

# ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 14.

1. *Über den Austritt negativer Ionen*<sup>1)</sup>  
*aus glühenden Metallverbindungen und damit*  
*zusammenhängende Erscheinungen;*  
*von A. Wehnelt.*

Inhalt: I. Qualitative Untersuchung von Metallverbindungen auf ihre Fähigkeit, im glühenden Zustande den Kathodenfall herabzusetzen.

II. Quantitative Untersuchung über den Einfluß glühender Metalloxydelektroden auf die elektrische Strömung in Gasen. A. Versuchsanordnung zur Messung der Temperaturen. B. Einfluß glühender Metalloxydelektroden auf die unselbständige Strömung. 1. Versuche bei Atmosphärendruck. 2. Versuche bei niederen Drucken. 3. Ergebnisse und Folgerungen. C. Einfluß glühender Metalloxydelektroden auf die selbständige Strömung. 1. Glühende Metalloxyde als Kathoden. 2. Glühende Metalloxyde als Anoden. 3. Ergebnisse und Folgerungen.

III. Benutzung heißer Metalloxyde zur Erzeugung sehr weicher Kathoden- und Kanalstrahlen.

IV. Stromverteilung an einer glühenden, nur teilweise mit Oxyd bedeckten Kathode.

V. Resultate.

Über die Bildung positiver und negativer Ionen an glühenden reinen Metallen liegt eine Fülle älterer und neuerer Abhandlungen vor.<sup>2)</sup> Dieselben behandeln die Abhängigkeit der Ionenbildung von der Temperatur, von der Natur und der Reinheit der untersuchten Metalle, sowie vom Druck und der Art der verwandten Gase.

In einer kürzeren Mitteilung<sup>3)</sup> habe ich gezeigt, daß nicht nur die Metalle, sondern auch eine ganze Reihe von Metalloxyden im glühenden Zustande Ionen aussenden, und zwar in

1) Mit Ionen bezeichne ich allgemein die die in Elektrizitätsleitung Gasen vermittelnden positiven und negativen Teilchen.

2) Ausführliche Literaturangaben sind z. B. enthalten in J. J. Thomson, Conduction of Electricity through gases p. 155—192.

3) A. Wehnelt, Sitzungsber. d. physik.-med. Soz. Erlangen p. 150 bis 158. 1903.

viel stärkerem Maße als die reinen Metalle. Hiermit in innigem Zusammenhange hat sich die Tatsache ergeben, daß glühende Metalloxyde den Kathodenfall im Vakuum stark herabsetzen.

Eine Reihe von Erscheinungen, die mit dieser Ionenbildung zusammenhängt, habe ich in zwei weiteren Mitteilungen<sup>1)</sup> beschrieben. Den Ausgangspunkt dieser Untersuchungen bildete eine gelegentliche Beobachtung von Hrn. Prof. E. Wiedemann, welcher fand, daß aus glühenden Drähten im Vakuum häufig bei abnorm niedrigen Potentialdifferenzen dünne Kathodenstrahlenbündel austreten.

In der vorliegenden Abhandlung sollen die von mir angestellten älteren und neueren Versuche über die Aussendung von Ionen durch heiße Metalloxyde, sowie die damit zusammenhängende Herabsetzung des Kathodenfalles der Glimmentladung ausführlicher beschrieben werden.

#### I. Qualitative Untersuchung von Metallverbindungen auf ihre Fähigkeit, im glühenden Zustande den Kathodenfall herabzusetzen.

Erhitzt man einen Platindraht oder Kohlenfaden im Vakuum, so ist sein Verhalten, je nachdem er als Anode oder Kathode dient, wesentlich verschieden. W. Hittorf<sup>2)</sup> und später E. Goldstein<sup>3)</sup> fanden, daß bei weißglühender Kathode, gleichgültig ob dieselbe aus Metall oder Kohle bestand, der Kathodenfall verschwand, so daß bereits bei geringen Potentialdifferenzen Ströme durch Gase gingen bei so niedrigen Drucken, daß bei nicht weißglühender Kathode selbst die hoch gespannten Entladungen eines Induktoriums nicht durch das Rohr zu gehen vermochten.

Beide Forscher fanden weiter, daß eine starke Erhitzung der Anode keinen Einfluß auf das Entladungspotential hat.

Quantitativ wurden diese Verhältnisse in neuerer Zeit von J. A. Cunningham<sup>4)</sup> untersucht. Er findet, daß der Kathodenfall bis zu Temperaturen von 1600° C., abgesehen von kleinen Abweichungen, der normale bleibt, bei weiter ge-

1) A. Wehnelt, Verhandl. d. Deutsch. physik. Gesellsch. 5. p. 255 bis 258 und p. 423—426. 1903.

2) W. Hittorf, Wied. Ann. 21. p. 119. 1884.

3) E. Goldstein, Wied. Ann. 24. p. 79—92. 1885.

4) J. A. Cunningham, Phil. Mag. (7) 4. p. 684—703. 1902.

steigert Temperatur jedoch schnell zu sehr niedrigen Werten sinkt, während der Anodenfall nur sehr wenig mit zunehmender Temperatur abnimmt.

Verwendet man als glühende Kathoden nicht sehr sorgfältig gereinigte Platindrähte, so ergibt sich aus meinen Versuchen häufig schon bei Temperaturen von ca.  $800^{\circ}$  ein abnorm niedriger Kathodenfall.

Ich habe nun untersucht, welche Verunreinigungen<sup>1)</sup> eine so starke Erniedrigung des Kathodenfalles veranlassen und gefunden, daß eine ganze Reihe von Metallverbindungen (besonders Oxyde, jedoch auch Fluoride, Chloride etc.) in dieser Beziehung wirksam sind.

*Versuchsordnung.* Zur Untersuchung der Metalloxyde auf ihre Fähigkeit, im Glühzustande den Kathodenfall herabzusetzen, diente folgende Einrichtung.

In einem Entladungsrohr  $R$  (Fig. 1 (a)) befand sich eine lange Schieferplatte  $P$ , auf welcher zwei Reihen von Klemmen  $k$  angebracht waren, welche, wie aus Fig. 1 (c) zu ersehen, zur Befestigung schmaler Platinstreifen  $p$  (3 cm lang, 0,2 cm breit und 0,03 cm dick) dienten. Die eine Reihe Klemmen  $k$  war unterhalb der Schieferplatte miteinander leitend verbunden, während jede Klemme der anderen Reihe unterhalb der Schieferplatte mit einem Kupferdraht  $D$  (Fig. 1 (c)) verbunden war. Das Rohr  $R$  hatte elf Seitenröhren  $r$ , in die von unten starke Kupferdrähte gekittet waren, und die im übrigen mit Quecksilber gefüllt waren. In die ersten zehn Seitenröhren  $r$  tauchten die zehn Zuleitungsdrähte  $D$  der einen Klemmenreihe, in das elfte Rohr  $r$  tauchte ein Draht, der zu der anderen unter sich verbundenen Klemmenreihe führte. Diese Anordnung gestattete, jeden der zehn Platinstreifen  $p$  einzeln mit Hilfe einer Akku-

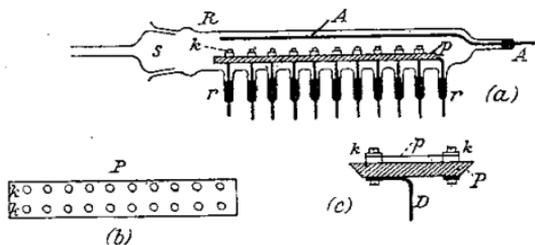


Fig. 1.

<sup>1)</sup> Die häufigste Verunreinigung ist die durch Luftpumpenfett, das meist Metallsalze enthält.

mulatorenbatterie zu erhitzen, also der Reihe nach zehn Substanzen bei einmaliger Evakuation des Rohres  $R$  zu untersuchen. Die Schieferplatte  $P$  konnte durch den Schliff  $S$  behufs Auswechslung der mit Metallverbindungen bedeckten Platinstreifen  $p$  aus dem Rohr  $R$  herausgenommen werden. Über der Schieferplatte befand sich ein mit dieser gleich langer Aluminiumdraht  $A$ , der als Anode diente.

*Prüfung der Metallverbindungen.* Die Prüfung der Metallverbindungen geschah folgendermaßen. Der sorgfältig gereinigte, in konzentrierter Salpetersäure ausgekochte und in destilliertem Wasser abgespülte Platinstreifen wurde meist mit der Lösung des Nitrates, mitunter jedoch auch mit derjenigen anderer Verbindungen des zu untersuchenden Metalles bestrichen. Durch mäßiges Erwärmen wurden die Metallverbindungen dann getrocknet, und die Platinstreifen auf der Schieferplatte befestigt. Diese wurde in das Rohr  $R$  gebracht, und dasselbe bis auf etwa 0,01 mm evakuiert. Die Anode wurde unter Zwischenschaltung eines Jodkadmiumwiderstandes mit dem positiven Pol einer Batterie von 600 Volt Spannung verbunden, deren negativer Pol geerdet war. Zum Messen der Spannung diente ein Braunsch'sches Elektrometer, dessen Nadel mit  $A$  verbunden, und dessen Gehäuse geerdet war.

In den Stromkreis der zur Erhitzung der Platinstreifen  $p$  dienenden Batterie war ein Präzisionsampèremeter und ein Rheostat eingeschaltet. Der Stromkreis, also mit ihm die als Kathoden dienenden Platinstreifen  $p$ , war geerdet. Da die Streifen alle gleich breit und dick waren, so gibt die Stromstärke ein relatives Maß für die Temperatur.

Waren die Platinstreifen kalt, so vermochte die niedrige Spannung von 600 Volt bei dem tiefen Druck keinen Strom durch das Rohr zu senden. Erhitzt man nun allmählich einen Platinstreifen, so tritt eine leuchtende Entladung im Rohr ein, sobald der bei so tiefen Drucken mehrere tausend Volt betragende Kathodenfall durch Erhitzung der Substanz auf einen bestimmten unter 600 Volt liegenden Wert gesunken ist; gleichzeitig verringert sich der Ausschlag des Elektrometers.

Erhitzte man einen reinen Platinstreifen, so zeigte sich bei meinen Versuchen, daß die leuchtende Entladung einsetzte, wenn das Blech auf starke Weißglut, also auf ca. 1600° C.

erhitzt wurde. Wurden Platinstreifen, die mit einer Metallverbindung bedeckt waren, erhitzt, so trat bei einer ganzen Anzahl derselben bereits bei viel niedrigeren Temperaturen ein schnelles Sinken des Kathodenfalles ein.

In der folgenden Tab. I sind die bisher von mir untersuchten Metalle zusammengestellt. Dieselben kamen dabei überwiegend als Oxyde (entstanden durch Erhitzung der Nitate, Oxyhydrate und Karbonate), in seltenen Fällen jedoch auch als Fluoride zur Untersuchung. In der linken Reihe der Tab. I stehen diejenigen Oxyde, welche bereits bei niedrigen Glühgraden dauernd einen anormal niedrigen Kathodenfall besitzen (*wirksame Oxyde*), rechts dagegen diejenigen Metalle, welche entweder überhaupt keine hitzebeständigen Oxyde bilden, oder bis zu Temperaturen von 1600° kein dauerndes Sinken des Kathodenfalles zeigen (*unwirksame Oxyde*).

Tabelle I.

Wirksame Oxyde	Unwirksame Oxyde	Wirksame Oxyde	Unwirksame Oxyde
1. Alkalimetalle.		5. Eisengruppe.	
	(Natrium)	Mangan?	Eisen
	(Kalium)		Nickel
	(Lithium)		Kobalt
			Chrom
			Uran
2. Alkalierdmetalle.		6. Zinngruppe.	
Baryum			Zinn
Strontium			Blei
Calcium			Wismut
			Silber
			Kupfer
3. Magnesiumgruppe.			
Magnesium	Beryllium		
Zink	(Quecksilber)		
Kadmium			
4. Erdmetalle.			
Yttrium	Aluminium		
Lanthan	Thallium		
Zirkon	Titan		
Thor	Cer		

Die Verbindungen der Alkalimetalle sind nicht hitzebeständig, sondern zersetzen sich bei höheren Temperaturen in ihre Bestandteile; dabei tritt vorübergehend eine leuchtende Entladung ein, die ihren Ursprung dem Vorhandensein der Dämpfe der Alkalimetalle verdankt. Über die Potentialgefälle in denselben liegen bisher keine quantitativen Bestimmungen vor, indes dürfte aus Versuchen von E. Wiedemann<sup>1)</sup> und anderen über das Leuchten von Gasen, die Natriumdämpfe enthalten, und denen von O. Lehmann<sup>2)</sup> über den Durchgang starker Ströme durch Natrium und Kaliumdämpfe folgen, daß dieselben bereits bei niedrigen Potentialen den Stromdurchgang gestatten.

Das Quecksilberoxyd wird bei höheren Temperaturen ebenfalls zersetzt, wobei die Quecksilberdämpfe eine Entladung bei ganz niedriger Potentialdifferenz bedingen.

Um diese durch sekundäre Erscheinungen hervorgerufene Herabsetzung des Entladungspotentiales auszuschließen, wurde jedes Platinblech im Vakuum einige Zeit auf heller Weißglut erhalten. Hierdurch wurde erreicht, daß alle zersetzlichen Metallverbindungen entfernt, also von der Beobachtung ausgeschlossen wurden.

Von den hitzebeständigen Oxyden zeigen diejenigen der alkalischen Erden in ganz besonderem Maße die Eigenschaft, den Kathodenfall bereits bei nicht allzu hohen Temperaturen (zwischen 800 und 1000° C.) herabzusetzen. Etwas höherer Temperaturen bedürfen bereits die Oxyde der Magnesiumgruppe. Von den Oxyden der Erdmetalle zeigen vier die Erscheinung, vier andere dagegen nicht. Da die ersteren sehr schwer rein darzustellen sind, so liegt die Vermutung nahe, daß sie durch Oxyde der alkalischen Erden verunreinigt sind.

