2. Die Leitung des elektrischen Stromes in Äthyläther; von Joseph Fassbinder.

(Greifswalder Dissertation.)

Einleitung.

1. Über die Elektrizitätsleitung in Äthyläther hat vor einigen Jahren J. Schröder¹⁾ im Greifswalder Physikalischen Institut Untersuchungen angestellt, deren wichtigstes Ergebnis war, daß die Leitfähigkeit des Äthyläthers in hohem Maße von der Beschaffenheit der Elektroden abhängt, daß also die Elektrodenoberflächen Ionen erzeugen können. Bei gleicher Behandlung des Äthyläthers ergaben ungeglühte und geglühte Platinelektroden ganz verschiedene Stromspannungskurven. Mit den geglühten Platinelektroden bekam J. Schröder Kurven, die ganz den Charakter der bekannten Sättigungsstromkurven zeigten. Er vermutete, daß in diesem Falle die Elektroden keine Ionen lieferten, sondern daß die Leitfähigkeit nur durch eine Volumenionisation im Äthyläther hervorgerufen würde. Platinelektroden, die vorher durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure mit Sauerstoff und Wasserstoff und sicher auch mit Wasser beladen worden waren, lieferten einen Strom, der bei niedrigen Spannungen sehr klein war, bei wachsender Spannung jedoch sehr stark zunahm, wie wenn die Leitfähigkeit mit wachsender Spannung größer würde. In diesem Fall kommen sicher Ionen aus der Oberflächenschicht der Elektroden heraus, und zwar treibt die elektrische Spannung sie um so schneller heraus, je größer sie ist. Die eigentümliche Form der Stromspannungskurve, bei welcher der Strom schneller anwächst als die Spannung, scheint für Ströme, deren Ionen aus der Elektrodenoberflächenschicht herkommen, charakteristisch zu sein.

Für die Hypothese Schröders, daß in dem Gefäß mit geglühten Platinelektroden nur eine gleichmäßige Volumen-

1) J. Schröder, Ann. d. Phys. 29. p. 125. 1909.

ionisation stattfindet, scheint der von ihm gefundene Wert des Äquivalentleitvermögens der Ionen zu sprechen. Man kann nämlich unter der Annahme einer gleichförmigen Volumenionisation nach der bekannten Langevinschen Formel aus Anfangsleitvermögen und Sättigungsstrom den Wiedervereinigungskoeffizienten und das Äquivalentleitvermögen berechnen. Schröder hat so für das letztere den Wert 118 gefunden, also eine Zahl von der Größenordnung der bekannten Äquivalentleitfähigkeiten wäßriger Elektrolyte. Wenn man die Volumenionisation zugibt, so ist eine weitere Frage die, ob der reine Äthyläther selber dissoziiert ist, oder ob die Ionen der Dissoziation einer in sehr geringen Mengen vorhandenen Verunreinigung zuzuschreiben sind. Wie wir noch sehen werden, ist der von Schröder benutzte Äthyläther keineswegs rein gewesen, und wir müßten die zweite Annahme als die wahrscheinlichere bezeichnen. In der Tat hat vor einigen Jahren Hr. J. Carvallo¹⁾ eine Ätherprobe untersucht, die eine weit geringere Leitfähigkeit aufwies als die Schrödersche.

Indessen lassen sich gegen die Hypothese der gleichmäßigen Volumenionisation in dem untersuchten Äthyläther so schwere Bedenken erheben, daß ihre Berechtigung uns zum mindesten sehr zweifelhaft erscheinen muß. Schröder hat gefunden (l. c. p. 141), daß nach einer Unterbrechung des Stromes die Leitfähigkeit stets im Laufe einiger Minuten eine bedeutende Steigerung erfährt, und daß sie dann, wenn der Strom wieder geschlossen wird, allmählich heruntergeht, um nach Ablauf einiger Minuten ungefähr den alten Wert wieder zu erreichen. Ähnliche Erscheinungen treten bei jeder Änderung der Stromstärke ein, und Schröder hat deswegen bei der Aufnahme seiner Stromspannungskurven jedesmal nach dem Anlegen einer neuen Spannung mit dem Ablesen eine kurze Zeit gewartet, bis sich der definitive Wert der Stromstärke einstellte (l. c. p. 137). Diese Erscheinung bleibt vollständig unverständlich, wenn man annimmt, daß die Ionen, die die Stromleitung besorgen, durch spontane Ionisierung in dem von der Flüssigkeit erfüllten Volumen zwischen den beiden Elektroden entstehen. Eine einfache Rechnung,

