welchem die Cu-Platten bis hinab auf etwa $\frac{1}{8}$ ihrer maximalen Empfindlichkeit vorermüdet waren, die Pt-Platte dagegen, wie bei den Versuchen der Tab. 15, frisch ausgeglüht wurde.

Tabelle 17.

Substanz	Wirkungszeit	
	66 Sek.	32 Sek.
	Ermüdung in Prozenten	
Cu ₁	62	59,8
Pt	75,1	71,1
Cu ₂	58,8	54,6
	60,4	57,2

Die Werte für Cu bleiben, obwohl dieses so sehr stark, auf $\frac{1}{8}$ seines Maximalwertes, vorermüdet ist, nur ca. 20 Proz hinter denen des Pt zurück. Wenn also die für Tab. 15 benutzten Platten auch selbst bis auf die Hälfte vorermüdet waren, konnte dies die Resultate nicht erheblich beeinflussen.

In der früheren Arbeit war der Schluß, daß der Hauptbetrag der lichtelektrischen Ermüdung im freien Raum einer Wirkung des Ozons zuzuschreiben sei, darauf gegründet, daß die große Verschiedenheit, welche Cu und CuO hinsichtlich der lichtelektrischen Ermüdung zeigen, von keiner der bekannten, in der Atmosphäre enthaltenen Substanzen veranlaßt wird außer vom Ozon. CuO ermüdet im Ozon nicht dauernd, Cu mit großer Stärke, alle untersuchten Substanzen, welche Ermüdung veranlassen, wirken auf beide wesentlich gleich. Diesem Schluß konnte man das Bedenken entgegensetzen, daß in der Luft doch nur sehr geringe Ozonmengen vorhanden seien, so daß das Ozon eine ganz außerordentliche Wirkung auf die lichtelektrische Entladung haben müsse, wenn solch kleine Mengen die ziemlich kräftigen Ermüdungen erklären sollten. Diese Bedenken werden durch die vorliegenden Versuche gehoben. Bei einem Ozongehalt von nur 0,2 g im m³, dessen Bestimmung weiter unten erläutert wird, oder 0,01 Volumprozent, hatte, wie oben angegeben, die Empfindlichkeit bereits nach 7 Sek. um 71 Proz. abgenommen. Es genügen also äußerst geringe Mengen Ozon zu kräftiger Ermüdung. Im Freien hatte man

in der früheren Arbeit etwa in 1,5 Stunden eine Ermüdung auf die Hälfte bekommen¹⁾, zur Ermüdung um 70 Proz. waren etwa 2–3 Stunden erforderlich, also etwa 1300 mal so lang als im Ozon von 0,01 Volumprozent. Man wird daher einen Ozongehalt der Luft von höchstens $\frac{1}{130000}$ Volumprozent für ausreichend erachten müssen, um die beobachtete Ermüdung der Größenordnung nach zu erklären, eventuell genügt wegen der Bewegung der Luft im Freien weniger.

Was die Ozontitrierung betrifft, so wurde eine mit der Gasuhr gemessene Menge des Gases, nachdem sie vorher den bei den Versuchen benutzten Zinkkasten durchlaufen hatte, durch zwei hintereinander geschaltete Flaschen mit gemessenen Mengen 0,1 norm. KJ-Lösung gesaugt, und gemessene Proben davon nach Zusatz äquivalenter Mengen H_2SO_4 und etwas Stärkekleister mit 0,01 norm. Natriumthiosulfat titriert. 1 cm^3 letzterer Lösung entspricht 0,24 mg Ozon.

