

Wegen

$$\int_0^{\infty} f dz = \frac{1}{2} f_0 z_0 \quad (52)$$

folgt mit (42)

$$z_0 = \frac{\sqrt{\pi D' t}}{\Psi(0, l/\sqrt{D' t})} - 2l. \quad (53)$$

z_0 in Abhängigkeit von t , D' und l ist in Abb. 2 dargestellt. Man erkennt, daß die Erstreckung der Anreicherung z_0 nur wenig von l abhängt und im wesentlichen proportional zu $\sqrt{D' t}$ ist. Der Proportionalitätsfaktor ist $\sqrt{\pi} = 1,77$ für $l \ll \sqrt{D' t}$ und $8/(3\sqrt{\pi}) = 1,50$ für $l \gg \sqrt{D' t}$.

Zum Schluß sei daran erinnert, daß bei der EndEinstellung eines Trennrohres der Länge Z ohne Entnahme gilt

$$f = Zw/D'. \quad (54)$$

Die Größe

$$h = D'/w \quad (55)$$

nennt man den „theoretischen Plattenabstand“. Wollte man eine entsprechende Größe h für den Einstellvorgang des unendlich langen Trennrohres einführen, so hätte man etwa zu setzen

$$h = z_0/f_0. \quad (56)$$

Für den Fall, daß kein Endbehälter vorhanden ist, ergäbe sich dann

$$h = \frac{\pi}{2} \frac{D'}{w}, \quad (57)$$

und mit wachsendem Endbehälter würde h beliebig groß werden.

Anm. b. d. Korrr.: In J. Res. Nat. Bur. Standards Washington **39**, 397–409 [1947] ist die Arbeit „Calculations on counter-current electromigration“ von G. Breit und F. L. Friedmann erschienen, in der meine Gl. (22) unter Verzicht auf die Herleitung vorweggenommen ist. Außerdem wird dort der Fall des Trennrohres endlicher Länge mit Endbehälter am einen und konstanter Konzentration am anderen Ende behandelt.

Widerstandsänderung einer Platinfolie durch Gasbeladung

Von WERNER BRAUNBEK¹

(Z. Naturforschg. **3a**, 216–220 [1948]; eingegangen am 6. April 1948)

Eine freitragende Platinfolie von knapp 2μ Dicke zeigt in einer Gasatmosphäre eine Erniedrigung ihres elektrischen Widerstandes um einige 10^{-4} gegenüber dem Vakuumwert. Der Effekt ist von Gas zu Gas verschieden. Bei den drei untersuchten Gasen ist er bei Sauerstoff am größten, bei Argon etwas, bei Helium sehr viel geringer. Nach Abpumpen des Gases geht der Widerstand nahezu wieder auf den alten Wert hinauf. Die Widerstandserniedrigung entspricht einer zusätzlichen Metallschicht von einer je nach Art des Gases verschiedenen Dicke, welche jedoch immer in der Größenordnung einer Atomschicht liegt. Der Effekt kann gedeutet werden als Freisetzung von Leitungselektronen der Oberflächen-Metallatome durch die Gasbeladung, welche im Vakuum infolge der Oberflächen-Deformation des Potentials in ihrer Beweglichkeit behindert sind.

Seit langem ist bekannt, daß sich der elektrische Widerstand dünner Metallfolien von der Oberfläche her beeinflussen läßt. Die Leitfähigkeits-Anomalien dünner Metallschichten, die auf eine nichtleitende Unterlage aufgedampft (oder durch Kathodenzerstäubung aufgebracht) werden, werden zu einem wesentlichen Teil dem Einfluß der Unterlage zugeschrieben. Insbeson-

dere zeigen aber die zahlreichen Versuche², durch ein statisches elektrisches Feld an der Oberfläche einer Metallschicht deren elektrischen Widerstand zu beeinflussen, trotz der starken Widersprüche

¹ Universität Tübingen. Die Versuche wurden 1939 im Physikalischen Institut durchgeführt; die Ergebnisse können aber aus kriegsbedingten Gründen erst jetzt veröffentlicht werden.

