**4. Über eine an dünnen Isolatorschichten
beobachtete Erscheinung;
von H. Greinacher und K. Herrmann.**

§ 1. Macht man das Gas zwischen zwei Metallen leitend, so verhalten sich dieselben wie die Pole eines galvanischen Elementes, indem sie wie diese eine bestimmte Potentialdifferenz aufweisen. Es ist bereits gezeigt worden¹⁾, daß diese der Hauptsache nach durch die auf den Metallen befindlichen wäßrigen Schichten zustande kommt, und daß das leitende Gas im wesentlichen nur die Potentiale dieser Schichten ausgleicht. Da somit in der Gaszelle wie im galvanischen Element dieselben elektromotorischen Kräfte wirken, so war zu erwarten, daß beide in derselben Weise polarisierbar sind. Für eine durch Radiumbestrahlung hergestellte Zelle ist dies auch bereits von W. Gaede²⁾ nachgewiesen worden. Dasselbe ergab sich für Zellen, deren einer Pol eine mit Radiotellur belegte Platte, deren anderer Pol irgend ein Metall war. Die Polarisationserscheinung war hingegen nur schwach ausgeprägt, wie folgende Messungen zeigen.

Es wurde die Potentialdifferenz einer mit Radiotellur belegten Silberplatte gegen eine Magnesiumplatte gemessen, dann wurde erstere einer Nickelplatte gegenübergestellt. Nachdem an die beiden Platten während 5 Min. eine Potentialdifferenz von ca. 110 Volt (städtische Zentrale) angelegt worden war, wurde die Silberplatte wieder gegenüber der Magnesiumscheibe gemessen. Der Unterschied gegen den früheren Wert ergab dann die Polarisation an der Silberplatte. Je nachdem diese beim Polarisieren Anode oder Kathode gewesen war, ergab sich für Mg/Ag' ($Ag' =$ mit Radiotellur belegtes Silber)

1) H. Greinacher, Dissertation, Berlin 1904. Ann. d. Phys. 16. p. 708. 1905.

2) W. Gaede, Ann. d. Phys. 14. p. 641. 1904.

Ag'-Anode	Volt	Ag'-Kathode	Volt
Anfänglich . . .	0,94	Anfänglich . . .	1,02
Nach 5 Min. Polar.	1,03	Nach 5 Min. Polar.	0,96
Nach 30 Min. Kurz- schließen d. Zelle }	1,01	Nach 15 Min. Kurz- schließen d. Zelle }	0,99

In ähnlicher Weise wurde für eine Zelle Mg/Cu', an welche direkt während 15 Min. die Zentrale (Mg-Kathode) angelegt war, gefunden

	Mg/Cu' Volt
Anfänglich	1,30
Nach dem Polarisieren	1,38
Nach 15 Min. Kurzschließen	1,33

Wie die Zahlen zeigen, ist eine geringe Polarisation sowohl im einen als im anderen Sinne vorhanden. Auch die Flüssigkeitsoberflächen scheinen im selben Maße polarisierbar zu sein, wie dies wenigstens an verdünnter Schwefelsäure nachgewiesen wurde.

§ 2. Es ist gezeigt worden, daß mit der Entfernung der Wasserhaut von den Metallplatten auch die elektromotorische Kraft der Gaszelle verschwindet. Danach war zu erwarten, daß auch die Polarisationsfähigkeit verschwinden würde. Die Entfernung der Wasserhaut wurde nach früherem¹⁾ auf folgende Weise ausgeführt: Zwei Metallblechstreifen, wovon der eine einseitig mit Radiotellur belegt war, wurden in eine Glasröhre eingeschmolzen, so daß sie sich in ca. 2 mm Abstand gegenüberstanden. Das Glasgefäß wurde, nachdem in eine Erweiterung etwas P₂O₅ gebracht war, abgeschmolzen. Darauf erhitze man die Röhre $\frac{1}{2}$ —1 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 140—170°. Während zwar nach dieser Behandlung der Voltaeffekt zumeist verschwunden war, zeigte sich dagegen, daß nach Durchschicken eines polarisierenden Stromes die beiden Metallstreifen beträchtliche Potentialdifferenzen aufwiesen, bei genügend langer Dauer des Stromes bis zu 60 Volt. In diesem Falle konnte von einer Polarisation im üblichen Sinne keine Rede mehr sein. Es zeigte sich auch, daß diese Spannung nicht von einer Ladung der Glaswand herrührte, da sie nach längerer

1) H. Greinacher, l. c. p. 30 bez. p. 724.

