

Zuschriften.

Der Herausgeber bittet, die *Zuschriften* auf einen Umfang von *höchstens* einer Druckspalte zu beschränken, bei längeren Mitteilungen muß der Verfasser mit Ablehnung oder mit Veröffentlichung nach längerer Zeit rechnen.

Für die *Zuschriften* hält sich der Herausgeber nicht für verantwortlich.

Über die Sättigung des lichtelektrischen Stromes.

Es erschienen hier vor kurzem mehrere Mitteilungen von Herrn Dr. SUHRMANN und Herrn Dr. GUDDEN über Herr SUHRMANN'S Entdeckung, daß hochfrequentes Licht einen Strom erzeugt, der sich gut sättigt, während Licht in der Nähe der langwelligen Grenze einen Strom liefert, der stetig mit der angelegten Spannung wächst [Naturwiss. 16, 336, 547 und 616 (1928)]. In seiner letzten Mitteilung bemerkt Herr SUHRMANN, daß diese Erscheinung mit der schlechten Sättigung des glühelektrischen Stromes von thoriertem Wolfram verwandt ist, für welche BECKER und MUELLER eine Theorie vorgeschlagen haben. [Physic. Rev. 31, 431 (1928).] Herr SUHRMANN glaubt, daß die Annahmen dieser Theorie auf den lichtelektrischen Effekt unzutreffend sind. Demgegenüber glaube ich, daß der Gesichtspunkt der glühelektrischen Theorie die SUHRMANN'Sche Entdeckung ganz natürlich erklärt: Die Theorie erklärt auch die Tatsache, daß der Effekt für atomische Schichten von Kalium größer ist als für kompaktes Kalium.

Die genannte Theorie beruht darauf, daß, wenn ein Elektron sich von einer Fläche befreit, es Arbeit gegen elektrische Felder leisten muß. Diese Felder, die wir Flächenfelder nennen, strecken sich auf etwa Hunderte von Atomdurchmesser oberhalb der Fläche aus. Für alle Sättigungserscheinungen ist es von Bedeutung, was das Elektron in dieser Gegend erfährt. Wenn das Elektron die Fläche mit genügender Geschwindigkeit und in einer passenden Richtung verläßt, kann es diese Flächenfelder überwinden; anderthalb fällt es in die Fläche zurück.

Wir wenden nun diesen Gesichtspunkt auf die SUHRMANN'Sche Erscheinung an. Einstweilen beschäftigen wir uns nur mit Licht ganz nahe der langwelligen Grenze. Dieses Licht gibt den Elektronen die genügende Geschwindigkeit nur wenn sie: 1. die Fläche in der normalen Richtung verlassen, und 2. keine Energie aufgewandt haben, um zur Oberfläche zu gelangen. Mithin gibt es nur verhältnismäßig wenige Elektronen, die befreit werden; viele werden wieder zurückgezogen. Wenden wir nun ein äußeres positives Potential an, dann wandern alle Elektronen weiter von der Oberfläche weg, und mehrere, die früher gerade noch zurückfielen, werden jetzt befreit: die Austrittsarbeit wird verringert, und der Strom wächst mit der Spannung.

Wir fassen nun Licht von viel höherer Frequenz ins Auge. Nach dem Quantumprinzip gibt dieses dem Elektron viel mehr Energie. Folglich werden verhältnismäßig viele Elektronen frei ohne der Hilfe eines äußeren Feldes zu bedürfen, und nur wenige werden in die Fläche zurückgezogen. Dies gilt für Elektronen, welche die Oberfläche schräg verlassen, und auch für Elektronen, die aus der Tiefe stammen und Energie aufwenden müssen, um zur Oberfläche zu gelangen. Mithin kann das äußere Feld nur noch verhältnismäßig wenige Elektronen befreien: der Strom ist beinahe völlig gesättigt.