Diese Einschaltung der KJ-Flaschen erfolgte erst, nachdem etwa eine Stunde lang der Ozonstrom im Gang gewesen war. Während des Ozondurchganges fanden nun gleichzeitig Messungen der Absorption des ultravioletten Lichtes durch das Ozon statt. Zu diesem Zweck erhielt der Zinkkasten ein zweites Quarzfenster, welches, dem in der Vorderwand gegenüber, in der Rückwand saß. Dahinter wurde eine lichtelektrische Zelle aufgestellt und, aus dem Vergleich von deren Empfindlichkeit bei Luft und Ozonfüllung des Kastens, die durch das Ozon hervorgebrachte Absorption des lichtelektrisch wirksamen Lichtes bestimmt. Es ergab sich, daß einem Gehalt von 0,62 g Ozon im m^3 oder $3,2 \times 10^{-2}$ Volumprozent eine Lichtabsorption von 25 Proz. entsprach. Die durchstrahlte Ozonstrecke betrug 15,4 cm, hieraus ergibt sich für reines Ozon ein Schwächungskoeffizient $\alpha = 65$, welcher Wert mit dem von Hr. E. Meyer²⁾ gefundenen im Einklang ist, soweit ein Vergleich wegen des zusammengesetzten Lichtes gezogen werden kann.

Auf Grund der angegebenen Daten wurde der Ozongehalt in anderen Fällen aus der Lichtabsorption bestimmt, z. B. in

1) l. c. p. 489.

2) E. Meyer, Ann. d. Phys. **12**. p. 855. 1903.

dem oben p. 506 (unten) angegebenen Fall aus der gefundenen Lichtabsorption von 8,4 Proz. der Ozongehalt von 0,2 g im m³.

Auch über den Ozongehalt der freien Luft habe ich wenigstens eine Orientierung zu erlangen gesucht. Damit dabei nicht vor dem Eintritt in die KJ-Lösung an Rohrwänden Entozonisierung eintritt, wurde ein etwa 1,5 cm weites, langes Glasrohr in eine kleine Kristallisationsschale mit KJ-Lösung gestülpt und von oben angesaugt. Das Rohr tauchte dabei so in die Lösung ein, daß deren Niveau nach Einsaugung von etwa $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit bis zur unteren Rohrmündung sank, und nun die Luft durch die ins Rohr gesaugte Flüssigkeit hindurchperlte. Nach dem Durchleiten von 5 m³ Luft waren zur Titrierung 4,6 cm³ der Natriumthiosulfatlösung erforderlich, was 0,2 mg im m³ ergibt. Dies ist etwa der tausendste Teil der p. 506 angegebenen Ozonkonzentration im Zinkkasten. Es würde also dieser Ozongehalt mit demjenigen, welchen man oben als völlig ausreichend zur Erklärung der lichtelektrischen Ermüdung berechnete, im Einklang sein.

Indessen verlief die Ozontitrierung der Luft insofern nicht glatt, als sich starke Nachbläuung zeigte, welche nach zwei Tagen bereits weitere 1,8 cm³ Titrierlösung, d. h. 40 Proz. der ursprünglichen Menge erforderte. Über eine für den vorliegenden Zweck brauchbare, ordentliche Methode, den Ozongehalt der Luft zu bestimmen, konnte ich bisher nichts finden und es scheint mir fast, als ob eine solche nicht vorhanden sei. Zimmerluft gab auf gleiche Weise untersucht nur 60 Proz. des für das Freie ermittelten Ozongehaltes. Auch dies ist mit den früheren Versuchen im Einklang, zumal die stärkere Luftbewegung im Freien die Ozonabsorption steigern muß, aber diese Feststellungen sind aus dem angegebenen Grunde nur sehr oberflächlicher Art. Da die Nachbläuung auf das Vorhandensein von Stickstoffoxyden hinweist, und bei meinen Versuchen mit Ozon die Bildung von solchen nicht besonders eliminiert werden konnte, bleibt es immerhin möglich, daß diese die dem Ozon zugeschriebenen Wirkungen mit veranlassen.

Zum Schluß fragt es sich noch, ob sich etwas darüber ermitteln läßt, welcher Art die direkte Einwirkung des Ozons auf die Elektrizitätsträger ist.

Einen schematisierten Ansatz für die Vorgänge in der Nähe der Platte hat Hr. J. J. Thomson gegeben¹⁾, nämlich

$$i = \frac{eJ}{1 + D/\lambda Xu},$$

wo i die lichtelektrische Stromstärke, J die Zahl der pro Sekunde gebildeten Ionen, X die Feldstärke, D , u , e den Diffusionskoeffizienten, die spezifische Geschwindigkeit und die Ladung der Ionen, λ die Länge der Strecke bedeutet, auf welcher sich Hr. Thomson die Dichtigkeit der Elektrizität von der Platte aus gerechnet ansteigend denkt. D/u ist für alle im gewöhnlichen Gaszustand befindlichen Gase bei gleichem Druck gleich.