1) J. Carvallo, *Compt. rend.* **153**, p. 1144. 1911.

die Schröder anstellt (l. c. p. 149), zeigt nämlich, daß bei einer Änderung der angelegten Spannung der Strom schon innerhalb eines kleinen Bruchteiles einer Sekunde stationär werden muß, falls die Ionen so entstehen, wie er es annimmt.

Das Ziel der folgenden Arbeit ist, endgültig Klarheit darüber zu bringen, wie man sich das Zustandekommen der Ionen im Äthyläther zu denken habe. Um reproduzierbare Resultate zu erlangen, habe ich Gewicht darauf gelegt, daß der benutzte Äthyläther so rein als möglich war.¹⁾ Der als chemisch rein gekaufte Äther enthält außer Spuren von Wasser stets auch noch Äthylperoxyd (nach Berthelot: $(C_2H_5)_4O_2$), für dessen Entfernung J. Schröder keine Vorkehrungen getroffen hatte. Ich habe nicht nur das Wasser auf das sorgfältigste aus dem von mir benutzten Äthyläther zu entfernen gesucht, sondern auch das Äthylperoxyd. Ferner habe ich zum Unterschied gegen Schröder die Elektroden nicht gegläht, sondern ich habe statt dessen die Gefäße mit den eingeschmolzenen Elektroden einige Stunden lang in einem Luftbade auf 200—250° C erwärmt, wobei sie gleichzeitig scharf evakuiert wurden. Wenn der Einfluß des Glühens, wie wohl zu vermuten ist, hauptsächlich in dem Beseitigen der Wasserschicht bestanden hat, so muß mein Verfahren, wie aus den Untersuchungen von Greinacher²⁾ hervorgeht, dasselbe Resultat geben. Es hat, abgesehen davon, daß ein Springen des Glases, das beim Glühen meistens eintritt, vermieden wurde, den großen Vorteil, daß man in der Form der Elektroden keinen Beschränkungen unterworfen ist. Wie wir sehen werden, ist dies für meine Untersuchungen besonders wichtig gewesen.

Reinigung des Äthyläthers und Füllung der Meßgefäße.

2. Die Reinigung des Äthyläthers wurde nach folgender Methode vorgenommen. Als Ausgangsmaterial benutzte ich den reinsten im Handel befindlichen Äther, der von Merck-Darmstadt bezogen war. Zur Entfernung des Äthylperoxydes wurde er längere Zeit — meistens über eine Woche — mit

1) Eine Zusammenstellung der Untersuchungs- und Reinigungsmethoden findet man bei W. Bein, Abhandl. d. Kaiserl. Normal-Eichungskommission. 7., 1906.

2) H. Greinacher, Ann. d. Phys. 16. p. 708. 1905.

feuchtem Calciumhydroxyd in Berührung gelassen und häufig mit diesem durchgeschüttelt.¹⁾ Dann wurde er mit Chlorcalcium und Natrium getrocknet und über letzterem bis zur Verwendung stehen gelassen. Die weitere Reinigung geschah durch fraktionierte Destillation in einer luftleeren Glasapparatur (Fig. 1) und schloß sich dem Verfahren von Schröder an. Die Apparatur selbst wurde durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure, Salzsäure, heißer Kalilauge, destilliertem Wasser, Alkohol und Äther sorgfältig gereinigt und getrocknet und dann durch eine Gaedesche Quecksilberpumpe scharf evakuiert. Während des Evakuierens wurde

Fig. 1.