Dauer des Stromes durch Kurzschließen nur langsam verschwand.

§ 3. Was zunächst die quantitativen Verhältnisse dieser Erscheinung betrifft, die allgemein ohne Rücksicht auf irgendwelche Vorstellung über den Vorgang mit „Aufladung“ bezeichnet werde, so ergab sich, daß sie von der Stromstärke (Potentialdifferenz) und der Stromdauer abhängig ist. Mit letzterer wächst die Aufladespannung zunächst proportional, dann immer langsamer, um schließlich einem Endwerte zuzustreben. Diese Endspannung war dieselbe, wenn die Aufladung wiederholt wurde und war außerdem unabhängig von der Stromrichtung. Auch konnte ein unterschiedliches Verhalten der benutzten Metalle bezüglich der Aufladung nicht bemerkt werden. Die Endspannungen der Zellen unter sich schwankten jedoch zwischen ca. 10 und 60 Volt. In welcher Weise die Aufladespannung mit der Stromdauer zunimmt, sei im folgenden graphisch wiedergegeben (Fig. 1). Die Messung der Potentialdifferenzen erfolgte mit einem Dolezalekschen Elektrometer¹⁾ in zumeist idiostatischer Schaltung, unter Verwendung einer bereits früher beschriebenen Nullmethode.²⁾ Die angegebenen Kurven Ia und Ib beziehen sich auf eine Zelle (Zn, Cu'), die durch einstündiges Erhitzen auf ca. 160° von Wasser befreit war.

Es zeigt sich für 220 Volt keine wesentlich höhere Endspannung, da schon unter 110 Volt der Sättigungsstrom erreicht war. Aus demselben Grunde ergab sich die Aufladungsstromstärke am Anfang und am Ende der Aufladung gleich groß, indem schon bei $(110 - a)$ Volt, wenn mit a die Endspannung bezeichnet werde, der Sättigungsstrom vorhanden war. Dies war nicht der Fall bei kleinerer Potentialdifferenz. So ergab sich für eine in der angegebenen Weise behandelte Zelle (Zn, Cu'), wenn an Zn + 10,4 Volt angelegt wurde (Cu' geerdet), die Stromstärke anfänglich zu $0,16 \cdot 10^{-9}$ Amp.,

1) Das Instrument war derart justiert, daß bei Erdung der Quadranten eine Änderung der Nadelspannung von 0 auf ca. 100 Volt keinen Ausschlag hervorrief. Dies gelang, nachdem die grobe nach Augenmaß vorgenommene Justierung erreicht war, in rascher Zeit sehr vollkommen durch bloßes Verschrauben der hinteren Stellschraube.

2) H. Greinacher, l. c. p. 7 bez. p. 709.

nach 19 stündiger Aufladung betrug die Endspannung 8,2 Volt und die Stromstärke war, da bloß noch $10,4 - 8,2 = 2,2$ Volt wirkte, auf $0,06 \cdot 10^{-9}$ Amp. gesunken. Die Stromstärke war elektrometrisch nach einer früher beschriebenen Nullmethode bestimmt.¹⁾ Wurde die Zelle nach der Aufladung kurzgeschlossen oder isoliert gelassen, so nahm die Spannung wieder ab, im ersten Fall rascher wie im zweiten. In welcher Weise die Abnahme nach Kurzschließen verlief, ist aus der

Fig. 1.

