

**Untersuchungen  
über die glühelektrische Emission von Metallen  
bei Zustandsänderungen des Kathodenmaterials.**

(Zweite Mitteilung.)

**Die glühelektrischen Schmelzdiagramme von Silber,  
Gold und Kupfer.**

Von **A. Goetz** in Göttingen.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1927.)

Die vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung der vor kurzem am selben Ort erschienenen Veröffentlichung, welche die experimentellen Versuchsbedingungen der glühelektrischen Emissionsmessungen bei Zustandsänderungen zum Gegenstand hatte. Hier werden die ersten mit der beschriebenen Apparatur unternommenen Meßresultate an Silber, Gold und Kupfer veröffentlicht, die sich auf die Emissionsvorgänge beim Schmelzen und Kristallisieren, auf den Verlauf der Austrittsarbeit des festen und flüssigen Metalls, auf die Größe und Bedeutung der Konstanten  $A$  und  $A_0$  und auf die Frage, ob eine Diskontinuität der Emission beim Schmelzpunkt auftritt, beziehen. Es werden ferner die physikalische Deutungsmöglichkeit der Ergebnisse diskutiert und Vergleiche mit früheren Ergebnissen gezogen, wobei die möglichen Fehlerquellen erörtert werden, welche eine prinzipielle Fälschung der Messungen hervorrufen könnten. — Außerdem wird eine Reihe von Erscheinungen beschrieben, welche bei den Schmelz- und Kristallisationsvorgängen im Hochvakuum beobachtet wurden.

Anschließend an eine vor kurzem an diesem Ort erschienene Abhandlung<sup>1)</sup>, welche die Beschreibung der Apparatur und der experimentellen Methoden zur Bestimmung glühelektrischer Schmelzdiagramme zum Gegenstand hatte, sollen im Folgenden die Resultate geschildert werden, welche an Silber, Kupfer und Gold erhalten wurden. Bevor aber auf die speziellen Ergebnisse eingegangen wird, sollen die Methoden erläutert werden, nach denen die erhaltenen Registrierplatten und -streifen ausgemessen und die Konstanten isoliert werden konnten.

Auswertung und Berechnung der Konstanten.

Wie früher (l. c.) beschrieben, wurden die Diagramme der Elektronenemission sowohl in der zeitlichen als auch in der Temperaturabhängigkeit aufgenommen, von denen die letztgenannten Diagramme für die Ermittlung

---

<sup>1)</sup> A. Goetz, ZS. f. Phys. **42**, 329, 1927.

der im Folgenden zu beschreibenden Vorgänge die wichtigsten sind. Diese Platten, vom Format 13 : 18 cm, enthielten neben dem registrierten Kurvenzug noch eine Reihe von Eichpunkten, welche die Lage der Ordinate (Temperatur) und der Abszisse (Emissionsstrom) festlegten und gleichzeitig die bei der Messung verwandte Empfindlichkeit der beiden Galvanometerangaben. Die Abstände der Eichpunkte auf der Ordinate wurden meist so gewählt, daß sie um je  $3 \cdot 10^{-4}$  Volt auseinanderlagen, was bei den verwendeten Platin-Platinrhodiumelementen einem Temperaturunterschied von etwa  $26^\circ$  bei dem in Frage kommenden Temperaturbereich entsprach. Da der Abstand der Punkte im allgemeinen 11 bis 12 mm auf der Platte betrug, so konnte  $1^\circ$  noch bequem abgelesen werden, obgleich — wie früher beschrieben — die maximale Genauigkeit der Temperaturmessung wesentlich höher lag, die hierfür zunächst aber nicht erforderlich war.

Die Abstände der Eichpunkte der Abszisse schwankten zu sehr mit der jeweiligen Art der Messung, als daß hier genauere allgemeine Angaben gemacht werden könnten. Die größte praktisch erreichbare Empfindlichkeit betrug  $1,035 \cdot 10^{-9}$  Amp./mm.

Leider zeigte es sich, daß oft Angaben dieses Instrumentes bei kleinen Ausschlägen nicht zu benutzen waren, weil Nullpunktsschwankungen, die etwa 1 mm auf der Platte ausmachten, nicht zu vermeiden waren. In solchen Fällen wurde daher der unterste Ast der Emissionskurve nicht mit ausgewertet oder — falls es sich nur um kleine Kurventeile handelte — interpoliert.

Durch die Eichpunkte wurden dann mit Tusche auf der Schichtseite der Platte Striche gezogen, so daß ein Koordinatennetz entstand, dem die einzelnen Teile der Kurven zugeordnet werden konnten. Es erfolgte dann das Ausmessen der einzelnen Kurvenstücke auf 0,1 bis 0,05 mm genau. Bevor nun die zugehörigen Strom- und Temperaturwerte eingetragen werden konnten, wurden die bei größeren Ausschlägen erforderlichen Entzerrungskorrekturen angebracht.

Zur Ausrechnung der Konstanten wurden stets die beiden Emissionsgesetze in gleicher Weise herangezogen, das Richardsonsche:

$$J = A \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-b/T} \quad (1)$$

und das Richardson-Dushmansche:

$$J = A_0 \cdot T^2 \cdot e^{-b_0/T} \quad (2)$$

In der bekannten Weise<sup>1)</sup> läßt sich durch Logarithmieren und Umformung der Gleichungen der Emissionsverlauf als Gerade darstellen. Logarithmiert erhalten nämlich die Gleichungen (1) und (2) die Form:

$$\ln J - \frac{1}{2} \ln T = \ln A - \frac{b}{T} \quad (1a)$$

und

$$\ln J - 2 \ln T = \ln A_0 - \frac{b_0}{T}. \quad (2a)$$

Setzt man

$$\ln J - \frac{1}{2} \ln T = y; \quad \ln A = a \quad \text{und} \quad T^{-1} = x$$

bzw.

$$\ln J - 2 \ln T = y'; \quad \ln A_0 = a'.$$

so wird die Gleichung (1a) zu

$$y = a - bx \quad (3)$$

bzw.

$$y' = a' - b_0 x. \quad (4)$$

Für den Fall, daß die Konstanten der beiden Gleichungen temperaturunabhängig sind, müssen in der Darstellung (1a) und (2a) die Emissionskurven Geraden ergeben, deren Neigung durch  $b$  bzw.  $b_0$ , deren allgemeine Lage im Koordinatensystem durch  $A$  bzw.  $A_0$  gegeben ist.

Die numerische Bestimmung von  $b$  und  $b_0$  wurde bei den vorliegenden Messungen ausgeführt nach den Gleichungen:

$$b = \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot M \cdot \left( \lg \frac{J_2}{J_1} - \frac{1}{2} \lg \frac{T_2}{T_1} \right); \quad (5)$$

$$b_0 = \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot M \cdot \left( \lg \frac{J_2}{J_1} - 2 \lg \frac{T_2}{T_1} \right). \quad (6)$$

Die Berechnung der Austrittsarbeit  $\varphi$  bzw.  $\varphi_0$  in Volt ergibt sich bekanntlich durch

$$\varphi = b \cdot k/\varepsilon \quad (7)$$

bzw.

$$\varphi_0 = b_0 \cdot k/\varepsilon. \quad (8)$$

Hier bedeutet  $k$  die Boltzmannsche Konstante und  $\varepsilon$  die Elementarladung. Der bei der Rechnung von  $\varphi$  aus  $b$  verwendete Wert für  $k/\varepsilon$  beträgt  $8,6238 \cdot 10^{-5}$ . In Gleichung (5) und (6) sind unter  $J_1$  und  $J_2$  die den Temperaturen zugeordneten Emissionsstromwerte zu verstehen;  $M$  bedeutet den Umrechnungsfaktor der Briggschen Logarithmen in die natürlichen ( $M = 2,3026$ ). Um der Genauigkeit der Temperaturmessung Rechnung zu tragen, wurden die numerischen Rechnungen mit fünfstelligen

<sup>1)</sup> Zum Beispiel O. W. Richardson, Emission of Electricity from hot bodies. 2nd Edition, London 1921, S. 63.

Logarithmen durchgeführt, von denen beim Endresultat die letzten beiden Stellen gestrichen wurden.

Um ferner bei der Berechnung von  $b$  und  $b_0$  die Fehler auszugleichen, welche bei der Zugrundelegung zweier benachbarter Kurvenpunkte in der Rechnung durch ungenaue Ausmessung der Platten und sonstige Fehler entstehen könnten, wurde eine Gerade konstruiert, welche möglichst viele Punkte schnitt, und diese so weit verlängert, daß die Unterschiede zwischen  $T_2$  und  $T_1$  mit den zugehörigen Stromwerten möglichst groß wurden. Dieses Verfahren erwies sich besonders in den Fällen von besonderer Wichtigkeit, wenn die Austrittsarbeiten sich als temperaturabhängig zeigten. Für diese Fälle war die Emissionskurve — wie unten noch ausführlicher dargelegt werden wird — gekrümmt, so daß die zu einem bestimmten Temperaturbereich gehörige Austrittsarbeit nur durch die Neigung der Tangente an diesen Punkt der Kurve bestimmt werden konnte.

Auf Grund der genauen Bestimmung von  $b$  und  $b_0$  war es möglich, die Konstante  $A$  bzw.  $A_0$  zu errechnen nach der Beziehung

$$\lg A = \lg J - \frac{1}{2} \lg T + \frac{b}{T \cdot M} \quad (9)$$

bzw.

$$\lg A_0 = \lg J - 2 \cdot \lg T + \frac{b_0}{T \cdot M}. \quad (10)$$

$A$  und  $A_0$  wurden direkt in Amp./cm<sup>2</sup> errechnet, wozu erforderlich war, die Stromdichte, d. h. die genaue Oberfläche des emittierenden Kathodenteils zu kennen. Wie früher (l. c.) erörtert, erlaubte die Konstruktion der Doppelanode diese Berechnung mit verhältnismäßig großer Genauigkeit. Wie aus Abb. 5 in der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> hervorgeht, hatte die Innenanode einen Durchmesser von 7 mm. Der Innendurchmesser der Außenanode war 10 mm, d. h. es befand sich ein 1,5 mm breiter Zwischenraum zwischen beiden Elektrodenteilen. Da man bei der Potentialverteilung bei kleinen Anodenabständen annehmen kann, daß die Stromlinien im Entladungsraum überall die gleiche Dichte haben und einander parallel laufen, so kann mit guter Annäherung die Größe der emittierenden Oberfläche, deren Emission gemessen wird, gleich der der gegenüberstehenden Anodenfläche angenommen werden. Lediglich nicht definiert ist derjenige Teil der Kathodenoberfläche, welcher dem ringförmigen Zwischenraum zwischen beiden Anodenkörpern gegenübersteht. Hier geht man wohl in der Annahme richtig, daß der wirksame Durchmesser der Innenanode um die

<sup>1)</sup> A. Goetz, l. c.

