

## 11. *Das Entwicklungsgesetz des Hittorf'schen Kathodendunkelraumes; von H. Ebert.*

---

Seit Hr. Hittorf im Jahre 1868 sich dem eingehenderen Studium der Kathodenerscheinungen zuwandte und entdeckte, dass die die negative Elektrode bekleidende, von der Säule des Anodenlichtes durch den Faraday'schen „Trennungsraum“ gesonderte Lichthülle wiederum durch einen dunkleren Raum, den wir den „Hittorf'schen Kathodendunkelraum“ nennen wollen, in zwei Lichthüllen von im allgemeinen verschiedener Farbe geschieden wird, sind zahlreiche *qualitative* Untersuchungen über die hierdurch nachgewiesenen *drei* Schichten an der Kathode angestellt worden. Man erfuhr durch dieselben, dass der Dunkelraum zwischen der dünnen, der Elektrode unmittelbar anliegenden, sogenannten ersten Schicht (Goldstein) und der anderen leuchtenden sogenannten dritten Schicht (der Dunkelraum selbst als zweite gezählt) an Dicke zunimmt mit abnehmendem Drucke, und dass er bei denselben Drucken in verschiedenen Gasen verschieden stark entwickelt ist.

Sehr wenige und nur gelegentliche Untersuchungen beschäftigen sich indessen mit der *quantitativen* Seite dieser Entwicklung und doch muss gerade in ihr der Weg erblickt werden, über die Natur dieses eigenartigen Gebildes näheren Aufschluss zu erhalten. Hr. Puluj<sup>1)</sup> suchte nach einer Beziehung der Dicke  $d$  des Dunkelraumes zu der mittleren, freien Weglänge  $\lambda$  des Gases, in dem die Entladung vor sich ging; er fand aber weder bei Wasserstoff noch bei Kohlensäure eine einfache Beziehung zu derselben. Zu gleichem Zwecke hatte Hr. Crookes<sup>2)</sup> einige Messungen angestellt, aber ebenfalls ohne Erfolg. Hr. Wehnelt<sup>3)</sup> zeigte, dass in weiteren Röhren (bei Elektrodenscheiben, welche den Querschnitt fast

---

1) Puluj, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Mathem.-phys. Cl. II. (1). 81. p. 874. 1880.

2) W. Crookes, Phil. Trans. 170. I. p. 138—139. 1879.

3) A. Wehnelt, Wied. Ann. 65. p. 529. 1898.

vollkommen ausfüllten) der dunkle Raum etwas grösser ist als in engeren; welchen Einfluss hierbei die Stromdichte gehabt hat, bleibt unentschieden. Die für dasselbe Gas bei demselben Drucke gemessenen  $d$ -Werthe stimmen bei den drei genannten Forschern durchaus nicht überein; offenbar hat bei allen die Form des Entladungsgefässes, insbesondere die nicht umgangene Wirkung der Wandladungen einen sehr grossen Einfluss gehabt. Das gleiche gilt für die zahlreichen gelegentlichen Angaben über die Dicke der vorhandenen Dunkelräume, wie sie häufig gegeben worden sind, um den Grad des Vacuums angenähert zu charakterisiren. Untereinander genau vergleichbare, systematische Messungen über die Art und Weise wie sich in *verschiedenen Gasen* die Dicke  $d$  des Hittorf'schen Dunkelraumes mit abnehmendem Gasdrucke  $p$  entwickelt, liegen meines Wissens seither noch nicht vor. Nachdem man über die Natur der Kathodenstrahlen und damit über einen der eigenartigsten Vorgänge bei den Gasentladungen in der neuesten Zeit durch eine Reihe gut zusammenstimmender quantitativer Untersuchungen Aufschluss erhalten hat, scheint aber gerade die Deutung des Dunkelraumes, der den Entladungsvorgang bei den höheren Gasdrucken charakterisirt, das nächst wichtige Problem zu sein. In ihm gerathen offenbar die Vorgänge an der Kathode mit dem umgebenden Gase in Wechselwirkung. Dasselbe reagirt mit gewissen seiner Eigenschaften auf die an der Kathode ausgelösten Bewegungen, einfache Beziehungen der Entwicklung des Dunkelraumes zum Gasdrucke und zu bestimmten Constanten des Gases stellen einen tieferen Einblick in den ganzen Entladungsmechanismus selbst in Aussicht. Gerade hierfür scheint das Studium der Kathodenerscheinungen bei den *höheren* Drucken besonders geeignet zu sein, da hier die Materie uns in Zuständen entgegentritt, die uns auch anderweitig zugänglich und in ihren Gesetzmässigkeiten von anderen Erscheinungsgebieten her vertraut sind.

Eine grosse Reihe von Voruntersuchungen an sehr verschieden gestalteten Entladungsröhren und mit den verschiedenen Erregungsquellen hatten ergeben, dass es zur Auffindung einfacher Beziehungen zur Gasnatur unerlässlich ist, sowohl bezüglich des Entladungsraumes und der Anordnung der Elektroden in ihm, als auch in Bezug auf die zur Erzeugung der

Entladung nöthigen elektrischen Erregungen die folgenden Bedingungen zu erfüllen:

1. *Der Entladungsraum.* Die Ausgestaltung der Kathodenerscheinungen ist in hohem Grade abhängig von festen Körpern, Leitern oder Nichtleitern, die sich in der Nähe befinden. Durch die Glimmlichtstrahlen, bei tiefen Drucken von den Kathodenstrahlen werden auf die Wände des Entladungsgefässes sehr starke Ladungen übertragen. Befinden sich daher die Wände in der Nähe der metallischen Kathode, so wird die Entwicklung des Dunkelraumes stark gestört. Man muss daher *sehr weite* Entladungsgefässe anwenden und die Kathode in ihnen so aufstellen, dass sie von den Wandladungen ganz unbeeinflusst bleibt; dann erst entwickelt sich das Phänomen völlig rein und frei. Ich verwendete bei meinen Messungen eine ca. 4 Liter fassende grosse Vacuumflasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel, der durch Quecksilber gedichtet wurde; die nur 20 mm im Durchmesser haltende Kreisscheibenkathode befand sich in der Mitte der Flasche, allseitig um mindestens  $6\frac{1}{2}$  cm von der Wand entfernt.