in den meisten Fällen das Meßgefäß, das mit der Glasapparatur verblasen war, einige Stunden lang erhitzt. Zu diesem Zwecke wurde es mit einem doppelwandigen, innen mit Asbest belegten Blechkasten umgeben, der als Luftbad diente. Frei werdende Wasserdämpfe konnten von dem in Kugel D (Fig. 1) befindlichen Phosphorpentoxyd aufgenommen werden. Dieses selbst durfte nicht erhitzt werden, da es sonst in die übrigen Teile sublimierte und dem Äther eine verhältnismäßig hohe Leitfähigkeit verlieh. Nach dem Abkühlen wurde der Apparat von der Pumpe abgeschmolzen (bei a).

Das Einfüllen der Flüssigkeit und die weitere Behandlung ergibt sich aus Fig. 1. Der Äther wurde in ein sauberes Becherglas (A) gegossen, dessen Boden mit trockenem Quecksilber be-

1) B. B. Turner, Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, p. 415. 1900.

deckt war. In ihn tauchte hier das zu einer Spitze ausgezogene Ende des ungefähr 0,5 m langen Steigrohres *B*. Wenn diese Spitze mit Hilfe einer Pinzette abgebrochen wurde, stieg der Äther in dem Rohr empor und floß nach der Kugel *C*. Nachdem sich hier eine genügende Menge gesammelt hatte, wurde das Becherglas so weit emporgehoben, daß die Spitze des Steigrohres in das Quecksilber tauchte; dieses stieg nur 30—40 cm in ihm empor und verhinderte dadurch das Nachdringen atmosphärischer Luft. Dann konnte das Steigrohr bei *b* abgeschmolzen werden. Nun wurde die Kugel *D* mit Eis gekühlt und dadurch ein Teil des Äthers langsam dorthin überdestilliert und darauf die Kugel *C* mit dem Reste desselben bei *c* abgeschmolzen. In *D* blieb der Äther einen Tag lang mit Phosphorpentoxyd in Berührung, um die letzten Spuren von Wasser zu verlieren, und wurde schließlich nach dem Meßgefäß *E* überdestilliert, das dann bei *d* abgeschmolzen wurde.

Der auf diese Weise erhaltene Äther besaß, wie die Versuche zeigten, einen hohen Grad von Reinheit; jedoch war unter sonst gleichen Umständen die Leitfähigkeit verschiedener Proben durchaus nicht dieselbe. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Leitfähigkeit immer noch wesentlich von minimalen Mengen unkontrollierbarer Verunreinigungen abhing.

Allgemeine Versuchsanordnung und Beobachtungsmethode.

3. Wie in der Einleitung erwähnt worden ist, nimmt der Strom im Äthyläther (wie überhaupt in vielen schlecht leitenden Flüssigkeiten) während der ersten Minuten nach dem Anlegen der Spannung schnell ab, bis er einen einigermaßen konstant bleibenden Endwert erreicht hat. Bisher hielt man es in Untersuchungen über schlecht leitende Flüssigkeiten im allgemeinen für das Beste, mit der Messung des Stromes zu warten, bis er den konstanten Endwert erreicht hatte, weil man glaubte, daß die Abnahme einfach eine elektrische Reinigung der Flüssigkeit anzeige. Auch Schröder verfuhr in dieser Weise (l. c. p. 137). Da es mir aber möglich zu sein schien, daß die Abnahme mit einer Veränderung der Elektrodenoberfläche durch Abgabe oder auch durch Aufnahme von Stoffen infolge des Stromdurchganges zusammenhinge, so suchte ich die Stromstärke gerade im ersten

Moment des Stromschlusses zu bestimmen, wo die Elektroden also noch ungeändert waren, um so Stromkurven zu bekommen, von denen jede in allen ihren Punkten bei gleichmäßiger Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche aufgenommen war. Da die Abnahme aber gerade im Anfange besonders groß war, konnte schon der Strom, der während einer Messung durch den Äther floß, erhebliche Veränderungen hervorrufen, und um einigermaßen vergleichbare Resultate zu bekommen, war es daher nötig, die zu einer Messung erforderliche Zeit möglichst herabzudrücken. Hierauf wurde bei der Versuchsanordnung Rücksicht genommen.