Hälfte der Oberfläche des Zwischenraumes vergrößert wird, so daß sich die Kathodenoberfläche, deren Emission im Registrierapparat bestimmt wird, zu 8,5 mm im Durchmesser, also zu  $0,567 \text{ cm}^2$  errechnet. Mit diesem Faktor mußten also zur Bestimmung von  $A$  und  $A_0$  alle Stromwerte multipliziert werden.

### Die Ergebnisse der Messungen.

Silber. (Allgemeines.) Das erste Metall, das der Untersuchung unterzogen wurde, war Silber. Wegen seines niedrigen Schmelzpunktes [ $960^{\circ}$  bis  $961,5^{\circ} \text{ C}$ ] <sup>1)</sup> erscheint es zunächst zu solchen Versuchen besonders geeignet. Ungünstig dagegen ist die außerordentlich hohe Verdampfungsgeschwindigkeit, die schon im festen Zustand des Metalls sich stark bemerkbar macht. Hinzu kommt die Eigenschaft des Silbers, im geschmolzenen Zustand eine besonders große Absorptionsfähigkeit für Gase zu besitzen, die beim Kristallisieren sehr stark herabgesetzt wird. Auf diese Weise kommt die bekannte Erscheinung des „Spratzens“ zustande, welche durch die spontane Abgabe absorbierter Gase während des Erstarrens hervorgerufen wird. Bemerkenswert dürfte sein, daß diese für glühelektrische Versuche sehr störende Eigenschaft (wegen der Kurzschlußgefahr zwischen Kathode und Anode) durch planmäßiges Entgasen so weit beseitigt werden kann, daß die kristallisierte Oberfläche durchaus keine Unregelmäßigkeiten besitzt und das Auftreten von Ionisationsströmen infolge vorübergehender Steigerung der Gasdichte im Entladungsraum nicht zu bemerken ist.

Die erwähnte hohe Verdampfungsgeschwindigkeit des Silbers bedingte eine prinzipielle Abweichung des Verlaufes der Messungen des Schmelzdiagramms insofern, als die Diagramme im Bereich der oberen Temperaturgrenze nur ansteigend durchgemessen werden konnten, weil durch Verdampfung das Kondensat an der gekühlten Außenanode so stark wuchs, daß nach verhältnismäßig kurzer Zeit der Abstand zwischen der Kathodenoberfläche und der Anode sich stark geändert hatte. Da außerdem eine geringe Temperaturdifferenz zwischen der Außenanode und der Meßanode bestand, so war außen die Kondensatbildung stärker als innen, so daß eine Schirmwirkung elektrostatischer Art auftrat, welche den Anodenstrom des Innenkörpers verringerte. Messungen, bei denen die nachherige Untersuchung ergab, daß eine Höhendifferenz zwischen der Grundfläche beider Anoden mehr als 0,2 mm betrug, wurden nicht ausgewertet.

<sup>1)</sup> Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab., Berlin 1923, S. 327; International Critical Tables, New York 1926, S. 53.

Eigentümlich ist die Tatsache, daß selbst bei Messungen, welche bis dicht an den Siedepunkt (soweit er im Hochvakuum definiert ist, d. h. bis  $1550^{\circ}\text{C}$ ) ausgeführt wurden, niemals ein Kurzschluß zwischen Anode und Kathode auftrat, da der Spiegel des flüssigen Silbers im Ofen immer um gerade so viel durch Verdampfung sank, wie die gekühlte Anode nach unten wuchs.

In diesem Zusammenhang verdient noch eine andere Erscheinung erwähnt zu werden: Das Kondensat an der Anode bei einem Abstand von  $2\text{ mm} \pm 0,1\text{ mm}$  bestand aus einzelnen Kristallindividuen, die außerordentlich dünn waren, dafür aber eine mittlere Länge von  $6\text{ mm}$  erreichten. Diese Fäden waren eng aneinandergepackt, so daß der Eindruck eines massiven Silberstücks erreicht wurde mit dem Unterschied, daß es sich außerordentlich leicht in einer Richtung spalten ließ und so die Faserstruktur des Niederschlages zutage trat. Dies deutet darauf hin, daß eine Kristallisationsrichtung stark bevorzugt wird, was als eine Bestätigung der Volmerschen Versuche <sup>1)</sup> gedeutet werden kann. Die der verdampfenden Oberfläche zugewandten Teile des Kondensats besaßen eine stumpfbraune Färbung, die sich auf die äußerst feine Verteilung der Enden der entstandenen Kristallfäden zurückführen ließ.

Meßresultate. Als Material wurde Feinsilber (Heraeus) benutzt, womit der Tiegel in Form von Drahtstücken von  $3\text{ mm}$  Durchmesser beschickt wurde. Zur Füllung des Tiegels wurden  $49,02\text{ g}$  Metall bei den endgültigen Messungen benötigt. Das Gewicht des dabei verdampften Silbers durfte nicht mehr als  $0,25\text{ g}$  betragen. Vor dem Einsetzen der Anode wurde der Schmelz- und Kristallisationsprozeß zwölfmal durchlaufen, bis sich bei durch das Ventil abgeschlossener Pumpe keine bemerkbare Druckerhöhung durch die Erstarrung zeigte. Als Anodenspannung wurden  $350\text{ Volt}$  benutzt, das durchmessene Temperaturintervall, das infolge der oben geschilderten Vorgänge ungehindert durchlaufen werden konnte, ging von  $950$  bis  $1181^{\circ}\text{C}$ , also über  $231^{\circ}$ . Die untere Temperaturgrenze mußte so hoch gelegt werden, weil unterhalb des Schmelzpunktes die Emission des Silbers so gering ist, daß sie nicht gemessen werden konnte. In der gemeinsamen Diskussion der gesamten Messungen (siehe unten) wird dieser Vorgang genauer besprochen werden.

Die erhaltenen Meßresultate für Silber sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt. Es sei auf den Unterschied gegenüber ähnlichen Darstellungen hingewiesen, der darin besteht, daß die in den Kurven eingezeichneten

---

<sup>1)</sup> M. Volmer und G. Adhikari, ZS. f. Phys. **35**, 170, 1925.

Punkte nicht singuläre Messungen sind, sondern rein geometrisch von der photographischen Platte übertragen bzw. ausgerechnet wurden. Die Punkte könnten also weit dichter liegen, als sie eingetragen sind, weil der kontinuierliche Verlauf der Emission gemessen wurde. Der Abstand der ausgemessenen Punkte entspricht ungefähr 5 mm auf der Platte. Eine weitere Verringerung des Abstandes erschien überflüssig, ebenso eine genauere Auswertung der Stromwerte, weil die photographische Strichbreite an sich zwischen 0,2 und 0,6 mm schwankte, stellenweise aber durch Solarisation der Platte auch noch größer war. Letztere wird durch die nicht vollkommene Lichthoffreiheit der Platte an den Stellen verursacht, wo — wie z. B. an den Haltepunkten — der Lichtzeiger längere Zeit auf ein und derselben Stelle der Platte ruhte.

In Spalte I der Tabelle 1 stehen die Nummern der Punkte, welche auf den verschiedenen Diagrammen stets wiederkehren. II gibt die insgesamt gemessene Stromstärke, d. h. nicht denjenigen Wert, der zur Berechnung der Konstanten  $A$  und  $A_0$  eingesetzt werden darf. III gibt die absolute Temperatur, die aus den Angaben der Thermospannungen ausgerechnet wurde, nach Anbringung einiger Korrekturen und Vergleich mit dem als normal angenommenen Schmelzpunkt, [für Silber =  $960,0^\circ \pm 0,7^\circ$  (Ruff und Bergdahl)]. Spalte IV und V geben die Briggschen Logarithmen von  $1/2 \cdot \lg T$  und  $2 \lg T$ , VI gibt die numerischen Werte von

Tabelle 1. Silber.

I Nr.	II $J$ . (Amp. $\cdot 10^{-9}$ )	III $T_{\text{abs.}}$	IV $1/2 \lg T$	V $2 \lg T$	VI $T^{-1} \cdot 10^{-4}$	VII $\lg J - 1/2 \lg T$	VIII $\lg J - 2 \lg T$
0	1,82	1233	1,546	6,182	8,110	0,714	1,078
1	2,73	1233	1,546	6,182	8,110	0,890	1,254
2	3,41	1248	1,548	6,192	8,013	0,984	1,330
3	4,30	1260	1,551	6,201	7,936	1,082	1,436
4	5,43	1274	1,553	6,210	7,849	1,184	1,523
5	7,28	1287	1,555	6,220	7,770	1,307	1,642
6	9,08	1299	1,557	6,227	7,698	1,402	1,731
7	11,82	1313	1,559	6,237	7,616	1,516	1,836
8	15,45	1326	1,561	6,245	7,542	1,630	1,944
9	20,45	1339	1,563	6,254	7,468	1,747	2,057
10	26,14	1352	1,565	6,262	7,398	1,852	2,155
11	34,10	1364	1,567	6,270	7,332	1,965	2,263
12	43,20	1378	1,570	6,279	7,257	2,066	2,357
13	54,59	1391	1,572	6,287	7,189	2,165	2,450
14	70,30	1404	1,574	6,295	7,122	2,274	2,553
15	86,43	1416	1,576	6,302	7,062	2,361	2,634
16	109,12	1429	1,578	6,310	6,998	2,460	2,728
17	113,76	1441	1,579	6,317	6,940	2,562	2,825
18	117,94	1454	1,581	6,325	6,878	2,673	2,939

$1/T \cdot 10^{-4}$  und die Spalten VII und VIII geben die Abzissenwerte für das Richardson-Diagramm in der erwähnten Darstellung, welche die

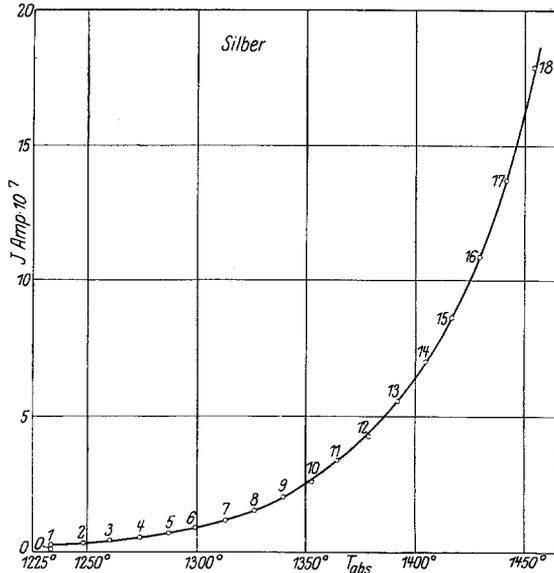


Fig. 1.