2. *Die Stromform.* Noch viel wichtiger zur Gewinnung genau vergleichbarer Resultate ist eine geeignete Erregung der Entladungen. Erhöht man die durch das Entladungsrohr hindurchgehende Stromstärke, so zieht sich der Dunkelraum zusammen und behält dann ein bestimmtes Minimum von Ausdehnung bei verhältnissmässig grossen Stromdichten an der Kathode bei. Dabei ist vorausgesetzt, dass keine Funkenstrecken in dem Schliessungskreise auftreten; denn werden solche etwa den Entladungen der Influenzmaschine vorgelegt, so geht die Entladung von der „normalen Form“ (E. Wiedemann) mit verhältnissmässig grossem Dunkelraume zu einer Form mit immer enger anschliessender Glimmlichtschicht über. Bei grossen Stromstärken verdichtet sich das ganze Kathodengebilde und die Dicke der zweiten Schicht erreicht ein Minimum, welches dann aber von der Stromstärke und Spannung innerhalb weiter Grenzen unabhängig ist. Will man also Dunkelräume studiren, deren Entwicklung sich möglichst unabhängig von den Entladungsbedingungen vollzieht und folglich eine einfache Beziehung zum Druck und der Gasnatur vermuthen lässt, so muss man starke Entladungsströme ver-

wenden, Elektrizitätsquellen, welche nach einmal eingetretener Entladung noch genügende Elektrizitätsmengen nachschaffen. Solche Ströme erhitzen aber die Elektroden ziemlich stark und führen einen Theil des umgebenden Gases in einen anderen Zustand über, den man heute fast allgemein als einen Zustand mehr oder weniger fortgeschrittener Dissociation ansieht. Es müssen also Polarisationen (Pringsheim) und dergl. eintreten, welche durch den Stromvorgang selbst das Medium, dessen Reaction gegen die Entladung studirt werden soll, unter den Händen des Beobachters verändern. Es war daher abzusehen von starken, längere Zeit in *einer* Richtung circulirenden Strömen. Wie man sich nach dem Vorgange von Hrn. F. Kohlrausch bei der Bestimmung der Leitfähigkeit der Elektrolyte frei macht von den störenden Einflüssen der Polarisation an den Elektroden durch Verwendung von Wechselströmen, so mussten auch die einseitigen Veränderungen an der Kathode vermindert und die Kathodenerscheinungen reiner und klarer erhalten werden, wenn man Ströme verwendete, bei denen die eine Stromphase nach kurzer Pause von einer darauf folgenden, möglichst gleichen, aber von entgegengesetztem Zeichen abgelöst wurde. Ich habe schon bei früherer Gelegenheit darauf hingewiesen, dass man in der That bei Anwendung hochfrequenter, hochgespannter Wechselstromentladungen überaus glänzende und prägnante Kathodenerscheinungen erhält. Für den vorliegenden Zweck habe ich einen mehr als halbpferdigen Gleichstrom-Wechselstromumformer, System Hummel, verwendet; durch Ein- und Ausschalten von Regulirwiderständen, sowohl im Gleichstromkreise wie im primären Wechselstromkreise, konnte hier die Stromstärke, Spannung und Entladungszahl pro Secunde innerhalb der weitesten Grenzen und zwar unabhängig voneinander nach Belieben verändert werden; die Dicke des Dunkelraumes erwies sich von allen den genannten Grössen als völlig unabhängig, falls mit Strömen oberhalb einer gewissen Stärke, die bei den Messungen nie unterschritten wurde, gearbeitet wurde.

Bei den grossen Energiemengen, die bei Einführung des Wechselstromes verwendet werden konnten, waren alle elektrischen Vorgänge auch in dem den Entladungsapparat enthaltenden secundären Wechselstromkreise bequem und sicher messbar.

Die genannten Gesichtspunkte 1. und 2. waren für die folgenden Untersuchungen maassgebend. Eine genauere Verfolgung der Dicke des Dunkelraumes, welche rasch mit abnehmendem Drucke wächst, schien, abgesehen von ihrer rein elektrischen Bedeutung, auch mit Rücksicht auf die eigenthümlichen Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze bei tiefen Drucken von Interesse, auf welche die Arbeiten der Herren Siljeström, Mendelejeff, Amagat, Bohr, Fuchs, E. van der Ven, sowie Baly und Ramsay die Aufmerksamkeit gelenkt haben.

#### Apparate.

1. *Das Entladungsgefäß.* In die 23 cm hohe, 15 cm weite, sehr dickwandige Flasche *A* (Fig.1) aus schwer schmelzbarem Kaliglas war oben der weite Glasstopfen *B* sorgfältigst eingeschliffen. Auf den über den Hals der Flasche geschobenen Gummiring *CC* war der kurze, weite Glaszylinder *DD* geschoben; die Dichtung wurde ohne Fett durch Quecksilber hergestellt, welches in den durch *CC* und *DD* gebildeten Becher eingefüllt wurde. Der Glasstopfen trug oben drei Rohransätze, von denen der linke, *E*, die Verbindung mit der Quecksilberluftpumpe (Töpler-Hagen'sche Construction) herstellte; *F* und *G* trugen die Elektroden. Die Elektrode *a*, an der die Dicke der Dunkelräume gemessen wurde, war eine Kreisscheibe von 20,0 mm Durchmesser aus Aluminiumblech von 0,51 mm Dicke. Sie war mittels eines rechteckigen Fortsatzes in einen Sägeschnitt am unteren Ende des 6 mm dicken Messingstabes *b* festgeklemt. Damit die Entladung

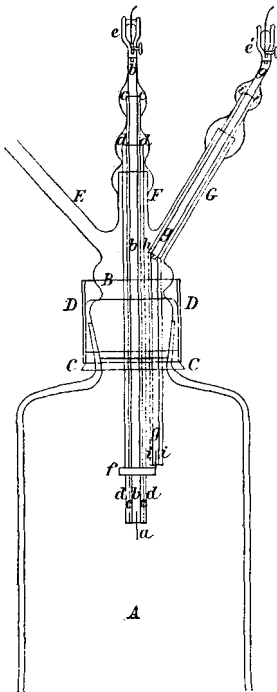


Fig. 1.

