Über Zusammenstöfse zwischen Elektronen und den Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben;

von J. Franck und G. Hertz.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. April 1914.) (Vgl. oben S. 393.)

In einer früheren Arbeit¹) haben wir zeigen können, daß die Ionisierungsspannung, also die Spannung, die ein Elektron frei durchlaufen haben muß, um durch Stoß ein Gasmolekül zu ionisieren, eine für jedes Gas charakteristische Größe ist, und haben diese Größe für Helium, Neon, Argon, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff gemessen. Die damals verwandte Methode war den von Lenard²) und von v. Baeyer⁸) benutzten ähnlich und bestand in der direkten Bestimmung des Beginns der Ionisation durch die stoßenden Elektronen. Sie erforderte erhebliche Vorsichtsmaßregeln, wenn die Ergebnisse nicht durch elektrische Doppelschichten und durch die Anfangsgeschwindigkeit der vom verwandten Glühdraht ausgehenden Elektronen gefälscht werden sollten. Ferner war besonders darauf zu achten, daß eine Grenze der Ionisation nicht dadurch vorgetäuscht wurde, daß die beobachtete Ionisation unterhalb einer gewissen Geschwindigkeit der Primärelektronen unter die durch die Empfindlichkeit der Meßinstrumente gegebene Beobachtungsschwelle sinkt. Eine solche Möglichkeit scheint uns bei den neuerdings von F. MAYER 4) publizierten Werten der Ionisierungsspannung nach der Form der publizierten Formen im Gegensatz zu unseren nicht ausgeschlossen und dürfte vielleicht den Unterschied des von uns bzw. F. MAYER erhaltenen Wertes für die Ionisierungsspannung des Stickstoffs erklären können. Bei sorgfältiger Vermeidung dieser Fehler erhielten wir die Werte der Ionisierungsspannung auf 1 Volt genau. Spätere Versuche, dies Verfahren auf Metalldämpfe auszudehnen,

¹⁾ J. FRANCK und G. HERTZ, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 34, 1913.

P. Lenard, Ann. d. Phys. (4) 8, 149, 1908.
 O. v. Baeyer, Verh. d. D. Phys. Ges. 10, 96, 1908.

⁴⁾ F. MAYER, Ber. der Heidelberger Akademie 1913, 15. Abh.

scheiterten an der Unmöglichkeit, bei der Erwärmung des Apparates Störungen auszuschließen.

Zur Prüfung der Beziehungen, welche sich einerseits aus der Quantentheorie, andererseits aus der Betrachtung von Atommodellen zwischen der Größe der Ionisierungsspannung und anderen Atomkonstanten, insbesondere Radius und Eigenfrequenz ergeben, schien es uns erwünscht, eine Methode auszuarbeiten, welche die frühere Methode an Genauigkeit übertrifft und sich auch auf Metalldämpfe anwenden läßt. Dies wurde uns durch unsere Untersuchungen über die Zusammenstöße zwischen langsamen Elektronen und Gasmolekülen ermöglicht. Das neue Verfahren, das zunächst nur für den Fall von Gasen ohne Affinität zum Elektron ausgearbeitet worden ist, sich aber voraussichtlich auch auf andere Gase wird anwenden lassen, benutzt folgende Tatsachen, die sich aus unseren früheren Versuchen ergeben:

- 1. Beim Zusammenstoß eines Elektrons, dessen kinetische Energie kleiner ist als die Ionisierungsarbeit, mit einem Gasmolekül wird das Elektron im allgemeinen reflektiert, erleidet dabei jedoch einen Energieverlust, der um so kleiner ist, je geringer die Elektronenaffinität des Gases ist. Im Falle eines Gases ohne Affinität zum Elektron ist dieser Energieverlust unmeßbar klein.
- 2. Bei einem Zusammenstoß zwischen einem Elektron und einem Gasmolekül, welcher zur Ionisation führt, verliert das Elektron seine gesamte kinetische Energie 1).
- 3. Ist beim Zusammenstoß zwischen einem Elektron und einem Gasmolekül die kinetische Energie des Elektrons gleich oder größer als die Ionisierungsarbeit, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Zusammenstoß zur Ionisation führt, nicht klein gegen 1.