Als Spannungsquelle wurde eine im Institut vorhandene Hochspannungsbatterie benutzt, die aus 10 Kästen zu je 50 Elementen besteht. Zu diesen 1000 Volt konnte man noch die Spannung der Greifswalder Zentrale, die 440 Volt beträgt, hinzuschalten. Das Schaltungsschema zeigt Fig. 2. Der eine Pol der Batterie war an Erde gelegt; die einzelnen Kästen waren hintereinander geschaltet und so eingerichtet, daß die Spannung von jeder Verbindungsstelle abgenommen und so schnell von 100—1000 Volt um je 100 Volt variiert werden konnte. Durch den Schalter *A* wurde sie an die eine Elektrode des Meßgefäßes (*M*) gelegt. Die andere Elektrode war mit der Erde verbunden, und in dieser Erdleitung lag das Meßinstrument, das durch einen Schalter *B* kurzgeschlossen werden konnte. Das Galvanometer war ein Drehspulgalvanometer von Siemens-Schuckert. Beim Anlegen der Spannung war es zunächst durch *B* kurzgeschlossen, so daß es von dem Kapazitätsstoß unbeeinflusst blieb. Etwa eine Sekunde später wurde *B* geöffnet und der Strom durch das Galvanometer geleitet. Dieses schwang wegen des großen Widerstandes im Meßgefäß sehr wenig gedämpft mit einer Schwingungsdauer von ungefähr 5 Sekunden, so daß es erst nach geraumer Zeit zur Ruhe kam. Deshalb wurde nicht die endgültige Einstellung, sondern der erste maximale Ausschlag beobachtet, und dann sofort der Stromschlüssel *A* geöffnet. Dadurch wurde erreicht, daß der Strom während einer Messung nur etwa 7—8 Sekunden durch den Äther floß. Die Ablesung geschah durch ein Skalenfernrohr, das in 2 m Entfernung vom Galvanometer aufgestellt war. Die Meßanordnung wurde in der Weise geeicht, daß zunächst die Empfind-

lichkeit des Galvanometers für die endgültige Einstellung bestimmt und dann durch Messungen an einem Gefäße, dessen Widerstand konstant geworden war, das Verhältnis des Ruh-ausschlages zu dem maximalen Ausschlag bei verschiedenen Stromstärken bestimmt wurde. Die daraus berechnete Empfindlichkeit betrug $2,8 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro Skalenteil.

4. Die Empfindlichkeit des Galvanometers reichte bei den meisten Versuchen noch eben aus; bei einem jedoch war es nicht der Fall, und hier wurden die Messungen mit Hilfe eines Dolezalekschen Quadrantelektrometers gemacht. Die Versuchsanordnung wich von der eben beschriebenen nur wenig ab; an der Stelle des Galvanometers befand sich das Elektrometer, dessen eines Quadrantenpaar nach Öffnung

Fig. 2.

Fig. 3.

des Schalters *B* (Fig. 2) durch den Strom aufgeladen wurde, während das andere mit der Erde verbunden blieb. Nach Verlauf einer Sekunde wurde *B* wieder geschlossen, wobei die Nadel durch den erhaltenen Stoß weiter schwang. Ihr Ausschlag entsprach demnach der in einer Sekunde durch das Meßgefäß geflossenen Elektrizitätsmenge. Das Öffnen des Schalters *B* geschah durch einen Elektromagneten; dieser wurde durch einen Hilfsstrom erregt, den ein Pendel einschaltete und nach genau einer Sekunde wieder unterbrach, worauf *B* sich selbsttätig wieder schloß. Die bei dieser Anordnung zu einer Messung erforderliche Zeit betrug ungefähr 2 Sekunden; aber die Messungen waren recht ungenau. Die Empfindlichkeit der Anordnung wurde durch Vergleiche mit dem Galvanometer festgestellt als rund $0,9 \cdot 10^{-12}$ Amp. pro Skalenteil. Trotzdem der Äther während einer Messung nur wenige Sekunden vom Strome durchflossen wurde, so ge-