Kurve II zu ersehen. Demnach betrug für eine Zelle (Zn, Ag) die Spannung nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kurzschließen beinahe noch die Hälfte. Die Zelle lieferte daher während einer erheblichen Zeitdauer Strom von der Größenordnung des Aufladestromes. Daß die abgegebene Elektrizitätsmenge relativ nicht unbedeutend war, wurde durch Aufladung einer mit der Zelle verbundenen Kapazität nachgewiesen. Es wurde nach Erreichung der Endspannung ein Pol der Zelle geerdet, der andere mit einer Kapazität verbunden. Einige diesbezügliche Messungen seien hier angeführt.

1) H. Greinacher, l. c. p. 15 bez. p. 714.

	Auflade- spannung der Zelle Volt	Aufladung der Kapazität Volt	Kapazität Mikrofarad	Zeit Min.	Mittlere Ent- ladungs- stromstärke Amp.
Zn/Cu' }	ca. 10	2,18	0,1	40,5	$0,9 \cdot 10^{-10}$
	ca. 20	6,23	0,1	60	1,7 „
	—	0,84	1,0	86	1,6 „
Zn/Ag'	48	2,31	0,1	44	0,9 „

Die Zahlen zeigen, daß der Zelle erhebliche Elektrizitätsmengen entnommen werden konnten. Während aber zu der durch Kurzschließen oder durch entgegengesetzte Aufladung bewirkten Entladung der Zelle eine erhebliche Zeit nötig ist (selbst in letzterem Falle ergab sich bei einem Versuche die Spannung Null erst nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde), so verschwindet die Aufladespannung beinahe augenblicklich, wenn die Glasröhre geöffnet und Zimmerluft eingeführt wird. An Stelle derselben erscheint dann die ursprüngliche elektromotorische Kraft der Zelle wieder.

§ 4. Auch wenn die Glasröhre mit Wasserstoff oder Kohlendioxyd gefüllt war, zeigte sich eine Aufladung. Um die Resultate vergleichen zu können, wurde dieselbe Glasröhre, in welche eine Zelle (Zn, Ag') eingeschmolzen war, der Reihe nach mit Luft, Wasserstoff und Kohlendioxyd untersucht. Vor Neufüllen mit einem der Gase wurde die Röhre zunächst mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt und frisches P_2O_5 eingebracht. Es ergaben sich folgende Endwerte für die Aufladung:

	Behandlung	Zn/Ag' in Volt			Strom- stärke Amp.	Dauer der Auf- ladung Std.
		vor dem Erhitzen	vor dem Aufladen	am Ende d. Aufladg.		
Luft	2 Std. 160°	-0,57	-0,05	+15,3	$0,17 \cdot 10^{-9}$	18½
Wasserstoff .	1½ „ 160°	-0,64	0,00	+ 6,1	0,03 „	21½
Kohlendioxyd	1 „ 160°	-0,52	0,00	ca. -30	0,19 „	15½

Die Zahlen bestätigen zunächst die früher gefundenen Ergebnisse, daß der Voltaeffekt nach dem Erhitzen ver-

schwindet. Die Werte für die elektromotorische Kraft der Zelle nach dem Erhitzen sind nach längerem Kurzschließen derselben gefunden. Ferner zeigt sich, daß eine Aufladung der getrockneten Zelle auch für H_2 und CO_2 stattfindet. Verhältnismäßig klein ist sie für H_2 , was mit der geringen Stromintensität von $0,03 \cdot 10^{-9}$ Amp. übereinstimmt.

Es wurde der Versuch auch in der Weise variiert, daß an Stelle des P_2O_5 Chlorcalcium als Trockenmittel genommen wurde. Die Röhre, enthaltend eine Zelle (Zn, Ag'), wurde eine Stunde lang auf ca. 170° erhitzt. Die Glaswand zeigte sich nachher bläulich angelaufen, auch waren feine Tröpfchen, wahrscheinlich von Chlorcalciumlösung bemerkbar. Es ergab sich zunächst, daß nach längerem Kurzschließen die Spannung Zn/Ag' merklich Null geworden war. Doch dauerte dies länger wie bei Verwendung von P_2O_5 . Sodann wurde durch Anlegung der Zentralenspannung (ca. -110 Volt an Ag') die Zelle aufgeladen ($0,13 \cdot 10^{-9}$ Amp.). Es ergab sich

Zn/Ag'	Stromdauer
Volt	Stunden
+ 3,3	$5 \frac{1}{4}$
+ 4,5	23

Demnach ist auch bei Verwendung von $CaCl_2$ eine Aufladung vorhanden, wenn auch in geringerem Maße wie bei den mit P_2O_5 ausgeführten Versuchen.