Die neue Methode der Messung der Ionisierungsspannung beruht darauf, daß die Ionisierungsarbeit der größte Wert ist, den die kinetische Energie der Elektronen besitzen darf, damit diese noch bei einer größeren Zahl von Stößen ohne Energieverlust von den Gasmolekülen reflektiert werden.

Da wir das neue Verfahren zur Messung der Ionisierungsspannung in Metalldämpfen verwenden wollten, mußten wir uns

¹⁾ Siehe hierzu auch O. v. BAEYER, Über die Reflexion langsamer Elektronen an Metallen, Phys. ZS. 10, 168, 1909, und Gehrts, Ann. d. Phys. (4) 36, 995, 1911.

zunächst überzeugen, daß diese sich hinsichtlich der Zusammenstöße zwischen Elektronen und Gasmolekülen tatsächlich wie Gase ohne Elektronenaffinität verhalten, wie es nach ihrem Verhalten bei der elektrischen Entladung, vor allem wegen des Eintritts selbständiger Entladung bei großer Dichte des Dampfes und kleiner Feldstärke zu erwarten war. Der sowohl zu diesen Versuchen, als auch zur endgültigen Messung der Ionisierungsspannung verwandte Apparat ist in der Fig. 1 dargestellt 1). D ist ein Platindraht, dessen mittleres Stück dünner ist und durch einen elektrischen Strom zum Glühen gebracht werden kann. N ist ein feines Platindrahtnetz, welches den Draht D im Abstand von 4 cm zylindrisch umgibt, und G eine zylindrische Platinfolie, welche von N einen Abstand von 1 bis 2 mm hatte. G war

	Fig. 1.	. ,
	l G	
	N	
	D	
•	· ·	

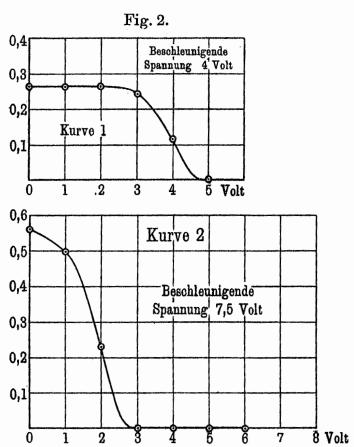
durch ein Galvanometer mit der Erde verbunden. Durch in die Oberfläche des Glases eingeschmolzene Ringe aus Platinfolie war verhindert, daß von den spannungführenden Teilen Ströme über das Glas zum Galvanometer fließen konnten. Außer Glas und Platin enthielt der Apparat keine festen Bestandteile. Alle Zuleitungen waren in das Glas eingeschmolzen.

Während der Messung befand sich der Apparat in einem elektrisch geheizten Paraffinbad. Mit der während der Messungen dauernd laufenden Pumpe war er durch ein enges U-Rohr verbunden, das sich ebenfalls im Heizbad befand und an seinem tiefsten Punkt einen mit Quecksilber gefüllten Ansatz hatte. Da sich außerdem im unteren Teil des eigentlichen Apparates ein

¹⁾ Für die sehr schwierige Herstellung des Apparates sind wir dem Glasbläser Herrn Schmidt bei der Firma Burger u. Co. zu Dank verpflichtet.

Tropfen Quecksilber befand, so wird der Druck des Quecksilberdampfes nicht wesentlich tiefer als der der Temperatur entsprechende Sättigungsdruck gewesen sein. Auf den genauen
Wert des Druckes kommt es gar nicht an. Da die meisten Messungen bei Temperaturen von 110 bis 115° gemacht wurden, so
betrug der Druck des Quecksilberdampfes etwa 1 mm.