Es bleibt noch übrig, zu erklären, warum dieser Effekt mehr ausgeprägt ist für eine atomische Schicht von Kalium, z. B. auf Platin, als für kompaktes Kalium mit sauberer Oberfläche. Die Erklärung ist dieselbe, welche Herr MUELLER und ich für den glühelektrischen Strom gefunden haben und in der oben zitierten Arbeit auseinandergesetzt haben. Wir haben zeigen können,

daß adsorbiertes Thorium Flächenfelder hervorruft, die sich auf die Bildkraftfelder überlagern. Nahe der Fläche sind diese Adsorptionsfelder sehr stark und beschleunigen das Elektron. Weiter nach außen kehrt sich das Feld um und wirkt nun zurückziehend auf die Elektronen. Das Integral der beschleunigenden Felder ist viel größer als jenes für die zurückziehenden Felder. Darum verringert das Thorium die Austrittsarbeit. Die schlechte Sättigung stammt aber von den zurückziehenden Feldern, die, weit von der Fläche, größer sind als in sauberen Flächen. Eine gewisse äußere Spannung verkleinert die Austrittsarbeit desto mehr, je weiter sich die zurückziehenden Felder von der Fläche befinden. Mithin sind Sättigungserscheinungen in atomischen Schichten mehr ausgeprägt als in sauberen Flächen. Dies ist alles in der zitierten Arbeit mit Figuren und numerischen Werten belegt. Selbstverständlich wirkt Kalium qualitativ wie Thorium.

New York, Bell Telephone Laboratories, den 8. Oktober 1928. J. A. BECKER.

Zum Ramaneffekt des Quarzes.

Vor kurzem sind 4 Untersuchungen über den Ramaneffekt des kristallinen Quarzes veröffentlicht worden¹, deren Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ
L. u. M.	9	13,5	—	21,5	—	—	—	48,0	81	—	—
P. u. R.	8,6	12,5	14,2	21,5	24,7	28,5	38,2	48,0	80	—	—
W.	—	—	—	21,6	—	—	—	49,0	80	—	—
R. u. K.	8,5	—	—	21,6	—	—	37,4	48,5	78	94	118

Die Werte unterhalb von 30μ lassen sich ganz befriedigend bekannten ultraroten Absorptionsstellen zuordnen, dagegen sind die Werte über 30μ überraschend, da nach den bisherigen Messungen im Ultrarot für Wellen länger als 30μ die Absorption des Quarzes im wesentlichen gleichmäßig gegen Null absinken soll². Ich habe deshalb mit einem Gitterspektrometer die Durchlässigkeit des Quarzes im langwelligen Ultrarot untersucht und in Übereinstimmung mit der Prognose des Ramaneffektes bei etwa 38μ und 78μ Absorptionsstellen gefunden. In der Gegend von 48μ konnte ich in dem Verlauf der Durchlässigkeitskurve keine Anomalie finden, die die Grenzen der Meßfehler übersteigt. Im Spektralbereich über 80μ habe ich wegen experimenteller Schwierigkeiten bisher keine Messungen versucht. Es bestehen starke Abweichungen zwischen den relativen Intensitäten der ultraroten Absorptionsstellen und der zugehörigen Ramanlinien. Während nach PRINGSHEIM und ROSEN die zu 80μ und 48μ gehörigen Ramanlinien ungefähr gleich stark sind

¹ LANDSBERG und MANDELSTAM, Z. Physik 50, 769 (1928). PRINGSHEIM und ROSEN, Z. Physik 50, 741 (1928). Die Angabe der 48μ -Stelle ist nach einer mündlichen Mitteilung der Autoren versehentlich in der Publikation unterblieben. WOOD, Philosophic. Mag. 6, 742 (1928). RAMAKRISHNA RAO, The Indian Journ. of Phys. 3, 123 (1928) und KRISHNAN, Nature 122, 506 (1928).