§ 5. Es ergab sich nun die Frage, ob die Aufladung nur an einer der Platten, oder an beiden zugleich stattfindet. Um dies zu prüfen, wurde die Tatsache benutzt, daß eine Aufladung nicht eintrat, im Fall die eine Elektrode auf -110 Volt gebracht wurde, während die andere isoliert war, wenn also kein Strom durch die Zelle ging. Aus dem gleichen Grunde lud sich eine Zelle nicht mehr weiter auf, wenn der Aufladestrom dadurch unterbrochen wurde, daß man den geerdeten Pol isolierte, vielmehr nahm die Aufladespannung in gleicher Weise wieder ab, wie wenn man beide Pole isoliert hätte. Man konnte daher die Metalle einzeln auf ihre Aufladung prüfen, indem man eine dritte Elektrode als Sonde einführte. Die Stellung der Metallblechstreifen war, wie Fig. 2 im Schnitt zeigt, derart, daß je zwei der Elektroden zum Auf-

laden und die dritte dann als Sonde benutzt werden konnten. Die Richtigkeit der Messungen wurde dadurch geprüft, daß man die eine der drei Potentialdifferenzen sowohl direkt bestimmte, als aus den beiden anderen berechnete. Als Elektroden kamen Zink- bez. Platinblechstreifen zur Verwendung. Die Zellen wurden in der früheren Weise von Wasser befreit, ferner wurden vor Beginn einer jeden Aufladung alle drei Elektroden längere Zeit geerdet. Es zeigte sich dabei, daß auch Platin nach längerem Kurzschließen keine merkliche Spannung mehr aufwies. Wenn man das Potential der Sonde gleich Null setzt, so ergeben sich folgende Werte für die Aufladung:

Fig. 2.

Behandlung	Sonde	$M_1: -110 \text{ V.}$ $M_2: 0$	Einzel- spannung Volt	Gesamt- spannung Volt		Strom- stärke Amp.	Strom- dauer Stdh.
				ber.	beob.		
1 Std. 160°	Zn ₂	Cu'	- 3,8	20,1	20,6	0,6 · 10 ⁻⁹	18 1/2
		Zn ₁	+ 16,3				
	Zn ₂	Zn ₁	- 15,3	23,1	24,1	„	6 1/2
		Cu'	+ 7,8				
1 1/4 Std. 160°	Cu'	Zn ₁	- 6,4	8,0	10,3	0,4 · 10 ⁻⁹	23 1/2
		Zn ₂	+ 1,6				
	Cu'	Zn ₂	- 0,1	11,6	13,1	„	27 1/2
		Zn ₁	+ 11,5				
1 1/4 Std. 160°	Zn ₁	Cu'	- 28,3	54,6	59,0	0,6 · 10 ⁻⁹	19 1/2
		Zn ₂	+ 26,3				
	Zn ₁	Zn ₂	- 23,9	52,3	57,7	„	17 3/4
		Cu'	+ 23,4				
1 1/4 Std. 170°	Zn	Pt	- 14,6	25,4	27,9	—	17 3/4
		Cu'	+ 10,8				
1 1/4 Std. 150°	Zn	Pt	- 2,7	7,1	7,5	0,6 · 10 ⁻⁹	29 1/2
		Cu'	+ 4,4				
	Pt	Cu'	- 2,8	6,7	7,6	—	17 1/2
		Zn	+ 3,9				
nochmals 1 Std. 160°	Zn	Pt	- 12,7	20,7	23,8	0,6 · 10 ⁻⁹	29 1/2
		Cu'	+ 8,0				