Die Vorversuche, welche zeigen sollten, daß sich der Quecksilberdampf bei Zusammenstößen zwischen Elektronen und Gasmolekülen wie ein Gas ohne Affinität zum Elektron verhält, ent-



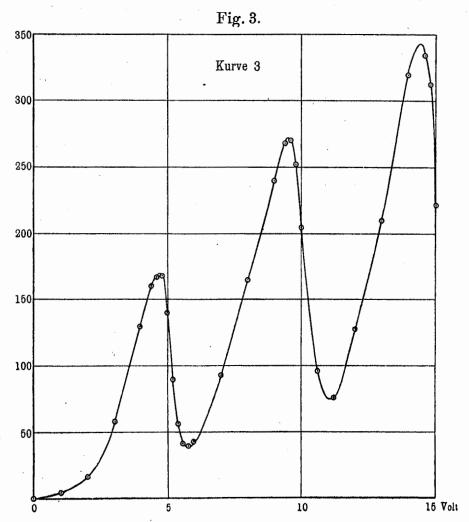
sprachen durchaus denen, die früher mit Helium angestellt worden sind. Es zeigte sich dabei, daß die Elektronen an den

Quecksilberatomen ohne Energieverlust reflektiert werden, solange ihre Geschwindigkeit einer durchlaufenen Spannung von weniger als 5 Volt entspricht. Kurve 1 und 2 zeigen für zwei Fälle die Energieverteilungskurven, welche genau wie in den früheren Arbeiten durch graphische Differentiation

derjenigen Kurven erhalten sind, welche den am Galvanometer gemessenen Strom als Funktion der zwischen Drahtnetz N und Auffangezylinder G angelegten verzögernden Spannung darstellen. Bei der Kurve 1 war zwischen D und N eine beschleunigende Spannung von 4 Volt, bei Kurve 2 eine solche von 7,5 Volt angelegt. Man sieht, daß diese Meßresultate durchaus den an Helium gewonnenen entsprechen. Der Unterschied in der Kurvenform rührt von der verschiedenen geometrischen Gestalt der benutzten Apparate her. Schon aus diesen Messungen erkennt man, daß der plötzliche Eintritt der unelastischen Stöße im Quecksilberdampf

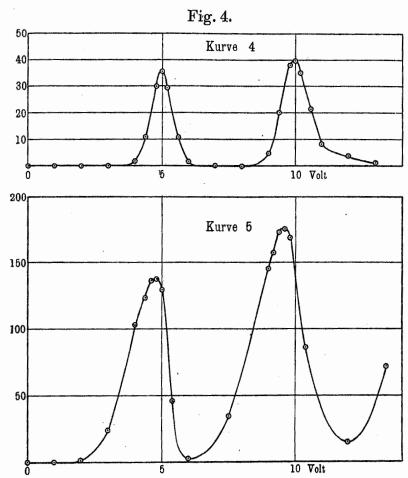
dann eintritt, wenn die Strahlen etwa 5 Volt durchlaufen haben, d.h. etwa 5 Volt würde die Ionisierungsspannung des Quecksilberdampfes sein. Um diesen Punkt noch genauer festzulegen, wurde nunmehr so verfahren, daß bei konstanter verzögernder Spannung zwischen N und G der am Galvanometer gemessene Strom in seiner Abhängigkeit von der zwischen D und N angelegten beschleunigenden Spannung gemessen wurde. Es ist folgender Verlauf zu erwarten: Solange die beschleunigende Spannung kleiner ist als die verzögernde, ist der Strom Null. Dann wird er ansteigen, bis die beschleunigende Spannung gleich der Ionisierungsspannung geworden ist. In diesem Augenblick werden die Elektronen in der Nähe des Drahtnetzes unelastische Stöße erleiden und dabei ionisieren. Da sie selbst und die bei der Ionisation befreiten Elektronen bis zum Durchtritt durch das Drahtnetz nur noch eine sehr geringe Spannung durchlaufen, so treten sie ohne merkliche Geschwindigkeit durch das Drahtnetz hindurch und sind nicht imstande, gegen das verzögernde Feld anzulaufen. Der Galvanometerstrom wird daher auf Null abfallen, sobald die beschleunigende Spannung größer geworden ist, als die Ionisierungsspannung. Steigert man die beschleunigende Spannung weiter, so rückt die Stelle, an der die Elektronen unelastische Stöße erleiden, vom Drahtnetz nach innen. Die nach dem unelastischen Zusammenstoß vorhandenen Elektronen durchlaufen also auf dem Wege zum Drahtnetz eine Spannung, welche gleich der Differenz der beschleunigenden Spannung und der Ionisierungsspannung ist. Sobald diese Differenz größer geworden ist, als die konstante verzögernde Spannung zwischen N und G, können wieder Elektronen gegen das verzögernde Feld anlaufen und der Galvanometerstrom steigt wieder an. Da die Zahl der Elektronen durch die Ionisation vergrößert ist, steigt er noch höher an, als das erste Mal. Sobald jedoch die beschleunigende Spannung gleich der doppelten Ionisierungsspannung geworden ist, erleiden die Elektronen in der Nähe des Drahtnetzes zum zweitenmal unelastische Zusammenstöße. Da sie hierbei ihre Energie ganz verlieren, die neugebildeten Elektronen ebenfalls keine merkliche Geschwindigkeit besitzen, so können keine Elektronen mehr gegen das verzögernde Feld anlaufen. Sobald daher die beschleunigende Spannung größer wird, als das Doppelte der Ionisierungsspannung, sinkt der Galvanometerstrom wieder auf