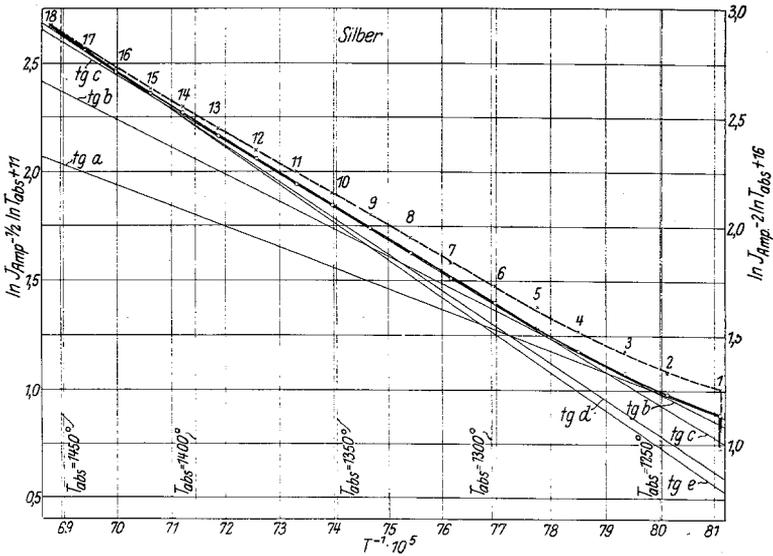


Fig. 2.

Emissionskurve zur Geraden macht bei Temperaturunabhängigkeit der Konstanten. In Fig.1 ist der Verlauf der Emission als Funktion der

Tabelle 2. Silber.

I	II tg a etwa 1240°	III tg b etwa 1270°	IV tg c etwa 1340°	V tg d etwa 1420°	VI tg e etwa 1450°	VII Potenz
lg J — 1/2 lg T α)	2,070	2,415	2,655	2,680	2,700	— 11
β)	0,875	0,835	0,750	0,590	0,525	— 11
T <sup>-1</sup> α)	6860	6860	6860	6860	6860	10 <sup>7</sup>
β)	8120	8120	8120	8120	8120	10 <sup>7</sup>
T <sub>abs.</sub> α)	1458°	1458°	1458°	1458°	1458°	—
β)	1232°	1232°	1232°	1232°	1232°	—
lg J α)	1,652	1,997	2,237	2,262	2,282	— 9
β)	0,420	0,380	0,295	0,185	0,070	— 9
b	21 800	28 900	34 800	38 200	39 800	10 <sup>0</sup>
b <sub>0</sub>	19 800	26 200	32 800	36 200	37 800	10 <sup>0</sup>
ρ	1,89	2,49	3,00	3,30	3,43	10 <sup>0</sup>
ρ <sub>0</sub>	1,71	2,26	2,83	3,13	3,26	10 <sup>0</sup>
A	6,7 · 10 <sup>-3</sup>	1,9 · 10 <sup>0</sup>	1,9 · 10 <sup>2</sup>	2,1 · 10 <sup>3</sup>	6,3 · 10 <sup>3</sup>	—
A <sub>0</sub>	3,0 · 10 <sup>-8</sup>	5,1 · 10 <sup>-6</sup>	8,8 · 10 <sup>-4</sup>	9,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,9 · 10 <sup>-2</sup>	—

Temperatur aufgetragen in der Form, wie sie die Registrierplatten ergaben, aber mit Anbringung der erforderlichen Entzerrungen (Tabelle 1, Spalte I/III). Fig. 2 zeigt das Richardsonsche Diagramm für die Gleichungen (1) und (2).

Für beide Kurven ist zu bemerken, daß die Messungen erst unmittelbar vor dem Schmelzpunkt beginnen, weil die Emission gerade des Silbers bei tieferen Temperaturen so gering ist, daß die Resultate nicht zuverlässig genug erschienen, um in die Diagramme eingetragen werden zu können. Daher beginnt die Kurve mit der Emission des Silbers von 1233° abs.

Aus Fig. 1 und 2 ist zu ersehen, daß ein sprunghaftes Ansteigen der Emission nach erfolgtem Schmelzen auftritt, der weitere Verlauf der logarithmischen Kurve zeigt eine geringe, aber ziemlich gleichmäßige Abweichung vom geradlinigen Verlauf, der auf eine Temperaturabhängigkeit der Konstanten A und b schließen läßt. In Fig. 2 gibt die ausgezogene Kurve den Verlauf entsprechend Gleichung (1), die gestrichelte entsprechend (2). Die nach (1) errechneten Punkte sind in allen Diagrammen durch ⊙, die nach (2) durch ⊗ unterschieden. Wegen der großen numerischen Unterschiede der Ordinatenwerte zwischen beiden logarithmischen Darstellungen mußten zwei verschiedene Maßstäbe gewählt werden, um dasselbe Diagramm benutzen zu können. Die auf der rechten Seite befindlichen Maße gelten für das quadratische Gesetz, die auf der linken für Gleichung (1). Entsprechend der Umformung der Gleichung bei der

Darstellung in der vorliegenden Art ist die Neigung ein Maß für die Größe der Austrittsarbeit, so daß die Abweichungen der Silberemission von der Geraden dahin zu deuten sind, daß für das geschmolzene Metall die Austrittsarbeit mit der Temperatur ansteigt, und zwar zuerst schnell, dann langsamer.

Um die Temperaturabhängigkeit der glühelektrischen Konstanten für das geschmolzene Metall quantitativ festzustellen, wurden in der oben geschilderten Weise die Tangenten  $a$  bis  $e$  für die ausgezogene Kurve eingezeichnet und hierfür die Konstanten bestimmt, die in Tabelle 2 dargestellt sind. Hier ist in Spalte I die jeweilige Bedeutung der aufgeführten Werte angegeben, wobei unter  $\alpha$ ) und  $\beta$ ) diejenigen auf einer Tangente befindlichen Abszissen- und Ordinatenwerte zu verstehen sind, welche zur Berechnung der Konstanten herangezogen wurden. Die Spalten II bis VI enthalten die Werte der Tangenten  $a$  bis  $e$ , und in Spalte VII sind die Zehnerpotenzen der Zahlenwerte angegeben. Die Krümmung der logarithmischen Kurve ist zwar außerordentlich klein; daß aber diese Abweichungen von der Geraden nicht auf Meßfehler zurückzuführen sind, wird durch die bedeutend stärkeren Abweichungen bei anderen Metallen wahrscheinlich.

Setzt man für das feste Silber die allgemeine Gültigkeit der Konstanten  $A_0$  nach Dushman<sup>1)</sup> in Gleichung (2) voraus, so besteht die Möglichkeit, die Größe der Austrittsarbeit hierfür zu berechnen, da die Emission des festen Silbers (Nr. 0 in Tabelle 1) bei der Schmelztemperatur bekannt ist.

Für  $A_0 = 60,2 \text{ Amp./cm}^2$  errechnet sich:

$$b = 48\,600; \quad b_0 = 46\,700; \quad \varphi = 4,19; \quad \varphi_0 = 4,03.$$

Gold. (Allgemeines.) Wesentlich günstiger für die vorliegende Aufgabe ist Gold, weil sein Schmelzpunkt [1063° C]<sup>2)</sup> so viel höher liegt als der des Silbers, daß auch für die feste Phase die Emissionsvorgänge über ein genügend großes Temperaturintervall gemessen werden können, um  $b$  und  $A$  einigmaßen zuverlässig zu bestimmen.

Ein weiterer Vorteil gegenüber dem Silber besteht darin, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit des Goldes bedeutend kleiner ist — die kleinste der drei zunächst untersuchten Metalle. Infolgedessen war der Niederschlag an der gekühlten Anode auch nach stundenlangen Messungen immer noch so gering, daß er sich in keiner Weise störend bemerkbar

<sup>1)</sup> S. Dushman, Phys. Rev. (2) **21**, 623, 1923.

<sup>2)</sup> Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab., I. c.

machte. Erwähnenswert ist auch der große Unterschied in der Struktur des Goldkondensats gegenüber der des Silbers. Während — wie oben erwähnt — das Silber eine faserige Struktur besaß, wo in Richtung des Temperaturgradienten die Festigkeit bedeutend größer war als senkrecht dazu, konnte bei dem Goldniederschlag nicht die Andeutung einer Struktur ohne Ätzung bemerkt werden, er bildete im Gegenteil ein gleichmäßig stark reflektierendes Häutchen, das ähnlich einem galvanischen Niederschlag die Oberfläche der Anode überzog.



Fig. 3.

Ein weiterer Unterschied gegenüber dem Verhalten des Silbers war der, daß nach dem Kristallisieren die Oberfläche in allen Fällen nahezu glatt war und nur eine schwache Dendritenbildung zeigte. Diese Erscheinung ist zweifellos von großer Wichtigkeit für die Bestimmung der Konstanten  $A$  und  $A_0$ , weil die durch die Dendritenbildung hervorgerufene Wellung der kristallisierten Oberfläche eine unkontrollierbare Vergrößerung derselben hervorruft, welche (s. unten) die Emissionsvorgänge im Schmelzpunkt prinzipiell beeinflussen kann. Fig. 3 zeigt eine mikrographische Aufnahme der Oberfläche des Goldregulus unmittelbar nach den Messungen in etwa fünffacher Vergrößerung.

Meßresultate. Als Material wurde Feingold (Heraeus) benutzt, wovon der Ofen im Durchschnitt 56 g faßte. Sehr viel günstiger als bei

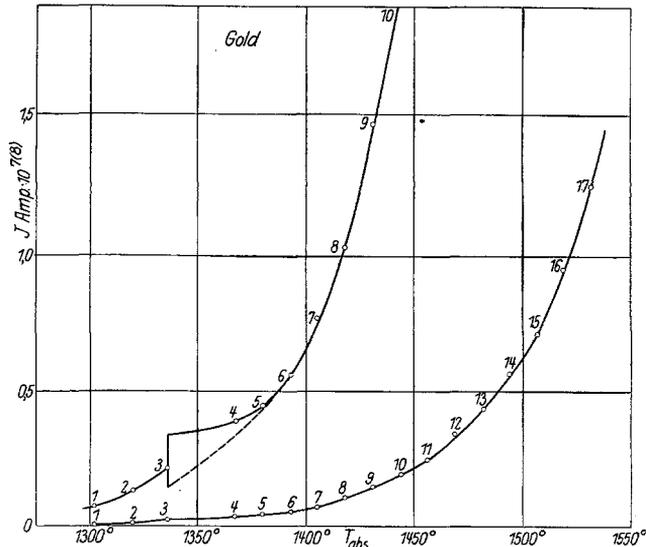


Fig. 4.