Aus der Eisengruppe war nur Manganoxyd dauernd wirksam, wenn käufliches verwendet wurde; wurde es jedoch durch Erhitzung des Nitrates hergestellt, so war es völlig unwirksam, so daß anzunehmen ist, daß das käufliche Manganoxyd auch verunreinigt war.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 520. 1878.

2) O. Lehmann, Verhandl. d. Karlsruher Naturf.-Ver. p. 12. 1896.

## II. Quantitative Untersuchung über den Einfluß glühender Metalloxydelektroden auf die elektrische Strömung in Gasen.

Die obigen Versuche haben ergeben, daß eine Reihe von Metalloxyden die Fähigkeit besitzt, den Kathodenfall bereits bei niedrigeren Temperaturen herabzusetzen, als dies die reinen Metalle vermögen. Diese Tatsache findet ihre Erklärung in der bereits bei relativ niedrigen Temperaturen bedeutenden Aussendung negativer Ionen durch heiße Metalloxyde, wie ich bereits mitgeteilt habe.<sup>1)</sup>

In diesem Kapitel seien die Ergebnisse von quantitativen Versuchen über elektrische Strömung in Gasen unter Benutzung heißer Metalloxydelektroden mitgeteilt, wobei zwei Fälle gesondert behandelt sind und zwar 1. die *unselbständige Strömung*, und 2. die *selbständige Strömung*.

Unter *unselbständiger Strömung* sei dabei diejenige verstanden, die nur durch das Vorhandensein sekundär erzeugter Ionen (hier durch glühende Metalloxyde) aufrecht erhalten wird und die erlischt, sobald die sekundäre Ionenbildung aufhört. Unter *selbständiger Strömung* hingegen sei diejenige verstanden, die sich durch selbstgeschaffene Ionen unabhängig von etwa vorhandener sekundärer Ionisation aufrecht erhält.

Diesen beiden Fällen entsprechend ist das folgende Kapitel in zwei Abschnitte (B und C) eingeteilt, die sich mit dem Einfluß glühender Metalloxydelektroden auf die unselbständige und die selbständige Strömung beschäftigen. Diesen beiden Abschnitten geht ein Teil (A) voraus, der, um Wiederholungen zu vermeiden, die zu den Temperaturmessungen benutzten Methoden enthält.

### A. Versuchsanordnungen zur Messung der Temperaturen.

Mit den zu untersuchenden Metallverbindungen wurden meist Platindrähte und Bleche, bei einigen Versuchen auch Platiniridiumdrähte und Kohlefäden überzogen, die in dem jeweiligen Zwecke angepaßte Röhren gekittet oder eingeschmolzen wurden. Mit Hilfe von isoliert aufgestellten Akkumulatoren oder von, mit wohl isolierten Spulen versehenen

<sup>1)</sup> A. Wehnelt, Sitzungsber. d. physik.-med. Soz. Erlangen p. 150 bis 158. 1903.

Wechselstromtransformatoren, die durch einen Gleichstrom-Wechselstromumformer gespeist wurden, konnten die Drähte bez. Bleche mit den Metallverbindungen erhitzt werden.

Die Messung der Temperaturen geschah auf drei verschiedene Weisen und zwar:

1. Durch Messung des Widerstandes des Metalles.
2. Mit Hilfe von Thermoelementen.
3. Nach einer optischen Methode.

1. Temperaturmessung durch Messung des Widerstandes.

Die Widerstandsmessungen der zu den Versuchen dienenden Drähte geschah aus Strom- und Spannungsmessungen. Zu diesem Zwecke wurde der Platindraht  $D$  (0,3 bis 0,5 mm dick), Fig. 2, im Knallgasgebläse an stärkere Platindrähte

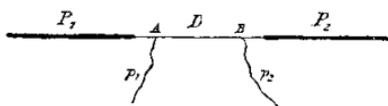


Fig. 2.

$P_1$  und  $P_2$  geschmolzen, die als Zuleitung dienten. Der abkühlenden Wirkung letzterer wegen wurde nicht, wie meist üblich, die Spannungsdifferenz an den Enden des Drahtes  $D$  gemessen, sondern es wurden in zwei Punkten  $A$  und  $B$ , die so weit von den Enden entfernt waren, daß sie sicher die gleiche Temperatur wie die Mitte des Drahtes besaßen, zwei ganz dünne (0,025 mm) Platindrähte  $p_1$  und  $p_2$  mit Hilfe von wenig Platinchlorid angelötet, zwischen denen die Spannungsdifferenz nach der Kompensationsmethode gemessen wurde. Die Wärmeableitung durch die dünnen Drähte  $p_1$  und  $p_2$ , deren Querschnitt weniger als  $\frac{1}{100}$  des Drahtes  $D$  betrug, war so gering, daß sie an den Punkten  $A$  und  $B$  die Temperatur von  $D$  nicht merklich erniedrigten. Die Stromstärke wurde mit einem Präzisionsampèremeter gemessen.

Zur Feststellung der Beziehung zwischen Temperatur und Widerstand wurde der Draht  $D$  zusammen mit einem von der Reichsanstalt geeichten Platin-Platinrhodiumthermoelement in einem elektrischen Ofen langsam bis auf  $1250^\circ$  erhitzt. Bei verschiedenen Temperaturen wurden schwache Ströme (einige Milliampère), die keine wesentliche Erhöhung der Temperatur bewirkten, durch den Draht  $D$  gesandt und durch

Kompensation die Spannung an den Enden von  $p_1$  und  $p_2$  gemessen.

Da die Temperaturen des Drahtes auf diese Weise nur bis  $1250^\circ$  zu messen war, mußten für höhere Temperaturen die Messungen mit Thermoelementen angestellt werden.

## 2. Temperaturmessung mit Thermoelementen.

Die Thermoelemente bestanden aus  $0,025$  mm dicken Platin- und Platinrhodiumdrähten. Dieselben wurden verglichen mit einem von der Reichsanstalt geeichten Platin-Platinrhodiumthermoelement.

Zur Messung der Temperatur des Drahtes  $D$  (Fig. 3) wurden die dünnen Drähte des Thermoelementes Pt und PtRh in zwei Punkten  $A$  und  $B$ , die nahe der Mitte des Drahtes  $D$  und  $1$  mm auseinanderlagen, mit ein wenig Platinchlorid angelötet. Die zweiten Lötstellen des Thermoelementes wurden auf konstanter (Zimmer-)Temperatur erhalten. Die elektromotorische Kraft wurde nach der Kompensationsmethode<sup>1)</sup> gemessen.

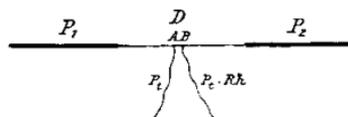


Fig. 3.

Die Wärmeableitung durch die dünnen Drähte war auch hier nicht merklich, nur mußte vermieden werden, zuviel Platinchlorid zum Anlöten desselben zu verwenden, da sonst die Lötstellen beim Glühen von  $D$  merklich dunkler als der Draht selbst erschienen.

Die Erhitzung der Drähte bez. Bleche bei Messung der Temperatur mit Thermoelementen geschah mit Wechselstrom. Der Zweigstrom derselben, der durch das Galvanometer floß, da die beiden Lötstellen etwas getrennt lagen, verursachte nur bei sehr hohen Temperaturen, also hohen Stromstärken ein schwaches Zittern des benutzten Deprezgalvanometers, das aber die Ablesung nicht störte.

## 3. Temperaturmessung auf optischem Wege.

Bei Versuchen im Vakuum war es, namentlich wenn die Platindrähte behufs Untersuchung verschiedener Substanzen

1) St. Lindeck u. R. Rothe, Zeitschr. f. Instrumentenk. 20. p. 293. 1900.

häufig gewechselt werden mußten, recht zeitraubend, jedesmal die Abzweigdrähte für die Widerstandsmessungen oder die Thermolemente anzulöten und einzukitten, zumal so feine Drähte sehr leicht reißen. Ich bestimmte daher in solchen Fällen die Temperatur nach der Methode des optischen Pyrometers von L. Holborn und F. Kurlbaum.<sup>1)</sup>

Der glühende Platindraht, dessen Temperatur bestimmt werden sollte, wurde in ein enges, horizontal liegendes Glasrohr eingekittet, das bis auf den Druck ausgepumpt wurde, der bei den späteren Messungen gebraucht werden sollte. Unmittelbar hinter den Draht stellte ich ein Platinblech, das mit Wechselstrom geglüht und dessen Temperatur mit einem Thermolement bestimmt wurde. Das Platinblech befand sich in einem engen, bis auf ca. 1 mm Druck ausgepumpten Glasgefäß, um die Luftströmungen zu vermeiden. In einer Entfernung von ca. 2 m von diesen Apparaten wurde ein Ablesefernrohr so aufgestellt, daß die nun ca. 2 cm hintereinander stehenden glühenden Körper (Platindraht und Blech) gleich scharf erschienen. Sorgte man weiter dafür, daß die Oberflächenbeschaffenheit des Drahtes die gleiche wie die des Bleches war (z. B. beide mit CaO überzogen), so verschwanden bei gleicher Temperatur beider Körper die Umrisse des glühenden Drahtes auf dem glühenden Bleche. Die Messungsergebnisse stimmten recht befriedigend mit den direkten Temperaturmessungen durch Thermolemente überein.

#### B. Einfluß glühender Metalloxydelektroden auf die unselbständige Strömung.

Bringt man ein Gas, in welchem auf irgend eine Weise erzeugte Ionen vorhanden sind, in ein elektrisches Feld, so entsteht ein elektrischer Strom, dessen Stärke mit zunehmender Feldstärke bis zu einem Grenzwerte wächst. Diesen Grenzwert nennt man den Sättigungsstrom, er entspricht dem Zustande, bei dem pro Sekunde ebensoviel Ionen durch den Strom fortgeschafft werden, wie in derselben Zeit neu gebildet werden. Der Sättigungsstrom ( $i$ ) ist dann gleich

$$i = n \cdot e,$$

1) L. Holborn u. F. Kurlbaum, Ann. d. Phys. 10. p. 225. 1903

wo  $n$  die Zahl von Ionen,  $\epsilon$  deren Ladung bedeutet, er ist also der Zahl der vorhandenen Ionen proportional.

Zur Untersuchung der Metalloxyde auf ihre Fähigkeit, im Glühzustande Ionen auszusenden, diente die Methode der Sättigungsströme. Untersucht wurde deren Beziehung zur Temperatur und zum Druck.

Als Drucke kamen dabei in Anwendung 1. Atmosphärendruck, 2. niedere Drucke (von 0,1 mm an abwärts). Versuche bei dazwischen liegenden Drucken zeigten qualitativ dasselbe wie bei Atmosphärendruck und wurden deshalb nicht eingehender verfolgt.

#### 1. Versuche bei Atmosphärendruck.

Erhitzt man ein Metall (Platin) bis zur Rotglut, so läßt sich ein in die Nähe gebrachter isolierter Leiter, wie zuerst Guthrie<sup>1)</sup>, später J. Elster und H. Geitel<sup>2)</sup> und andere Forscher<sup>3)</sup> festgestellt haben, positiv, oder negativ geladene Körper verlieren ihre Ladung. Bei höheren Temperaturen werden positive und negative Ladungen genäherter Körper gleich schnell entladen. Hiernach sendet also ein rotglühender Körper überwiegend positive Ionen aus. McClelland<sup>4)</sup> hat die Aussendung von Ionen an glühendem Platin eingehender untersucht und kommt zu dem Resultat, daß ein glühender Platindraht gleichviel positive und negative Ionen erzeugt, und zwar durch Ionisierung der ihn berührenden Luftschicht durch die dort herrschende hohe Temperatur. Den tatsächlich bei niederen Temperaturen vorhandenen Überschuß an positiven Ionen erklärt er aus der durch die Unterschiede ihrer Masse bedingten verschiedenen Beweglichkeit der positiven und negativen Ionen<sup>5)</sup>, indem er annimmt, daß bei niederen Temperaturen die Ionisierung nur in einer sehr dünnen Luftschicht

1) A. Guthrie, *Phil. Mag.* 46. p. 257. 1873.

2) J. Elster u. H. Geitel, *Wied. Ann.* 16. p. 193—222. 1882; 19. p. 588—624. 1883; 26. p. 1—9. 1885; 37. p. 315. 1889.

3) E. Branly, *Compt. rend.* 114. p. 831—834 u. p. 1531—1534. 1892; P. Villard, *Compt. rend.* 130. p. 125—127. 1900; H. A. Wilson, *Phil. Trans.* 197. p. 415—441. 1901.

4) McClelland, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 10. p. 241. 1900.

5) McClelland, *l. c.* p. 254.

am Draht vor sich geht, wobei die leicht beweglichen negativen Ionen sich am Draht entladen, während die positiven Ionen durch Luftströmungen mit fortgerissen werden. Bei höheren Temperaturen wird die ionisierte Schicht dicker, so daß nun auch negative Ionen von der Luftströmung mit fortgeführt werden. Diese Anschauung wird gestützt durch Versuche von A. Byk.<sup>1)</sup>

*Versuchsordnung.* Um die Aussendung von Ionen durch glühende Metalloxyde festzustellen, bestimmte ich die Sättigungsstromstärken bei verschiedenen Temperaturen. Ich benutzte hierzu folgende Einrichtung.