Aus den Zahlen ist zunächst zu entnehmen, daß das Potential der Sonde immer zwischen dem der anderen Metalle liegt, was damit übereinstimmt, daß die Sonde keine Aufladung erfahren hat. Die beobachtete Summe der Endspannungen fällt stets größer aus wie die berechnete, da zuerst die Gesamtspannung und dann die Teilspannungen gemessen wurden, und die Aufladung mit der Zeit abnimmt. Die Messungen ergeben nun, daß die Aufladung an beiden Metallen zumeist von derselben Größenordnung ist. Eine Abhängigkeit von der Stromrichtung oder dem verwendeten Metall ist nicht zu erkennen. Doch ist aus den Messungen mit (Zn, Pt) ersichtlich, daß, wie des öfteren festgestellt werden konnte, die Aufladung größer ausfällt, wenn die Zelle wiederholt bez. auf höhere Temperatur erhitzt worden war.

§ 6. Es war nun von Interesse, die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen eine Aufladung eintritt. Es lag nach den vorausgegangenen Versuchen nahe, daß eine dünne an die Metalle hin sublimierte Phosphorpentoxydschicht der Grund dafür sei. Die Metallstreifen zeigten sich zwar nach dem Erhitzen häufig kaum verändert, doch wurden des öfteren an ihnen feine Anhydridnadeln bez. kleine Tröpfchen beobachtet.

Es wurde versucht, die Zelle ohne direkte Anwesenheit von P_2O_5 zu trocknen und dann aufzuladen. In gleicher Weise wie bei einem früher beschriebenen Versuche¹⁾ wurde eine Glasröhre mit einer Zelle (Zn, Ag') während einer Stunde auf ca. 230° erhitzt und in der Hitze mehrmals evakuiert und mit trockener Luft gefüllt. Nach dem Abkühlen wurde die Röhre (bei Atmosphärendruck) abgeschmolzen. Während sich vor dem Erhitzen der Wert $Zn/Ag' = -0,66$ Volt ergab, war die Spannung 6 Stunden nach dem Erhitzen auf $-0,14$ Volt gesunken. Darauf wurde mit 110 Volt aufgeladen ($0,9 \cdot 10^{-10}$ Amp.), wobei Zn Anode war. Nach $16\frac{1}{2}$ Stunden war die Spannung $Zn/Ag' = +1,0$ Volt. Die Aufladung war somit nur verhältnismäßig klein, was der Vorstellung von einer bei den früheren Versuchen vorhandenen P_2O_5 -Schicht entsprach. Wurde die Zelle nun kurzgeschlossen, so sank die Spannung und kehrte ihr Vorzeichen um. Es war schließlich $Zn/Ag' = -0,1$ Volt,

1) H. Greinacher, l. c. p. 39 bez. p. 729.

was mit dem früher gefundenen Ergebnis übereinstimmt, daß der Voltaeffekt durch die angegebene Behandlung nicht ganz verschwindet.

§ 7. Von der Vorstellung einer an das Metall hin sublimierten P_2O_5 -Schicht ausgehend, wurde der Versuch unternommen, diese Schicht wieder wegzusublimieren. Dann mußte die Aufladung nachher zum mindesten kleiner ausfallen. Es wurde eine Röhre von der früheren Form verwendet, doch waren die Zelle und der das P_2O_5 enthaltende Teil der Röhre durch ein längeres Röhrenstück weiter voneinander entfernt. Nachdem die Röhre in der früheren Weise behandelt war, wurde die Aufladung der Zelle bestimmt. Sodann wurde derjenige Teil der Glasröhre, welcher die Zelle enthielt, in einem Thermostaten erhitzt, während der Teil mit dem P_2O_5 herausragte. Diese Operation wurde eventuell wiederholt. Es wurden jedoch mit den beiden Zellen (Zn, Cu') und (Zn, Ag') keine entscheidenden Ergebnisse gefunden. Dies mochte möglicherweise daher rühren, daß das an die Metalle hin sublimierte P_2O_5 mit diesem zum Teil irgendwelche Verbindung eingegangen hatte, die nicht wieder wegzusublimierte. Dies würde sich dann dadurch vermeiden lassen, daß man nicht oxydable Metalle verwendete. Weitere Versuche in dieser Art sind nicht mehr ausgeführt worden, da wir unsere gemeinschaftliche Arbeit aufzugeben uns veranlaßt sehen.