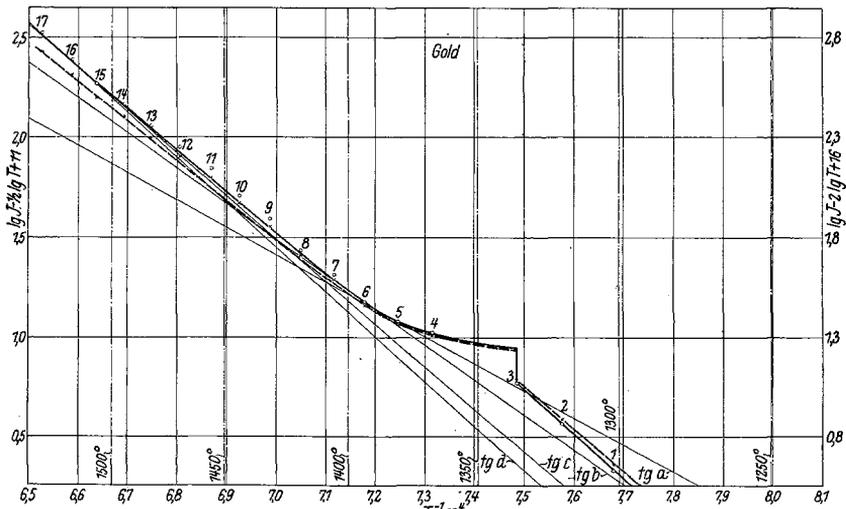


Fig. 5.

den Silbermessungen war die Tatsache, daß Gold bedeutend weniger Gase abgab und infolgedessen im Schmelzpunkt nach wenigen Kristallisationsprozessen keine merklichen Gasmengen mehr in Freiheit setzte.

Das verwandte Anodenpotential betrug 424 Volt, die Sättigungsspannung bei der höchsten verwendeten Temperatur war etwa 280 Volt. Die Messungen begannen bei einer Temperatur von ungefähr 1030° C,

Tabelle 3. Gold.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Nr.	$J$ (Amp. $\cdot 10^{-9}$ )	$T_{\text{abs.}}$	$1/2 \cdot \lg T$	$2 \cdot \lg T$	$T^{-1} \cdot 10^{-4}$	$\lg J - 1/2 \lg T$	$\lg J - 2 \lg T$	
1	0,763	1302	1,557	6,229	7,680	0,325	0,653	(?)
2	1,355	1320	1,560	6,241	7,576	0,569	0,888	
3	2,171	1336	1,565	6,252	7,485	0,772	1,085	Schmp.
4	3,93	1367	1,568	6,272	7,315	1,027	1,323	
5	4,49	1380	1,570	6,280	7,246	1,083	1,373	
6	5,618	1393	1,572	6,288	7,179	1,178	1,462	
7	7,75	1405	1,574	6,295	7,117	1,316	1,594	
8	10,34	1418	1,576	6,303	7,052	1,439	1,711	
9	14,83	1431	1,578	6,311	6,988	1,597	1,860	
10	19,78	1444	1,580	6,320	6,925	1,716	1,976	
11	26,85	1456	1,582	6,326	6,868	1,847	2,103	
12	34,26	1469	1,584	6,334	6,807	1,951	2,201	
13	43,82	1482	1,585	6,342	6,747	2,056	2,300	
14	56,74	1494	1,587	6,349	6,693	2,167	2,405	
15	71,34	1507	1,589	6,356	6,636	2,264	2,497	
16	95,50	1519	1,591	6,363	6,583	2,389	2,617	
17	125,85	1532	1,593	6,371	6,527	2,507	2,729	

Tabelle 4. Gold.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Mittl. Temp.	fest 1315°	tg a 1385°	tg b 1405°	tg c 1450°	tg d 1530°	Potenz
$T^{-1}$ a)	7576	6667	6667	6667	6667	10 <sup>-7</sup>
$T^{-1}$ β)	7485	7407	7407	7407	7407	10 <sup>-7</sup>
$T_{\text{abs.}}$ a)	1320°	1350°	1350°	1350°	1350°	—
$T_{\text{abs.}}$ β)	1336°	1500°	1500°	1500°	1500°	—
$\lg J$ a)	0,3366	1,4432	1,6631	1,8030	1,7930	— 9
$\lg J$ β)	0,1290	0,4153	0,3402	0,1851	0,0982	— 9
$1/2 \lg T$ a)	0,569	0,860	0,775	0,642	0,555	— 11
$1/2 \lg T$ β)	0,772	1,867	2,075	2,205	2,195	— 11
b	52 000	31 200	40 400	49 600	51 900	—
b <sub>0</sub>	50 000	29 100	38 300	47 400	49 800	—
φ	4,49	2,70	3,49	4,28	4,48	—
φ <sub>0</sub>	4,32	2,51	3,30	4,09	4,30	—
A	8,5 · 10 <sup>6</sup>	1,4 · 10 <sup>0</sup>	1,0 · 10 <sup>2</sup>	5,6 · 10 <sup>5</sup>	3,1 · 10 <sup>6</sup>	—
A <sub>0</sub>	4,0 · 10 <sup>1</sup>	5,8 · 10 <sup>-6</sup>	4,4 · 10 <sup>-4</sup>	2,6 · 10 <sup>0</sup>	1,3 · 10 <sup>1</sup>	—

waren aber in diesem Bereich noch nicht ganz zuverlässig. Die obere Grenze war bei 1260°, so daß bei diesem Metall insgesamt ein Temperaturintervall von 230° durchlaufen wurde. Tabelle 3 und 4 enthalten

die Meßresultate, welche die Diagramme (Fig. 4 und 5) darstellen. Die Kurven setzen sich aus 17 Punkten zusammen, eine Steigerung ihrer Zahl erschien unnötig, weil der Verlauf der registrierten Kurven in den Intervallen zwischen den ausgemessenen Punkten so regelmäßig ist, daß sich keine Vergrößerung der Genauigkeit ergeben würde.

Fig. 4 zeigt den Verlauf der Elektronenemission des Goldes als Funktion der Temperatur derart, daß der untere Teil der Kurve (Nr. 1 bis 10) neben der vollständigen im zehnfachen Ordinatenmaßstab gezeichnet ist, um den Verlauf in der Umgebung des Schmelzpunktes deutlicher zu zeigen. Die Durchmesser der kleinen Kreise geben die Genauigkeit der Ausmessung der Platte ungefähr an. Da aber für diese Auswertung mehrere Platten verwendet wurden, weil der ganze Temperaturbereich nicht mit der erforderlichen Genauigkeit auf einer einzigen Platte aufgezeichnet werden konnte, so nimmt daher auch die Genauigkeit in den oberen Teilen der Kurve etwas ab. Die Streuung der Punkte um die mittlere Kurve ist ziemlich groß und merkwürdigerweise bei Gold am größten von allen Metallen, sie ließ sich aber trotz mehrfacher Wiederholung der Messungen und großer Sorgfalt beim Entgasen nicht vermeiden. Es wurden im ganzen von Gold acht Diagramme aufgenommen.

Bemerkenswert ist der Verlauf der Emission am Schmelzpunkt zwischen den Punkten Nr. 3 und Nr. 6. Der Verlauf der Kurve im Schmelzpunkt konnte nämlich nicht immer reproduzierbar gemessen werden. Besonders stark zeigte sich dieser Unterschied bei der Aufnahme der Kurve im ansteigenden Sinne und im absteigenden. Diese Erscheinung würde also dahin zu deuten sein, daß der Kristallisationsprozeß und das Schmelzen im Sinne der negativen Emission durchaus nicht reversibel ist. Diese hysteresisartige Erscheinung bezog sich allerdings nur auf die unmittelbare Nachbarschaft des Schmelzpunktes, bei höheren wie bei tieferen Temperaturen war die Übereinstimmung wieder vollständig. Die in der Kurve (Fig. 4) umschriebene Fläche zeigt den Verlauf der maximalen Abweichungen, die gemessen werden konnten. Er wurde mit geringen Abweichungen stets an derselben Stelle gefunden. Die punktierte untere Grenze gibt den Verlauf bei der Kristallisation. — Ausführlich ist dieser Vorgang bei der gemeinsamen Diskussion der Resultate behandelt.

Fig. 5 zeigt den Verlauf der Emissionskurve im logarithmischen Diagramm. Hier ergibt sich noch deutlicher als bei Silber die Abweichung der Emissionsgeraden in dem Sinne, daß mit steigender Tempe-

ratur die Austrittsarbeit wächst. Auch hier bedeutet die ausgezogene Kurve den Verlauf des  $T^{1/2}$ -Gesetzes, die gestrichelte mit dem auf der rechten Seite des Diagramms angegebenen Ordinatenmaßstab die quadratische Abhängigkeit.

In derselben Weise wie bei Silber sind an den gekrümmten Emissionsverlauf des geschmolzenen Metalls die Tangenten *a* bis *d* gelegt; die hieraus errechneten Konstanten enthält Tabelle 4.

Bemerkenswert dürfte bei diesem Diagramm sein, daß die Temperaturunabhängigkeit für den festen Körper erwiesen zu sein scheint, soweit eine Messung innerhalb eines so kleinen Temperaturbereichs zuverlässig sein kann, da die Punkte 1 bis 3 gut auf einer Geraden liegen, wobei Nr. 1 nicht einmal mit Sicherheit bestimmt werden konnte. Die daraus bestimmte Austrittsarbeit erscheint deswegen zuverlässig, weil für das quadratische Emissionsgesetz die Größe der Konstanten  $A_0$  sich sehr befriedigend mit dem Wert 40 der theoretischen Forderung 60,2 nähert. Da eine ganz geringe Änderung der Austrittsarbeit diesen Wert schon um Zehnerpotenzen bei gleichen *J*- und *T*-Werten ändert, so scheint die Bestimmung auf 0,1 Volt zutreffend zu sein.

Die in dem Diagramm (Fig. 4) erwähnte starke Streuung der Punkte im flüssigen Bereich macht sich bei den Punkten 3 bis 13 im logarithmischen Diagramm stärker bemerkbar.

**Kupfer.** (Allgemeines.) Weit aus den interessantesten Verlauf der Elektronenemission zeigte Kupfer.

Beim Einschmelzen und Entgasen der Kupferkathoden im Hochvakuum zeigten sich einige Erscheinungen, welche deshalb erwähnt werden sollen, weil sie offenbar bisher noch nicht beschrieben worden sind und sicherlich den Verlauf der Emission stark beeinflussen.