² H. A. Perkins, C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. **127**, 303 [1923]; Physic. Rev. **25**, 584 [1925]. — M. Pierucci, Nuovo Cimento **8**, 193, 198 [1931]; **9**, 33 [1932]; **11**, 277 [1934]. — G. Polvani, Nuovo Cimento **8**, 198 [1931]; **9**, 69 [1932]. — R. Deaglio, Nuovo Cimento **11**, 288 [1934]. — E. Perucca, Atti R. Accad. Sci. Torino [Classe Sci. fisich. mat. nat.] **69**, 166 [1934]. — A. Deubner, Naturwiss. **22**, 239 [1934]; Ann. Physik (5) **20**, 449 [1934].



ihrer Ergebnisse im einzelnen doch deutlich, daß eine Beeinflussbarkeit der Leitfähigkeit von der Oberfläche her besteht.

Wenn ein statisches elektrisches Feld von der Oberfläche her einen Einfluß auf den elektrischen Widerstand dünner Metallschichten ausübt, so ist dasselbe auch von dem molekularen Feld *adsorbierter* Gasatome zu erwarten. Es wird daher im folgenden untersucht, wie sich der elektrische Widerstand einer Platinfolie dadurch ändert, daß sie vom Vakuum in eine Gasatmosphäre versetzt wird.

Ein solcher Effekt hat offensichtlich nichts zu tun mit der eingehend untersuchten und verhältnismäßig beträchtlichen Widerstandsänderung von Palladium durch *absorbierten* Wasserstoff.

Nachdem diese Untersuchungen bereits abgeschlossen waren, erschien eine kurze Notiz von K. Koller³ über die Anomalien dünner Metallschichten, welche auch Angaben über den Einfluß einer Gasbeladung auf den Widerstand wenige μ dicker Goldfolien enthielt. Die angekündigte ausführlichere Darstellung in der Z. Physik ist nicht erschienen. Die spärlichen veröffentlichten Daten lassen immerhin einen groben Vergleich mit den hier ermittelten Ergebnissen zu, auf den später noch zurückzukommen sein wird.

I. Meß-Einrichtung und Vorsichtsmaßnahmen

Als Folienmetall wurde Platin gewählt, um eine chemische Beeinflussung durch das Gas möglichst auszuschließen. Außerdem bietet Platin den Vorteil, daß es bei hoher Temperatur ausgeglüht werden kann. Es wurde ein stark 2 mm breiter Streifen Wollastonblech verwendet, der nach Abätzen der Silberschicht eine Platindicke von 1,78 μ (durch Wägung bestimmt) ergab. Die wirksame Länge der Meßfolie betrug 68 mm, ihr Widerstand bei 20°C etwa 3,4 Ω . Die Folie hing U-förmig zwischen den beiden Zuleitungsdrähten, an welchen sie mittels der an den Enden stehen gelassenen Silberschicht angelötet war. Durch Verwendung einer freitragenden Folie waren all die unübersichtlichen Störungen, welche bei Unterlage-schichten auftreten können, vermieden.

Als Vergleichswiderstand wurde, um einen möglichst ähnlichen Temperaturkoeffizienten zu haben, ein Platindraht von 0,1 mm Durchmesser und etwa 4,3 Ω Widerstand benutzt. Folie und Vergleichswiderstand waren räumlich eng benachbart im selben Versuchsgefäß untergebracht, das mittels eines Wasserbades auf konstanter Temperatur (etwa 20°C) gehalten wurde.

³ K. Koller, Verh. dtsch. Physik. Ges. (3) 21, 11 [1940].

Der Gasbeladungseffekt am Vergleichswiderstand konnte vernachlässigt werden.

Zur Messung des Widerstands-Verhältnisses diente eine gewöhnliche Brückenschaltung, die jedoch nur im Groben auf Null abgeglichen wurde, während die Fein-Änderungen aus dem *Ausschlag* des Brückengalvanometers errechnet wurden. Bei jeder Einzelmessung wurde zur Ausschaltung von Thermostromen der Meßstrom kommutiert; im übrigen floß er *ununterbrochen*, außer den Zeitspannen, in denen die Folie elektrisch geglüht wurde.