§ 8. Falls eine dünne Schicht von P_2O_5 vermöge ihrer dielektrischen Eigenschaften die Bedingung für die Aufladung ist, so war anzunehmen, daß eine solche auch stattfindet, wenn man ein anderes Dielektrikum in dünner Schicht auf die Metalle bringt. Um dies zu prüfen, wurde auf einem kreisförmigen Zinkscheibchen alkoholische Schellacklösung verdunstet. Die Zinkplatte wurde in freier Luft einer mit Radiotellur belegten Kupferplatte gegenübergestellt. Es ergab sich die elektromotorische Kraft $Zn/Cu' = -1,13$ Volt. Sodann wurde versucht, diese Zelle mit 110 Volt aufzuladen (Zn -Kathode). Es ergab sich, nachdem $21\frac{1}{4}$ Stunden ein Strom von $4,4 \cdot 10^{-9}$ Amp. durch die Zelle geflossen war, eine Aufladespannung $Zn/Cu' = -20,1$ Volt. Wurde die mit Schellack belegte Zinkplatte mit einer unbelegten vertauscht, dann ergab sich $Zn/Cu' = -1,0$ Volt. Die ganze Aufladespannung be-

fand sich also am Zink. Wurde wieder die erste Zinkplatte gegenübergestellt, dann ergab sich wieder $Zn/Cu' = -17,8$ Volt. Selbst nach $1\frac{1}{2}$ Stunden betrug die Spannung noch $-7,2$ Volt. Nach weiteren 23 Stunden war dann die Spannung auf $-0,91$ Volt (Voltaeffekt) gesunken.

Ähnlich verhielt sich eine auf gleiche Weise mit Schellack überzogene (kreisförmige) Nickelplatte. Wie durch Wägung festgestellt worden war, befand sich auf dieser 28 mg Schellack. Da die Oberfläche $6,38\text{ cm}^2$ betrug, so war, wenn das spezifische Gewicht von Schellack zu 1 genommen wird, die Schichtdicke gleich $0,044\text{ mm}$. Diese Platte lieferte nach $17\frac{1}{2}$ stündiger Aufladung (Stromstärke $8 \cdot 10^{-9}$ Amp.) eine Spannung $Ni/Cu' = +15,1$ Volt.

Eingehende Versuche mit anderen Isolatorschichten sind nicht gemacht worden, auch ist die Abhängigkeit der Aufladung von der Schichtdicke nicht untersucht worden. Doch machen es die Versuche mit Schellack schon sehr wahrscheinlich, daß auch im früheren Fall (§ 2 bis § 7) eine dünne isolierende Schicht vorhanden war. Es ist somit die an den mit P_2O_5 getrockneten Gaszellen beobachtete Aufladeerscheinung ihrer Erklärung insofern näher gebracht, als sie auf das Verhalten einer dünnen isolierenden Schicht zurückgeführt werden kann.

Zu bemerken ist noch, daß durch das Aufbringen von Schellack die Stromstärke verkleinert wurde. An Gaszellen hingegen war eine Verschiedenheit der Stromstärke vor und nach Erhitzen mit P_2O_5 nicht bemerkbar. Dies ist wahrscheinlich auf die geringere Schichtdicke zurückzuführen. Der spezifische Widerstand derselben kann bei geringer Dicke sehr groß sein, ohne daß der Widerstand der Schicht gegen den des Gases in Betracht kommt. Wie man sich im einzelnen den Vorgang der Aufladung in dünnen Schichten zu denken hat, muß vorläufig noch dahingestellt bleiben.