scheibe beschränkt blieb, war der Stab  $b$  von dem eng anschliessenden Glasmantel  $c$  umschlossen, in den der Stab oben mittels Siegelack eingekittet war. Der Stab  $b$  wurde mit seinem Glasmantel  $c$  von dem Glasrohre  $d$  getragen, welches in den mittelsten Rohransatz  $F$  oben festgekittet war. Um jegliche Funkenbildung in den Zuleitungen zu vermeiden, war auf den Stab  $b$  oben ein kleines eisernes Quecksilbernäpfchen aufgeschraubt, in das das amalgamirte Ende des kupfernen Zuleitungsdrahtes eintauchte. Eine seitlich eintretende Klemmschraube hielt den Draht im Näpfchen fest, sodass er nicht heraus federn konnte; da mit lebensgefährlichen Wechselstromspannungen gearbeitet wurde, war diese Vorsicht geboten.

Die andere Elektrode  $f'$  wurde von einem 4 mm dicken Messingdraht  $g$  getragen, der durch den Rohransatz  $G$  hindurchging. Da viele Vorversuche gezeigt hatten, dass zu einer völlig symmetrischen Ausbildung der Kathodendunkelräume auf beiden Seiten der Kathodenplatte unerlässlich ist, die Anode vollkommen symmetrisch in Bezug auf die Kathode anzuordnen, so wurde als zweite Elektrode ein Ring aus einem Aluminiumblechstreifen gewählt, welcher die Zuleitung zur Elektrode  $a$  völlig coaxial umgab, von dieser selbst durch die doppelte Glasumhüllung  $cc, dd$  getrennt. Damit beide Elektroden gleiche Fläche hatten, musste der Blechstreifen bei 3 mm Höhe 105 mm lang gewählt werden. Auch er war in der Mitte mittels eines rechteckigen Fortsatzes am Ende seiner Zuleitung  $g$  festgeklemmt. Diese selbst war bis an das Ende von dem Glasmantel  $ii$  umgeben, der selbst wieder in seinem oberen Theile in den Rohransatz  $G$  eingekittet war. Da bei dem engen Rohranschluss der Theil  $f'gi$  nicht als Ganzes durch  $G$  eingeführt werden konnte, war  $g$  aus zwei Theilen bei  $h$  zusammengeschraubt. Zuerst wurde der obere Theil mit seinem Glasmantel durch  $G$  eingeführt, dann der untere von unten her mit seinem Glasmantel herangehoben, und in ihn der obere eingeschraubt. Sodann wurde  $ii$  in  $G$  festgekittet. Dabei blieb freilich bei  $h$  in dem Glasmantel ein schmaler unbedeckter Spalt übrig, da im Innern des Entladungsraumes jedes Kittmittel vermieden werden sollte. Indessen nur bei ganz niederen Drucken leuchtete das Gas bei  $h$

mit auf; ein Einfluss auf die zu messenden Grössen war nicht zu erkennen.

Die Zuleitung vermittelte ein zweites Eisenquecksilber-näpfchen  $e'$  mit Klemmschraube. Durch Anwendung von Zuleitungen von so grossem Querschnitte war jede merkliche Erwärmung in diesen selbst während sehr langer Versuchsreihen ausgeschlossen.

Die Wände waren bei den hier verwendeten Gasdrucken so weit von den Elektroden entfernt, dass die Glimmlichter mit ihren vorderen Spitzen nur in einigen Fällen bis an die Glaswand heranreichten. Dementsprechend waren auch die Wandladungen von sehr geringem oder keinem Einflusse.

Die Bestäubung mit einem Mennige-Schwefelpulver, wie es jüngst Hr. Riecke mit Glück zum Nachweise der Wandladungen der Entladungsröhren verwendete, liess hier keine Spur einer solchen Ladung erkennen.

Dass an der Elektrode  $a$  sich rasch hintereinander Anoden- und Kathodenerscheinung übereinander lagerte, hatte auf die Messungen keinen störenden Einfluss, denn wie schon frühere Untersuchungen gelehrt hatten, kommt in einem solchen Falle nur die Kathodenerscheinung zur Geltung.

Damit die Gasfüllung und das Innere der Vacuumflasche immer möglichst trocken blieb, war ihr Boden ganz mit Phosphorpentoxyd bedeckt.

2. *Die Elektrizitätsquelle.* Als Wechselstromgenerator verwendete ich bei den definitiven Versuchen einen vierpoligen, schnelllaufenden Gleichstrom-Wechselstrom-Umformer, System Hummel, und zwar eine grössere Type als die von mir früher bereits verwendeten Umformer.<sup>1)</sup>

Die Maschine beanspruchte ca. 450 Watt Gleichstromleistung, welche bei einer Spannung von 126 bis 128 Volt an den Klemmen des Gleichstromkreises der Centrale (Drei-

---

1) Die Maschine ist von Hrn. Ingenieur G. Hummel construiert worden und wurde mir von den jetzigen Inhabern der Hummel'schen Fabrik, den Herren E. Wagnmüller u. J. Hackl in liebenswürdigster Weise für meine Versuche zur Verfügung gestellt; ich nehme die Gelegenheit wahr, den genannten drei Herren auch öffentlich meinen besten Dank auszusprechen.

leistersystem) der kgl. Hochschule entnommen wurde; die Maschine war an die beiden Aussenleiter des Beleuchtungsnetzes angeschlossen. Hier hielt sich bei der geringen Inanspruchnahme der Anlage im Sommer die Spannung hinreichend constant.

Der Maschine war ein Anlasswiderstand beigegeben, der vor die Ankerwicklung gelegt, zunächst die Feldmagnete allein speisen liess. Durch Auskurbeln einer entsprechenden Menge von Vorschaltwiderstand konnte die Tourenzahl, sowie die in der Zeiteinheit geschnittene Kraftlinienzahl, d. h. die Wechselstromspannung innerhalb sehr weiter Grenzen, variirt werden. Bei den unten angeführten Messungen lag die Gleichstromintensität meist um 3,4 Ampères herum.