² Vgl. RUBENS und LIEBISCH, Berl. Ber. 1919, 205 und 1921, 216 und RUBENS, Berl. Ber. 1913, 546.

und die zu 38μ gehörige wesentlich schwächer ist, ist im ultraroten Spektrum die 38μ -Stelle wesentlich intensiver als die 80μ -Stelle und die 48μ -Stelle so schwach, daß sie unterhalb des Meßbaren liegt. Ausführlicheres über die Ultrarotmessungen soll in der Z. Physik veröffentlicht werden.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, den
27. November 1928. M. CZERNY.

Ein Versuch über Absorption von ultraviolettem Licht durch metastabile Atome.

In Hinsicht auf eine mögliche Erklärung gewisser Gasentladungserscheinungen¹ schien es wichtig, nachzuprüfen, ob ultraviolettes Licht durch metastabile Atome in merklicher Menge absorbiert werden kann. Da die zur Ionisation erforderliche Energie bei metastabilen Atomen von Neon bzw. Argon nur 4,9 bzw. 4,2 Volt beträgt, 2550 bzw. 2950 Å entsprechend, würde man von dieser Wellenlänge ab eine kontinuierliche Absorption erwarten. Wir verfügten über ein 40 mm weites Absorptionsrohr aus Pyrexglas mit verschmolzenen Quartfenstern, worin der absorbierende Lichtweg 90 cm betrug. Dieses Rohr wurde mit 5 mm Neon, später mit 5 mm Argon gefüllt. Man berechnet aus Versuchen von DORGÉLO [Amst. Versl. 35, 1009 (1925)] für diesen Druck bei der genannten Rohrweite eine maximale Ausbeute an metastabilen Atomen. Nach LADENBURG [Z. Physik 48, 61 (1928)] steigt die Anzahl dieser Atome zuerst proportional der Stromdichte an, erreicht aber bald einen Sättigungswert, und zwar bei einer Stromdichte von etwa 100 mA/qcm. Die Anzahl der metastabilen Neonatome hat bei LADENBURG bei 10 mm Rohrweite im günstigsten Falle etwa 10^{13} pro Kubikzentimeter betragen. Man darf erwarten, in einem weiten Rohr bei geeignetem Druck noch etwas weiter zu kommen. Aus den Berechnungen von SUGIURA für H und Messungen von TRUMPY an Na [Z. Physik 47, 804 (1928)] errechnet man bei einer Teilchenzahl von 10^{14} pro Kubikzentimeter einen Absorptionskoeffizienten von der Größenordnung 10^{-3} am Anfang des Grenzkontinuums. Daraus folgt eine Abnahme der Intensität mit 10% auf einem 100 cm langem Lichtweg. Einige Beobachtungen von DORGÉLO über kontinuierliche Absorption in Argon und Xenon [Physica 7, 343 (1927)] sind mit dieser Abschätzung nicht in Widerspruch.

Der Versuch wurde nun so angestellt, daß das Licht einer Wolframspirale von 3400°K (3500° Farbtemperatur), die in einer Quarzglocke eingeschmolzen war, durch das Rohr gesandt und das Spektrum einmal bei dunklem Absorptionsrohr, einmal bei einem Strom von 2 Amp. in diesem Rohr photographiert wurde. Es war keine Spur von Absorption in dem angegebenen Teile des Spektrums zu beobachten, weder bei Neon, noch bei Argon. Andererseits zeigten die 2s bis 2p-Linien kräftige Absorption schon bei etwa 50 mA.

Durch diese Beobachtung sind wir imstande, für gewisse Prozesse eine obere Grenze anzugeben. Man kann z. B. fragen, wieviel metastabile Atome in einem Entladungsrohr von der genannten Größe durch die kurzwellige Resonanzstrahlung des Gases ionisiert werden. Da in unserem Falle der Absorptionskoeffizient offenbar kleiner als 10^{-4} war, wird im Rohr höchstens

¹ Anleitung zu diesem Versuch war eine Korrespondenz mit Herrn W. UYTERHOEVEN, Fellow R.C.B. Pasadena Calif. und eine Hypothese der Herren K. T. COMPTON und W. MORSE, Princeton N. J., zur Erklärung gewisser Details bei Sondenentladungen.