Die angegebene Formel hat zur Folge, daß i_1/i_2 , das Verhältnis der Stromstärken für zwei Felder X_1 und X_2 , variieren muß, wenn man das Gas ändert, falls nicht etwa auch λ unabhängig vom Gas wäre. Letzteres darf man zunächst nicht annehmen, da sonst i unabhängig vom Gas sein müßte, was wenigstens für Luft, CO_2 und H als sicher unzutreffend erwiesen ist.²⁾ Auch andere Ansätze, die ich für den Verlauf in unmittelbarer Nähe der Platte versucht habe, ergeben, wie sich bei der Komplikation der Verhältnisse ja vermuten läßt, die Abhängigkeit der Stromstärke von der Feldstärke einerseits und den Eigenschaften der Elektrizitätsträger andererseits nicht in solcher Form, daß i_1/i_2 für verschiedene Gase denselben Wert haben könnte.

Um zu sehen, ob demgemäß i_1/i_2 für Luft und ozonisierte Luft verschiedene Werte hat, wurde die lichtelektrische Empfindlichkeit in diesen Gasen für zwei Felder ($X_1 = 498$ und $X_2 = 5,13$ Volt/cm) bestimmt. Dazu diente im wesentlichen die p. 500 beschriebene Anordnung. Die bestrahlte Platte war aus Kupfer, ihr Abstand vom Netz der Zelle betrug 0,55 cm. Wechselweises Beobachten im starken und schwachen Feld gestattete das Absinken der Empfindlichkeit während der Versuchsreihe, gleichzeitiges Beobachten der Etalonzelle, die kleinen Lichtschwankungen zu eliminieren. Bei X_1 lagen 280 Volt am

1) J. J. Thomson, Cond. of el. p. 228. 1903. Übers. von E. Marx, p. 234. 1906.

2) W. M. Varley, l. c. p. 484. Tab. IV.

Netz, die beobachtete Zeit t_1 entspricht 20 Skt. (11,8 Volt) Elektroskoppang; bei X_2 hatte das Netz 4 Volt, t_2 bezieht sich auf 4 Skt. oder 2,35 Volt, so daß die Spannungsdifferenz Netz-Platte während des Versuches auf 1,65 Volt herabsank und im Mittel den Wert 2,82 Volt besaß. Die am Etalon, wie gewöhnlich für 31 Skt. Elektrometergang beobachtete Dauer ist in der folgenden Tab. 18, welche die Resultate der hier besprochenen Versuche enthält, mit t_0 bezeichnet.

Die lichtelektrischen Empfindlichkeiten i_1 und i_2 ergeben sich als reziproke Verhältnisse von t_1 und t_2 zu t_0 nach Reduktion auf gleiche Potentialänderung. Die Tabelle enthält nur die Verhältnisse i_1 zu i_2 ; die Folge der Vertikalspalten schließt sich der zeitlichen Versuchsfolge an. Der Ozongehalt betrug etwa 0,06 Volumprozent.

Tabelle 18.

	Luft				Ozonisierte Luft					
t_0	70,1	71,0	70,9	71,0	69,0	71,4	71,5	70,3	70,0	72,2
t_1	20,4	—	20,8	—	75,7	—	99,0	—	115,0	—
t_2	—	54,0	—	57,0	—	225	—	282	—	320
i_1/i_2	—	13,0	13,3	—	—	13,1	12,9	13,3	12,9	—
	Mittel: $i_1/i_2 = 13,1$				Mittel: $i_1/i_2 = 13,0$					

Aus diesen Versuchen folgt nun, daß i_1/i_2 nicht verschieden, sondern gleich ist für beide Fälle, obwohl die Felder im Verhältnis 100:1 stehen, und trotzdem beide i im Ozon sehr viel kleiner sind, etwa den vierten Teil betragen (nach der Tabelle $1/5,5$, welcher Wert aber wegen der Lichtabsorption des Ozons mit $4/3$ zu multiplizieren ist). Vorversuche, bei denen das Feld allerdings nur im Verhältnis 3:1 variiert, indes erwartet worden war, bis die Empfindlichkeit im Ozon auf den siebenten Teil herabging, hatten dasselbe Resultat geliefert.