Wichtig ist die Wahl der richtigen Meß-Stromstärke. Hoher Meßstrom liefert hohe Meßgenauigkeit, aber große Fehlerquellen durch Temperaturerhöhung der Folie. Als günstigster Kompromiß wurde ein Meßstrom von 1,00 mA gewählt. Der Strom im Brücken-zweig betrug dabei höchstens einige 10^{-8} Amp.

Das zur Verwendung gelangende Gas befand sich in einem Vorratsgefäß im selben Wasserbad wie das Versuchsgefäß und stand dabei über P_2O_5 . Es wurde stets bis zu einem Druck von 200 mm Hg ins Versuchsgefäß eingefüllt.

Die größten Schwierigkeiten bei den ganzen Messungen bereitet eine ausreichende Temperaturkonstanz. Der Gasbeladungseffekt ergibt eine relative Widerstandsänderung der Folie von einigen 10^{-4} . Dieselbe Änderung wird durch eine Temperaturänderung von $1/10^\circ$ C bewirkt. $1/100^\circ$ C Temperaturänderung (der Folie allein!) vermag also den Effekt bereits um 10% zu fälschen, $1/10^\circ$ C Temperaturänderung ihn völlig zu verwischen bzw. ihn vorzutäuschen.

Die Sicherung gegen unerwünschte Temperatureinflüsse muß in zwei Richtungen geschehen.

a) Sicherung gegen *gemeinsame* Temperaturänderung von Folie und Vergleichsdraht. Dadurch, daß Folie und Vergleichsdraht aus demselben Material bestehen, wirken sich gemeinsame Temperaturänderungen nur sehr geschwächt als Differenzeffekt aus. Bei den Messungen war:

Temp.-Koeff. der Folie $4,15 \cdot 10^{-3}$,
Temp.-Koeff. des Vergleichsdrahtes $4,03 \cdot 10^{-3}$.

Das *Verhältnis* beider Widerstände hat demnach nur einen Temperaturkoeffizienten von $\approx 10^{-4}$. Da bei den Versuchen die Temperatur des Wasserbades über 12 Stdn. innerhalb $1/10^\circ$ C konstant gehalten werden konnte, war die durch gemeinsame Temperaturänderung bedingte Änderung des Widerstandsverhältnisses langfristig höchstens 10^{-5} , kurzfristig sehr viel geringer, sie kann daher den Gasbeladungseffekt nicht stören.

b) Sicherung gegen *Temperaturdifferenzen*. Temperaturdifferenzen, welche durch *plötzliche* Störungen des Temperaturgleichgewichts (Ausglühen, Gaszulassen, Gasabpumpen) entstehen, klingen von selbst ab. Ihr Verschwinden zeigt sich am Konstantwerden der gemessenen Widerstandswerte. Tatsächlich erfolgt der völlige Ausgleich nach dem Glühen in 30–45 Min., nach dem Gaszulassen und -abpumpen in 10–20 Min.

Wesentlich gefährlicher ist die *dauernd* durch den Meßstrom aufrechterhaltene Temperaturdifferenz, da

sie wegen der verschiedenen Wärmeabfuhr-Verhältnisse im Vakuum und im Gas *verschieden* ist, damit gerade den Gasbeladungseffekt fälscht. Eine Überschlagsrechnung liefert sowohl bei der Folie wie beim Vergleichsdraht bei 1 mA Meßstrom Erwärmungen der Größenordnung $1/100^\circ\text{C}$, jedoch immerhin so verschieden, daß auch der Differenzeffekt noch störend bleibt.

Um diesen vollends auszuschalten, bleibt nichts übrig, als aus dem Gang des gemessenen Effekts mit der Meßstromstärke unter Zugrundelegung einer i^2 -proportionalen Störung auf $i = 0$ zu extrapolieren.

Nun zeigt es sich glücklicherweise, daß der durch Meßstrom-Erwärmung bedingte Störeffekt mit steigendem Meßstrom in *umgekehrter* Richtung geht wie der Gasbeladungseffekt. Der letztere kann also keinesfalls durch den Störeffekt vorgetäuscht sein, ist vielmehr um den Störeffekt *größer* als der gemessene Effekt.