In der Achse eines Messingzylinders *Z* (Fig. 4) befand sich ein Platindraht *D*, der hart an starke Messingdrähte *M* angelötet war. Die Messingdrähte waren der Isolation wegen

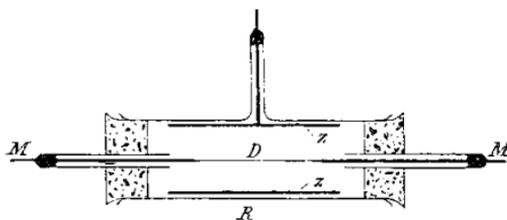


Fig. 4.

in Glasröhren gekittet und wurden in ihrer Lage in der Achse des Rohres *R* durch Korkstopfen festgehalten, die gleichzeitig Luftströmungen abhielten. Das Rohr lag horizontal, damit die vom glühenden Draht *D* aufsteigenden Luftströme und die von ihnen mitgeführten Ionen den Zylinder *Z* trafen.

Der Draht wurde durch den Strom eines Transformators mit wohl isolierter sekundärer Spule erhitzt und mit Hilfe einer Hochspannungsbatterie auf beliebig hohe positive bez. negative Potentiale geladen. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement bestimmt. Der Zylinder *Z* wurde durch ein empfindliches Spulengalvanometer zur Erde abgeleitet.

Der Draht *D* wurde zuerst stets rein und dann mit Metalloxyd auf die Aussendung von Ionen untersucht.

*Sättigungsströme und deren Beziehung zur Temperatur.* Zuerst bestimmte ich das Potential, auf welches der Draht *D* geladen werden mußte, um Sättigungsstrom zu erzielen. Einige Messungen ergaben, daß  $\pm 1000$  Volt dies bewirkten. Der

1) A. Byk, Physik. Zeitschr. 4. p. 645—648. 1903.

Draht *D* wurde nun dauernd auf diesem Potential belassen, während die Temperatur des Drahtes in weiten Grenzen geändert wurde.

Tab. II gibt 1. die an reinem Platindraht, 2. die an mit BaO überzogenem Platindraht, 3. die an mit CaO überzogenem Platindraht bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Sättigungsströme.

Tabelle II.

Beziehung zwischen Sättigungsstrom ( $i$ ) und Temperatur ( $T$ ) bei Atmosphärendruck.

## 1. Reiner Platindraht.

Temperatur	880	1050	1220	1300	1380	1460°
$i$ (Draht + geladen) 10 <sup>-8</sup> Amp.	} 0,95	1,14	1,9	4,75	10,1	26,6
$i$ (Draht - geladen) 10 <sup>-8</sup> Amp.		0,95	0,95	0,95	0,95	2,28

## 2. Draht mit BaO überzogen.

Temperatur	970	1050	1070	1090	1105	1120	1140	1220	1300	1380	1460°
$i$ (Draht + geladen) 10 <sup>-8</sup> Amp.	} 0,95	1,14	—	—	—	—	—	1,52	2,85	8,56	43,7
$i$ (Draht - geladen) 10 <sup>-8</sup> Amp.		3,8	23,7	50,7	87,5	200	400	780	—	—	—

## 3. Draht mit CaO überzogen.

Temperatur	970	1050	1070	1090	1105	1120	1220	1300	1380	1460°
$i$ (Draht + geladen)	0,4	0,4	—	—	—	—	1,4	3,6	7,6	15,0
$i$ (Draht - geladen)	3	30	56	84	140	212	—	—	—	—

In Fig. 5 stellen die ausgezogenen Kurven die Beziehung zwischen Sättigungsstromstärke und Temperatur an reinem Platindraht dar, gezeichnet nach Tab. II, 1. Aus ihnen ist zu ersehen, daß für Temperaturen unter 1450° tatsächlich mehr positive als negative Ionen ausgesendet werden, denn die Sättigungsstromstärken sind größer, wenn der Draht positiv geladen (Pt) als wenn er negativ geladen (Pt) ist. Bei Temperaturen über 145° C. scheinen sich hingegen die Verhältnisse umzukehren.

Weit auffälliger als dieser geringfügige Unterschied in der Zahl der positiven und negativen Ionen bei reinem Platindraht ist aber der Unterschied bei dem mit BaO überzogenen Draht (Fig. 5 gestrichelte Kurve, gezeichnet nach Tab. II, 2.). Während, wenn der mit BaO überzogene Draht positiv ge-

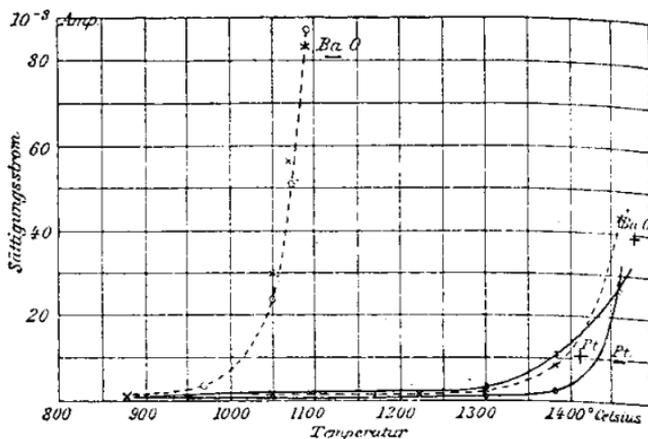


Fig. 5.

laden (Fig. 5 [BaO]), die Sättigungsströme bei verschiedenen Temperaturen nicht wesentlich von denen an reinem Platin<sup>+</sup> abweichen, sind die Sättigungsströme, wenn der Draht negativ geladen ist (Fig. 5 [BaO]), bereits bei niederen Temperaturen unvergleichlich größer. Dasselbe Verhalten zeigt der mit CaO überzogene Draht (Fig. 6, gezeichnet nach Tab. II, 3.).

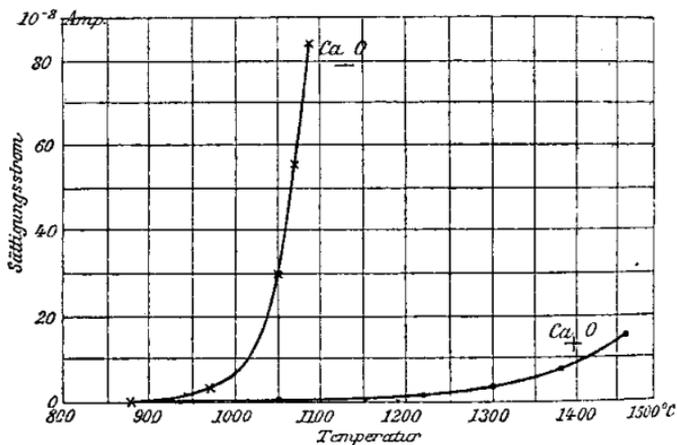


Fig. 6.

Die mitgeteilten Resultate beweisen, daß *die Oxyde der alkalischen Erden bei hohen Temperaturen unvergleichlich mehr negative Ionen aussenden als Platin.*

Während bei letzterem die Bildung negativer Ionen gegen die Ionisierung der Luft selbst (Erzeugung gleichviel positiver und negativer Ionen) zurücktritt, überwiegen bei den Metalloxyden bereits bei relativ niederen Temperaturen die negativen Ionen bedeutend.

In der Zeit seit meiner ersten Veröffentlichung ist, veranlaßt durch meine Beobachtungen, bereits in zwei weiteren Fällen nachgewiesen worden, daß CaO zahlreiche negative Ionen aussendet. Hr. J. Stark<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß eine mit den Oxyden von Ca, Mg, Al, Th und Zr bedeckte Kathode die Zündung eines Lichtbogens erleichtert, da die zahlreichen negativen Ionen, die sie erzeugen, für die Existenz desselben von Wichtigkeit sind. Hr. F. L. Tufts<sup>2)</sup> hat ferner gezeigt, daß ein mit CaO überzogener Platindraht den Kathodenfall in einer Flamme außerordentlich stark herabsetzt, was sich auch aus der Aussendung zahlreicher negativer Ionen durch die wirksamen Oxyde erklärt.

## 2. Versuche bei niederen Drucken.

Erhitzt man einen Platindraht im Vakuum, so sendet derselbe nach J. Elster und H. Geitel<sup>3)</sup> hauptsächlich negative Ionen aus. J. J. Thomson<sup>4)</sup> bestimmte für diese Geschwindigkeit und Verhältnis von Ladung zur Masse und fand diese Größen in voller Übereinstimmung mit den an Kathodenstrahlen beobachteten.

Die Zahl der von glühendem Platindraht im Vakuum ausgesandten negativen Ionen wurde eingehend untersucht von Hrn. O. W. Richardson.<sup>5)</sup> Nach ihm läßt sich die Beziehung zwischen der Zahl der Ionen und der absoluten Temperatur durch eine aus dem Boltzmann-Maxwellschen Geschwindig-

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 5. p. 82. 1904.

2) F. L. Tufts, Physik. Zeitschr. 5. p. 77. 1904.

3) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 37. p. 315. 1889.

4) J. J. Thomson, Phil. Mag. 48. p. 547. 1899.

5) O. W. Richardson, Proc. Cambr. Phil. Soc. 11. p. 286—295. 1901; Phil Trans. 201. p. 516. 1903.

keitsverteilungsgesetz abgeleitete Exponentialfunktion darstellen. Aus seinen Beobachtungen ergibt sich die Zahl der in der Volumeneinheit enthaltenen negativen Ionen zu rund  $10^{21}$ .

McClelland<sup>1)</sup> findet auch, daß im Vakuum überwiegend negative Ionen von glühendem Platin ausgesandt werden.

H. A. Wilson<sup>2)</sup> findet bei nicht sorgfältig gereinigten Platindrähten große Unregelmäßigkeiten in der Aussendung negativer Ionen (vermutlich waren Metalloxyde auf dem Platindraht vorhanden). Spuren von Phosphorpentoxyd, sowie auch alkalische Salze und Anwesenheit von Wasserstoff erhöhen die Zahl der negativen Ionen. Kochen des Platins in Salpetersäure verringert die Zahl der negativen Ionen.

Ich habe in einer kürzeren Mitteilung<sup>3)</sup> die Aussendung negativer Ionen von glühenden Metalloxyden bei niedrigen Drucken bereits beschrieben und gebe im folgenden meine diesbezüglichen Versuche ausführlicher wieder.

*Versuchsordnung.* Die Aussendung von negativen Ionen durch glühende Oxyde der alkalischen Erden bei niedrigen Drucken wurde nach der Methode der Sättigungsströme untersucht. Hierzu diente ein Rohr *R* (Fig. 7). In der Achse

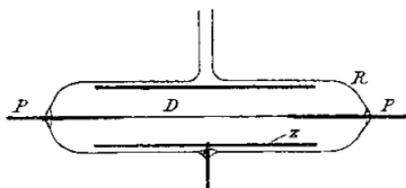


Fig. 7.

desselben befand sich der mit dem Oxyd überzogene dünne Platindraht *D*, dessen Temperatur nach einer der oben beschriebenen Methoden gemessen wurde. Die Zuleitungen zum Draht *D* (starke Platindrähte *P*) waren eingeschmolzen. Ebenso

war die Zuleitung zu dem den Draht konzentrisch umschließenden Messingzylinder *Z* eingeschmolzen. Um Fettdämpfe zu vermeiden wurde das Rohr mit Schliffen, die nur durch Quecksilber gedichtet waren, an eine besondere kleine, automatisch wirkende Fallpumpe angeschlossen, bei der auch keinerlei Fettdichtungen angewandt waren. Die Quecksilberdämpfe

1) McClelland, Proc. Cambr. Phil. Soc. 11. p. 296. 1901.

2) H. A. Wilson, Proc. of the Roy. Soc. 72. p. 242—276. 1903; Phil. Trans. 202. p. 252. 1903.

3) A. Wehnelt, Sitzungsber. d. physik.-med. Soz. Erlangen p. 150 bis 158. 1903.

wurden von dem Rohr durch ein mit festgestopftem Blattgold gefülltes, zwischen Pumpe und Rohr befindliches Röhrrchen abgehalten.

Zur Bestimmung der Sättigungsstromstärken wurde der mit CaO überzogene Draht auf verschiedene Potentiale gebracht und die durch den Zylinder *Z* zur Erde abfließende Elektrizitätsmenge mit einem Spulengalvanometer gemessen.

Bei positiver Ladung des Drahtes waren die Ströme zu schwach, um sie mit dem Galvanometer (1 Skt. =  $10^{-9}$  Amp.) noch messen zu können. *Das glühende Oxyd sendet also im Vakuum keine nennenswerte Zahl von positiven Ionen aus.*

Beim Anlegen negativer Potentiale hingegen erhält man starke Ströme, woraus folgt, daß *die Oxyde im Vakuum zahlreiche negative Ionen aussenden.*

Beim Anlegen der negativen Potentiale darf man dieselben nicht sprunghaft ändern, da dann leicht eine leuchtende Entladung (selbständige Strömung) eintritt, die mit dem Transport weit größerer Elektrizitätsmengen verknüpft ist. Veranlaßt wird das Einsetzen der leuchtenden Entladung wohl durch kleine Fünkchen, die beim Anlegen, namentlich höherer Potentiale entstehen und zu starken Potentialschwankungen Veranlassung geben. Ich erhielt nur gute und übereinstimmende Resultate, wenn ich die Potentiale ganz kontinuierlich variierte. Hierzu benutzte ich folgende Vorrichtung:

Ein 2 cm weites und 100 cm langes Glasrohr *R* (Fig. 8) war gefüllt mit destilliertem Wasser, dem zur Erhöhung seiner Leitfähigkeit etwas Leitungswasser zugesetzt war. Durch dieses Rohr wurde Strom (10 bis  $20 \cdot 10^{-3}$  Amp.) einer Hochspannungsbatterie *B* (250 bis 500 Zellen) gesandt mit Hilfe zweier in Glas eingeschmolzener Platindrähte *E*<sub>1</sub> und *E*<sub>2</sub>. *E*<sub>1</sub> war mit dem negativen Pol der Hochspannungsbatterie *E*<sub>2</sub> mit deren positiven Pol verbunden und geerdet. Eine verschiebbare Elektrode *S* (ebenfalls bestehend aus einem in Glas ein-

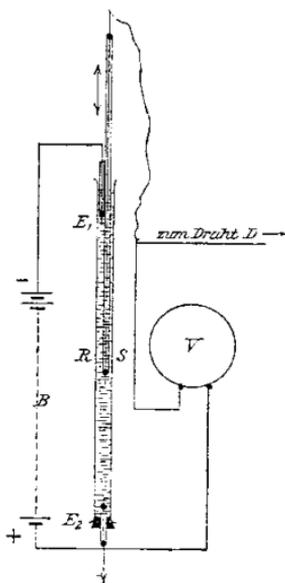


Fig. 8.

geschmolzenen Platindraht) war verbunden mit dem mit CaO überzogenen Draht und mit der einen Klemme eines bis 250 Volt zeigenden Präzisionsvoltmeters  $V$  von  $72000 \Omega$  Widerstand, dessen Meßbereich durch Vorschaltung eines gleichen Widerstandes bis auf 500 Volt ausgedehnt werden konnte. Die zweite Klemme des Voltmeters war geerdet. Durch Verschieben der Elektrode  $S$  konnte somit das Potential des Drahtes kontinuierlich bis auf 500 Volt gesteigert werden.