Zur Erreichung der nöthigen Spannungen wurde ein *Igeltransformator* verwendet; ein Regulirwiderstand im Niederspannungskreis liess im Verein mit dem erwähnten Anlasswiderstand leicht eine bestimmte Spannung bei gegebener Stromstärke, oder umgekehrt eine bestimmte Stromstärke bei bestimmter Spannung erreichen.

3. *Die Messinstrumente.* — a) *Messung der Dicken der Dunkelräume.* Bei mehreren ausgedehnten Vorversuchsreihen wurden die Dunkelräume *photographirt* und die Photogramme dann ausgemessen. Bei den unten mitgetheilten Messungen konnte wegen der sehr grossen Constanz der Erregungsbedingungen, die mit der neuen Maschine erreichbar war, ein directes Messverfahren angewendet werden. Auf dem Schlitten einer Theilmaschine war ein Fernrohr mit nicht zu entferntem Nahepunkt des Accommodationsgebietes und mit schrägliegendem Fadenkreuze so befestigt, dass es beim Drehen der Theilschraube parallel mit sich selbst, senkrecht zur Schraubenaxe stehend bewegt werden konnte. Die Schraube war genau auf periodische und fortschreitende Fehler hin durchuntersucht worden; ihre Ganghöhe betrug in dem bei den Messungen benutzten Bereiche 0,8520 mm. Es wurde mit dem Fadenkreuz erst auf den einen, dann auf den anderen äusseren Rand des Dunkelraumes eingestellt; wurde dann von der Differenz der Ablesungen die Plattendicke (in Messschraubenumgängen ausgedrückt) abgezogen, halbirt und das Resultat in Millimeter umgerechnet, so wurde die Dicke des Dunkelraumes erhalten;



diese Zahl ist in den folgenden Tabellen unter  $d$  eingetragen. Hierbei wurde freilich die innerste leuchtende Schicht mit in den Dunkelraum einbezogen; dieselbe legt sich indessen immer sehr dicht an die Elektrodenflächen an. Durch die Vernachlässigung der Dicke dieser Lichthaut erscheinen die Dicken zu gross, was aber höchstens bei den kleinen Dicken einigermaassen in Betracht kommt, während der Fehler für die grossen Dicken verschwindend klein ist, da die erste Schicht nicht angenähert so rasch wächst, wie die beiden anderen. Ein anderer Umstand muss hier erwähnt werden: Man war genöthigt, die zu messende Strecke durch die Glaswand der Vacuumflasche hindurch anzuvisiren. Dadurch, dass man bei den Vorversuchen eine Scala an die Stelle, wo später der Dunkelraum erzeugt wurde, brachte und diese ausmaass, konnte man sich davon überzeugen, dass der entstehende Fehler nicht gross war, wenn man diejenige Seite der Flasche ausgesucht hatte, welche ganz besonders rein war. Dass die Ablenkung des Strahlenganges durch die Cylindermantelfläche des Vacuumgefässes bei den hier in Betracht kommenden Dimensionen des im Inneren befindlichen, zu messenden Gegenstandes keinen störenden Einfluss über die Grenze der unvermeidlichen Einstellungsfehler hinaus ausüben konnte, zeigt eine einfache Rechnung.

Dabei war bei den kleinen, scharf begrenzten Dunkelräumen eine Genauigkeit von  $\frac{1}{20}$  bis  $\frac{1}{50}$  mm in der Dickenmessung zu erreichen. Bei grösseren Dunkelräumen lag die Grenze der unvermeidlichen Messungsfehler innerhalb 0,1 mm, bei den ganz grossen Dunkelräumen, die auch hier verhältnissmässig sehr verwaschen gegen das diffus begrenzte Glimmlicht absetzten, konnte der Fehler einer Messung mehrere Zehntel Millimeter erreichen; letztere sind übrigens wegen dieser ihnen unvermeidlich anhaftenden Ungenauigkeit nur in einzelnen Fällen mit in die unten angeführten Tabellen aufgenommen worden, wenn sie auch stets mit gemessen wurden.

Eine bequeme, bei allen Beobachtungen angewendete Controle der Einzeleinstellungen ergab sich dadurch, dass, wenn das Mittel aus den beiden Ablesungen genommen wurde, immer wieder dieselbe Zahl, nämlich die der Mittelebene der Platte entsprechende Einstellung erhalten werden musste. Die

Abweichungen von dieser Mittelstellung lagen immer innerhalb der Beobachtungsfehler.

b) *Die Druckmessung.* Zur Messung der Gasdrucke wurde ein MacLeod'sches Manometer Kahlbaum'scher Construction<sup>1)</sup> von Kramer in Freiburg i. B. mit doppeltem Messbereiche verwendet. Durch Zusammendrücken des Gasrestes auf  $\frac{1}{100}$  Volumen konnten an einer Steigröhre direct die Hundertstel Millimeter Hg-Druck, durch Zusammendrücken auf  $\frac{1}{2000}$  an einer zweiten die Tausendstel abgelesen werden; die Zahlen sind unter *p* in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Dass das Manometer den durch die stufenweisen Evacuationen herbeigeführten Druckerniedrigungen wirklich genau folgte, wurde durch besondere Versuchsreihen geprüft. Die Herren E. C. C. Baly und W. Ramsay<sup>2)</sup> haben schon früher auf eine Reihe von Fehlerquellen aufmerksam gemacht, welche genaue Druckmessungen mit dem MacLeod-Manometer bei tiefen Drucken sehr gefährden können, namentlich auf die Veränderungen der Capillareigenschaften des Quecksilbers dem Glase gegenüber bei Veränderung des darüber liegenden Gasdruckes.

Da man diesen Veränderungen gegenüber ziemlich machtlos ist, wurden tiefe Drucke (unter 0,10 mm) überhaupt nur ganz ausnahmsweise verwendet, zumal dann die Dunkelräume meist schon so verwaschen sind, dass eine scharfe Einstellung auf ihre Begrenzung kaum mehr möglich ist. Da bei dem Manometer immer mindestens auf das Hundertfache zusammengepresst wurde, so kam man bei der Messung selbst ganz ausserhalb jener Druckgrenzen, unterhalb deren die Gültigkeit des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes Zweifeln unterliegen könnte. Ausserdem hatte man in der Constanz der Druckverhältnisse bei gleichmässig von Pumpenzug zu Pumpenzug fortschreitender Evacuation des constanten Gesamtvolumens eine genügende Controle.