Die Korrektur, die an den Meßwerten angebracht werden muß, ist folgende: Zu der gemessenen Widerstandsänderung in Promille (*Betrag* unabhängig vom Vorzeichen) sind

bei Sauerstoff und Argon 0,03,

bei Helium 0,02 zuzuzählen.

Diese Korrektur, welche aus der Extrapolation auf $i = 0$ folgt, macht bei Sauerstoff und Argon etwa 10%, bei Helium etwa 25% des gesamten Effekts aus.

II. Messungen und Ergebnisse

Untersucht wurden die Gase Sauerstoff, Argon und Helium. Der Sauerstoff wurde direkt einer Bombe entnommen, das Argon zur Beseitigung evtl. Sauerstoff-Spuren über glühende Cu-Späne geleitet.

Die Messung erfolgte so, daß zunächst die Folie im Vakuum genau 5 Min. lang weißgeglüht wurde (Heizstrom 1,1 Amp.). Dann wurde das Widerstandsverhältnis so lange gemessen, bis sich ein konstanter Wert einstellte. Dasselbe erfolgte nach Zulassen von Gas bis zu einem Druck von 200 mm Hg nochmals, und dann wieder nach dem Abpumpen des Gases.

Den typischen Zeitverlauf dreier derartiger aufeinanderfolgender Messungen zeigt Abb. 1 (Gas-

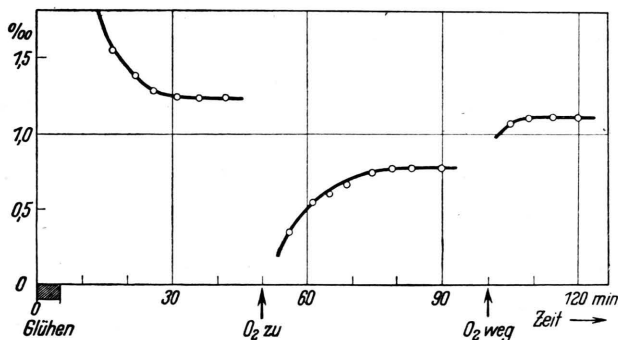


Abb. 1. Typischer Zeitverlauf der Widerstandsänderung.

füllung: O_2). Immer wurde nach dem Glühen der Endwert von oben her nach 30–45 Min., nach dem Gaszulassen *und* nach dem Abpumpen von unten her nach 10–20 Min. erreicht. Das erstere ist klar, da nach dem Glühen die Folie zweifellos eine höhere Temperatur hat als der Vergleichsdraht. Der Grund für das Verhalten nach dem Gaszulassen und Abpumpen dürfte in Temperaturdifferenzen zu suchen sein, die durch die mehr zufälligen Strömungsverhältnisse in der Apparatur bedingt sind.

Nach der Widerstandsmessung im Vakuum wird erneut geglüht und der Messungs-Zyklus beginnt von neuem. In vielen Fällen wurde aber auch *ohne* erneutes Glühen mehrfach Gas wieder zugelassen und wieder abgepumpt und jeweils die Widerstandsänderung gemessen.

Jede Meßreihe dauerte 9–11 Stdn. (bei He nur 6 Stdn.) bei 4–6-maligem Glühen und mehreren Zwischenmessungen ohne Glühen. Bei jedem Glühen sank der Widerstand der Folie endgültig um durchschnittlich 5‰.

Tab. 1 gibt die erhaltenen relativen Widerstandsänderungen in Promille infolge Gasbeladung bei 4 Meßreihen. Dabei sind die negativen Werte die Widerstandserniedrigungen bei Gaszulassen, die positiven die Widerstandserhöhungen bei Gasabpumpen. Jede neue Zeile bedeutet vorhergehendes erneutes Ausglühen der Folie. Unter „Mittel I“ wurden jeweils die *ersten* – und + -Werte nach dem Ausglühen, unter „Mittel II“ die späteren Werte (ohne vorhergehendes Ausglühen) gemittelt. Die Werte sind bereits mittels der Extrapolation auf $i = 0$ korrigiert.

Die in der Tabelle angegebenen Meßwerte sind in Abb. 2 übersichtlich zusammengestellt. Des besseren Vergleichs wegen sind alle Widerstandsänderungen nach oben aufgetragen, die negativen ausgezogen, die positiven gestrichelt.