Die wesentlichste Beobachtung war zunächst die, daß Kupfer bedeutend stärker verdampft als Gold, allerdings bei weitem nicht so stark wie Silber. Völlig anders als bei dem letztgenannten Metall ist aber der Metallniederschlag an der Anode. In den meisten Fällen wurde zwar nur eine stärkere Niederschlagsbildung als bei Gold gefunden, welche sich in der Form (starke homogene Häute) nicht qualitativ unterschieden. Irgend eine direkt sichtbare Struktur kristalliner Art war nicht zu erkennen, im Gegensatz zu Silber. Zuweilen wurde aber bei hohen Temperaturen (1500 bis 1600° C), die eine Messung der Emission wegen zu großer Dampfdichte und der damit verbundenen Lichtbogengefahr ausschloß, die Bildung von fadenförmigen, hochglänzenden Kristallgebilden gefunden, die offenbar monokristalline Struktur besitzen und

ganz außerordentlich dünn sind, so daß sie dem bloßen Auge wie rot gefärbte Wattefasern erschienen, welche der gekühlten Anode das Aussehen gaben, als sei sie mit einer stark glänzenden wolligen Substanz bedeckt. Nach vielen mißglückten Versuchen konnte ein einzelnes zusammenhängendes Individuum fast unbeschädigt zwecks näherer Untersuchung losgelöst und nach schwacher Ätzung mit verdünnter Salpetersäure auf einem Objektträger unter dem Deckglas in Kanadabalsam eingebettet werden. Es wurden dann photographische Aufnahmen sowohl

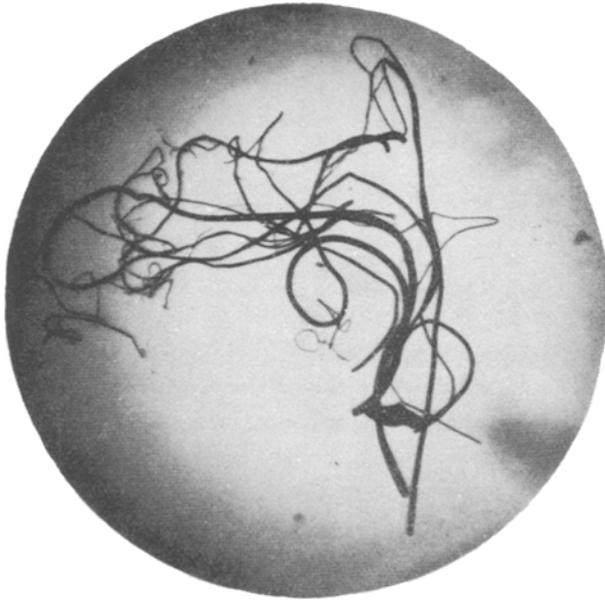


Fig. 6.

im durchfallenden wie im auffallenden Licht angefertigt, von denen je eine in Fig. 6 und 7 abgebildet ist. Beide Aufnahmen wurden mit einer apochromatischen kurzgefaßten Ölimmersion (C. Zeiss) angefertigt; diejenige im durchfallenden Licht, um die Umrisse des Präparats festzulegen, diejenige im auffallenden, um das Reflexionsvermögen zu zeigen. Der Durchmesser des Präparats in seiner größten Dimension beträgt 0,55 mm, sodaß sich die Vergrößerung in Fig. 6 zu 1:97 errechnet. Der Durchmesser der feinsten erkennbaren Fäden ist hiernach etwa 0,1  $\mu$ . Selbstverständlich ergeben diese Bilder keinen richtigen Eindruck von der räumlichen Form der Kristalle, weil die dreidimensionalen Gebilde

unter dem Deckglas stark deformiert wurden. Das in Fig. 7 dargestellte Präparat im auffallenden Licht ist das gleiche wie in Fig. 6, die vorgenommene Ätzung läßt an manchen Stellen die faserförmige Struktur der Fäden erkennen. Entstellend wirken hier die durch das Deckglas entstandenen Reflexe, die aber trotzdem gestatten, den starken Glanz der Kristalle zu erkennen.

Dafür, daß diese Gebilde aus ganz wenigen, wenn nicht aus einem einzigen Kristallindividuum bestehen, spricht die Beobachtung, daß die



Fig. 7.

durch Ätzung entstandenen Längsrillen im Präparat stets dem Umriß der Fäden parallel liefen und nirgends eine Stoßstelle zu erkennen war, es sei denn an den Stellen, wo eine Verästelung ansetzt.

Wie eingangs erwähnt, wurden diese Gebilde öfters erhalten, und zwar immer in ungefähr der gleichen Größe und Form, während in anderen Fällen bei scheinbar gleichen Temperatur- und Evakuierungsbedingungen nicht eine Spur von ihnen zu finden war. Trotz mannigfacher Versuche waren die Entstehungsbedingungen nicht genau festzulegen, sodaß von einer unbedingten Reproduzierbarkeit nicht gesprochen werden kann.

Auch in einer anderen Beziehung zeigte sich ein bemerkenswertes Abweichen im Verhalten des Kupfers von dem seiner Schwestermetalle: Zunächst hat bekanntlich Kupfer die Eigenschaft, mit seinem Oxyd —  $\text{Cu}_2\text{O}$  — ein Eutektikum bei 3,4 %<sup>1)</sup> zu bilden, nach neueren Versuchen sogar Bereiche der Mischbarkeit zu besitzen. Das bei diesen Untersuchungen verwendete reinste erhältliche Elektroytkupfer hatte nun, wie die metallographischen Untersuchungen ergaben, stets einen etwa 0,5 %  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Gehalt, der sich hinsichtlich der Emissionsvorgänge außerordentlich störend bemerkbar machte. Wurde nämlich der Ofen zuerst mit äußerlich sorgfältig gereinigtem Kupfer in Form von Drahtstücken beschickt, so zeigte sich zunächst, wie bei allen durch Elektrolyse gewonnenen Metallen, eine starke Wasserstoffabgabe durch Erhitzen. Es wurde daher der Temperaturanstieg so klein gewählt, daß stets ein Vakuum von mindestens  $5 \cdot 10^{-5}$  mm erhalten blieb, so daß sich der Prozeß trotz des vorher leer entgasten Ofens über etwa 4 Stunden erstreckte. Nachdem das Metall im Augenblick des Schmelzens eine plötzliche, aber nicht sehr große Gasabgabe vollzogen hatte, wurden die Abgaben geringer, blieben aber immer noch merklich. Wurde der Ofen dann nach einer Stunde wieder abgekühlt und dann dem Rezipienten entnommen, so zeigte das Metall einen Überzug mit einer ganz dünnen, dunkel gefärbten Oxydhaut. Diese wurde mit Hilfe eines Stirnfräasers von etwa 3 mm Durchmesser völlig entfernt und dann der Schmelzprozeß wiederholt. Die Gasabgabe war dann regelmäßig bedeutend kleiner als bei dem vorhergehenden Mal, auch zeigte sich die plötzliche Abgabe beim Schmelzen nicht mehr sehr merklich, dafür war aber nach dem Erstarren die Oberfläche wiederum mit einer Oxydhaut überzogen. Da aber das Vakuum stets auf mindestens der oben angegebenen Höhe erhalten wurde, so war eine Oxydation der Oberfläche durch Gasreste ausgeschlossen. Andererseits war es unmöglich, solche Oberflächen zu Emissionsmessungen zu benutzen, weil erfahrungsgemäß der Einfluß von Sauerstoff auf den Elektronenaustritt<sup>2) 3)</sup> außerordentlich groß ist, so daß die Messungen unzuverlässig geworden wären. Es wurde deshalb auf alle mögliche Weise versucht, die Bildung einer solchen Schicht zu verhindern. Naheliegend war die Anwendung einer Wasserstoffatmosphäre von wenigen Millimetern zur Reduktion. Trotzdem zeigte jede darauf folgende Schmelze im Vakuum wieder diesen Effekt. Es konnte sich also nur um eine all-

1) E. Heyn, Mitt. Kgl. Techn. Vers.-Anstalt Berlin 1900, S. 315.

2) K. H. Kingdon, Phys. Rev. (2) 23, 774, 1924; (2) 24, 510, 1924.

3) L. R. Koller, ebenda (2) 25, 246, 1925.

mähliche Abgabe des gelösten Oxyds an die Oberfläche handeln, die durch eine möglicherweise bei hohen Temperaturen einsetzende Dissoziation beschleunigt wurde. Diese Annahme wurde dadurch gestützt, daß nach zum Teil wochenlanger Behandlung des Kupfers in der oben angegebenen Weise allmählich eine Oxydverarmung eintrat und schließlich das Metall fast ganz blank blieb. Von Zeit zu Zeit zeigten sich allerdings noch ganz kleine, meist scharf nach Kristallitgrenzen abgezeichnete Oxydflecken, deren Größe aber gegenüber der blanken Oberfläche so klein war, daß sie vernachlässigt werden konnten.

Um die Gewißheit zu haben, daß das verwendete Kupfer durch die zahlreichen Schmelzprozesse im Vakuum und die Desoxydationsmaßnahmen nicht verunreinigt worden war, wurden 42,82 g eines Regulus der chemischen Untersuchung unterzogen<sup>1)</sup>. Es verblieb ein Rückstand von 0,045 %, wovon 0,01 % aus  $\text{SiO}_2$ , 0,035 % aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (+ Spuren von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) bestanden. Die mikroanalytische Bestimmung auf Sauerstoff ließ die Möglichkeit zu, daß 0,25 %  $\text{Cu}_2\text{O}$  vorhanden waren. Nachgewiesen wurde aber kein Oxyd. — Zu dem ersten Befund sei bemerkt, daß das Kupfer in einem „Aloska“-Ofen (l. c.) geschmolzen worden war, von dessen Wänden die Seitenteile des Regulus schwer entfernbare Spuren trugen, die sogar mit dem bloßen Auge noch sichtbar waren. Da die Masse vornehmlich aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht, so ist es wahrscheinlich, daß diese kleinen Reste in der Analyse allein zum Ausdruck kommen, daß das Material aber innerhalb der erlangten Genauigkeitsgrenzen der Analyse rein war.

Das Aussehen einer im Hochvakuum kristallisierten Kupferoberfläche unterschied sich sehr wesentlich von den unter gleichen Bedingungen entstandenen Flächen von Silber und Gold. Während bei Gold nur eine ganz flache Wellung der Oberfläche zuweilen festzustellen war (Fig. 3), die bei geeigneten Abkühlungsbedingungen auch völlig verschwand, zeigten sich bei völlig desoxydiertem Kupfer stets starke Narbungserscheinungen von sehr regelmäßiger Struktur. Fig. 8 zeigt unter etwa 10facher Vergrößerung die Photographie einer solchen noch im Ofen befindlichen, ungeätzten Kupferoberfläche. Da die Narbung in den Furchen eine Tiefe von bis zu 0,2 mm erreichen konnte, so ist hier eine beträchtliche Oberflächenvergrößerung gegenüber dem geschmolzenen Metall aufgetreten, die wiederum sehr stark von den Kristallisations-

<sup>1)</sup> Die Analyse wurde im hiesigen Chemischen Institut der Universität von Herrn cand. chem. Winkel ausgeführt. Ihm sowohl wie Herrn Jander sei an dieser Stelle verbindlichst gedankt.



Fig. 8.