Vor jeder Messungsreihe wurden sämtliche Vacuum-

---

1) G. W. A. Kahlbaum, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 15. p. 191. 1895.

2) E. C. C. Baly u. W. Ramsay, Phil. Mag. (5) 38. p. 301. 1894.

theile, die Pumpe, sowie das Manometer mit dem sorgfältig gereinigten und durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrockneten Gase mehrere Male ausgespült. Dann verblieb die betreffende Gasfüllung bei etwa  $\frac{1}{3}$  Atmosphärendruck während mehrerer Tage in dem Apparate, wobei sich Alles mit dem Gase selbst sättigen und dieses selbst die letzten Spuren Wasserdampfes an das in der Vacuumflasche ausgebreitete  $P_2O_5$  abgeben musste. Ueber die Reinheit der Gase wurden während der ganzen Messungsreihe sorgfältigste spectroscopische Prüfungen unterhalten.

Es wurde zwischen jedem einzelnen Pumpenzuge und vor jeder neuen Messung immer solange gewartet, dass in dem allerdings etwas weit verzweigten Röhrensysteme sich der Druck und die Temperaturen vollkommen ausgeglichen haben mussten.

Bei den sehr niederen Drucken beeinflusste mitunter eine Erscheinung die genaue Messung nicht unerheblich, welche ich eine „*Selbstevacuation*“ des Vacuumapparates nennen möchte. Unter dem Einflusse der Entladung selbst veränderte sich der Gasinhalt in einer Weise, welche einer fortschreitenden Evacuation entsprach; die Dicke der Dunkelräume wuchs während des Stromdurchganges, wiewohl vor dem Beginne dieser Versuche bei tiefen Drucken immer ganz besonders lange gewartet wurde. Ferner stieg die Spannung, desgleichen der Wattconsum im Entladungsapparate, wiewohl die Stromstärke fortwährend sank. Dabei war an dem Manometer direct fast nie eine wirkliche Druckverminderung nachweisbar. Aus diesem Grunde sind die den niederen Drucken entsprechenden Zahlen Mittelwerthe von geringerem Gewichte als die den hohen Drucken entsprechenden Werthe, ganz abgesehen davon, dass die Einstellungen auf die Grenzen des Dunkelraumes bei den tiefen Drucken an sich unsicher wurden.

c) *Die elektrischen Messinstrumente.* Durch Vorversuche war, wie schon oben erwähnt, nachgewiesen worden, dass bei der hier getroffenen Anordnung die Dicke des Dunkelraumes sich weder mit der Periodenzahl des Wechselstromes, noch mit dessen effectiver Spannung oder Stromstärke merklich änderte. Wir haben hier also in der That ein Phänomen vor uns, welches nur noch vom Gasdrucke und der Gasnatur

abhängt. Nur um jederzeit einen Vergleich zu ermöglichen, sind in die Tabellen die elektrischen Daten des Vorganges mit aufgenommen worden und zwar für den

*Gleichstrom:* Spannung  $S$  (Voltmeter von Reiniger, Gebbert und Schall in Erlangen), Stromstärke  $A$  (Weston-Ampèremeter);

*Niederspannungswechselstrom:* Spannung  $v$  (Hitzdraht-Voltmeter nach M. W. Hoffmann), Stromstärke  $J$  (Hitzdraht-Ampèremeter von Hartmann und Braun);

*Hochspannungswechselstrom:* Spannung  $V$  (Plattenvoltmeter nach Ebert-Hoffmann, verbessert von Prof. Dr. Th. Edelmann), Stromstärke  $i$  (Hitzdraht-Milliampèremeter eigener Construction).

Den später mitgetheilten Tabellen ist noch die Grösse  $E = V \cdot i$  beigefügt worden; sie bedeutet die durch die Entladung consumirte Wattzahl, abgesehen von der durch die Phasenverschiebung bedingten Abänderung dieser Grösse.

Sämmtliche Instrumente mussten möglichst zu der gleichen Zeit (während die Einstellungen an der Theilmaschine ausgeführt wurden) abgelesen werden, wozu zwei Hilfsbeobachter nöthig waren.

### Resultate.

Ehe die einzelnen Messungsreihen für die verschiedenen Gase mitgetheilt werden, müssen einige allgemeine Resultate sämmtlicher Messungen vorangestellt werden, damit die Einrichtung der folgenden Tabellen und graphischen Darstellungen verständlich wird.

Bei jedem der untersuchten sechs Gase ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , Luft) ergab sich folgendes *Entwicklungsgesetz der Dicke des Hittorf'schen Kathodendunkelraumes mit fortschreitender Gasverdünnung*:

Nimmt die Verdünnung in gleichem Verhältnisse zu, so nimmt auch die Dicke des Dunkelraumes in gleichem Verhältnisse zu.

Oder anders ausgedrückt:

Schreitet die Evacuation des Entladungsraumes nach einer geometrischen Reihe fort, so wächst auch der Dunkelraum nach einer geometrischen Reihe.

Bemerkenswerth ist aber, dass die Wachstumsverhältnisse oder die Exponenten der beiden einander parallel gehenden Reihen von Zahlenwerthen nicht einander gleich sind, sondern die Dicke  $d$  der Dunkelräume im allgemeinen langsamer wächst als die Verdünnungen fortschreiten. Den Evacuationen und damit diesen Verdünnungen sind die Gasdrucke  $p$  reciprok; bezeichnen also  $p_1$  und  $p_2$  zwei beliebige Gasdrucke, bei denen Entladungen durch den Gasraum hindurch gehen, und die Kathode vollkommen gleichmässig mit allen drei Kathodenschichten bedeckt ist, und  $d_1$  und  $d_2$  die zugehörigen Dicken der Dunkelräume, so ist

$$(1) \quad \frac{d_1}{d_2} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^m$$

wo  $m$ , eine reelle positive Zahl, im allgemeinen kleiner als 1 ist:

$$0 < m \leq 1.$$

Da in unsere Relation nur das *Verhältniss* der Drucke bez. der Dicken eingeht, so muss diese von dem Maasse, in welchem die genannten Grössen gemessen werden, unabhängig sein;  $m$  ist also eine nur von der Gasnatur abhängige Grösse, deren Werth sich nicht ändert, wenn man  $p$  oder  $d$  durch andere Einheiten ausdrückt.