Zur Feststellung des Gangs der Widerstandswerte mit der Änderung des Gasdrucks reichte die Genauigkeit der Methode nicht aus. Es kann nur soviel gesagt werden, daß der größte Teil der Widerstandsänderung auf das Druckgebiet zwischen $1/10$ mm und 10 mm Hg entfällt.

III. Besprechung der Ergebnisse und Deutungsmöglichkeiten

Aus Tab. 1 und Abb. 2 gehen folgende Einzelheiten hervor:

1. Die Streuung der einzelnen Meßwerte ist beträchtlich. Immerhin geben die Mittelwerte zweier

Meßreihe	23. März 1939:		— 0,45	+ 0,35																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
----------	----------------	--	--------	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Tab. 1. Korrigierte relative Widerstandsänderung (in ‰).

Meßreihen mit O₂ in einer Woche Abstand, zwischen welchen eine Meßreihe mit Ar liegt, befriedigende Übereinstimmung wenigstens in den unmittelbar nach dem Glühen erhaltenen Werten.

2. Bei den Messungen ohne vorheriges Glühen wird im Mittel (Mittel II) die Widerstandssenkung beim Gaszulassen nach dem Abpumpen gerade wieder aufgehoben (Gleichheit der — und + Werte). Der Effekt ist hier weitgehend reversibel. Dies gilt bei Argon und Helium auch für den Effekt unmittelbar nach dem Glühen (Mittel I). Bei Sauerstoff dagegen ist die Widerstandssenkung beim *ersten* Gaszulassen nach dem Glühen wesentlich stärker als die späteren Senkungen; auch wird sie nach dem Abpumpen *nicht* völlig rückgängig gemacht. Das könnte so gedeutet wer-

Gas	Wärmeleitfähigkeit	Widerstandssenkung ‰	Äquivalente Atomschichten
O ₂	0,000 06	0,52	1,9
Ar	0,000 04	0,27	1,0
He	0,000 34	0,09	0,3

Tab. 2. Mittlere Widerstandssenkung bei verschiedenen Gasen.

den, daß bei den Edelgasen das Abpumpen allein ohne Glühen die Gasbeladung wieder völlig entfernt, während bei Sauerstoff nach dem Abpumpen noch eine fest haftende Schicht bestehen bleibt, welche erst durch Glühen entfernt wird, so daß nach dem ersten Gaszulassen eine besonders starke Änderung zustande kommt.

3. Die unmittelbar nach dem Glühen durch Gaszulassen bewirkten Widerstandssenkungen bei den 3 Gasen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Sie sind einer zusätzlichen Platinschicht auf beiden Seiten der Folie äquivalent, deren Dicke in Atomschichten ebenfalls in Tab. 2 angegeben ist.

Rechnet man statt mit den Senkungswerten unmittelbar nach dem Glühen mit

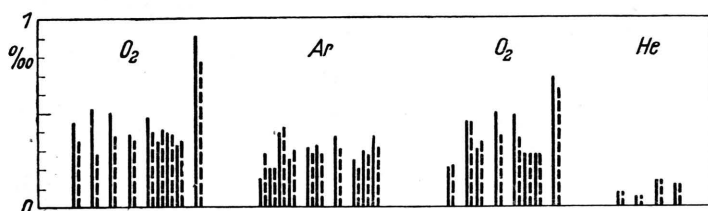


Abb. 2. Widerstandsänderungen bei verschiedenen Gasen.

— Widerstandsabnahmen beim Zulassen,
 - - - - - Widerstandszunahmen beim Abpumpen.

den späteren (reversiblen) Werten, so besteht kein wesentlicher Unterschied mehr zwischen Sauerstoff und Argon. Dies legt die Vermutung nahe, daß für den reversiblen Anteil des Effekts die van der Waalsschen Kräfte der Gasmoleküle maßgebend sind, welche bei O_2 und Ar von ähnlicher Größe sind (etwa gleicher Verflüssigungspunkt), beim He aber sehr viel kleiner. Der größere Erst-Effekt beim O_2 müßte dann auf eine spezifische Wirkung des Sauerstoffs, vielleicht chemischer Art, zurückgeführt werden.