Aus der durch die Versuche bewiesenen Konstanz von i_1/i_2 ist zu schließen, daß die Wirkung des Ozons sich nur in den Schichten abspielen kann, wo bei Variation des äußeren Feldes das Gesamtfeld nicht merklich variiert. Das geschieht aber nur in unmittelbarer Nähe und in den oberflächlichen Schichten

der Platte. Das Feld des elektrischen Spiegelbildes nimmt in der nächsten Nähe der Platte so große Werte an, daß äußere Felder von 0,5—500 Volt/cm, wie sie bei meinen Versuchen benutzt wurden, klein dagegen bleiben. Zugleich wird dort die Absorption der Elektronen durch das Gas sehr groß werden, da erstens die unmittelbar an der Oberfläche anliegende Gasschicht und das eingedrungene Gas stark kondensiert sind und zweitens das Absorptionsvermögen für die Elektronen außerordentlich große Werte hat. Hr. Lenard findet¹⁾ für Luft von 1 mm Hg-Druck das Absorptionsvermögen 30, was für Atmosphärendruck einen Absorptionskoeffizienten 23000 ergibt. Würde die adhärierende Gasschicht im Mittel z. B. 50 Atm. Druck besitzen, so kämen durch eine Schicht von $2,5 \times 10^{-6}$ cm oder $\frac{1}{4}$ molekulare Weglänge (Luftmoleküle, Atmosphärendruck) nur 5,5 Proz. der Elektronen hindurch, in diesem Abstand beträgt aber das Feld des elektrischen Spiegelbildes bereits 8000 Volt/cm.²⁾ Dazu kommt noch, daß das in die Oberflächenschichten der Platten eingedrungene Gas bei der Absorption mitwirkt. Die Dicke der Gasschicht hängt nun nicht vom äußeren Feld ab, ihre Dichte vermindert sich ferner nach außen hin rasch, so daß die Absorption in Abständen von der Platte, wo das äußere Feld nicht mehr gegen das Spiegelbildfeld klein bleibt, nicht mehr wesentlich in Betracht kommt. Unter diesen Umständen kann das oben genannte Verhältnis i_1/i_2 auch bei so beträchtlicher Abnahme der beiden i , wie sie durch das Ozon bewirkt werden, konstant bleiben, wenn sich die Wirkung des Ozons wesentlich auf die unmittelbarste Nachbarschaft der Plattenoberfläche beschränkt. Man braucht nur anzunehmen, daß es in diese Schichten eindringt und ein besonders großes Absorptionsvermögen für langsame Elektronen besitzt. Wenn es gelingen wird, dieses direkt zu bestimmen, so wäre damit die Entscheidung für die hier entwickelte Anschauung zu gewinnen. Daß das Ozon ein großes Absorptionsvermögen für die Elektronen hat, liegt nicht ganz fern zu vermuten, denn einerseits spricht es selbst auf Schwingungen ultravioletten Lichtes sehr stark an, 3×10^{-2} Volumprozent

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 732. 1903.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 187. 1902.

Ozon absorbieren auf 15 cm Länge $\frac{1}{4}$ des bei meinen Versuchen angewendeten, lichtelektrisch wirksamen, ultravioletten Lichtes; daß aber andererseits die Elektronen auf dieselben ultravioletten Schwingungen ansprechen, zeigen die lichtelektrischen Erscheinungen. Es liegt also nahe zu vermuten, daß auch beide aufeinander ansprechen. Vielleicht könnte es sogar sein, daß das Ozon, wenn es dem Metall sehr nahe anliegt oder in dasselbe eindringt, die Schwingungen der Elektronen in denselben dämpft und dadurch auf die direkteste Weise die lichtelektrische Empfindlichkeit herabsetzt.