*Abhängigkeit der Sättigungsstromstärken vom Druck.* Da glühende Platindrähte im Vakuum viel Gas (Wasserstoff) abgeben, so ist der Druck schwer völlig konstant zu halten. Ich prüfte daher erst die Abhängigkeit der Sättigungsstromstärken ( $i$ ) vom Druck ( $p$ ) bei einem mit CaO überzogenen Draht. Die Resultate sind in Tab. III enthalten.

Tabelle III.

Beziehung zwischen Sättigungsstromstärken ( $i$ ) und Druck ( $p$ )  
bei konstanter Temperatur ( $T$ ).

$$T = 1300^\circ \text{C.}$$

$p$	0,005	0,02	0,1	1	5	10	20
$i$ (Amp.)	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$

Fig. 9<sup>1)</sup> gibt die Resultate der Tabelle graphisch wieder. Von 0,1 mm Druck an aufwärts nehmen die Sättigungsströme rasch ab, während dieselben für Drucke unter 0,1 mm nahezu konstant<sup>2)</sup> sind. Ich benutzte deshalb und auch der folgenden Tatsache wegen stets Drucke unter 0,1 mm.

Bestimmt man die Beziehung zwischen Potential und Stromstärke bei tiefen Drucken (unter 0,1 mm), so ergeben sich stets Kurven von der Form Fig. 10 (a) also ausgeprägte Sättigungsstromstärken. Dieselbe Beziehung bei höheren Drucken liefert hingegen Kurven, die wie in Fig. 10 (b) dargestellt ist, nur

1) Eine ähnliche Kurve findet H. A. Wilson (Phil. Trans. 202. p. 252. 1903) für die Beziehung zwischen Sättigungsstrom und Druck bei reinem Platin.

2) McClelland (Proc. Camb. Soc. 11. p. 296. 1902) fand keine Änderung der Sättigungsströme zwischen  $\frac{1}{25}$  und  $\frac{1}{240}$  mm, Zahlen, die nahe mit den meinigen übereinstimmen.

eine Andeutung von Sättigungsstrom im Wendepunkt besitzen, da hier leicht Ionisierung durch Ionenstoß auftritt.

*Beziehung zwischen Sättigungsstromstärke und Temperatur.*

Bei Anwendung niedriger Drucke (unter 0,1 mm) habe ich für

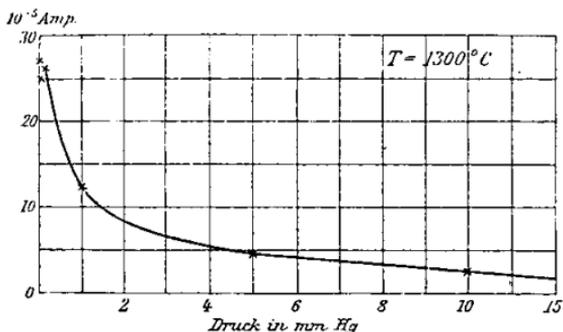


Fig. 9.

CaO und BaO die Abhängigkeit der Sättigungsstromstärken von der Temperatur ermittelt. Tab. IV enthält die Messungs-

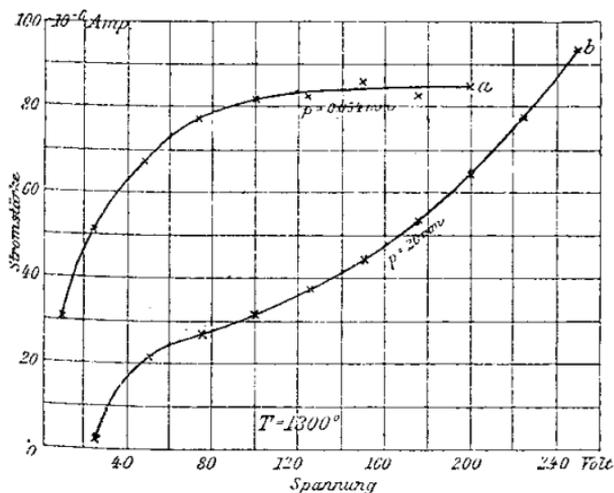


Fig. 10.

ergebnisse. Statt der Sättigungsstromstärken sind die Sättigungsstromdichten, d. h. die durch die Oberflächeneinheit des glühenden Oxydes gehenden Stromstärken in der Tabelle verzeichnet.

Tabelle IV.

Beziehung zwischen Sättigungsstromdichte ( $i$ . cm<sup>-2</sup>) und Temperatur ( $T$ ).1. Draht mit BaO überzogen.  $p = 0,04$  mm Hg.

$T$	960	1050	1140	1220	1300	1380	1460
$i$ . cm <sup>-2</sup>	$5 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$3,14 \cdot 10^{-6}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$

2. Draht mit CaO überzogen.  $p = 0,03$  mm Hg.

$T$	945	1012	1075	1133	1192	1252	1367
$i$ . cm <sup>-2</sup>	$10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$

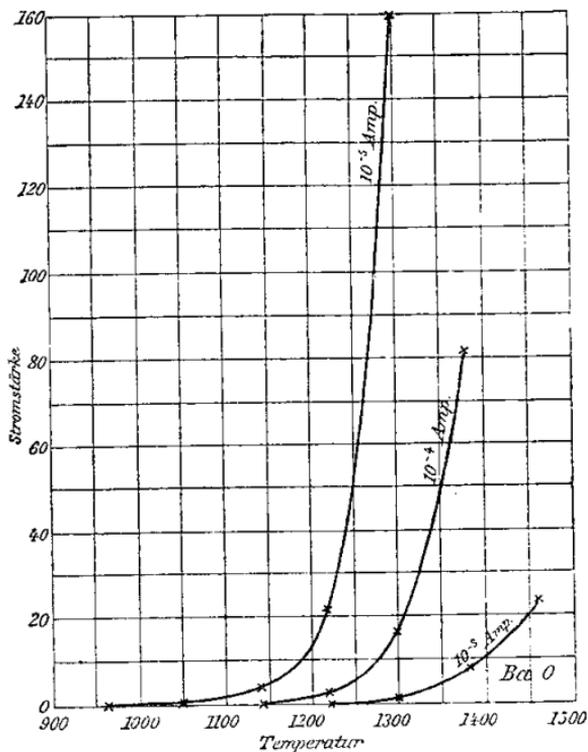


Fig. 11.

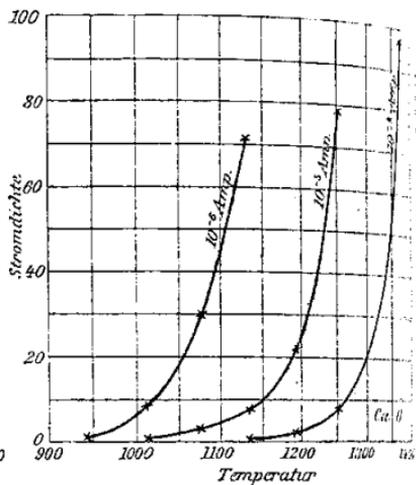


Fig. 12.

Fig. 11 zeigt graphisch die Resultate für BaO (Tab. IV, 1.),  
 Fig. 12 diejenigen für CaO (Tab. IV, 2.).

3. Ergebnisse und Folgerungen aus obigen Versuchen.

Sowohl die Versuche bei Atmosphärendruck, als auch diejenigen bei tiefen Drucken ergeben, daß die Metalloxyde in großer Zahl negative Ionen aussenden.

Für Drucke unter 0,1 mm ist die für eine bestimmte Temperatur ausgesandte Zahl von negativen Ionen unabhängig vom Druck. Wächst der Druck über 0,1 mm, so nimmt die Zahl der negativen Ionen schnell ab.

Mit steigender Temperatur wächst die Zahl der vom glühenden Metalloxyd ausgesandten negativen Ionen außerordentlich schnell an.

Vergleicht man die Kurven, welche die Beziehung zwischen Sättigungsstromstärken und Temperaturen bei sehr niederen Drucken für CaO und BaO darstellen (Figg. 11 u. 12 p. 444) mit den von Hrn. O. W. Richardson<sup>1)</sup> für reines Platin gefundenen, so ergibt sich, daß dieselben vollkommen denselben Charakter tragen.

Für die Beziehung zwischen der Zahl der ausgesandten negativen Ionen und der Temperatur leitet Hr. Richardson<sup>2)</sup> aus dem Boltzmann-Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz folgende Formel ab:

$$N = n \cdot \sqrt{\frac{R}{2 m \pi}} \Theta^{1/2} e^{-b/\Theta}.$$

Hierin bedeutet  $N$  die Zahl der pro Oberfläche ausgehenden,  $n$  die in der Volumeneinheit (Platin) enthaltenen negativen Ionen;  $R$  die Gaskonstante und  $m$  die Masse eines negativen Ions,  $\Theta$  die absolute Temperatur und  $b$  eine konstante Zahl.

Ist  $n$  konstant, so kann die Formel geschrieben werden

$$(2) \quad N = A \cdot \Theta^{1/2} e^{-b/\Theta},$$

wo  $A$  und  $b$  konstante Zahlen sind.

Die Zahl der pro Flächeneinheit ausgesandten Ionen ist mit dem Sättigungsstrom durch die Formel

$$C = N \varepsilon S$$

verknüpft, in der  $C$  die Stromstärke im elektrostatischen Maßsystem,  $\varepsilon$  die Ladung eines negativen Ions,  $S$  die Oberfläche des glühenden Drahtes bedeutet.

Hr. Richardson prüft Formel (2), indem er sie logarithmiert:

$$\log C - \log \varepsilon S = \log A + \frac{1}{2} \log \Theta - \frac{b}{\Theta} \log e.$$

1) O. W. Richardson, Proc. Cambr. Phil. Soc. 11. p. 291. 1901.

2) l. c. p. 287.

Setzt man hierin

$$\log C - \frac{1}{2} \log \Theta = y,$$

$$\log A + \log \epsilon S = A,$$

$$b \log e = B$$

und

$$\frac{1}{\Theta} = x,$$

so wird

$$y = A - Bx,$$

d. h. wenn man die Werte von  $\log C - \frac{1}{2} \log \Theta = y$  als Ordinaten, und die Werte von  $1/\Theta = x$  als Abszissen aufträgt, so müssen die Punkte auf einer geraden Linie liegen.

Diese Beziehung bestätigt sich nun für reines Platin, wie Hr. Richardson<sup>1)</sup> gezeigt hat, sehr gut. Ich habe diese Formel für Calciumoxyd geprüft, indem aus Tab. IV, 2. (p. 444) die Werte für  $\log C - \frac{1}{2} \log \Theta$  und  $1/\Theta$  für verschiedene Temperaturen  $T$  berechnete. Dieselben sind in Tab. V zusammengestellt.

Tabelle V.

$T$	945	1012	1075	1133	1192	1252	1367 <sup>o</sup>
$\log C - \frac{1}{2} \log \Theta$	1,93	2,85	3,34	3,76	4,24	4,78	5,86
$1/\Theta \cdot 10^5$	82,1	78,0	74,3	71,2	68,2	65,5	61,0

Die Zahlen dieser Tabelle graphisch dargestellt geben in der Tat, wie Fig. 13 zeigt, nahezu *eine gerade Linie*; die *Richardsonsche Formel stellt also auch die Beziehung zwischen der Zahl der negativen Ionen und der Temperatur bei glühenden Metalloxyden gut dar.*

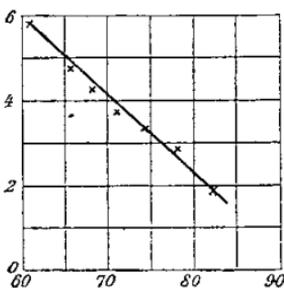


Fig. 13.

Da nach Gleichung (1) die Zahl der in der Volumeneinheit enthaltenen negativen Ionen ( $n$ ) der pro Oberflächeneinheit ausgesandten Zahl ( $N$ ) proportional ist, und letztere, wie ein Vergleich der von mir an glühendem CaO gefundenen Werte mit denen von Hrn. Richardson an glühendem reinen Platin gefundenen zeigt, rund 1000 mal größer ist, so folgt daraus,

1) l. c. p. 293.

daß die in der Volumeneinheit von  $\text{CaO}$  enthaltene Zahl von negativen Ionen auch rund 1000 mal größer ist, als die in der Volumeneinheit Platin enthaltenen. Hr. Richardson findet, daß rund  $10^{21}$  negative Ionen in  $1 \text{ cm}^3$  Platin enthalten sind. Hiernach müssen also in  $1 \text{ cm}^3$   $\text{CaO}$  rund  $10^{24}$  negative Ionen enthalten sein. Nun enthält  $1 \text{ cm}^3$   $\text{CaO}$  rund  $10^{22}$  Moleküle, es würden demnach auf jedes Molekül ca. 100 negative Ionen entfallen, ein zum mindesten überraschendes Resultat.