Null. Da sich dieselbe Erscheinung jedesmal wiederholt, wenn die beschleunigende Spannung gleich einem ganzen Vielfachen der Ionisierungsspannung wird, so haben wir eine Kurve zu erwarten, die Maxima von wachsender Größe besitzt, deren Abstand stets gleich der Ionisierungsspannung ist. Die Gestalt der Kurven wird in Wirklichkeit noch dadurch beeinflußt, daß zwischen den



Enden des als Elektronenquelle dienenden Glühdrahtes eine Spannung von 1,3 Volt bestand, sowie dadurch, daß namentlich bei starken, für die Elektronen verzögernden Feldern positive Ionen in den Raum zwischen N und G hineingelangen. Der erste dieser beiden Einflüsse wird bewirken, daß der Abfall nach dem Überschreiten eines ganzen Vielfachen der Ionisierungsspannung nicht ganz plötzlich erfolgt, sondern sich über eine Strecke von etwa 1,3 Volt erstreckt. Der zweite, daß namentlich bei größeren verzögernden Spannungen die Maxima langsamer anwachsen, als sie eigentlich müßten. Die in den Kurven 3 bis 5

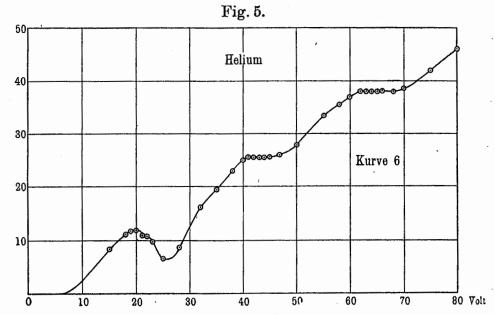
dargestellten Ergebnisse unserer Messungen zeigen, daß unsere Erwartungen sich durchaus bestätigt haben. Die Maxima sind außerordentlich scharf ausgeprägt und geben daher die Möglichkeit einer sehr genauen Messung der Ionisierungsspannung. Die Werte für den Abstand zweier benachbarter Maxima liegen sämtlich zwischen 4,8 und 5,0 Volt, so daß wir 4,9 Volt als den rich-



tigsten Wert für die Ionisierungsspannung des Quecksilberdampfes ansehen können.

Um an einem Beispiel die neue Methode zur Messung der Ionisierungsspannung mit der alten zu vergleichen, haben wir auch in Helium Messungen angestellt. Hier liegen die Verhältnisse jedoch bei weitem nicht so günstig, wie bei dem Quecksilberdampf, denn dieser hat eine niedrigere Ionisierungsspannung als alle als Verunreinigung in Frage kommenden Gase, während Helium im Gegensatz dazu die größte Ionisierungsspannung (20,5 Volt) hat. Hier werden daher alle Beimengungen bei kleineren Geschwindigkeiten der stoßenden Elektronen ionisiert, also völlig unelastische Stöße bedingen und daher eine Ver-

wischung der Maxima hervorrufen. Trotzdem läßt sich aus solchen, in Helium gemessenen Kurven die Ionisierungsspannung immer noch mit beträchtlicher Genauigkeit entnehmen. Fig. 5 zeigt eine in Helium gemessene Kurve, welche für die Ionisierungsspannung den Wert von 21 Volt ergibt, in guter Übereinstimmung mit unseren früheren Messungen, als deren Ergebnis wir 20,5 Volt angegeben haben. Wegen der Unschärfe der Maxima glauben wir dem neuen Werte keine größere Genauigkeit als dem früher bestimmten zuschreiben zu dürfen, so daß also der im Quecksilberdampf gemessene Wert als der am genauesten bekannte Wert einer Ionisierungsspannung anzusehen sein dürfte. Diese