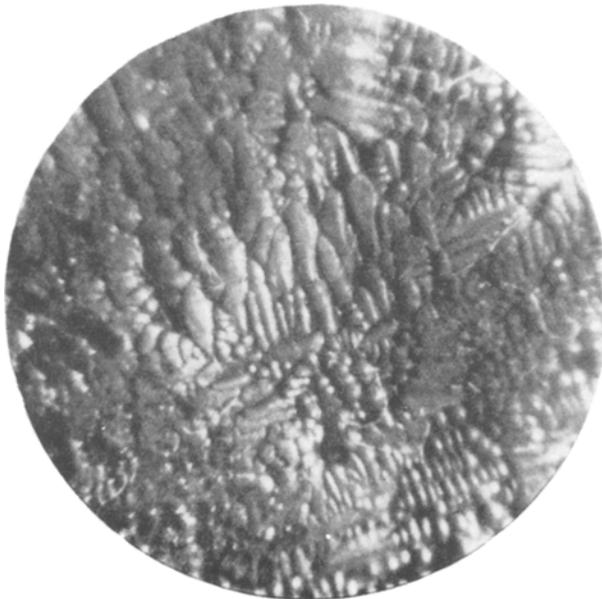


Fig. 9.

bedingungen abhängt. Auffällig ist die Regelmäßigkeit der Narben und das Vorherrschen des rechten Winkels. Zweifellos besteht der erstarrte Regulus aus sehr wenigen Kristallindividuen, was eigentlich zu erwarten ist, da diese Ofenanordnung ähnlich derjenigen zur Erzeugung großer Einkristalle ist. Die Neigung, zum Einkristall zu wachsen, scheint bei Kupfer aber bedeutend größer zu sein als bei Silber und Gold. Da aber die Tiefe der Narbung stark von der Oxydfreiheit abzuhängen scheint, und ferner von der Abkühlungsgeschwindigkeit des erstarrten Materials, so wäre der Schluß möglich, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit bei Kupfer sehr stark von der Orientierung der Kristallflächen abhängt. Zum Vergleich ist das Aussehen einer nicht ganz desoxydierten Kupferoberfläche unter den gleichen Abkühlungsbedingungen in Fig. 9 in etwa 8facher Vergrößerung dargestellt. Man sieht hier, daß die Narbung bedeutend kleiner geworden ist.

Die endgültige Entscheidung über die Ursache der Vorgänge ist wohl erst dann möglich, wenn zuverlässige Messungen über die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeiten im Hochvakuum vorliegen, und zwar von völlig reinen Metallen und Einkristallen. Es sind solche Untersuchungen vom Verfasser in Aussicht genommen, welche den Zweck verfolgen sollen, den Einfluß der Kathodenverdampfung in der Nähe des Schmelzpunktes auf die elektrischen Emissionsvorgänge zu klären.

Meßresultate. Wie schon erwähnt, wurde reinstes Elektrolytkupfer als Ausgangsmaterial benutzt; der Ofen enthielt im Mittel 36 g. Es wurden von Kupfer insgesamt acht Aufnahmen gemacht, von denen vier zuverlässig genug erschienen, um ausgewertet werden zu können. Die im Mittel benutzte Anodenspannung betrug 420 Volt. Obgleich der Schmelzpunkt des Kupfers nur etwa  $20^{\circ}$  ( $1084^{\circ}$ ) höher liegt als der des Goldes, so konnte doch der Emissionsverlauf bedeutend weiter im festen Zustand verfolgt werden, weshalb die Konstanten auch bedeutend zuverlässiger zu bestimmen waren. Tabelle 5 zeigt das quantitative Resultat der Kupfermessungen, wo in dem Intervall von  $1003$  bis  $1357^{\circ}\text{C}$  im ganzen 25 Punkte ausgewertet wurden. Somit ist das durchmessene Intervall von insgesamt  $354^{\circ}$  auch das größte der bisher ausgeführten Messungen.

In Fig. 10 ist in derselben Weise wie bei den bisher besprochenen Metallen die Elektronenemission des Kupfers als Funktion der Temperatur in zwei um den Faktor 10 hinsichtlich der Ordinate verschiedenen Kurven dargestellt. Die Streuung der Punkte um die Kurve ist sehr gering.

Tabelle 5. Kupfer.

I Nr.	II $J(\text{Amp.} \cdot 10^{-9})$	III $T_{\text{abs.}}$	IV $1/2 \lg T$	V $2 \lg T$	VI $T^{-1} \cdot 10^{-4}$	VII $\lg J - 1/2 \lg T$	VIII $\lg J - 2 \lg T$
1	0,49	1276	1,553	6,212	7,837	0,139	0,480
2	1,49	1312	1,559	6,236	7,622	0,615	0,938
3	2,43	1329	1,562	6,247	7,524	0,825	1,140
4a	5,66	1356	1,566	6,265	7,369	1,187	1,488
4b	3,45	1356	1,566	6,265	7,369	0,972	1,273
4c	6,88	1356	1,566	6,265	7,369	1,272	1,582
4d	3,36	1357	1,566	6,265	7,369	0,960	1,261
5	4,83	1389	1,572	6,286	7,194	1,113	1,398
6	5,39	1395	1,572	6,289	7,168	1,159	1,443
7	6,18	1402	1,574	6,294	7,127	1,217	1,497
8	6,97	1408	1,574	6,297	7,102	1,269	1,546
9	7,87	1417	1,576	6,303	7,060	1,320	1,593
10	9,10	1421	1,576	6,305	7,042	1,371	1,644
11	10,78	1428	1,578	6,310	6,998	1,455	1,723
12	12,92	1433	1,578	6,313	6,973	1,513	1,778
13	14,04	1441	1,579	6,317	6,940	1,568	1,830
14	16,85	1447	1,580	6,320	6,916	1,647	1,906
15	20,11	1454	1,581	6,325	6,878	1,721	1,978
16	23,82	1459	1,582	6,328	6,854	1,795	2,049
17	28,2	1467	1,583	6,334	6,817	1,867	2,117
18	33,9	1472	1,584	6,336	6,793	1,947	2,195
19	40,0	1479	1,585	6,340	6,757	2,017	2,262
20	46,5	1485	1,586	6,343	6,734	2,082	2,324
21	54,8	1492	1,587	6,348	6,702	2,152	2,391
22	62,8	1497	1,588	6,350	6,680	2,210	2,448
23	81,5	1505	1,589	6,345	6,644	2,322	2,557
24	128,7	1523	1,590	6,363	6,588	2,519	2,748
25	145,4	1530	1,591	6,365	6,566	2,571	2,797

Tabelle 6. Kupfer.

I Mittl. Temp.	II fest 1316°	III tg a 1380°	IV tg b 1400°	V tg c 1430°	VI tg d 1480°	VII tg e 1530°	VIII Potenz $T_{\text{abs.}}$
$\lg J - 1/2 \lg T$							
$\alpha$	1,187	1,615	2,070	2,410	2,613	2,664	— 11
$\beta$	0,139	0,630	0,815	1,000	1,000	1,500	— 11
$T^{-1}$							
$\alpha$	7370	6667	6540	6540	6540	6540	$\cdot 10^7$
$\beta$	7837	7692	7400	7220	7100	6877	$\cdot 10^7$
$T_{\text{abs}}$							
$\alpha$	1356°	1500°	1529°	1529°	1529°	1529°	—
$\beta$	1276°	1300°	1351°	1385°	1408°	1454°	—
$b$	52170	22100	33900	47500	66000	79700	$\cdot 10^0$
$b_0$	50200	19800	31900	45500	63700	77500	$\cdot 10^0$
$\varphi$	4,50	1,91	2,93	4,10	5,70	6,90	$\cdot 10^0$
$\varphi_0$	4,33	1,79	2,75	3,92	5,50	6,69	$\cdot 10^0$
$A$	$1,4 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^0$	$1,4 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^{10}$	$3,5 \cdot 10^{14}$	—
$A_0$	$6,5 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^9$	—

Besonders auffallend bei dem Verlauf der Emission des Kupfers ist, daß die Diskontinuität im Schmelzpunkt hier das entgegengesetzte Vorzeichen besitzt wie bei den anderen Metallen. Während sich bei Gold die Hysterese beim Auf- und Abwärtsgang des Prozesses in Schwankungen oberhalb und unterhalb des Emissionswertes des geschmolzenen Metalls im Schmelzpunkt äußerte, ist hier die Schwankung nur auf einen verhältnismäßig kleinen Bereich oberhalb dieser Größe beschränkt. Die gemessenen Grenzen der Emission sind durch die beiden Kurvenzüge zwischen den Punkten 3 bis 4c und 3 bis 4a angedeutet. Die Kurve

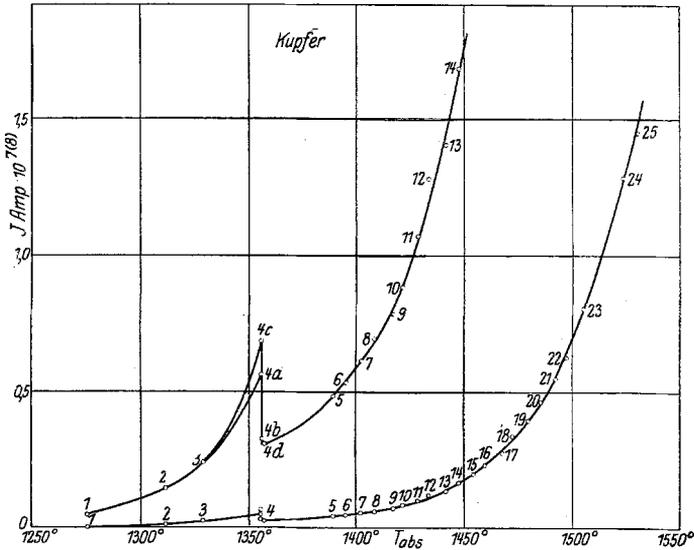


Fig. 10.

zeigt eine plötzliche Verringerung der Gesamtemission bei Übergang des Kupfers in den flüssigen Zustand. Dieser Vorgang ist unten näher diskutiert.

Fig. 11 zeigt den logarithmischen Verlauf der Kurve, ebenso wie früher, gestrichelt für das quadratische Emissionsgesetz, ausgezogen für das  $T^{1/2}$ -Gesetz. Auch hier zeigt sich eine befriedigende Geradlinigkeit für den festen Zustand und eine sehr viel deutlicher ausgeprägte Krümmung der Kurve im flüssigen Bereich. Hier gestatten die Tangenten *a* bis *e*, die an den jeweiligen Berührungspunkten herrschenden Konstanten zu bestimmen, welche in Tabelle 6 dargestellt sind. Als Grenzemission des festen Kupfers ist bei der Konstruktion der Kurven (Fig. 11) der Punkt 4a als richtig angenommen worden, einerseits deshalb, weil er sich in den

meisten Fällen reproduzieren ließ, andererseits, weil er sich zwanglos dem geradlinigen Verlauf der Punkte 1 bis 3 anschloß.

Bemerkenswert ist dabei die genaue Übereinstimmung der Größe  $A_0$  mit dem Wert 65 und dem theoretischen 60,2 Amp./cm<sup>2</sup>. Es sei aber dabei betont, daß diese Übereinstimmung auf einem Zufall beruhen muß, weil die Meßgenauigkeit nicht erreicht wurde, welche zur Erlangung einer solchen Übereinstimmung erforderlich ist. Gerade in diesem Falle dürfte die Unberechenbarkeit der Kathodenoberfläche größere Fehler verursachen.