Für je zwei beliebige Punkte der Druckscala ist also

$$(2) \quad d_1 \cdot p_1^m = d_2 \cdot p_2^m.$$

Es ist folglich im allgemeinen nicht  $d \cdot p$  eine Constante und die Dicke des Dunkelraumes umgekehrt proportional dem Drucke, sondern

$$(3) \quad d \cdot p^m = \text{const.},$$

wo  $m$  eine für das betreffende Gas charakteristische Zahl ist, deren physikalische Bedeutung wir weiter unten kennen lernen werden.

Den Gleichungen (1) bis (3) kann man durch Logarithmiren eine Gestalt geben, in der sie sich zur *graphischen Darstellung* der Messungsergebnisse besonders eignen. Es ist

$$(4) \quad \log d_1 - \log d_2 = m (\log p_2 - \log p_1),$$

und

$$(5) \quad m = \frac{\log d_1 - \log d_2}{\log p_2 - \log p_1},$$

$$(6) \quad \log d_1 + m \cdot \log p_1 = \log d_2 + m \log p_2,$$

$$(7) \quad \log d + m \log p = \text{const.}$$

Trägt man also in ein rechtwinkliges Coordinatensystem die Logarithmen der Drucke  $p$  als Abscissen  $x$  (positiv für Drucke  $> 1$ , negativ für Drucke  $< 1$ ), die Logarithmen der zugehörigen  $d$ -Werthe als Ordinaten  $y$  auf, so erhält man *gerade Linien* als Beobachtungscurven. Die negativ genommene Zahl  $m$  stellt, da nach (7)

$$y + mx = \text{const.},$$

also  $dy/dx = -m$  ist, anscheinlich die *Steigung* der Geraden dar. In dieser Weise sind die Curven (Fig. 2 und alle folgenden) mit  $\log p$  ( $p$  in Millimeter Quecksilbersäule) als Abscissen,  $\log d$  als Ordinaten ( $d$  in Millimetern gemessen) für die verschiedenen Gase erhalten worden; wegen der übersichtlichen Form, welche bei Einführung der Logarithmen die gefundene Relation annimmt, sind ausser den Verhältnissen  $p_1/p_2$  und  $d_2/d_1$  auch die Logarithmen von  $p$  und  $d$  mit in die Tabellen aufgenommen worden.

Der Verlauf einer geraden Linie ist ausser durch ihre Neigung gegen die Axen noch durch ihre relative Lage zu diesen, also z. B. durch einen der beiden Axenabschnitte bestimmt. In der That enthält unser Gesetz (3) noch eine Constante, über die wir weiter verfügen müssen.

Anknüpfend an die graphische Darstellung empfiehlt es sich, für diese Constante denjenigen absoluten Dickenwerth  $d_0$  in Millimeter zu wählen, der für die einzelnen Gase erscheint bei dem bestimmten Drucke  $p = 1$  mm Hg, für den also  $\log p = 0$  ist;  $\log d_0$  ist also das Stück, welches die geraden Linien auf der positiven Ordinatenaxe unserer graphischen Darstellungen abschneiden. Dadurch erhält das Gesetz die Gestalt

$$(I) \quad d \cdot p^m = d_0$$

Aus dem Verlaufe der nach den Messungsreihen construirten geraden Linien für die Logarithmen von  $p$  und  $d$

werden die graphisch ausgeglichenen Werthe von  $m$  und  $d_0$  abgeleitet. Die Abweichungen der mit diesen in jeder Tabelle beigefügten Werthen nach der Formel (I) für ein jedes  $p$  berechneten  $d$ -Werthe von den beobachteten sind in den folgenden Tabellen unter  $\delta = d$  berechnet —  $d$  beobachtet aufgeführt; diese Differenzen liegen überall durchaus innerhalb der Grenze der unvermeidlichen Beobachtungsfehler.

Bestätigt sich somit das gefundene Gesetz (I) durchaus, so muss ein Umstand sehr auffallend erscheinen, der sich bei allen untersuchten sechs Gasen wiederholt und der für die Deutung des ganzen Phänomens von der grössten Wichtigkeit erscheint:

Sämmtliche Beobachtungscurven zeigen bei einem ganz bestimmten, für jedes Gas verschiedenen Druck  $\Pi$  einen Knick; die Beziehung zwischen  $p$  und  $d$  enthält also für alle untersuchten Gase eine Discontinuität; vor und nach der Discontinuitätsstelle folgen sie alle einem Gesetze von der Form (I), nur mit plötzlich umspringenden Werthen der Constanten.

Ein Blick auf die Curvenfiguren zeigt, dass sowohl vor wie nach dem Knick die den einzelnen Messungen entsprechenden Punkte sich genau je einer geraden Linie anschliessen. Die Curvenneigung geht nicht allmählich aus dem Anfangswerthe in den Endwerth über, sondern von einem bestimmten Drucke an folgen die einzelnen Curvenpunkte plötzlich einem anderen Gesetze; dasselbe fügt zwar die Logarithmenwerthe wieder zu einer linearen gegenseitigen Abhängigkeit zusammen, aber die  $m$ - sowie die  $d_0$ -Werthe sind andere:  $M$  und  $D_0$  geworden.

Auf diese Discontinuität, ihre Lage in der Druckscala, sowie ihre Beziehung zu anderen physikalischen Erscheinungen soll in der Folge besonders hingewiesen werden.

#### 1. Sauerstoff.

Der allgemeine Verlauf der Erscheinungen, vor allem die Discontinuität der Beziehung zwischen  $p$  und  $d$  wird am besten durch das Verhalten des Sauerstoffs erläutert. Für dieses Gas (aus chlorsaurem Kali und Braunstein entwickelt) liegen zwei in Fig. 2 durch Punkte bez. Kreuze dargestellte Messungs-

reihen vor, die, wie man sieht, untereinander sehr gut übereinstimmende Werthe ergeben.