Noch höhere Werte für die in der Volumeneinheit enthaltene Zahl von negativen Ionen findet O. W. Richardson<sup>1)</sup> für Natrium und Kohle, und zwar für ersteres  $10^{26}$ , für letzteres  $10^{29}$  negative Ionen pro  $\text{cm}^3$ . Hiernach würden auf ein Molekül Na rund  $10^4$ , auf ein Molekül C rund  $10^7$  negative Ionen entfallen, indessen hält Hr. Richardson diese Werte nicht für einwandfrei. Vermutlich hat Hr. Richardson bei diesen Versuchen bereits eine selbständige Strömung (leuchtende Glimmentladung) gehabt, die mit dem Transport weit größerer Elektrizitätsmengen verknüpft ist.

### C. Einfluß glühender Metalloxydelektroden auf die selbständige Strömung.

Die qualitativen Versuche in Kapitel I. hatten ergeben, daß eine Reihe von Metalloxyden im Glühzustande den Kathodenfall der selbständigen Strömung (Glimmentladung) stark herabsetzen. Im Folgenden seien quantitative Versuche mitgeteilt, die die Beziehung zwischen Kathodenfall einerseits, Stromstärke, Druck und Temperatur andererseits, sowie zwischen Anodenfall und Temperatur behandeln. Hieran schließen sich Folgerungen aus den Messungsergebnissen.

#### 1. Glühende Metalloxyde als Kathoden.

*Versuchsordnung.* Zu den Versuchen über die Abhängigkeit des Kathodenfalles von der Stromstärke, der Temperatur und dem Druck eignen sich nur die wirksamen Oxyde (p. 429), von diesen besonders gut die Oxyde der alkalischen Erden. Dieselben waren auf einen Platindraht  $D$  (Fig. 14) aufgetragen, der an starke Messingdrähte  $M_1 M_2$  hart angelötet war und

1) O. W. Richardson, Phil. Trans. 201. p. 516. 1903.

sich in dem kugelförmigen Entladungsrohr  $R$  befand. Der Draht  $D$  konnte durch den elektrischen Strom auf jede beliebige Temperatur erhitzt werden, die nach einer der oben angegebenen Methoden bestimmt wurde.  $D$  war mit dem negativen Pol einer Hochspannungsbatterie verbunden und geerdet; der positive Pol der Batterie war unter Zwischenschaltung eines Jodkadmiumwiderstandes mit der Anode  $A$

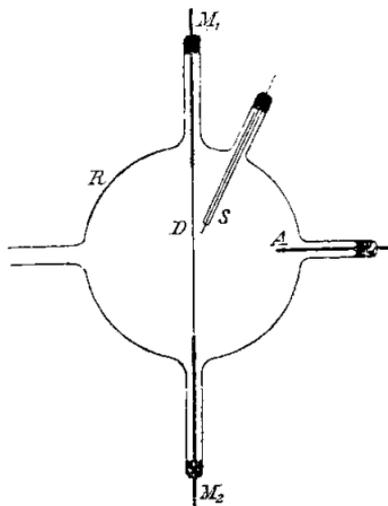


Fig. 14.

verbunden. In den Fällen, wo die erforderliche Stromstärke die Leistungsfähigkeit der Hochspannungsbatterie überstieg, diente Strom aus der Erlanger Zentrale ( $2 \times 220$  Volt Gleichstrom). Die Sonde  $S$  war mit einem Quadrantenelektrometer verbunden und diente zum Messen des Kathodenfalles.

*Beziehung zwischen Kathodenfall und Stromstärke.* Ich prüfte zuerst die Abhängigkeit des Kathodenfalles von der Stromstärke bei einer Reihe von Temperaturen. Die Resultate sind bei den Oxyden des Bar-

ryums, Strontiums und Calciums qualitativ wie quantitativ nahezu gleich, daher gebe ich hier nur die an CaO erhaltenen Werte in der folgenden Tab. VI.

Tabelle VI.

Beziehung zwischen Kathodenfall ( $K$ ) und Stromstärke ( $i$ ) an glühender CaO-Kathode bei konstanter Temperatur  $T$  und konstantem Druck ( $p$ ).

$T = 752^\circ$	$i \cdot 10^{-3}$ Amp.	0,026	0,053	0,057	0,1	0,16	—	—	—
$p = 0,83$ mm Hg	$K$ in Volt	1,2	3,2	6,5	33,7	61	—	—	—
$T = 820^\circ$	$i \cdot 10^{-3}$ Amp.	0,035	0,14	0,2	0,28	0,41	0,54	0,68	1
$p = 0,84$ mm Hg	$K$ in Volt	0,9	1,36	2,9	10,2	28,4	43,2	54,8	76,2
$T = 895^\circ$	$i \cdot 10^{-3}$ Amp.	0,025	0,11	0,27	0,41	0,48	0,55	0,68	1
$p = 0,84$ mm Hg	$K$ in Volt	1,14	1,53	1,53	2,22	2,95	3,24	15,8	30,7
$T = 984^\circ$	$i \cdot 10^{-3}$ Amp.	0,028	0,14	0,28	0,41	0,55	0,75	1	2,3
$p = 0,87$ mm Hg	$K$ in Volt	1,2	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2	2,5

Fig. 15 stellt die nach dieser Tabelle konstruierten Kurven dar. Dieselben zeigen alle, daß bei kleinen Stromstärken der Kathodenfall<sup>1)</sup> außerordentlich niedrig (1—2 Volt) ist und daß er nach Überschreitung einer, für jede Temperatur bestimmten Stromstärke außerordentlich schnell steigt. Diejenige Stromstärke, bei der der Kathodenfall schnell zu steigen beginnt, sei weiterhin stets als *Grenzstromstärke* bezeichnet.

Da diese Grenzstromstärke, wie später erörtert werden soll, von besonderer Wichtigkeit ist, so habe ich deren Beziehung zur Temperatur und zum Druck eingehender verfolgt.

*Beziehung zwischen Grenzstromstärke und Temperatur.* Benutzt wurde dasselbe Rohr (Fig. 14, p. 448) wie zu den obigen Versuchen. Für eine Reihe von Temperaturen wurde

stets durch langsames Steigern der Stromstärke diejenige ermittelt, bei der gerade der Kathodenfall zu wachsen begann, d. h. die Grenzstromstärke. Die so erhaltenen Beziehungen zwischen Grenzstromstärke und Temperatur sind für die Oxyde des Calciums, Baryums und Strontiums qualitativ wie quantitativ nahezu gleich, deshalb gebe ich nur die Resultate für CaO wieder. Tab. VII enthält die Resultate.

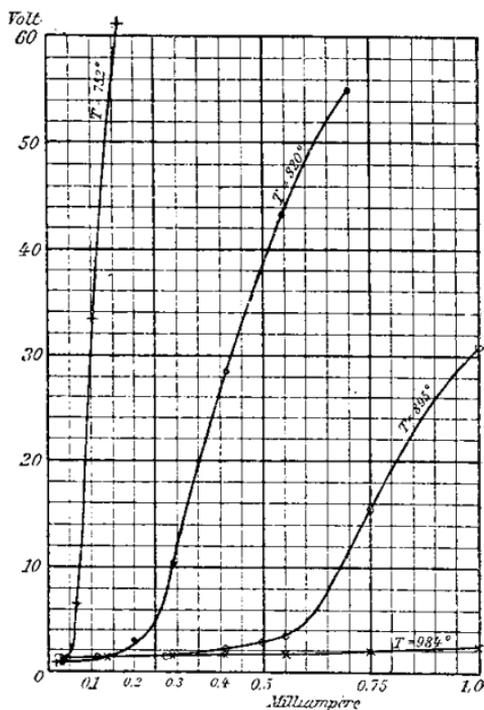


Fig. 15.

<sup>1)</sup> Ich bezeichne im folgenden die Potentialdifferenz zwischen *S* und *D* Fig. 14 p. 448 kurz mit *Kathodenfall*, obgleich ein solcher im eigentlichen Sinne des Wortes unterhalb der *Grenzstromstärke* nicht mehr vorhanden ist; die zwischen *S* und *D* gemessene Potentialdifferenz entspricht wohl nur derjenigen eines Teiles der positiven Säule.

Tabelle VII.

Abhängigkeit der Grenzstromstärke von der Temperatur (an CaO).  
 $p = \text{ca. } 0,01 \text{ mm Hg.}$

Temperatur	945	1012	1075	1133	1192	1252	1313	1367	1435°
Grenzstromstärke 10 <sup>-3</sup> Amp.	0,1	0,56	1,68	5,6	11,8	26*	35,4*	56,1*	700*
Grenzstromdichte $i$ , cm <sup>-2</sup>	0,24	1,2	3,57	12	25	55	75	120	1500

\* Bei den großen Stromstärken erhitzen sich die Glaswände des Rohres stark, so daß der Druck nicht mehr konstant zu halten war, sondern bis nahe 1 mm stieg.

In der dritten horizontalen Reihe der Tabelle sind die Stromdichten, d. h. die pro Flächeneinheit des glühenden mit CaO überzogenen Drahtes gehenden Stromstärken ver-

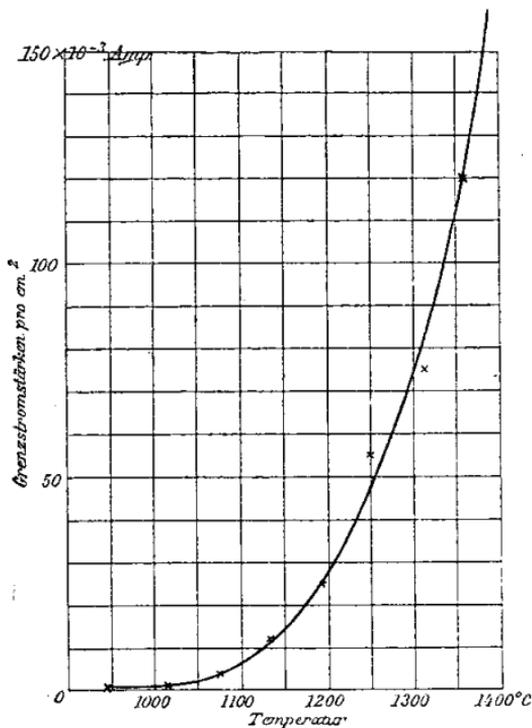


Fig. 16.

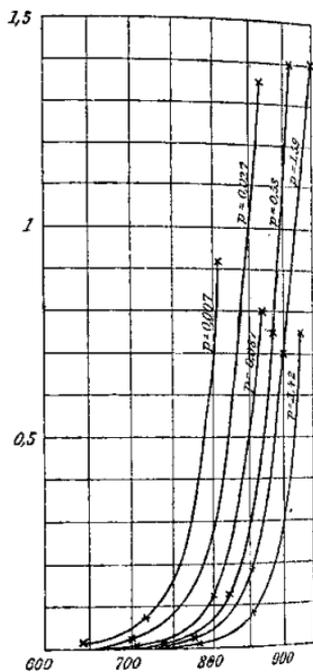


Fig. 17.

zeichnet. Die *wirksame Oberfläche*, d. h. die Oberfläche zwischen zwei Punkten des Drahtes, die hinreichend weit (je 0,5 cm) von den abkühlenden Zuleitungsdrähten entfernt waren, betrug bei diesen Versuchen 0,47 cm<sup>2</sup>.

Die Zahlen dieser Tabelle sind nicht ohne weiteres mit den Zahlen der Tab. VI vergleichbar, da bei diesen Versuchen ein weit stärkerer und längerer Platindraht benutzt wurde, dessen wirksame Oberfläche nahezu 2 cm<sup>2</sup> betrug. Rechnet man aus diesem Werte der Oberfläche die Grenzstromdichten für Tab. VI aus, so ist die Übereinstimmung der Zahlen eine recht gute, wenn man berücksichtigt, daß es schwer ist, eine ganz gleichmäßige Bedeckung der Drähte mit Metalloxyden zu erhalten.

Die nach Tab. VII gezeichnete Kurve Fig. 16 zeigt die Beziehung zwischen Grenzstromdichte und Temperatur.

*Beziehung zwischen Grenzstromstärke und Druck.* Mit zunehmendem Drucke sinken die Grenzstromstärken, im übrigen bleibt die oben festgestellte Beziehung zwischen ihnen und der Temperatur bestehen, wie Tab. VIII und die nach ihr konstruierten Kurven Fig. 17 zeigen.

Tabelle VIII.

Beziehung zwischen Grenzstromstärken ( $i$ ) und Temperaturen ( $T$ ) bei verschiedenen Drucken ( $p$ ).

$p = 2,42$ mm Hg	$T$	930	855	780	680°	—
	$i(10^{-3}$ Amp.)	0,75	0,079	0,011	0,004	—
$p = 1,59$ " "	$T$	950	900	855	775	703°
	$i(10^{-3}$ Amp.)	1,4	0,7	0,184	0,017	0,005
$p = 0,58$ ; " "	$T$	913	885	818	730°	—
	$i(10^{-3}$ Amp.)	1,4	0,75	0,123	0,011	—
$p = 0,087$ " "	$T$	870	800	702°	—	—
	$i(10^{-3}$ Amp.)	0,8	0,124	0,014	—	—
$p = 0,027$ " "	$T$	870	810	702°	—	—
	$i(10^{-3}$ Amp.)	1,35	0,34	0,023	—	—
$p = 0,007$ " "	$T$	810	713	640°	—	—
	$i(10^{-3}$ Amp.)	0,92	0,073	0,01	—	—

## 2. Glühende Metalloxyde als Anoden.

Verwendet man einen glühenden reinen Platindraht als Anode eines Entladungsrohres, so hat die Temperatur desselben nach W. Hittorf<sup>1)</sup> und E. Goldstein<sup>2)</sup> keinen Einfluß auf das Entladungspotential.