Hierdurch würde sich auch die p. 464 u. 465 erwähnte Tatsache, daß die Ermüdung von der Lichtsorte, mit welcher man mißt, stark abhängig ist, erklären. Licht, welches nur wenig ultraviolett ist, wird nur eine geringe Zahl der Elektronen, nur z. B. solche, die größte Schwingungsenergie haben, auslösen können. Geringe Verminderung der Schwingungsenergie wird die größte Zahl derselben unauslösbar machen, während dieselbe Energieeinbuße die Zahl der durch *stark* ultraviolettes Licht auslösbaren Elektronen, die eben dafür nicht so große Schwingungsenergie zu haben brauchen, viel weniger prozentuell zu vermindern vermöchte.

Die entwickelte Anschauung würde auch, abgesehen von der Ermüdung, die Grunderscheinung der lichtelektrischen Entladung in einem ihrer auffälligsten Punkte erklären, nämlich ihrer verhältnismäßig geringen Stärke im Vergleich zu derjenigen, welche Hr. Lenard im äußersten Vakuum unter Anwendung aller Mittel zur Entfernung der Gasreste¹⁾ von der Platte erhielt. Er fand, daß von der im letzteren Fall im Vakuum ausgestrahlten Elektrizitätsmenge bei Atmosphärendruck und einem Feld von 83 Volt/cm nur $\frac{1}{4}$ Proz., bei 2780 Volt/cm nur 4,7 Proz. herauskommen.²⁾ Stoletow³⁾ fand in einem Vakuum von 0,003 mm, wo die Stärke des lichtelektrischen Stromes wegen der mitwirkenden Ionisation durch Stoß nach den Versuchen von Lenard eher etwas größer ist

1) P. Lenard, Wiener Ber. 108. IIa. p. 1652 (§ 3). 1899; Ann. d. Phys. 2. p. 361 (§ 3). 1900.

2) P. Lenard, l. c. p. 1655, Tab. II bez. p. 365, Tab. II; vgl. auch Ann. d. Phys. 8. p. 196. 1902.

3) A. G. Stoletow, Journ. de Phys. (2) 9. p. 468. 1890.

als im absoluten Vakuum, diese bei einem Feld von etwa 240 Volt/cm nur 6 mal so stark wie bei Atmosphärendruck; Righi¹⁾ fand noch kleinere Verhältnisse. Die Verschiedenheit der genannten Ergebnisse würde sich nach dem obigen dadurch erklären, daß bei Stoletow und Righi die Elektrode Gase absorbiert enthielt, welche auch nach Herabgehen des Druckes auf 0,003 mm die aus einer gasfreien Elektrode, wie sie Hr. Lenard hatte, herausführbaren Elektronen größtenteils absorbierte. Andererseits hätte man das von dem letztgenannten untersuchte „normale“ Absinken des lichtelektrischen Stromes beim Übergang zum Atmosphärendruck auf Eindringen des Gases in die Platte und Bildung einer adhärrierenden kondensierten Gasschicht größtenteils zurückzuführen. Ferner würde sich dadurch erklären, daß die Untersuchung der lichtelektrischen Empfindlichkeit in verschiedenen Gasen Widersprüche zwischen den Beobachtern geliefert hat. Versuche mit Wasserstoff, die während dieser Untersuchung angestellt und bei denen die Empfindlichkeiten unter öfteren Neufüllungen bestimmt wurden, ergaben Resultate, die keine schöne Übereinstimmung miteinander zeigten, so daß man nur oberflächliche Angaben darüber machen kann (vgl. p. 491). Da es offenbar darauf ankommt, daß die Oberfläche des Metalles selbst mit dem betreffenden Gas und nicht mit einem anderen gesättigt ist, müßten bei solchen Bestimmungen in der Art, wie es Hr. Lenard mit offenbarem Erfolg getan hat, zunächst die Platten von Gasresten befreit und erst dann die zu untersuchenden Gase eingelassen werden. Auch bei der Vergleichung verschiedener Metalle auf ihre lichtelektrische Empfindlichkeit müßten die Oberflächen, insofern man auf spezifische Metallkonstanten kommen will, möglichst von Gas befreit und müßte im Vakuum gearbeitet werden.