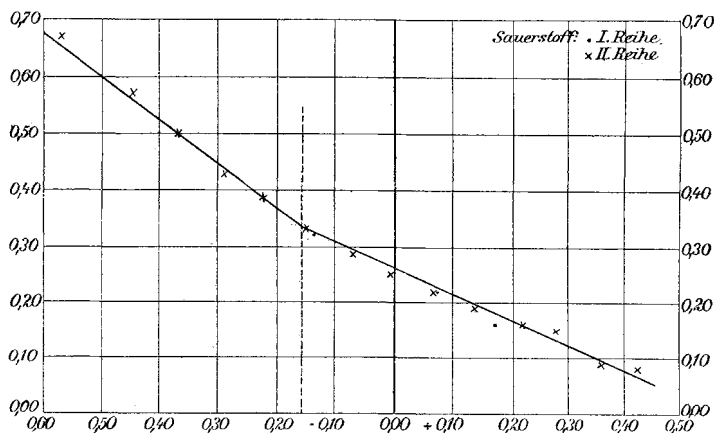


Fig. 2.

Bezüglich der Bedeutung der Buchstaben in allen folgenden Tabellen vgl. p. 212 und 214.

Tabelle 1.

Sauerstoff, I. Reihe.

$m = 0,459$ ,  $d_0 = 1,80$ .

$\frac{1}{N}$	$p$	$p_1/p_2$	$d$	$d_2/d_1$	$\log p$	$\log d$	$\delta$	$S$	$A$	$v$	$J$	$V$	$i$	$E$
42	1,18	1,62	1,64	1,27	0,072	0,215	+0,03	129	3,6	15	2,4	378	0,0174	6,6
43	0,73		2,09		-0,137	0,320	-0,01	129	3,6	16	2,3	438	0,0173	7,6
$M = 0,738, D_0 = 1,62. \quad \text{Discontinuität bei } II = 0,70.$														
		1,62	1,40											
44	0,45	2,93	1,42	-0,347	0,467	-0,02	129	3,6	16	2,3	548	0,0172	9,4	
45	0,29	1,55	4,16	-0,538	0,619	-0,12	129	3,5	16	2,3	676	0,0171	11,5	
46	0,183	1,58	1,32	-0,738	0,739	+0,19	127	3,5	16	2,2	818	0,0165	13,5	
47	0,129	1,42	1,41	-0,889	0,886	-0,35	127	3,4	17	2,2	1023	0,0161	16,5	
48	0,083	1,55	1,36	-1,081	1,018	-0,27	127	3,4	18	2,2	1299	0,0157	20,4	
49	0,051	1,63	1,37	-1,292	1,155	+0,2	127	3,3	20	2,1	1676	0,0150	25,1	

Die Abweichungen  $\delta$  zwischen den nach der Formel (I) berechneten und den beobachteten Werthen liegen bis herab zu  $p = 0,45$  in den Hundertsteln, von da ab in den Zehnteln Millimeter.



Hierbei war der Dunkelraum durchaus nicht völlig dunkel; vielmehr war er von einem blassvioletten Lichte erfüllt, dessen Intensität nach aussen zu gegen die dritte Schicht hin, merklich wuchs. Nichtsdestoweniger war die innere Grenze der weisslichvioletten dritten Schicht, namentlich bei den höheren Drucken, sehr deutlich. Die innerste erste Schicht war bei den höheren Drucken fast bräunlich und wurde dann röthlichbraun. Bei 0,45 mm war die erste Schicht röthlich, die zweite violett, die dritte weiss geworden.

Zeigt diese Beobachtungsreihe I, bei der zwischen jeder Messung je dreimal ausgepumpt wurde, wie sich die Dicke des Dunkelraumes bis zu den tiefsten Drucken hin, bei denen noch scharf eingestellt werden konnte, vergrössert, so soll die folgende, bei der die einzelnen gemessenen Dicken viel dichter aufeinander folgen und jedesmal (ausser zwischen den letzten beiden Messungen) nur je einmal evacuirt wurde, namentlich den Curvenknick recht deutlich hervortreten und den Discontinuitätsdruck *II* möglichst genau bestimmen lassen. Diese Reihe begann bei sehr hohen Drucken; aber erst von  $p = 2,8$  an war die Platte vollkommen gleichmässig von den Kathodenschichten bedeckt.

Tabelle 2.

Sauerstoff, II. Reihe.

 $m = 0,453$ ,  $d_0 = 1,80$ .

$\bar{z}$	$p$	$p_1/p_2$	$d$	$d_2/d_1$	$\log p$	$\log d$	$\delta$	$S$	$A$	$v$	$J$	$V$	$i$	$E$
53	2,67	1,18	1,18	1,06	0,426	0,072	-0,02	128	3,4	15	2,2	351	0,0160	5,6
54	2,26	1,19	1,24	1,11	0,354	0,093	+0,01	128	3,5	16	2,4	351	0,0173	6,1
55	1,90	1,17	1,39	1,04	0,279	0,143	-0,04	128	3,5	15	2,2	415	0,0158	6,6
56	1,63	1,19	1,45	1,08	0,212	0,161	-0,01	128	3,5	16	2,4	371	0,0173	6,4
57	1,37	1,16	1,56	1,06	0,137	0,193	$\pm 0,00$	128	3,5	16	2,4	384	0,0172	6,6
58	1,18	1,19	1,65	1,08	0,072	0,217	+0,02	127	3,5	16	2,4	397	0,0171	6,8
59	0,99	1,15	1,78	1,09	-0,004	0,250	+0,03	127	3,5	16	2,3	409	0,0172	7,0
60	0,86	1,22	1,94	1,10	-0,066	0,288	-0,01	127	3,5	16	2,3	427	0,0171	7,3
61	0,71	2,13	2,13		-0,149	0,328	-0,03	127	3,5	16	2,3	454	0,0170	7,7

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Sauerstoff, II. Reihe.

 $M = 0,824$ ,  $D_0 = 1,58$ . Discontinuität bei  $H = 0,70$ .