nützte dies doch in manchen Fällen, um seine Leitfähigkeit zu erniedrigen. Bei der Aufnahme der Stromspannungskurven mußte dieser Umstand berücksichtigt werden, und deshalb wurden nach einer Reihe von Messungen immer die ersten wiederholt, um zu sehen, ob sich unterdessen viel verändert hätte. Besonders kurz nach der Füllung war die Abnahme der Leitfähigkeit meistens so stark, daß zwei unmittelbar nacheinander mit derselben Spannung ausgeführte Messungen erhebliche Unterschiede zeigten. Da der Strom bei den einzelnen Messungen immer dieselbe Zeit durch den Äther floß, bot die Versuchsanordnung in diesem Falle ein einfaches Mittel, die Geschwindigkeit der Abnahme in verschiedenen Gefäßen zu vergleichen.

5. Wegen des außerordentlich großen Widerstandes im Versuchsgefäß mußte auf die Isolation große Sorgfalt verwendet werden. Als Material dazu wurde, wo es möglich war, Paraffin benutzt. Schwierigkeiten bot nur die Behandlung der Meßgefäße, deren Glaswände den Strom unter Umständen so gut leiten können, daß die Messungen dadurch vereitelt werden. Um hierüber eine Kontrolle zu haben, wurden die Gefäße zwischen zwei breite Blechstreifen geklemmt, die auf einer Paraffinplatte befestigt waren (Fig. 3). Der eine von diesen (*B*) war mit der einen Elektrode und dadurch während der Messung mit der Spannungsquelle verbunden, der andere (*B'*) mit der zum Galvanometer und zur Erde führenden Leitung. Die Verbindung der zweiten Elektrode mit der Erdleitung konnte durch einen Schalter (*A*) unterbrochen werden, so daß jederzeit leicht die Leitung durch den Äther ausgeschaltet und festgestellt werden konnte, wieviel Strom zwischen den Blechstreifen überging. Da man annehmen konnte, daß die Blechstreifen mit ihrer großen Berührungsfläche den Einfluß der eingeschmolzenen Zuleitungsdrähte überdecken würden, wurde der so gefundene Wert als Isolationsfehler von dem Gesamtstrom abgezogen. Im übrigen wurde die Oberfläche des Glases so lange sorgfältig gereinigt, bis der Nebenschluß nur eine geringe Korrektur der erhaltenen Werte bedingte. Bei den letzten Versuchen wurde ein besseres Verfahren angewandt, das in 8. beschrieben werden wird.

Die Ergebnisse der Messungen.

6. Nach einer Reihe von Vorversuchen brachte die ersten entscheidenden Resultate ein Versuch, bei dem zwei gleiche Meßgefäße verwendet wurden. Diese bestanden aus etwa 2 cm weiten, an den Enden zugeschmolzenen Glasröhren. Als Elektroden dienten je zwei Silberbleche von 5 cm Länge und 1 cm Breite; an ihre Enden waren kurze Platindrähte angenietet, die ihrerseits innen an die Glaswände festgeschmolzen waren. Außerdem war noch an jedem ein dünner Platindraht befestigt, der durch die Glaswand führte und für die Zuleitung des Stromes sorgte (wie in dem Gefäß *a* der Fig. 5, p. 462). Der Abstand der Elektroden betrug im Mittel 2,2 mm. Beide Gefäße wurden in gleicher Weise gereinigt; außerdem wurde das eine von ihnen (Meßgefäß 1) noch erhitzt, das andere (Meßgefäß 2) jedoch nicht. Gefüllt wurden sie gleichzeitig von der Kugel *D* aus (Fig. 1) mit derselben Ätherprobe.