§ 9. Um die Frage zu entscheiden, ob die Aufladung an die α -Strahlen des Radiotellurs gebunden ist, wurden noch einige Versuche mit Spitzenstrom gemacht. Eine mit Schellack überzogene Zinkplatte (vgl. § 8) wurde während 5 Min. dem Spitzenstrom einer Nadel ausgesetzt. Sodann wurde die Spannung gegenüber Cu' gemessen. Es ergab sich, wenn Zn mit dem positiven Pol der Elektrisiermaschine verbunden ge-

wesen war, $\text{Zn}/\text{Cu}' = + 14$ Volt, im anderen Fall $\text{Zn}/\text{Cu}' =$ ca. $- 60$ Volt. Es wurden also wie früher erhebliche Spannungen erhalten, so daß die Aufladung nicht mit den α -Strahlen des Radiotellurs zusammenhängt. Auch die aufgespeicherte Elektrizitätsmenge war von derselben Größenordnung wie in den früheren Fällen. Als die Zinkplatte 15 Min. dem Spitzenstrom (Zn-Anode) ausgesetzt war, lud sich eine mit dem gegenübergestellten Cu' verbundene Kapazität von 1 Mikrof. in $12\frac{1}{2}$ Min. auf 0,66 Volt auf.

Ähnliche Ergebnisse lieferte die bereits erwähnte Nickelplatte. Es war

Ni	Ni/Cu'	Dauer des Spitzenstromes
Anode	+ 11 Volt	5 Min.
Kathode	- 16 "	5 "
Anode	+ 20 "	30 "

Eine nach der letzten Messung mit Ni verbundene Kapazität von 0,05 Mikrof. lud sich in 5 Min. auf 4,5 Volt auf.

§ 10. In gleicher Weise wie beim Spitzenstrom war auch bei der Glimmentladung eine Aufladung zu erwarten. Falls die Elektroden in Gegenwart von P_2O_5 erhitzt wurden, mußte dann infolge der durch den Glimmstrom hervorgerufenen Aufladungserscheinung das Kathodengefälle wachsen.¹⁾ Bei dem folgenden Versuche wurde als Anode Messing, als Kathode Kupfer gewählt. Das Kathodengefälle wurde mittels einer Platinsonde gemessen. Ein seitliches Ansatzrohr diente zur Aufnahme des P_2O_5 . Die Röhre, in der sich Zimmerluft befand, wurde auf 1—3 mm ausgepumpt und abgeschmolzen. Es ergab sich

das Kathoden- gefälle	Stunden nach Abschmelzen
373,5 Volt	20
426,9 "	42
428,4 "	48,5
430,2 "	64,5

Es zeigt sich hier eine von E. Warburg²⁾ beobachtete Erscheinung, daß das Kathodengefälle in trockenem, sauerstoffhaltigem Stickstoff größer ist, wie im feuchten. Nachdem das

1) Hierbei ist angenommen, daß das eigentliche Kathodengefälle (gemessenes abzügl. der Aufladung) nach Aufbringen der dünnen Isolatorschicht dasselbe sei, wie vordem.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 40. p. 1. 1890.

Kathodengefälle konstant geworden war, wurde die Röhre $\frac{5}{4}$ Stunden auf ca. 150° erhitzt. Das Kathodengefälle ließ sich nach dieser Behandlung nicht messen, da es inkonstant war. Auch hatte das Glimmlicht ein ganz anderes Aussehen angenommen: Es hatte sich bis beinahe an die Glaswand verbreitert und eine der Entladung in reinem Stickstoff ähnliche Färbung angenommen. Die Erscheinung ließ vermuten, daß infolge einer geringen Verunreinigung des P_2O_5 mit P_2O_3 der Sauerstoff in der Hitze absorbiert worden war, und infolgedessen der Druck abgenommen hatte. Diese Vermutung bestätigte sich auch durch den Versuch.¹⁾ Es wurde Zimmerluft von Atmosphärendruck in die Röhre eingelassen und diese nach Abschmelzen $\frac{3}{4}$ Stunde auf ca. 150° erhitzt. Dann war anzunehmen, daß etwa noch vorhandenes P_2O_3 oxydiert war. Nachdem wieder feuchte Luft eingeführt war, ergab sich 18 Stunden nach Evakuieren das Kathodengefälle zu 385,5 Volt. Darauf wurde die Röhre $1\frac{3}{4}$ Stunde auf ca. 140° erhitzt. Jetzt war, wie erwartet wurde, das Aussehen des Glimmlichtes unverändert geblieben, und ergab sich das Kathodengefälle gleich nach dem Abkühlen zu 436,8 Volt und 22 Stunden nach dem Abkühlen zu 439,9 Volt. Dieser Wert ist um 9,7 Volt höher wie der für trockene Luft gefundene. Da es sich aber nur um einen einmaligen Versuch handelt, so kann diese Vergrößerung des Kathodengefalles nicht mit Sicherheit einer Aufladung zugeschrieben werden. Falls aber eine Aufladung vorhanden ist, würde nach vorangegangenem Kommutieren des Glimmstromes das Kathodengefälle anfänglich kleiner ausfallen, um schließlich wieder auf den alten Wert zu steigen. Dies konnte jedoch, vielleicht weil die Aufladung infolge der relativ großen Stromstärke zu schnell erfolgte, nicht nachgewiesen werden.