Tatsache ermöglichte uns, einen zuerst von J. Stark verschiedentlich betonten, aus der Quantentheorie gewonnenen Zusammenhang zwischen der Ionisierungsspannung und der Eigenfrequenz des abzutrennenden Elektrons zum mindesten für den Fall des Quecksilberdampfes quantitativ zu prüfen, nachdem qualitativ bis dahin eigentlich alle Ansätze, die sich darüber in der Literatur finden, gleich gut bzw. gleich schlecht zu stimmen scheinen, was durch die von Sommerfeld betonte Größenordnungsbeziehung zwischen λ , ν , e, m und r bedingt ist. Die meisten Ansätze laufen darauf hinaus, daß die Frequenz einer bestimmten Eigenschwingung eines Elektrons multipliziert mit der Konstante h gleich der zur Ionisation benötigten Energie gesetzt wird 1). Beim

¹⁾ Siehe Seeliger, Bericht über die Stoßionisation, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. 10, 431, 1913. Wir möchten bei dieser Gelegenheit darauf hin-

Quecksilberdampf liegt es nahe, an die äußerst ausgesprochene Eigenfrequenz der von Wood gefundenen sogenannten Resonanzlinie des Quecksilberdampfes $\lambda=253.6\,\mu\mu$ zu denken. Rechnet man das Produkt $h\,\nu$ für diese Frequenz aus, so erhält man die Energie, die ein Elektron besitzt, das 4,84 Volt durchlaufen hat. Das ist eine so gute Übereinstimmung mit dem von uns erhaltenen Werte, daß man wohl kaum an einen Zufall glauben kann.

Da unser Meßverfahren zur Bestimmung der Ionisierungsspannung ein indirektes ist, so haben wir zu diskutieren, ob das plötzliche Einsetzen der unelastischen Stöße der Elektronen bei einer kritischen Geschwindigkeit sich auch auf andere Weise erklären läßt. In der Tat ist es durchaus möglich, die Resultate durch die Annahme zu deuten, daß das stoßende Elektron seine Energie in Lichtstrahlung der Wellenlänge 253,6 $\mu\mu$ umsetzt, sobald seine Energie den entsprechenden Betrag $h\nu$ erreicht hat, ohne daß dabei eine Ionisation auftreten müßte. Die Möglichkeit wäre natürlich quantentheoretisch von Bedeutung und wir wollen daher versuchen, in Quarzröhren das Auftreten einer solchen Strahlung direkt nachzuweisen.

Aus folgender Überlegung scheint uns jedoch mit großer Sicherheit zu folgen, daß sowohl Ionisation als auch Lichtstrahlung auftritt.

Das Auftreten von Ionisation bei Zusammenstoß von 4,9-Voltstrahlen mit Quecksilbermolekülen folgt aus folgenden Tatsachen:

- 1. Die Ionisierungsspannung kann nicht kleiner sein als 4,9 Volt, da sonst bei einer kleineren Spannung unelastische Stöße auftreten müßten.
- 2. Die Ionisierungsspannung kann 4,9 Volt nur um äußerst kleine Werte überschreiten, da sonst in Quecksilberdampf von mehreren Atmosphären eine Entladung nur bei einer sehr hohen Feldstärke einsetzen könnte. Da bei diesem Druck die freie Weglänge der Elektronen etwa 10⁻⁶ cm ist, so muß die Feldstärke

weisen, daß sowohl die Reihenfolge der Ionisierungsspannungen der bisher untersuchten Gase und auch angenähert die Absolutwerte wiedergegeben werden, wenn man als Frequenz die Dispersionsfrequenzen der Gase einsetzt. (Cuthbertson, Phil. Mag. (6) 25, 592, 1913; I. Koch, Ark. f. Astron., Mat. och Fys. 1913.) Zu einer sicheren Nachprüfung genügt aber nicht die Sicherheit der Bestimmung der Eigenfrequenzen der Elektronen aus der Dispersion.

so groß sein, daß die Elektronen auf einem Wege von etwa 10⁻⁶cm die Differenz zwischen 4,9 Volt und der Ionisierungsspannung frei durchlaufen können. Da nun das Einsetzen der Entladung im Quecksilberdampf von diesem Druck bei sehr kleiner Feldstärke erfolgt, so kann sich die Ionisierungsspannung von 4,9 Volt nur um einen äußerst kleinen Betrag unterscheiden.