J. A. Cunningham<sup>3)</sup> hat die Beziehung zwischen Anodenfall und Temperatur untersucht und findet, daß der Anodenfall mit wachsender Temperatur langsam abnimmt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf den Anodenfall an Metalloxyden bediente ich mich des Rohres (Fig. 14, p. 448). Der mit CaO überzogene Draht *D* diente als Anode und war geerdet. Die Sonde *S* war mit dem Elektrometer verbunden und gestattete so den Anodenfall zu messen. Die Stromstärke

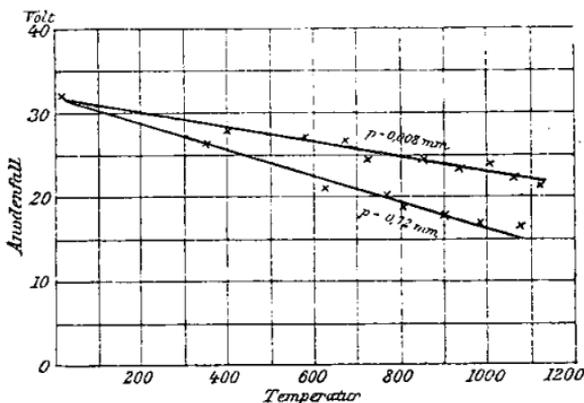


Fig. 18.

im Rohr wurde konstant erhalten. Folgende Tab. IX enthält die Resultate bei zwei verschiedenen Drucken.

## Tabelle IX.

Beziehung zwischen Anodenfall (*A*) in Volt und Temperatur (*T*) an glühendem CaO.

1.  $p = 0,72$  mm Hg.

<i>T</i>	20	350	625	766	810	900	983	1070 <sup>a</sup>
<i>A</i>	32,2	26,3	21,3	20,1	19	17,6	16,9	16,6

2.  $p = 0,008$  mm Hg.

<i>T</i>	20	400	572	660	724	851	938	1000	1060	1120 <sup>a</sup>
<i>A</i>	32	28	27,1	26,5	24,5	24,5	23,5	23,5	22,3	21,4

1) W. Hittorf, Wied. Ann. **21**. p. 119. 1884.

2) E. Goldstein, Wied. Ann. **24**. p. 79—92. 1885.

3) J. A. Cunningham, Phil. Mag. **4**. p. 684—703. 1902.

Fig. 18 gibt die Resultate der Tab. IX. Der Anodenfall ist danach in geringem Grade abhängig von der Temperatur, und zwar sinkt er langsam (nahezu geradlinig mit zunehmender Temperatur) in ähnlicher Weise, wie J. A. Cunningham<sup>1)</sup> dies auch für reinen Platindraht fand. Es hat das Metalloxyd keinen besonderen Einfluß auf den Anodenfall. Dies hängt zusammen mit der oben gefundenen Tatsache, daß glühende Metalloxyde im Vakuum nur negative Ionen aussenden.

### 3. Ergebnisse und Folgerungen aus obigen Versuchen.

Die obigen Versuche haben ergeben, daß der Kathodenfall bis zu einer von der Temperatur abhängigen Stromstärke, die ich als Grenzstromstärke bezeichnete, außerordentlich klein ist und nach Überschreitung derselben schnell anwächst.

*Bedeutung der Grenzstromstärke.* Der eigenartige Verlauf der Kurve, die die Beziehung zwischen Stromstärke und Kathodenfall (p. 449) darstellt, erklärt sich aus folgenden Tatsachen.

Schafft man in den dunklen Kathodenraum einer Glimmentladung negative Ionen, indem man besonders erzeugte Kathodenstrahlen in ihn hineinsendet, so tritt, wie die Herren E. Wiedemann und G. C. Schmidt<sup>2)</sup> gezeigt haben, eine bedeutende Erniedrigung des Kathodenfalles ein. Die Erklärung, die hierfür von Herrn G. C. Schmidt<sup>3)</sup> in einer eingehenden Untersuchung über den dunklen Kathodenraum gegeben wurde, ist folgende:

Durch die ungleich größere Geschwindigkeit der negativen Ionen entsteht an der Kathode eine Verarmung<sup>4)</sup> an diesen und ein Überschuß an positiven Ionen.<sup>5)</sup> Der dunkle Kathodenraum stellt also einen *Verarmungsbereich* negativer Ionen dar. Gelangen von außen auf irgend eine Weise erzeugte negative Ionen in den dunklen Kathodenraum hinein, so wird die Ver-

1) l. c. p. 703.

2) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 62. p. 471. 1897.

3) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 12. p. 622—652. 1903.

4) Diese Anschauung wurde zuerst von J. J. Thomson, Phil. Mag. 47. p. 253. 1899 ausgesprochen, der sich auch Hr. J. Stark (Ann. d. Phys. 2. p. 62. 1900) anschließt.

5) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 10. p. 569—574. 1903.

armung mehr oder weniger aufgehoben, der Kathodenfall also kleiner.

Erhöht man die Stromstärke im Rohr, so werden wieder mehr negative Ionen fortgeschafft, die Verarmung an solchen und damit der Kathodenfall muß wieder wachsen.

Auch Kanalstrahlen bewirken eine allerdings geringe Erniedrigung des Kathodenfalles, jedoch wohl nur durch sekundär von ihnen erzeugte negative Ionen.

Eine unvergleichlich größere Zahl von negativen Ionen als durch auf gewöhnliche Weise erzeugte Kathodenstrahlen werden von glühenden Metalloxyden ausgesandt, es muß also der obigen Theorie nach der Kathodenfall an ihnen sehr viel stärker sinken, wie obige Versuche in der Tat auch ergeben haben, und es bedarf relativ großer Stromstärken, um wieder eine Verarmung an negativen Ionen und damit ein Anwachsen des Kathodenfalles zu bewirken.

Die von mir als *Grenzstromstärke* bezeichnete Stromstärke ist demnach *diejenige, bei der die Fortführung negativer Ionen und die dadurch bedingte Verarmung nicht mehr durch die aus dem glühenden Oxyd austretenden Ionen kompensiert wird.*

Ist diese Anschauung richtig, so muß ein inniger Zusammenhang zwischen der Grenzstromstärke und der Zahl der bei derselben Temperatur ausgesandten negativen Ionen bestehen, und zwar muß die Grenzstromstärke proportional der Zahl der in den dunklen Kathodenraum gebrachten negativen Ionen sein. Da die Zahl der negativen Ionen den Sättigungsstromstärken proportional ist, so muß auch die Grenzstromstärke bei jeder Temperatur der Sättigungsstromstärke proportional sein.

*Beziehung zwischen Grenzstromstärke und der Zahl der negativen Ionen.* Vergleicht man die Kurven für die Beziehung zwischen Grenzstromstärke und Temperatur (p. 450) mit denen für die Beziehung der Zahl der vom Oxyd ausgesandten negativen Ionen mit der Temperatur (p. 448), so sieht man, daß beide Kurven den gleichen charakteristischen Verlauf haben.

In der folgenden Tab. X habe ich für einige Temperaturen die Grenzstromstärken (entnommen aus der Kurve Fig. 16, p. 450) und die Sättigungsstromstärken (entnommen aus Kurve Fig. 12, p. 448) nebeneinander gestellt.

Tabelle X.

Temp.	Sättigungsstrom ( $i$ ), proportional der Zahl der Ionen	Grenzstromdichte ( $J$ )	$J/i$
1000 <sup>o</sup>	6,3 · 10 <sup>-6</sup>	1 · 10 <sup>-3</sup>	159
1050	18 · 10 <sup>-6</sup>	2,2 · 10 <sup>-3</sup>	122
1100	45 · 10 <sup>-6</sup>	6,2 · 10 <sup>-3</sup>	138
1150	10 · 10 <sup>-5</sup>	15 · 10 <sup>-3</sup>	150
1200	25 · 10 <sup>-5</sup>	30,5 · 10 <sup>-3</sup>	120
1250	75 · 10 <sup>-5</sup>	47 · 10 <sup>-3</sup>	63
1300	22 · 10 <sup>-4</sup>	74 · 10 <sup>-3</sup>	34

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß das Verhältnis zwischen der Grenzstromstärke und der Zahl der negativen Ionen für Temperaturen (bis 1200<sup>o</sup>) nahezu konstant ist, darüber aber schnell kleiner wird. Die bei diesen hohen Temperaturen erhaltenen Grenzstromstärken ( $J$ ) sind aber sicher zu klein, da durch die starke Erwärmung des Rohres durch die bei höheren Temperaturen so großen Stromstärken so viel Gase von Glaswänden abgegeben wurden, daß der Druck nicht mehr konstant zu halten war, sondern bis zu 1 mm und mehr stieg, wobei aber, wie die oben angestellten Versuche (p. 451) gezeigt haben, die Stromstärke stark abnimmt.

Eingehendere Versuche unter Vermeidung dieser Fehlerquelle dürften wohl ergeben, daß auch bis zu den höchsten Temperaturen die Grenzstromstärken direkt proportional der von den glühenden Oxyden ausgesandten Zahl von negativen Ionen sind, wodurch die obigen Anschauungen über die Erniedrigung des Kathodenfalles durch negative Ionen eine weitere Stütze gewinnen würden.

*Beziehung zwischen Grenzstromstärke und Druck.* Hr. G. C. Schmidt<sup>1)</sup> findet, daß in den dunklen Kathodenraum gebrachte negative Ionen denselben um so stärker erniedrigen, je größer er ist, d. h. also, je größer die Verarmung an negativen Ionen ist. Nun wächst aber der dunkle Kathodenraum mit abnehmendem Druck, es werden also in den dunklen Ka-

1) l. c. p. 651.

thodenraum gebrachte negative Ionen denselben je mehr herabsetzen, je tiefer der Druck ist. Da ferner die Grenzstromstärken die Wirkung der von den glühenden Oxyden ausgehenden negativen Ionen gerade kompensieren, so müssen die Grenzstromstärken um so höher sein, je mehr die Wirkung der Ionen zur Geltung kommt, also je tiefer der Druck ist. Dies ist aber der Fall, wie die Messungen der Grenzstromstärken bei verschiedenen Drucken ergeben haben (p. 451).

*Leitfähigkeit der Metalloxyde.* Die durch die Einheit der Oberfläche fließende Stromstärke kann, wie aus Tab. VII (p. 450) zu ersehen ist, recht beträchtliche Werte erreichen. So beträgt z. B. die Stromdichte bei  $1485^{\circ}\text{C}$ . 1,5 Amp. Bedenkt man, daß nach W. Nernst und O. Reynolds<sup>1)</sup> die reinen heißen Metalloxyde außerordentlich geringes Leitvermögen besitzen, so überrascht auf den ersten Blick die Möglichkeit, durch das schlecht leitende CaO pro  $\text{cm}^2$  einen Strom von 1,5 Amp. bei einer Spannung von 1—2 Volt (Kathodenfall) zu senden. Berechnet man die Leitfähigkeit aus der Schichtdicke ( $d = 1,6 \cdot 10^{-4}$  cm, berechnet aus Gewicht pro  $\text{cm}^2$  und aus dem spezifischen Gewicht von CaO) und unter der Annahme, daß der Strom von 1,5 Amp. die mit der Sonde gemessene und als Kathodenfall bezeichnete niedrige Potentialdifferenz (im Mittel 1,5 Volt) in der Schicht hervorruft, so ergibt sich, daß die Leitfähigkeit ( $k_{1485} = 0,00016$ ) außerordentlich gering ist und innerhalb der von W. Nernst und O. Reynolds<sup>2)</sup> erhaltenen Werte der Leitfähigkeit reiner Metalloxyde liegt (z. B.  $\text{ZrO}_2 : k_{1200^{\circ}} = 0,00081$  und  $\text{MgO} : k_{1500^{\circ}} = 0,000805$ ).

Hier entsteht auch die Frage, ob die Leitfähigkeit der reinen Metalloxyde der Hauptsache nach eine metallische oder eine elektrolytische ist. Gegen eine elektrolytische Leitung spricht, daß bei Stromdurchgang im Vakuum keine bemerkenswerte Drucksteigerung stattfindet, die auf eine Gasentwicklung aus dem Oxyde schließen ließe. Die Substanzmengen sind überhaupt so gering, daß die gesamte Menge (pro  $\text{cm}^2$  nur 0,5 mg) bei 1 Amp. Stromdichte bereits in 2 Sek. zersetzt sein müßte. Bisher war aber irgend ein nennenswerter Ver-

1) W. Nernst u. O. Reynolds, Göttinger Ber., mathem.-physik. Klasse p. 328—330. 1900.

2) l. c. p. 329.

lust an Metalloxyd selbst bei langdauerndem Durchleiten starker Ströme nicht zu bemerken.

Versuche mit den nach W. Nernst<sup>1)</sup> bestleitenden Metalloxydgemischen ergaben keine Resultate, wenn nicht eines der wirksamen Oxyde darin vorhanden war, aber auch dann war die Grenzstromstärke bei gleicher Temperatur niedriger als bei den reinen Oxyden der alkalischen Erden.

*Nutzen glühender Metalloxyde als Kathoden in Entladungsröhren.* Benutzt man als Kathode eines weit evakuierten Entladungsröhres ein Platinblech, das mit einem der wirksamen Oxyde überzogen ist, und erhitzt dasselbe mit Hilfe des elektrischen Stromes, so lassen sich, da, wie oben gezeigt, der Kathodenfall unterhalb der Grenzstromstärke sehr klein ist, und das Gefälle in der positiven Säule mit zunehmender Stromstärke abnimmt, bereits bei sehr niedrigen Potentialdifferenzen außerordentlich starke Ströme durch das Rohr senden.