§ 11. Es erhob sich noch die Frage, ob die früheren, die Ursache des Voltaeffektes betreffenden Ergebnisse (l. c.) infolge der damals noch nicht berücksichtigten Aufladungserscheinung eine Modifikation erfahren. Man könnte annehmen, daß durch das Erhitzen mit P_2O_5 die elektro-

1) Danach wäre es möglich, verdünnte Gase durch Erhitzen mit käuflichem P_2O_5 sowohl von Feuchtigkeit als von Sauerstoff zu befreien.

motorische Kraft nicht verschwinde, sondern daß die früheren Versuchsergebnisse mit Hilfe der Aufladung zu erklären seien. Die Konsequenzen dieser Auffassung wären dann folgende. Gleich nach dem Erhitzen kann die am Elektrometer abgelesene Spannung nicht Null sein, erst infolge Kurzschließens tritt eine Verminderung derselben ein infolge der Aufladung. Die Spannung, die man mißt, ist dann immer elektromotorische Kraft — Aufladespannung. Diese Potentialdifferenz wird nicht auf Null gehen, da die Aufladespannung nur ein Teil der angelegten Spannung ist. Ferner wird nach Aufhören mit Kurzschließen die Spannung rasch wieder anwachsen. Im Fall die Zelle in solchem Sinne aufgeladen wird, daß das Zeichen der Aufladung entgegengesetzt der elektromotorischen Kraft ist, so müßte nach darauf erfolgendem Kurzschließen sich schließlich das Zeichen wieder umdrehen. Falls diese Konsequenzen sich bestätigen, darf auf das Vorhandensein des Voltaeffektes geschlossen werden (vgl. § 6 Ende und § 8, wo nach längerem Kurzschließen die Spannung $Zn/Cu' = -0,91$ Volt beträgt).

Die entscheidenden Versuche der früheren Arbeit lieferten aber das Ergebnis, daß die Spannung, wenn nicht immer gleich nach Abkühlen, so doch nach längerem Kurzschließen merklich Null war, und daß während der Messung, wobei der eine Pol isoliert war, die Spannung nicht wieder anwuchs. Die bezüglich des Voltaeffektes gefundenen Ergebnisse bleiben daher bestehen. Die neueren Versuche der §§ 4 und 5 liefern insofern noch eine Ergänzung zu den früheren Ergebnissen, als es durch sie wahrscheinlich gemacht ist, daß man die elektromotorische Kraft auch bei Verwendung von Edelmetallen und auch bei Benutzung von Wasserstoff gleich Null findet, wenn man erst längere Zeit nach Abkühlen beobachtet.

Zum Schluß sei es uns gestattet, Hrn. Geheimrat Warburg für das stete Interesse an der vorliegenden Arbeit sowie seinen fördernden Rat unseren aufrichtigen Dank auszusprechen. Ebenso benützen wir die Gelegenheit, Hrn. Prof. Marckwald für die freundliche Überlassung der Radiotellurpräparate zu danken.

Berlin, Physik. Institut d. Universität. Juli 1905.

(Eingegangen 3. Juli 1905.)