Die gewonnene Anschauung führt die Ermüdungen in und außerhalb der Gefäße, welche bei der Untersuchung zunächst getrennt behandelt werden mußten, schließlich auf dieselbe Grundwirkung, die Absorption der Elektronen durch Gase,

1) A. Righi, Mem. di Bologna (4) 10. (seduta 27. IV. 1890); La Lumière électrique 37. p. 654, zitiert nach einem kurzen Selbstreferat von Righi, Nuovo cimento 30. p. 198. 1891/92.

zurück, außerdem stellt sich letztere nur als ein auch beim lichtelektrischen Grundphänomen stets wesentlich beteiligter Faktor dar. Die dadurch gegebene Vereinfachung läßt die Erklärung an Halt gewinnen und liefert eine spezielle Anregung, sie bei den ferneren Untersuchungen der lichtelektrischen Erscheinungen zugrunde zu legen und ihre Weiterprüfung zu veranlassen.

Bezüglich der p. 509 erwähnten Formel würde unsere Anschauung darauf hinauslaufen, daß J die Größe ist, auf welche sich der Einfluß der im Oberflächengebiet kondensierten Gase erstreckt, wenigstens bei dem in der vorliegenden Untersuchung benutzten Größengebiet des Feldes. Für die Bildung von J käme dann nicht die Gesamtheit der aus dem gasfreien Metall herauszubringenden Elektronen in Betracht, sondern nur die aus der Absorptionsschicht herauskommenden. Man hätte so zwei Streckengebiete für die Erscheinung zu unterscheiden, denen sich nach außen hin als drittes dasjenige anschliesse, in welchem die den Rücktransport von Elektrizität nach der Ausgangsplatte bewirkenden Kräfte unmerklich geworden sind. Ein Wechsel des Gases allein in diesem dritten Gebiete würde den lichtelektrischen Strom nur unwesentlich beeinflussen.

Eine Nebenerscheinung, an deren weitere Bearbeitung ich bisher noch nicht herantreten konnte, möge noch Erwähnung finden. Platten, welche längere Zeit in einem Gefäße gelagert haben, ermüden, wenn man sie herausnimmt und vor der Lampe untersucht, schneller, sowohl wie eine außerhalb eines Gefäßes auf denselben Betrag gealterte, als auch wie eine ganz frisch polierte Platte. Bei gelegentlich nebenher gemachten Versuchen schien es so, als ob, im Gegensatz zu frischen oder offen gealterten, die Platten in diesem Fall tangential zum Lichte aufgehängt weniger ermüdeten, wie normal dazu. Eventuell handelt es sich also hier um eine Mitwirkung des Lichtes, die vielleicht in einer Ozonisierung der während der Lagerungsperiode im Gefäß aufgenommenen Luft bestehen könnte.

Schluß.

Weder die Korrosion der Oberfläche, noch das Licht oder andere Strahlungen, oder die Oxydation, noch auch elektrische

Ursachen, seien es Einflüsse auf das Medium oder Ausbildung von Doppelschichten, liefern die Erklärung der lichtelektrischen Ermüdung.

Die übrigens schwache Ermüdung in Gefäßen läßt sich auf die Vermehrung der Elektronenabsorption durch die Zunahme der Gasbeladung der Platten zurückführen. Die Wirkung des Ozons, welches im freien Raum die Hauptursache der dort stattfindenden, starken, lichtelektrischen Ermüdung bildet, beruht weder auf Oxydation noch auf Änderung des Kontaktpotentials. Sie läßt sich analog wie die Gefäßermüdung auf Elektronenabsorption in der Gasbeladung der Platten zurückführen, wenn man die aus verschiedenen angegebenen Gründen naheliegende Annahme macht, daß dem Ozon ein hervorragender Einfluß auf die Elektronenbewegung zukommt (starke Absorption langsamer Elektronen, eventuell Verminderung ihrer Schwingungsenergie im Metall).