$\bar{N}$	$p$	$p_1/p_2$	$d$	$d_2/d_1$	$\log p$	$\log d$	$\delta$	$S$	$A$	$v$	$J$	$V$	$i$	$E$
62	0,60	1,18	2,43	1,14	-0,222	0,386	-0,02	127	3,4	15	2,1	476	0,0156	7,4
63	0,51	1,18	2,72	1,12	-0,292	0,435	+0,03	127	3,5	16	2,3	520	0,0170	8,8
64	0,43	1,19	3,16	1,16	-0,367	0,500	+0,02	127	3,5	16	2,3	561	0,0169	9,5
65	0,36	1,19	3,68	1,16	-0,444	0,566	-0,01	127	3,4	17	2,3	611	0,0168	10,2
66	0,27	1,33	4,63	1,26	-0,569	0,666	+0,01	127	3,4	17	2,3	712	0,0167	11,9

Hier ist die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung eine noch vollkommenere als bei Reihe I; 0,04 mm ist die grösste vorkommende Abweichung. Der Curvenknick liegt genau bei 0,70 mm Druck ( $\log p = -0,155$ ); vgl. auch namentlich die Fig. 2.

Hr. C. Bohr<sup>1)</sup> fand das bemerkenswerthe, von den Herren Baly und Ramsay<sup>2)</sup> vollkommen bestätigte Resultat, dass der *Sauerstoff bei niederen Drucken sehr wesentlich von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze abweicht*; er wies auf eine sehr eigenthümliche Discontinuität in den Beziehungen zwischen Druck  $p$  und Volumen  $v$  hin. Dieselbe tritt bei einem Drucke von 0,70 mm Hg ein und scheidet deutlich Gebiete von höheren Drucken von solchen von niederen, in denen die Abhängigkeit der beiden Grössen  $v$  und  $p$  verschiedenen Gesetzen folgt. Die diese Beziehungen darstellende Curve ( $p$  etwa als Abscisse,  $v$  als Ordinate gewählt) besitzt bei 0,70 einen Knick. Oberhalb desselben folgt das Gas dem Gesetze (vgl. l. c. p. 479)

$$(p + 0,109)v = k,$$

für niedrigere Drucke als 0,70 dem Gesetze

$$(p + 0,070)v = k.$$

1) C. Bohr, Wied. Ann. 27. p. 459. 1886.

2) E. C. C. Baly u. W. Ramsay, Phil. Mag. (5) 38. p. 307. 1894.

Für die Steilheit der beiden Curvenäste leitet man hieraus ab:

$$\text{für die höheren Drucke: } \frac{dv}{-dp} = \frac{k}{(p + 0,109)^2},$$

$$\text{für die tieferen Drucke: } \frac{dv}{-dp} = \frac{k}{(p + 0,070)^2},$$

und an der Knickstelle selbst geht die Curvenneigung von dem kleineren Werthe  $k/(0,809)^2$  plötzlich in den grösseren  $k/(0,770)^2$  über. Das Volumen wächst also bei  $p = 0,70$  plötzlich stärker, als bei abnehmendem Drucke dem Mariotte'schen Gesetze entspricht.

Dass die beiden genannten Discontinuitäten, die von Hrn. Bohr entdeckte zwischen  $p$  und  $v$  und die hier hervortretende zwischen  $p$  und  $d$ , *genau an dieselbe Stelle der Druckscala* fallen, kann kein Zufall sein, sondern muss einen tieferen physikalischen Grund haben. Dass nicht etwa unser Knick unmittelbar durch die Bohr'sche Discontinuität veranlasst war, ergibt eine einfache Betrachtung: *Erstens* könnte man an einen directen Einfluss auf die Druckmessung selbst denken. In der That wird ja bei dem MacLeod'schen Manometer das Boyle-Mariotte'sche Gesetz als gültig vorausgesetzt. Da aber bei meinem Exemplare auf das Hundert- bez. Tausendfache comprimirt wurde, lag selbst bei Drucken weit unterhalb 0,70 der Druck, mit dem thatsächlich gemessen wurde, weit oberhalb jener Stelle, wo Unregelmässigkeiten eintreten. Vergleicht man hiermit die wirklich erhaltenen Druckverhältnisse  $p_1/p_2$  vor und nach dem Passiren der Unstetigkeitsstelle, welche ja, da sie dem constant verbleibenden Verhältnisse von Recipientenvolumen und Gesamtvolumen entsprechen, constant sein müssen, so erkennt man in der That keine grösseren Abweichungen, als sie unvermeidlich auftreten, weil die beim Evacuiren zusammengepressten Gasblasen bald mehr bald weniger vollkommen entfernt werden; jedenfalls ist in den  $p_1/p_2$ -Werthen keine Unstetigkeit zu bemerken, dieselbe haftet vielmehr der  $d_2/d_1$ -Reihe allein an. *Zweitens* könnte man hinweisen auf den von Hrn. Bohr gleichfalls entdeckten Einfluss der Zeit, demzufolge das normale Verhältniss zwischen Druck und Volumen sich bei verdünntem Sauerstoff in der Nähe von  $p = 0,70$  erst allmählich herstellt. Aber

auch dieses kann nicht die Ursache der Discontinuität bei uns sein, denn die Messungen wurden zwar überall unmittelbar, nachdem der Druck  $p$  hergestellt war, angestellt, dabei wurde aber immer von höheren zu niederen Drucken übergegangen. Für diesen Gang hat aber Hr. C. Bohr (l. c.) nachgewiesen, dass die bei der Druckerniedrigung mit dem Sauerstoff etwa vor sich gehende Zustandsänderung momentan oder nur in sehr kurzer Zeit vor sich geht, während für die Veränderungen im entgegengesetzten Sinne allerdings mehrere Stunden nöthig gewesen wären. Hieraus etwa resultirende Fehler waren also vermieden.

Auf den möglichen Zusammenhang dieser und analoger Erscheinungen bei anderen Gasen kommen wir bei der „Discussion“ zurück.

(Fortsetzung und Schluss folgt in einem der nächsten Hefte.)

(Eingegangen 30. Juli 1899.)

---