4. In Tab. 2 ist auch die Wärmeleitfähigkeit der 3 Gase angegeben, um nochmals eine Vortäuschung des ganzen Effekts durch Unterschiede thermischer Art zwischen Vakuum und Gas auszuschließen. Das He, das mit seiner besonders hohen Wärmeleitfähigkeit in einem besonders starken Kontrast zum Vakuum in thermischer Hinsicht steht, müßte den stärksten Effekt zeigen, wenn dieser von Unterschieden thermischer Art herrührte. Es zeigt aber tatsächlich bei weitem den schwächsten.

5. Man kann versuchen, die hier gemessenen Gasbeladungseffekte mit den von Koller³ gemessenen zu vergleichen. Koller findet an einer nur 3 m μ dicken Goldfolie durch Gasbeladung eine Widerstandssenkung von 9,5 Ω auf 2,3 Ω . Rechnet man dies auf äquivalente Atomschichten Gold um, so findet man rund je 17 Atomschichten auf beiden Seiten der Folie, also eine Größenordnung mehr als bei den hier vorliegenden Ergebnissen. Man darf allerdings bei einer derartig extrem dünnen Folie, die ja selbst nur noch etwa 12 Atomschichten dick ist, sicher nicht so rechnen. Nimmt man vielmehr an, daß in der Folie wesentliche Oberflächenschichten durch Behinderung ihrer Leitungselektronen praktisch nichtleitend sind und die Leitfähigkeit nur einer äußerst dünnen Mittelzone zukommt, so kann sehr wohl ein „Herausziehen der Behinderungsgrenze“ durch die Gasbeladung um beiderseits nur wenige Atomschichten eine Steigerung des Leitwertes auf das 4-fache bringen.

6. Zur Deutung der Ergebnisse der hier vorlie-

genden Untersuchungen bieten sich zwei Wege.

a) Entweder kann man annehmen, daß die Gasatome, welche von dem Metall adsorbiert werden und vielleicht auch bis zu einer geringen Tiefe in dasselbe eindringen, hierbei ionisiert werden und Elektronen als freie Elektronen in das Metall abgeben. Diese Hypothese haben schon in einer früheren Arbeit Kindinger und Koller⁴ zur Erklärung der Anomalien der optischen Konstanten dünner Metallschichten herangezogen. Sie würde zwar die Reihenfolge der Gase O_2 , Ar, He bei dem Effekt erklären, da dies die Reihenfolge zunehmender Ionisierungsspannung ist. Andererseits ist es bei dem hohen Wert der Ionisierungsspannung von 13½ Volt beim Sauerstoff, sogar 24½ Volt beim Helium, verglichen mit der Metall-Potentialschwelle von nur wenigen Volt, kaum denkbar, daß die Gasatome an der Metalloberfläche ionisiert werden.

b) Viel wahrscheinlicher ist ein anderer Mechanismus, der davon ausgeht, daß im Mittel im Vakuum die Leitungselektronen der äußersten Atomschichten infolge des in Oberflächennähe gestörten Potentialverlaufs weitgehend behindert sind, so daß sie nicht oder nur sehr bedingt am Stromtransport teilnehmen. Adsorbiert das Metall nun eine Gasschicht, so sind die bisher äußersten Metallatome nicht mehr die äußersten, und wenn auch die neu hinzugekommenen Atomschichten nicht aus Metallatomen bestehen, so werden sie doch den Potentialverlauf der bisher äußersten Atomschichten dem normalen, inneren mindestens annähern, so daß die Behinderungsgrenze der Metallelektronen weiter nach außen verlegt wird und der Leitwert zunimmt. Die adsorbierten Gasatome verhalten sich also in ihrer Wirkung auf den Leitwert zwar nicht quantitativ genau so, aber doch ähnlich, als ob sie selbst Metallatome wären. Daß hierbei ein Herausrücken der Behinderungsgrenze um Größenordnungen von einer Atomschicht auftritt, wie die Meßergebnisse zeigten, ist durchaus plausibel.

⁴ M. Kindinger u. K. Koller, Z. Physik 110, 237 [1938].