Das zur Untersuchung kleinster Mengen, z. B. in der Radioaktivität erprobte Elektroskop liefert auf dem Wege über die lichtelektrische Ermüdung, wie schon in der früheren Arbeit erwähnt, ein Mittel zum Studium langsamer Oberflächenänderungen und möchte insbesondere auf diese Weise einen Zugang zur Untersuchung sich ausbildender, geringerer Gasbeladungen ergeben.

Auch bei der Ausbildung der Kontaktpotentiale möchten vielleicht vom aufgenommenen Gase absorbierte, aus den Substanzen heraus diffundierte Elektronen eine wesentliche Rolle spielen. Diese Vermutung haben die Versuche der vorliegenden Arbeit bei mir bestärkt, die Verfolgung derselben dürfte, wie mir scheint, durch den Versuch entscheidbare Fragen über die Ausbildung der Kontaktpotentiale an die Hand geben und so vielleicht die Lösung dieses alten Problems weiter zu fördern vermögen.¹⁾

Dresden, Physik. Institut der Techn. Hochschule.

1) Die Angaben über die lichtelektrische Ermüdung in einigen Gesamtdarstellungen sollten einer Revision unterzogen werden. p. 489 bis 490 wurde schon erwähnt, daß die am dort zitierten Ort vorkommende Angabe, im Wasserstoff finde keine Ermüdung statt, nicht zutrifft. Dasselbe gilt für die am gleichen Ort stehende Angabe, daß Pt keine Ermüdung zeige. Zwar ermüdet Pt nicht so schnell wie Zn unter

gleichen Verhältnissen, aber doch so, daß ich diese Ermüdung bei einem großen Teil meiner Versuche benutzen konnte. Ebenso ist es unzutreffend, daß das Ermüden wahrscheinlich einer Oxydation zuzuschreiben sei, ein Schluß, der sich am zitierten Ort wesentlich auf die beiden gerade erwähnten irrtümlichen Angaben gründet. Gerade bei einem Buche von so hohem Rang wie das Thomsonsche (Marx) ist der Wunsch, gelegentliche Irrtümer beseitigt zu sehen, besonders lebhaft. Auch die Angaben über die lichtelektrische Ermüdung in Winkelmanns Handbuch, 2. Aufl., 4. p. 487—489, führen zu einem unzutreffenden Urteil. Z. B. heißt es: „Metallflächen, welche durch Liegen an der Luft sich mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt haben, sind ebenfalls wenig wirksam.“ Metallflächen, welche längere Zeit an der Luft gelegen haben, sind zwar wenig wirksam, aber Metallflächen, welche lediglich mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt sind, sind meist recht wirksam. Namentlich von CuO ist dies schon sehr lange bekannt und auch für PbO₂ habe ich es früher gelegentlich gefunden. Vielleicht darf ich die Gelegenheit benutzen, um den Wunsch auszusprechen, es möchten die einzelnen Angaben durch direkt beigegebene Zitate, Einzelzitate, belegt werden. Die Brauchbarkeit für den arbeitenden Physiker wird hierdurch doch wesentlich mitbestimmt, Aufführen der gesamten Literatur über einen Gegenstand hilft bei der Prüfung der Angaben auf ihre Richtigkeit, zu der man doch verpflichtet ist, nicht genügend.

(Eingegangen 29. Mai 1907.)

Anmerkung bei der Korrektur. Für die Zurückführung der Ermüdung auf die Gasabsorption liefert eine inzwischen erschienene Arbeit von Hrn. Bergwitz (Phys. Zeitschr. 8. p. 373. 1907) eine weitere wertvolle Stütze. Er zeigt, daß in Elster-Geitel'schen Vakuumzellen keine Ermüdung eintritt. Bis zu gewissem Grad war dies zwar schon bekannt, aber noch nicht durch besondere Versuche nachgewiesen. Allerdings betragen die längsten Ermüdungsperioden bei Hrn. Bergwitz, soviel sich aus der Arbeit ersehen läßt, nur 3 Stunden, so daß es wünschenswert bleibt, dieselben zu verlängern.