3. Nach Versuchen von Steubing 1) wird Quecksilberdampf bei Bestrahlen mit Licht des Spektralbereiches um die Linie 253,6 µµ herum schon ionisiert, und auch Wood2) schließt aus dem völligen Mangel an Polarisation der Resonanzstrahlung bei polarisiertem erregenden Licht, daß entsprechend Starks Hypothese diese Resonanzstrahlung im Gegensatz zur Natriumresonanzstrahlung sich unter Ionisationserscheinungen vollzieht.

Für das gleichzeitige Auftreten von Lichtstrahlung spricht, daß man aus der Schärfe der Maxima der oben abgebildeten Kurven auf eine sehr gute Ausbeute der Ionisation schließen müßte, ohne daß eine entsprechend starke Ionisation sich nachweisen läßt. Diese hätte sich bei Messungen der Ionisierungsspannung in Gasen nach dem alten Verfahren bei Anwesenheit von Quecksilberdampf störend bemerkbar machen müssen, aber weder v. BAEYER³), der direkt nach diesem Einfluß suchte, noch wir haben ihn beobachten können. Wir möchten daher annehmen, daß bei einem Teil der Stöße sich die Energie in Lichtstrahlung umsetzt. Das ist übrigens völlig in Übereinstimmung mit den Resultaten von Holm 4), der bei Fortführung von Gehrcke und Seeligers 5) Versuchen über die Lichterregung durch Kathodenstrahlen fand, daß das erste sichtbare Leuchten in verschiedenen Gasen gerade immer wenig über den Spannungen eintritt, die wir als Ionisierungsspannungen gefunden haben. Ob in unserem Falle das emittierte Licht der Linie 253,6 µµ angehört, hoffen wir bald feststellen zu können.

¹⁾ W. Steubing, Phys. ZS. 10, 787, 1909.

²⁾ R. W. Wood, ebenda 14, 1189, 1913.

³⁾ O. v. BAEYER, l. c.

⁴⁾ R. Holm, Phys. ZS. 15, 289, 1914.

⁵⁾ E. Gehrcke und R. Seeliger, Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 341, 1912.

Zusammenfassung.

- 1. Es wird gezeigt, daß die Elektronen im Quecksilberdampf elastische Zusammenstöße mit den Molekülen erleiden, bis zu einer kritischen Geschwindigkeit.
- 2. Es wird ein Verfahren beschrieben, diese kritische Geschwindigkeit auf ein Zehntel Volt genau zu messen. Sie ist gleich der Geschwindigkeit, die Elektronen besitzen, die 4,9 Volt durchlaufen haben.
- 3. Es wird gezeigt, daß die Energie eines 4,9-Voltstrahles genau gleich einem Energiequantum der Quecksilberresonanzlinie 253,6 $\mu\mu$ ist.
- 4. Es werden die Gründe dafür diskutiert, daß bei der Energieabgabe der 4,9-Voltstrahlen an die Quecksilbermoleküle ein Teil der Stöße zur Ionisation führt, so daß 4,9 Volt die Ionisierungsspannung des Quecksilberdampfes wäre. Ein anderer Teil der Stöße scheint Lichterregung hervorzurufen, von der wir vermuten, daß sie in der Emission der Linie 253,6 μμ besteht 1).

Ein Teil der verwandten Apparate, sowie das benutzte Platin ist aus Mitteln der Solvay-Stiftung angeschafft, wofür wir unseren besten Dank auszusprechen haben.

Berlin, den 5. Mai 1914. Physik. Institut der Universität.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur (16. Mai): Wir haben unterdes Versuche angestellt, um die Anregung der Linie 253,6 μμ durch 4,9 Volt-Strahlen nachzuweisen, die in der Tat ein positives Resultat ergaben; wir werden darüber im nächsten Heft der Verhandlungen berichten.