Bei einem Versuche, bei dem ein mit BaO überzogenes Platinblech von 2 cm<sup>2</sup> glühender Oberfläche als Kathode diente, ging bei Anlegung einer Spannung von 110 Volt (Lichtleitung des Erlanger Institutes) unter Vorschaltung eines passenden Widerstandes bei einem Anfangsdruck von 0,01 mm Hg eine Stromstärke von 3 Amp. durch das Entladungsröhr, wobei prachtvoll helleuchtende Schichten auftraten. Der als Anode dienende 4 mm starke Aluminiumdraht schmolz dabei nach kurzer Zeit ab.

Die starke Wärmeentwicklung an der Anode ist verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß der Anodenfall sich nur wenig mit der Stromstärke ändert und bei dem vorhandenen Drucke wohl 20—30 Volt beträgt. Bei 3 Amp. Stromstärke im Rohr werden also 60—90 Watt an der Austrittsstelle des Stromes aus der Anode in Wärme umgesetzt, eine Wärmemenge, die hinreichend die hohe Temperatur erklärt. Man verwendet deshalb besser 3—5 mm starke Eisendrähte als Anoden, die dabei bis zur Rotglut erwärmt werden.

Die Möglichkeit, durch Anwendung von Kathoden aus glühenden Metalloxyden bei niedrigen Drucken starke Ströme

1) i. c. p. 330.

durch Entladungsröhren zu senden, gibt uns ein Mittel in die Hand, die Vorgänge in der positiven Säule bis zu den tiefsten Drucken und sehr hohen Stromstärken zu verfolgen<sup>1)</sup>; auch ist man in der Lage, durch sehr lange Röhren bei ganz tiefen Drucken noch Ströme mit der Hochspannungsbatterie zu senden, deren Spannung bei kalter Kathode bei weitem nicht ausreicht, deren Kathodenfall zu überwinden.

### III. Benutzung heißer Metalloxyde zur Erzeugung sehr weicher Kathoden- und Kanalstrahlen.

1. *Erzeugung weicher Kathodenstrahlen.* Trägt man auf ein schmales Platinblech mit Hilfe eines spitzen Pinsels ein wenig Calciumnitrat auf, welches durch Erhitzen in das Oxyd verwandelt wird, und benutzt dieses Blech als Kathode eines Entladungsrohres, so ist bei Temperaturen zwischen 800 und 1600° C., wie aus den obigen Versuchen hervorgeht, der Kathodenfall am CaO beträchtlich niedriger als am reinen Platin. Die Folge hiervon ist, daß die gesamte Entladung durch den CaO-Fleck fließt. (Vgl. die Versuche p. 465.) Solange die Stromdichte ( $i$ .  $\text{cm}^{-2}$ ) unterhalb der Grenzstromdichte (vgl. p. 449) bleibt, ist der Kathodenfall zu gering, um Kathodenstrahlen und, damit zusammenhängend, Glimmlicht<sup>2)</sup> zu erzeugen. In unmittelbarer Nähe der Kathode ist das Gas dunkel. Steigert man die Stromstärke ein wenig über die Grenzstromstärke, so sieht man Glimmlicht in unmittelbarer Nähe des CaO-Fleckes, das durch sehr weiche kurze Kathodenstrahlen erzeugt wird. Steigert man die Stromstärke noch weiter, so kann man einen beliebig großen Kathodenfall erzeugen, also den Kathodenstrahlen jede beliebige Geschwindigkeit erteilen.



Fig. 19.

Die so entstehenden Kathodenstrahlen bilden ein dünnes, intensiv blau gefärbtes Bündel B (Fig. 19), das senkrecht zur Oberfläche des Platinbleches D von dem Oxydfleck O ausgeht. Dabei nimmt die Begrenzung des

1) Versuche hierüber sind im hiesigen Institute im Gange.

2) E. Goldstein, Wied. Ann. 67. p. 84. 1899.

dunklen Kathodenraumes die Gestalt einer Nabelfläche  $N$  an, gerade wie bei Hohlkathoden.

Durch Benutzung derartiger Kathoden (glühendes Platinblech mit Oxydfleck) ist man imstande, Kathodenstrahlen noch bei so tiefen Drucken zu erzeugen, bei denen sonst keine Entladung mehr durch das Rohr zu senden wäre. Die diffuse Zerstreung der Kathodenstrahlen ist hierbei so gering, daß dieselben auf weite Strecken als scharf begrenzter dünner Strahl zu sehen sind. Die Helligkeit dieser Strahlen ist sehr viel stärker als diejenige der auf gewöhnliche Weise erzeugten Kathodenstrahlen, was wohl seine Ursache in der Mitführung weit größerer Elektrizitätsmengen durch erstere hat.

*Die von den weichen Kathodenstrahlen mitgeführten Elektrizitätsmengen.* Die von den weichen Kathodenstrahlen mitgeführten Elektrizitätsmengen habe ich mit Hilfe folgender Anordnung gemessen (Fig. 20).

Die Kathode  $K$  bestand aus einem schmalen Platinstreifen, der durch den Strom zweier isoliert aufgestellter Akkumulatoren geblüht wurde, und auf dem sich ein ca.  $1 \text{ mm}^2$  großer Fleck von  $\text{CaO}$  befand. Dieser Kathode, die mit dem negativen

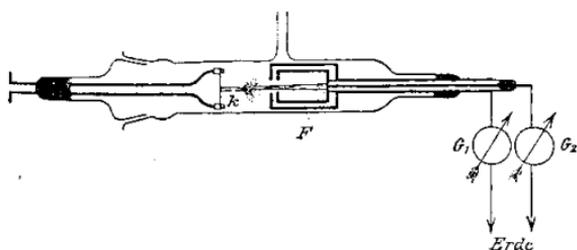


Fig. 20.

Pol einer 20 plattigen Influenzmaschine verbunden war, gegenüber befand sich ein Faradayscher Zylinder  $F$ , der vorn durch ein Diaphragma von 5 mm Weite abgeschlossen war. Der innere Zylinder sowohl als der äußere waren durch Galvanometer  $G_1$  und  $G_2$  zur Erde abgeleitet, ebenso der positive Pol der Influenzmaschine. Diese lieferte einen konstanten Strom von  $0,35 \cdot 10^{-3}$  Amp., wie die Summe der durch die beiden Galvanometer abfließenden Ströme ergab. Durch Änderung der Temperatur der glühenden Kathode wurde der Kathodenfall und damit die Geschwindigkeit der Teilchen

geändert. Folgende Tabelle XI zeigt die bei verschiedenen Potentialen von den Strahlen pro Sekunde mitgeführten Ladungen ( $i$ ).

Tabelle XI.

Druck in mm Hg	Volt	$i$ in $10^{-8}$ Amp.
0,03	78,5	0,009
0,024	107	0,245
0,021	110	0,26
0,019	165	0,305
0,025	199	0,32
0,027	207	0,34
0,024	215	0,34
0,022	227	0,34
0,026	300	0,305
0,028	310	0,305
0,014	500	0,296
0,016	700	0,26
0,022	900	0,197
0,019	1100	0,192
0,020	1500	0,165

In der ersten Kolumne der Tabelle XI stehen die Drucke, in der zweiten die von den  $K$ -Strahlen frei durchlaufenen Spannungsdifferenzen (gesamte Spannungsdifferenz zwischen Kathode und Anode), in der dritten die pro Sekunde mitgeführten Elektrizitätsmengen.

Bei kleinen Potentialen war das Strahlenbündel etwas diffus, so daß bei weitem nicht alle Strahlen in den inneren Teil des Faradayschen Zylinders gelangten. Dasselbe trat bei sehr hohen Potentialen ein, wo nicht nur von dem CaO-Fleck, sondern auch bereits von den übrigen Metallteilen der Kathode  $K$ -Strahlen ausgingen; so daß in diesen Fällen die angegebene Elektrizitätsmenge keineswegs der von den Strahlen wirklich transportierten entsprach. Bei mittleren Potentialen hingegen (von ca. 165—500 Volt) ist der Querschnitt des Bündels so klein, daß die gesamten Strahlen in den Zylinder fallen und hierbei zeigt sich das eigenartige Resultat, daß die von den  $K$ -Strahlen pro Zeiteinheit mitgeführten Elektrizitätsmengen gleich der durch das Rohr fließenden Stromstärke sind,

d. h. daß die Kathodenstrahlen unter gewissen Bedingungen die Bahn des Stromes selbst darstellen. Letzteres folgt auch aus früheren Versuchen von Hrn. E. Wiedemann,<sup>1)</sup> welcher fand, daß bei Ablenkung von Kathodenstrahlen durch einen Magnet gegen die Rohrwand einer zylindrischen Entladungsröhre das positive Licht stets zur Auftreffstelle der Kathodenstrahlen wandert. Ob und wie weit man aber aus derartigen Versuchen überhaupt auf die von den Kathodenstrahlen mitgeführten Elektrizitätsmengen einen Schluß ziehen kann, bedarf einer eingehenderen Untersuchung.

*Fluoreszenzerregung*<sup>2)</sup> durch sehr weiche Kathodenstrahlen. Diese so große Elektrizitätsmengen transportierenden Strahlen sind besonders geeignet, bereits bei niedrigen Geschwindigkeiten lebhaftere Fluoreszenz hervorzurufen. Folgende Tab. XII gibt für einige fluoreszierende Substanzen die untere Spannungsgrenze für Kathodenstrahlen an, durch welche erstere noch zur wahrnehmbaren Fluoreszenz erregt werden.

Tabelle XII.

Fluoreszierende Substanz	Untere Spannungsgrenze der Fluoreszenz für langsame Kathodenstrahlen
Thüringer Glas . . . . .	etwa 260 Volt
Balmainsche Leuchtfarbe .	„ 300 „
ZnS . . . . .	„ 145 „
Uranglas . . . . .	„ 670 „

Daß man bei so niedrigen Potentialen von gewöhnlichen Kathodenstrahlen<sup>3)</sup> keine so lebhaftere Fluoreszenzerregung erhält, hängt wohl mit den weit geringeren von letzteren transportierten Elektrizitätsmengen zusammen.

*Messung der Geschwindigkeit und des Verhältnisses von Ladung zur Masse sehr weicher Kathodenstrahlen.* Die vorzügliche Sichtbarkeit und scharfe Begrenzung der Kathoden-

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 780. 1883.

2) A. Wehnelt, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 5. p. 424. 1903.

3) Vgl. Ph. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 714. 1903.

strahlen an glühenden Metalloxyden machen sie besonders geeignet zu exakten Messungen ihrer Geschwindigkeit bis zu den langsamsten Strahlen, was jetzt im Hinblick auf die von Hrn. Abraham<sup>1)</sup> aufgestellte und durch Hrn. Kaufmann<sup>2)</sup> für große Geschwindigkeiten experimentell bestätigte Theorie, daß die Masse der Elektronen eine rein elektromagnetische ist, von großem Werte wäre.

Ich habe einstweilen nur einige rohe Bestimmungen ausgeführt, zu denen ich mich folgender Versuchsanordnung bediente.

Ein Entladungsrohr *R* (Fig. 21 (a)) enthielt als Kathode einen schmalen Streifen aus Platinfolie, der parallel zur Rohrachse verlief und elektrisch erhitzt wurde. Auf der Mitte des Platinstreifens befand sich ein Fleck von CaO. Die Kathode *K* war geerdet und die Anode *A* wurde unter Einschaltung eines Jodkadmiumwiderstandes mit dem positiven Pol einer Hoch-

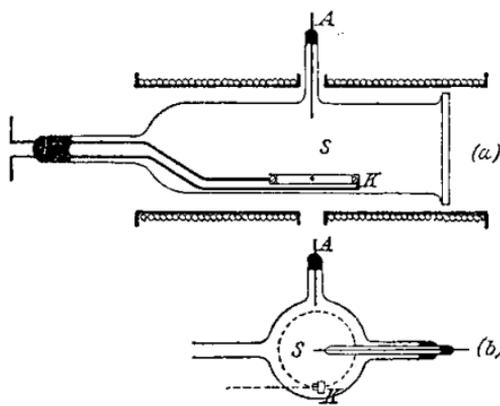


Fig. 21.

spannungsbatterie verbunden, deren negativer Pol geerdet war. Durch passende Wahl von Stromstärke im Rohr und Temperatur des glühenden Bleches konnte der Kathodenfall, der mit Hilfe einer Sonde *S* (Fig. 21 (b)) gemessen werden konnte, beliebig geändert und damit Kathodenstrahlen von beliebiger Geschwin-

digkeit erzeugt werden. Das Rohr war an einem Ende mit einer aufge kitteten ebenen Glasplatte versehen, so daß man die Vorgänge im Innern des Rohres verfolgen konnte.

Sendet man nun bei recht tiefen Drucken und passender Temperatur des glühenden Pt-Streifchens Strom durch das Rohr, so tritt ein intensiv blaues Kathodenstrahlenbündel aus

1) M. Abraham, Ann. d. Phys. 10. p. 105—179. 1903.

2) W. Kaufmann, Götting. Nachr. p. 291. 1902; Verhandl. der 74. Naturforscherversammlung in Karlsbad; Physik. Zeitschr. 4. p. 54. 1902.

dem CaO-Fleck in der in Fig. 21 (b) punktiert gezeichneten Richtung, also senkrecht zur Rohrachse auf. Über das Rohr  $R$  sind nun zwei lange Spulen geschoben, die dort, wo die Kathodenstrahlen entstehen, ein nahezu homogenes Magnetfeld erzeugen, dessen Kraftlinien parallel zur Rohrachse und senkrecht zur Bahn der Kathodenstrahlen verlaufen. Letztere werden hierdurch zu einem völligen Kreise zusammengebogen, der der geringen diffusen Zerstreuung der Strahlen wegen außerordentlich deutlich zu sehen und dessen Krümmungsradius leicht zu messen ist. Fig. 22 zeigt drei photographische Aufnahmen in natürlicher Größe von verschiedenen weichen Strahlen bei konstanter Stärke des Magnetfeldes.