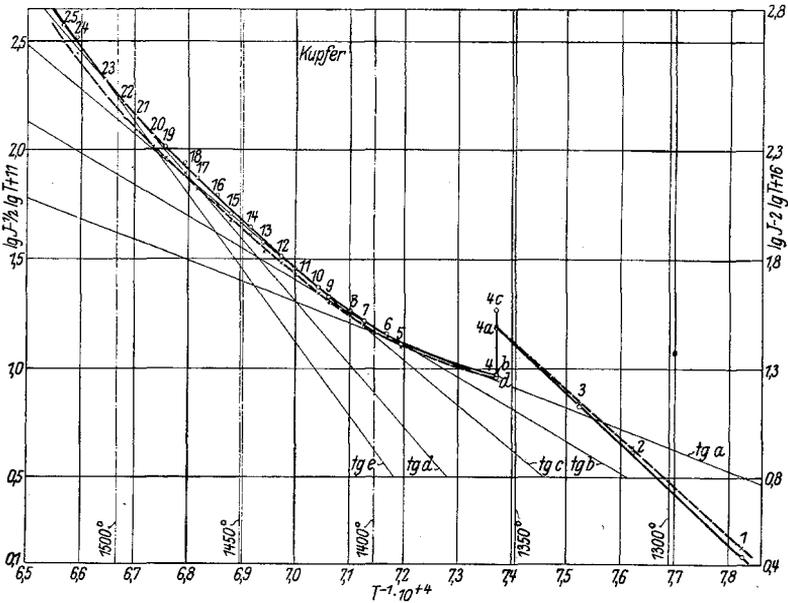


Fig. 11.

Diskussion der Meßergebnisse. Um eine Übersicht über die bisher geschilderten Resultate zu erhalten, sollen zunächst diejenigen Vorgänge bei den glühelektrischen Schmelzdiagrammen besprochen werden, welche allen drei Metallen gemeinsam sind.

Der grundlegende Unterschied zwischen der Glühemission flüssiger und fester Metalle ist offensichtlich der, daß sich im ersten Falle bei allen Metallen die Konstanten  $A$  und  $b$  (bzw.  $A_0$  und  $b_0$ ) temperaturabhängig zeigten, während bei den Metallen, bei welchen die feste Phase der Emissionsmessung über einen genügend großen Temperaturbereich zugänglich war, die Konstanz von  $A$  und  $b$  sichergestellt werden konnte.

Ferner ist allen Kurven gemeinsam, daß nach Abschluß des Schmelzprozesses die glühelektrische Austrittsarbeit sehr erheblich sinkt, wobei die Konstante  $A$  ebenfalls um mehrere Zehnerpotenzen kleiner wird. Bei höheren Temperaturen steigen die Werte der Konstanten, sowohl von  $A$  wie von  $b$ , zunächst schnell, dann langsamer an und erreichen bei der gemessenen Höchsttemperatur bei Silber annähernd, bei Gold fast genau

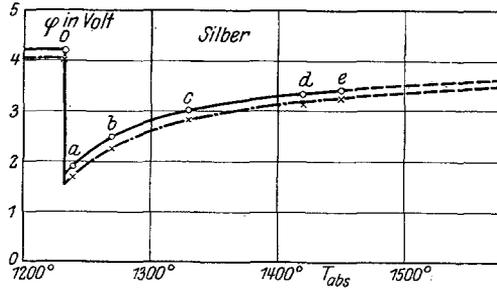


Fig. 12.

den Wert für das kristalline Material, während bei Kupfer der Wert für den festen Zustand um etwa 30 % überschritten wird. Die Fig. 12, 13 und 14 zeigen den Verlauf von  $\varphi$  ( $\odot$ ) (ausgezogen) und  $\varphi_0$  ( $\otimes$ ) (gestrichelt) als Funktion der Temperatur. Die Werte sind den Tabellen 2, 4 und 6 entnommen. Selbstverständlich kann es sich bei dieser Art von Darstellung nur um eine ungefähre Temperaturangabe handeln.

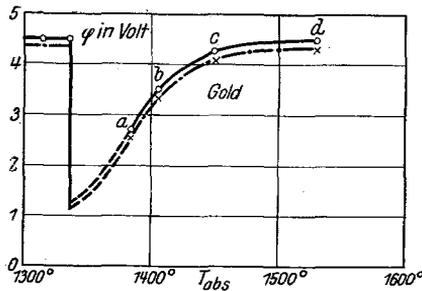


Fig. 13.

Da man bei der Emission nach dem Schmelzen es mit einer kontinuierlich verlaufenden Kurve zu tun hat, so folgt aus dem Bau der Gleichungen (1) und (2), daß die Konstanten  $A$  und  $A_0$  einen ähnlichen Verlauf haben müssen. Fig. 15 zeigt für die drei Metalle gemeinsam den Verlauf von  $\lg A = f(T)$  ausgezogen, von  $\lg A_0 = f(T)$  gestrichelt. Der Verlauf der Kurve zwischen dem Schmelzpunkt und dem ersten

Meßpunkt höherer Temperatur konnte mangels Kenntnis der  $b$ -Werte nicht berechnet werden und ist daher extrapoliert. Diese Teile der Kurve sind punktiert. Irgendein Anhaltspunkt, wie der Verlauf in diesem Intervall in Wirklichkeit ist, besteht vorläufig nicht. Die nach der Theorie geforderte Allgemeingültigkeit von  $A_0$  mit  $60,2 \text{ Amp./cm}^2$  ist für kristallines Material erfüllt, wie aus Fig. 15 hervorgeht. Der theoretische Wert ist durch eine punktierte Linie angedeutet.

Eine weitere Erscheinung, die bei allen Schmelzdiagrammen gefunden wurde, ist die Diskontinuität des Emissionsverlaufes im Schmelzpunkt. Es ist auf den ersten Blick erstaunlich, daß bei früheren Untersuchungen dieser Vorgang überhaupt nicht — wie beim Verfasser<sup>1)</sup> — oder nur

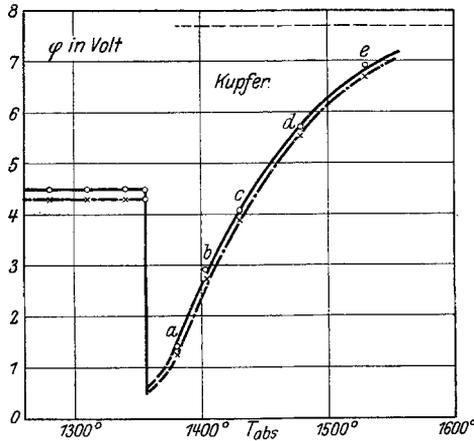


Fig. 14.

angedeutet — wie bei Seiliger<sup>2)</sup> — gefunden wurde. Die Erklärung hierfür ist aber einleuchtend, wenn man die experimentellen Methoden berücksichtigt. In nahezu allen Fällen verläuft ja der Schmelzprozeß nicht ideal, d. h. der bis dahin konstante Temperaturanstieg oder -abfall wird nicht plötzlich unterbrochen und durch ein Gebiet völliger Temperaturkonstanz ersetzt, sondern der Schmelzprozeß beginnt an einer irgendwie thermisch ausgezeichneten Stelle des Schmelzgutes und breitet sich nicht gleichmäßig über dieses aus. Da nun der Emissionsvorgang weitestgehend von den Vorgängen an der Oberfläche der Kathode abhängt, so werden die den Schmelzpunkt charakterisierenden Vorgänge im Emissionsverlauf erst dann bemerkbar werden, wenn auch die Oberfläche

<sup>1)</sup> A. Goetz, Phys. ZS. **24**, 377 ff., 1923; **26**, 206 ff., 1925.

<sup>2)</sup> S. Seiliger, Diss. Berlin, 1926.

völlig geschmolzen ist. Solange das nicht der Fall ist, wird sie während eines gewissen Zeitraumes zu einem Teil aus der kristallisierten Substanz, zum anderen Teil schon aus Schmelze bestehen, so daß z. B. beim Temperaturanstieg scharfe Sprünge bei der üblichen Meßanordnung sich nicht äußern können. Es wird im Gegenteil ein Ansteigen der Emission in dem Maße beobachtet werden, wie der Gehalt der Oberfläche an Schmelze zu- und an fester Substanz abnimmt. Die Bestimmung der Temperatur erfolgt nun durch Thermoelemente, die in allen den Fällen,

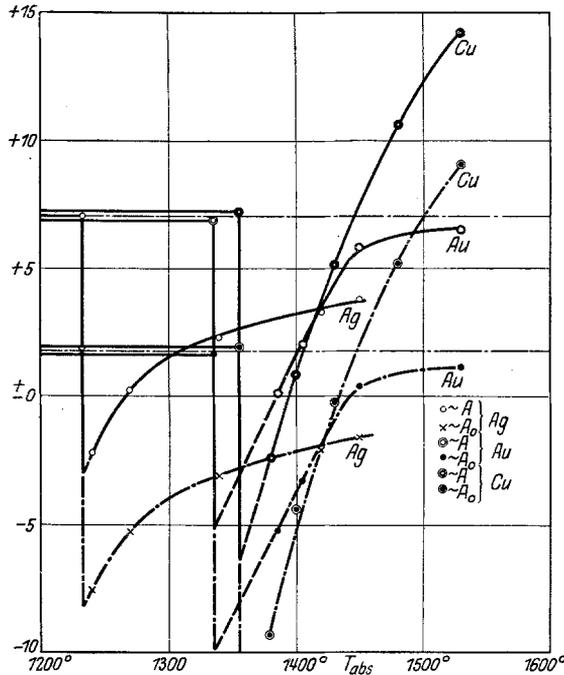


Fig. 15.

wo sie nicht unmittelbar unter der Oberfläche des Schmelzgutes angebracht sind, falsche Angaben in der Umgebung des Schmelzpunktes über den Ablauf der Zustandsänderung ergeben müssen, wie es z. B. bei der Anordnung von Seiliger der Fall war. Da dem Schmelzgut ständig neue Wärmemengen während des Schmelzens zugeführt werden, so bildet sich in allen den Fällen eine durchaus bemerkbare Temperaturdifferenz zwischen den Ofenwänden, Teilen des Thermoelementes und dem Schmelzgut aus (infolge der durch Elementschenkel, Schutzrohre usw. hervorgerufenen Asymmetrie der Wärmeleitung), in denen der Vorgang nicht

genügend Zeit zum Wärmeausgleich besitzt. Erfahrungsgemäß zeigte es sich bei den verwendeten Ofendimensionen, daß nur dann die Vorgänge einigermaßen einwandfrei festgestellt werden konnten, wenn die Schmelz- bzw. Kristallisationsdauer mindestens 20 Minuten betrug. Aus diesem Grunde heraus dürfte es zu erklären sein, weshalb der Verfasser bei seinen früheren Untersuchungen einen Sprung in der Emission nicht zu finden vermochte, erstens weil die Temperaturbestimmung durch Strahlungsmessung und rechnerische Extrapolation der Wärmetönung vorgenommen wurde, zweitens weil aus experimentellen Rücksichten der Temperaturanstieg zu schnell war. Seiliger verwendet zwar Thermolemente, bringt jedoch die Lötstelle nicht im Schmelzgut, sondern im Entladungsraum an. Da aber die Wärmekapazität des gesamten geheizten Rezipienten groß ist gegenüber der des Schmelzgutes, so kann sich dementsprechend die Wärmetönung nicht bemerkbar machen. Die hier verwandte Messung der Emissionsvorgänge mit dem Doppelspiegelgalvanometer nach Saladin<sup>1)</sup> erleichterte zwar die Vermeidung der erwähnten Fehlerquellen beträchtlich, doch genügten die damit vorgenommenen Aufnahmen nicht, um den Verlauf im Schmelzpunkt völlig zu erfassen. Es wurde deshalb gleichzeitig die zweite Registriervorrichtung in der früher beschriebenen Form benutzt, welche den Verlauf von Druck, Elektronenemission und Temperatur registrierte. Die hiermit erhaltenen Resultate, die sich auf die Vorgänge in der unmittelbaren Nachbarschaft des Schmelzpunktes beziehen, sollen gesondert veröffentlicht werden, sobald ein größeres quantitatives Material vorhanden ist.