eine Fraktion von dieser Größenordnung der im Rohr verbrauchten Energie auf diesen Prozeß angewandt. Da weiter die Wellenlänge der kurzwelligen Resonanzstrahlen (etwa 1000 \AA in Ar, 700 \AA in Ne) weit von der Absorptionsgrenze abliegt, dürfen wir die genannte Fraktion noch wohl um zwei Zehner Potenzen herabsetzen. Das gibt bei einem Verbrauch von 100 W im Rohr $10^{-6} \times 100 = 10^{-4}$ Watt oder pro Quadratmeter der Wand 10^{-7} Watt. Rechnet man diese Größe in einem Elektronenstrom um, indem man durch die Resonanzspannung von etwa 10 V (11,5 Ar, 15,5 Ne) teilt, so bekommt man 10^{-8} Amp. oder $10^{-2} \mu\text{A}$.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. PHILIPS Gloeilampenfabrieken, November 1928.

W. DE GROOT.

Über die Verwendung von Jod-Eisen als Chlorüberträger.

Die Verwendung von Jod, Eisen, Antimonpentachlorid, Phosphorpentachlorid und anderer Substanzen als Chlorüberträger bei Chlorierungen ist bekannt, und geht aus der Literatur hervor. Beim Studium verschiedener Chlorierungen, besonders von Benzolderivaten, wurde die Beobachtung gemacht, daß *Jod in Kombination mit Eisen* einen außerordentlich aktiven Katalyten gibt, welcher die bisher bekannten weit übertrifft. Es wurde gefunden, daß bei der Verwendung von 1% Eisen (in beliebiger Form) und 0,1% Jod alle Chlorierungen schon bei niedriger Temperatur vor sich gehen, auch solche, die sonst nur langsam und unter Zufuhr von Wärme stattfinden. Zum Beispiel werden p-Nitro-Chlorbenzol, o-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol, Nitrobenzol, Paraffin usw. bei einer Temperatur von nur 40 bis 50° unter starker Erwärmung glatt chloriert. Man muß vorteilhaft während der ganzen Chlorierung kühlen, weil sonst die Temperatur zu hoch steigt.

Die erhältlichen Chloride sind reiner als jene, die bei der Chlorierung mit Eisen oder einem andern Katalyten allein erhalten werden. Andere Kombinationen, die versucht wurden, wie Jod-Nickel, Jod-Cobalt, Jod-Antimon, Jod-Wismuth, Jod-Zinn, Jod-Phosphor, Jod-Zink u. a. m., geben kein günstiges Ergebnis. Der Katalyt geht in allen Fällen rasch mit tiefbrauner Farbe in Lösung, und kein Jod wird mit der entweichenden Salzsäure mit fortgerissen.

Die gesteigerte Wirkung eines heterogenen Katalyten erinnert etwas an die unerwartete Wirksamkeit der Mischkatalyten, wie sie von der Badischen Anilin und Sodafabrik auf andern Gebieten beobachtet wurde.

Die genaueren Arbeitsmethoden bei diesen Chlorierungen werden in den Helvetica Chimica Acta veröffentlicht werden.

Zürich, Chemisch-technisches Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule, im November 1928.

H. E. FIERZ-DAVID.

Mitteilung über Molekularrefraktion und unpolare Bindung.

Bei der Berechnung der Molekularrefraktion aus den Konstanten der Atome, den sog. Atomrefraktionen, traten bisher eine Reihe von Anomalien auf. So mußten dem Stickstoff in der Reihe der primären, sekundären und tertiären Amine drei verschiedene Atomrefraktionen zugeteilt werden. Bei vielen anderen Molekülen waren die Abweichungen zwischen der beobachteten und der berechneten Molekularrefraktion so beträchtlich, daß man sie ohne eine physikalische Deutung als Exaltationen bzw. Depressionen verzeichnen mußte.