Die Bestimmung der Geschwindigkeit  $v$  sowie des Verhältnisses  $\epsilon/\mu$  dieser weichen Kathodenstrahlen geschah durch Messung der magnetischen Ablenkbarkeit und der von den Strahlen durchlaufenen Potentialdifferenz (Kathodenfall). Letztere wurde mit Hilfe der Sonde  $S$  und eines Quadrantenelektrometers ermittelt. Zur Bestimmung der magnetischen Ablenkbarkeit wurden die Kathodenstrahlen durch Änderung der Stärke des Magnetfeldes stets zu einem Kreise von 2 cm Durchmesser zusammengebogen. Die Größe des Durchmessers wurde durch ein Fernrohr bestimmt, in

dessen Gesichtsfeld eine Skale hineinprojiziert wurde. Die Potentialmessungen waren einstweilen nur ganz rohe, da die feststehende Sonde bei den verschiedenen großen dunklen Kathodenräumen nicht den wahren Kathodenfall zu messen gestattete.



Fig. 22.

Folgende Tab. XIII enthält die Resultate:

Tabelle XIII.

Geschwindigkeit ( $v$ ) und Verhältnis von Ladung zur Masse ( $\epsilon/\mu$ )  
sehr weicher Kathodenstrahlen.

Druck in mm Hg	Kathoden- fall ( $V$ ) in Volt	Geschwindig- keit ( $v$ ) in $\text{cm}$	$\frac{\epsilon}{\mu}$	Bemerkungen über die Temperatur
0,028	8,5	$0,016 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^7$	Helle Weißglut
0,022	30,0	0,020	1,34	} Temperatur langsam abnehmend bis zur Rotglut
0,023	85,0	0,056	1,81	
0,027	161,0	0,068	1,37	
0,025	171,0	0,070	1,42	
0,020	192,0	0,075	1,45	
0,022	242,0	0,082	1,37	
0,020	342,0	0,107	1,67	

Die erhaltenen Werte  $\epsilon/\mu$  liegen zwischen denen von S. Simon<sup>1)</sup> ( $\epsilon/\mu = 1,865 \cdot 10^7$ ) und denen von Ph. Lenard<sup>2)</sup> ( $\epsilon/\mu = 1,16 \cdot 10^7$ ).

Die Geschwindigkeit der untersuchten Strahlen stieg von  $\frac{1}{200}$  der Lichtgeschwindigkeit ( $0,016 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec}^{-1}$  bei 8,5 Volt) bis auf  $\frac{1}{28}$  der Lichtgeschwindigkeit ( $0,107 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec}^{-1}$  bei 342 Volt).

In den Photographien Fig. 22 sieht man deutlich die Grenze des sehr kleinen dunklen Kathodenraumes; die Kathodenstrahlen sind, solange sie sich innerhalb des dunklen Kathodenraumes bewegen, wesentlich lichtschwächer, als wenn sie aus demselben heraustreten, wodurch sich die Grenze scharf abhebt.

Diese Art der Geschwindigkeitsmessung der Kathodenstrahlen eignet sich auch vorzüglich zur Demonstration vor einem kleineren Zuhörerkreise.<sup>3)</sup>

*Erzeugung weicher Kanalstrahlen.* Durchlöchert man ein Platinblech, welches auf einer Seite mit CaO überzogen ist

1) S. Simon, Wied. Ann. **69**. p. 589. 1899.

2) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **2**. p. 368. 1900.

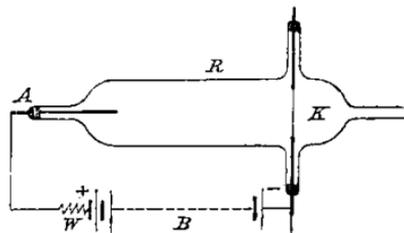
3) Ich habe diese Methode bereits im Ferienkurse für Oberlehrer der Physik im Juli 1903 benutzt, um die Bestimmung von  $\epsilon/\mu$  und  $v$  der Kathodenstrahlen zu demonstrieren.

und benutzt es im glühenden Zustande als Kathode eines Entladungsröhres, so treten bei Potentialen von ca. 50 Volt an aus den Öffnungen nach rückwärts *Kanalstrahlen* aus. Leider sind dieselben so diffus, daß ich bis jetzt noch keinerlei Messungen an ihnen vornehmen konnte. Es ist zu vermuten, daß diese Kanalstrahlen, da sie ihre Geschwindigkeit nur durch sehr kleine Potentialdifferenzen erhalten, auch relativ leicht magnetisch und elektrostatisch ablenkbar sein werden.

#### IV. Stromverteilung an einer glühenden, nur teilweise mit Oxyd bedeckten Kathode.

Zur Erzeugung weicher Kathodenstrahlen diente, wie oben beschrieben, ein blankes Platinblech, auf dem sich nur ein kleiner kreisförmiger CaO-Fleck befand. Dem Aussehen der Entladung nach ging der gesamte Strom nur durch den Oxydfleck, während durch die Oberfläche des Platinbleches keine Entladung zu gehen schien. Um dies zu prüfen, stellte ich folgenden Versuch an:

In einem Entladungsröhr  $R$  (Fig. 23 (a)), welches 3 cm weit und 25 cm lang ist, befindet sich die Anode  $A$ . Als Kathode  $K$  dienen zwei Platindrähte  $P_1$  und  $P_2$  (Fig. 23 (b)), die sich nebeneinander in einem senkrecht zur Achse gelegenen Querschnitt des Rohres befinden. Der eine der beiden Platindrähte ( $P_1$ ) ist mit CaO überzogen, der andere ( $P_2$ ) ist blank, der Druck im Rohr ca. 0,01 mm Hg. Erhitzt man



(a)

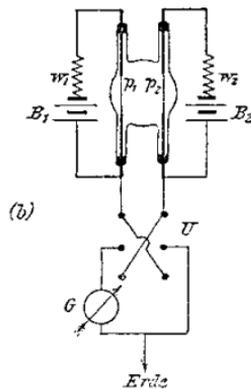


Fig. 23.

die Drähte durch getrennte Batterien  $B_1$  und  $B_2$ , sendet durch das Rohr den Strom einer Hochspannungsbatterie oder Influenzmaschine und schaltet ein Galvanometer  $G$  mit Hilfe des Umschalters  $U$  bald in die eine oder andere Leitung, die von

den Platindrähten zur Erde führt, so findet man, daß bei Rotglut beider Drähte der gesamte Strom durch die mit Oxyd bedeckte Kathode geht, und daß erst eine Erhitzung des blanken Platindrahtes bis zu heller Weißglut (1600°) nötig ist, ehe ein Anteil des Stromes auch durch ihn abfließt.

*Glimmlicht und erste positive Schicht.* In diesem Rohr zeigte sich noch folgende Erscheinung. Wurde der mit CaO überzogene Platindraht allein als Kathode benutzt, so war das Aussehen der Entladung das Charakteristische der Glimmentladung, d. h. an der Kathode befand sich ein dunkler Kathodenraum und Glimmlicht, welches von der ersten positiven Schicht durch den Faradayschen Dunkelraum getrennt war. Erhitzt man den mit CaO überzogenen Draht auf Rotglut, so zieht sich das Glimmlicht auf einen kleineren Raum zusammen, während die positive Säule sich entsprechend verschiebt. Bei einer bestimmten Temperatur entsteht plötzlich aus dem Glimmlicht, welches als solches verschwindet, eine neue positive Schicht, welche bis nahe an die glühende Kathode heranreicht. In unmittelbarer Umgebung der Kathode ist das Gas völlig dunkel.

Das plötzliche Verschwinden des Glimmlichtes bei einer gewissen Temperatur erklärt sich aus den vorhergehenden Versuchen. Dieselben hatten ergeben, daß die glühenden Metalloxyde bis zu einer von der Temperatur abhängigen Stromstärke, der Grenzstromstärke, einen außerordentlich niedrigen Kathodenfall besitzen. Sendet man einen konstanten Strom durch das Rohr und erhitzt allmählich die Kathode, so wird, wenn die Temperatur erreicht ist, für die die vorhandene Stromstärke gleich der Grenzstromstärke ist, der Kathodenfall verschwinden. Die negativen Ionen erhalten dann keine solche Geschwindigkeiten mehr, daß sie Glimmlicht, d. h. nach Herrn E. Goldstein<sup>1)</sup> diffus zerstreute Kathodenstrahlen erzeugen können.

Daß im Glimmlicht eine erste positive Schicht enthalten ist, habe ich bereits in anderen Fällen beobachtet und beschrieben.<sup>2)</sup>

1) E. Goldstein, Wied. Ann. 67. p. 84. 1899.

2) A. Wehnelt, Habilitationsschrift, Erlangen 1901. p. 48.

## V. Resultate.

Zum Schluß seien die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen noch einmal kurz zusammengefaßt.

Bedeckt man ein Platinblech mit einer Metallverbindung und benutzt dasselbe als Kathode eines Entladungsrohres, so zeigt sich, daß eine Reihe von Metallverbindungen, besonders die Oxyde der Erdalkalien (Ca, Ba und Sr) im Glühzustande den Kathodenfall stark herabsetzen. Dieser Einfluß auf den Kathodenfall weist darauf hin, daß die betreffenden Oxyde (wirksame Oxyde) zahlreiche negative Ionen aussenden.

Quantitative Versuche über die Aussendung negativer Ionen wurden sowohl bei Atmosphärendruck, als auch bei niedrigen Drucken angestellt.

Die Versuche bei Atmosphärendruck ergaben, daß aus den wirksamen Oxyden bereits bei dunkler Rotglut überwiegend negative Ionen austreten, während an reinem Platin bis zu sehr hohen Temperaturen mehr positive Ionen entstehen.

Im Vakuum werden von den wirksamen Oxyden wie auch von reinem Platin nur negative Ionen ausgesandt, deren Zahl mit steigender Temperatur stark anwächst. Dabei ist aber die Zahl der pro Flächeneinheit ausgesandten negativen Ionen bei den Oxyden rund 1000 mal größer als bei reinem Platin.

Herr O. W. Richardson stellt für die Beziehung zwischen der Temperatur und der Zahl der aus reinem Platin im Vakuum austretenden negativen Ionen eine aus dem Boltzmann-Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz hergeleitete Exponentialformel auf, in welche auch die Zahl der in der Volumeneinheit (Platin) enthaltenen negativen Ionen eingeht. Aus meinen Versuchen folgt, daß die Formel auch für die Beziehung derselben Größen an Metalloxyden gültig ist. Die Berechnung der in der Volumeneinheit eines Metalloxydes enthaltenen negativen Ionen ergibt eine Zahl, die rund 100 mal größer ist, als die Zahl der in demselben Raume enthaltenen Moleküle, so daß man annehmen muß, daß einem jeden Molekül eines Metalloxydes zahlreiche negative Ionen angelagert sind.

Quantitative Messungen über den Einfluß glühender Metalloxydelektroden auf die Glimmentladung haben ergeben, daß ein wesentlicher Einfluß nur vorhanden ist, wenn das glühende Metalloxyd als Kathode dient. In diesem Fall ist selbst bei

den tiefsten Drucken der Kathodenfall bis zu einer von der Temperatur abhängigen Stromdichte ( $i \cdot \text{cm}^{-2}$ ), der Grenzstromdichte, nahezu Null, nach deren Überschreitung er schnell wächst.

Die Erklärung des niedrigen Kathodenfalles an glühenden Metalloxyden, sowie des Vorhandenseins einer Grenzstromdichte, nach deren Überschreitung der Kathodenfall schnell wächst, ergibt sich aus Versuchen des Herrn G. C. Schmidt, welcher zeigte, daß negative Ionen, in einen dunklen Kathodenraum (Verarmungsbereich für negative Ionen) gebracht, diesen stark herabsetzen und unter Berücksichtigung der von mir gefundenen Tatsache, daß glühende Metalloxyde zahlreiche negative Ionen aussenden.

Die Grenzstromdichte ist nach dieser Erklärung diejenige Stromdichte, bei der die Fortführung negativer Ionen und die dadurch bedingte Verarmung gerade nicht mehr durch die aus dem glühenden Oxyde austretenden negativen Ionen kompensiert wird.

Hieraus folgt weiter, daß die Grenzstromdichte wachsen muß, wenn die Zahl der vom Oxyd ausgesandten negativen Ionen wächst. Da letztere mit steigender Temperatur stark zunimmt, so erklärt sich auch die starke Steigerung der Grenzstromdichte mit wachsender Temperatur. Ein Vergleich der Grenzstromdichten mit der Zahl der bei gleicher Temperatur pro Flächeneinheit ausgesandten negativen Ionen ergibt, daß die beiden Größen tatsächlich einander proportional sind.

Die Grenzstromdichten an glühenden Metalloxydkathoden erreichen bei höheren Temperaturen außerordentlich große Werte, so daß es möglich ist, bei ganz tiefen Drucken unter Benutzung niedriger Potentialdifferenzen (z. B. 100 Volt) Ströme von mehreren Ampères Stärke durch Entladungsröhren zu senden.

Ferner setzen uns die Metalloxyde in den Stand, Kathoden- und Kanalstrahlen von sehr geringen Geschwindigkeiten zu erzeugen, deren genauere quantitative Erforschung im Hinblick auf die Abrahamsche Theorie des bewegten Elektrons von Bedeutung ist.

Erlangen, Physikalisches Institut, April 1904.

(Eingegangen 20. April 1904.)