Soviel kann jedoch nach den bisherigen Messungen dieser Art als sicher angenommen werden, daß die zeitlichen Verschiebungen zwischen der die Emission bestimmenden Oberflächentemperatur und den Angaben der Thermolemente bei der Kristallisation bedeutend größer sind als beim Schmelzen, weshalb den Messungen beim Temperaturanstieg größeres Gewicht beigelegt wurde als beim Temperaturabstieg.

Sehr naheliegend ist bei der Beurteilung der vorstehenden Resultate die Auffassung, daß der Sprung in der Emission lediglich ein sekundärer Effekt sei, der durch die plötzliche Zerstörung von Gasschichten usw. beim Schmelzen hervorgerufen sei, und daß dementsprechend die ideale Kurve eine solche Diskontinuität nicht aufweise. Gestützt wird diese Auffassung zweifellos dadurch, daß einmal der Sprung im positiven, einmal im negativen Sinne auftritt, wie z. B. bei Gold, wo die Sprünge

---

<sup>1)</sup> A. Goetz, ZS. f. Phys. 42, 329, 1927.

mit beiden Vorzeichen bei ein und demselben Metall auftreten. Das gesammelte Beobachtungsmaterial führt aber trotzdem zu der Auffassung von der zum mindesten qualitativen Realität der Sprünge. Neben ihrer ziemlich weitgehenden Reproduzierbarkeit ist zu beachten, daß die im vorliegenden Falle zur Untersuchung gelangenden Metalle andere Eigenschaften zeigen als diejenigen, bei denen die bisherigen glühelektrischen Erfahrungen gesammelt wurden. Während nämlich sonst Metalle mit hohen Schmelzpunkten — Wolfram, Tantal, Molybdän — in Bereichen untersucht wurden, die 600 bis 1000° unter ihrem Schmelzpunkt liegen, so sind die hier benutzten Metalle erst kurz vor dem Schmelzen den Emissionsmessungen zugänglich. Daher ist die Verdampfung dieser Metalle um das Vielfache — wahrscheinlich um Zehnerpotenzen — größer als die z. B. von Wolfram. Die an solchen Metallen gemachten Untersuchungen über die Bildung von Gashäuten und deren überragenden Einfluß auf die glühelektrischen Emissionsvorgänge können für die vorliegenden Verhältnisse nicht mehr maßgebend sein, weil es durchaus unwahrscheinlich ist, daß es hier zur Bildung monomolekularer Schichten kommen kann. Deren Existenz setzt nach Langmuir<sup>1)</sup> größere „Verweilzeiten“ der Gasmoleküle auf der Metalloberfläche voraus, als hier auftreten können, weil unter diesen Umständen die Oberfläche nicht mehr in dem Sinne dieser Theorie definiert ist, da sie sich infolge der hohen Verdampfungsgeschwindigkeit ständig neu bildet. Es hat sogar den Anschein, als ob solche Kathodenoberflächen die charakteristischen Emissionseigenschaften bedeutend besser definiert wiederzugeben vermögen als die sonst üblichen. Da die untersuchten Metalle auch im festen Zustand schon erhebliche Verdampfungsverluste erleiden, so gelten diese Überlegungen auch für die kristalline Substanz, und es dürfte sich vielleicht daraus erklären, daß die theoretischen Werte für  $A_6$  mit einer besseren Annäherung erreicht wurden, als sie, mit Ausnahme von Wolfram und Tantal (Dushman), für irgend ein anderes Material bestimmt werden konnten.

Die starke Verdampfung des Kathodenmaterials verursacht noch einen anderen Vorgang, der die Messungen erleichtert. Es zeigte sich nämlich im Verlauf der Messungen, daß der Einfluß des Vakuums im Entladungsraum auf die Größe und Konstanz des Sättigungsstromes über ein ziemlich großes Druckintervall ohne Einfluß war, sobald die Temperatur der Kathode so groß war, daß eine lebhafte Verdampfung

---

1) I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848, 1917; **40**, 1361, 1918.

auftrat. Ohne Zweifel handelt es sich hier um eine der in der Vakuumtechnik bekannten „clean up“-Erscheinungen<sup>1)</sup>, d. h. eine Gasbindung durch den Niederschlag der Metaldämpfe an der gekühlten Anode. Wurde die Kathodentemperatur herabgesetzt, die Verdampfungsgeschwindigkeit damit also vermindert, so zeigten sich nach kurzer Zeit die bekannten Ionisationserscheinungen, ohne daß eine Druckänderung festgestellt werden konnte.

Was nun die theoretischen Folgerungen angeht, die aus den erhaltenen Resultaten gezogen werden können, so ist zu bemerken, daß vorläufig das relativ fehlerfreie quantitative Material, das zurzeit überhaupt vorhanden ist, wohl kaum ausreicht, irgendwelche speziellen Vorstellungen über den Mechanismus des Elektronenaustrittes hinreichend zu begründen. Es soll daher hier von einer theoretischen Diskussion abgesehen werden, solange nicht die Versuche auf andere Gruppen von Elementen ausgedehnt worden sind. Nur auf zwei Erklärungsmöglichkeiten für die Abweichungen der hiesigen Ergebnisse von anderen Untersuchungen sei zum Schlusse hingewiesen.

Die Temperaturabhängigkeit der Konstanten des Emissionsgesetzes steht mit allen bisherigen Befunden im Widerspruch. Außerdem widerspricht das Vorzeichen der Änderung der Austrittsarbeit ihrer physikalischen Definition. Nach Debye<sup>2)</sup> und Schottky<sup>3)</sup> ist diese Größe gegeben als die Summe der Kräfte, die das emittierte Elektron beim Durchtritt durch die Kathodenoberfläche zu überwinden hat, und die sich zusammensetzt aus den Wirkungen der Bildkraft, der Doppelschicht Kathode-Vakuum und der Bindung des Elektrons im Metall. Die letztgenannte Komponente dürfte am wesentlichsten durch den Schmelzprozeß beeinflusst werden, weil sie von der Größe der Atomabstände abhängt, und zwar in dem Sinne, daß mit steigenden Abständen die Austrittsarbeit kleiner wird. Durch die beim Schmelzen auftretende Volumenvergrößerung ist also eine, wenn auch geringe Verringerung von  $b$  begründet, eine starke Vergrößerung bei weiterem Temperaturanstieg widerspricht der Tatsache der Wärmeausdehnung. Eine Erklärungsmöglichkeit besteht nun darin, daß man den Einfluß des Metaldampfes auf die Emissionsvorgänge berücksichtigt. Unter den vorliegenden Verhältnissen hat man zwei verschiedene Emissionsvorgänge: die Loslösung des Elektrons aus dem flüssigen und dem gasförmigen Metall. Die Los-

---

1) S. Dushman, Hochvakuumtechnik, Berlin 1926, S. 206 ff.

2) P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 441, 1919.

3) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923.

lösungsenergie aus dem flüssigen Metall ist die vom Atomabstand definierte Austrittsarbeit, während die Abtrennungsarbeit aus dem freien Atom durch die Ionisationsspannung definiert ist. Letztere ist aus spektroskopischen Messungen für eine große Zahl von Metallen bekannt und bedeutend größer als die Werte von  $\varphi$ . Der Anstieg der Austrittsarbeit unter den vorliegenden Umständen wäre also zu erklären aus der Überlagerung zweier verschiedener Emissionsvorgänge, eines mit großer Austrittsarbeit und eines mit einer geringen. Da nun die Dampfdichte über der Kathode mit steigender Temperatur wächst, so ist es wahrscheinlich, daß auch derjenige Anteil an der Gesamtemission, der auf die Ionisation des Dampfes entfällt, steigt, so daß die resultierende Austrittsarbeit ebenfalls zunimmt. Inwieweit diese Auffassung durch die Tatsachen gerechtfertigt werden kann, ist erst festzustellen, wenn genauere Messungen der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit im Hochvakuum vorliegen, wie sie vom Verfasser geplant sind.

Weit schwieriger ist der Widerspruch mit den thermodynamischen Vorstellungen der Glühelektronenemission zu lösen, der sich durch die Existenz einer Diskontinuität des Emissionsstromes im Schmelzpunkt ergibt. Faßt man im Sinne der dem Emissionsgesetz zugrunde liegenden Clausius-Clapeyronschen Gleichung die Emission als Verdampfungsvorgang, den Sättigungsstrom also als ein Maß für den Dampfdruck der Elektronen auf, so ist die Existenz zweier verschiedener Dampfdrucke bei ein und derselben Temperatur thermodynamisch unmöglich. Etwas anderes bedeutet aber in diesem Sinne die in Frage stehende Diskontinuität nicht. Die vom Verfasser vorgeschlagene Umgehung dieser Schwierigkeit <sup>1)</sup> unter der Annahme, daß der Sättigungsstrom die Verdampfungsgeschwindigkeit der Elektronen charakterisiere, deren plötzliche Änderung bei der Umwandlung durchaus plausibel wäre, setzt die Nichtexistenz eines Gleichgewichtszustandes an der Kathodenoberfläche voraus. Nach Schottky <sup>2)</sup> ist das Fehlen des Gleichgewichtszustandes im Widerspruch mit den Reflexionserscheinungen von Elektronen an Metalloberflächen; außerdem läßt sich die obengenannte Schwierigkeit durch die Einführung spezieller elektrischer Glieder, die bei den materiellen Verdampfungsprozessen fehlen, vermeiden. Diese letzte Frage dürfte wohl erst dann experimentell zu klären sein, wenn es gelingt, einwandfreie Reflexionsmessungen an geschmolzenen Metalloberflächen zu machen und

<sup>1)</sup> A. Goetz, Phys. ZS. **27**, 795, 1926.

<sup>2)</sup> Ebenda, Diskussionsbemerkung.

das Reflexionsvermögen der Metalle für Elektronen vor und nach der Umwandlung zu bestimmen.

Die Untersuchungen der Emissionsvorgänge sind inzwischen auf die Metalle der Eisengruppe ausgedehnt worden und werden demnächst an diesem Ort veröffentlicht werden.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit der weitgehenden Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der ich meinen verbindlichsten Dank dafür ausspreche. Ebenso habe ich Herrn Dr. Pocher für mannigfache Unterstützung in technischer Hinsicht zu danken.

Göttingen, Institut für angewandte Elektrizität der Universität.

---