Die Leitfähigkeit des Äthers war in beiden Gefäßen bei Messungen mit geringen Spannungen von gleicher Größenordnung und schon von Anfang an kleiner, als sie Schröder nach langem Stromdurchgange gefunden hatte (bei 200 Volt war die Stromdichte ungefähr gleich $1 \cdot 10^{-10}$ Amp. gegen $6,1 \cdot 10^{-10}$ Amp. bei Schröder). Unter dem Einflusse des Stromes nahm sie dann weiter ab. Der allgemeine Charakter dieser Abnahme war so, wie ihn Schröder ausführlich beschrieben hat: sie war im Anfange am stärksten und wurde dann immer geringer. Große Unterschiede zeigten sich bei beiden Ätherproben in der Geschwindigkeit und der absoluten Größe der Abnahme. In dem erhitzten Gefäße 1 war sie nur gering, und bald war der Zustand erreicht, bei dem zwei unmittelbar hintereinander unter den gleichen Bedingungen gemachte Messungen nur wenig voneinander abwichen, so daß Stromspannungskurven aufgenommen werden konnten. Bei diesen zeigte sich, daß das Ohmsche Gesetz nicht erfüllt war, sondern die Leitfähigkeit mit wachsender Spannung ein wenig anstieg. Ein Beispiel ist in Tab. 1 wiedergegeben. Unter *I* ist hier, wie überall in dieser Arbeit, die Stromdichte verstanden.

In dem vor der Füllung nicht erhitzten Gefäße 2 war der Einfluß des Stromes viel stärker, so daß zwei unmittelbar

nacheinander gemachte Messungen erheblich voneinander abwichen. Die aufgenommenen Stromspannungskurven hingen daher wesentlich von der Reihenfolge der Messungen ab. In Tab. 2 ist unter Spalte A eine Messungsreihe wiedergegeben, bei der von den niederen Spannungen zu den höheren übergegangen wurde, während die unter B stehenden Werte gefunden wurden, als man mit der Spannung wieder zurückging. Die erste Spalte liefert ein Bild, das einer Sättigungsstromkurve gleicht, während bei der zweiten das Ohmsche Gesetz fast erfüllt zu sein scheint.

Tabelle 1
(Meßgefäß 1).

Volt	$I \cdot 10^{10}$
200	0,6
400	1,7
600	3,1
800	4,7
1000	6,5

Tabelle 2.
(Meßgefäß 2).

Volt	$I \cdot 10^{10}$	
	A	B
200	1,0	0,6
400	1,8	1,1
600	2,1	1,5
800	2,3	2,0
1000	2,5	2,5

Zu den letzten Messungen reichte die Empfindlichkeit des Galvanometers noch eben aus. Bei weiterem Stromdurchgang sank die Leitfähigkeit so stark, daß sichere Beobachtungen nicht mehr gemacht werden konnten.

In beiden Gefäßen nahm die Leitfähigkeit auch ohne Stromdurchgang langsam ab. Von der durch den Strom hervorgerufenen starken Erniedrigung erholte sie sich jedoch wieder, wie weitere Messungen ergaben, im Laufe einiger Stunden. Daher wurde je eine Stromspannungskurve in der Weise aufgenommen, daß zwischen den einzelnen Beobachtungen große Pausen waren, so daß man damit rechnen konnte, immer unter annähernd gleichen Bedingungen zu arbeiten; außerdem wurden die Messungen in willkürlicher Reihenfolge ausgeführt. Die Resultate sind in Tab. 3 und Fig. 4 wiedergegeben. Wie zu erwarten ist, liegen die in Meßgefäß 2 bei hohen Spannungen erhaltenen Stromstärken etwas höher als die früher gefundenen; im übrigen aber sind die Stromspannungskurven wenig geändert.

Tabelle 3 (vgl. Fig. 4).

Volt	$I \cdot 10^{10}$		Volt	$I \cdot 10^{10}$	
	Kurve 1 (Meßgefäß 1)	Kurve 2 (Meßgefäß 2)		Kurve 1 (Meßgefäß 1)	Kurve 2 (Meßgefäß 2)
200	0,6	0,9	800	3,3	3,0
400	1,4	1,7	900	4,1	2,8
500	1,7	2,1	1000	5,2	3,1
600	3,2	2,5	1440	8,6	3,5
700	2,9	2,7

Fig. 4.

Zum Schlusse wurde die Feldrichtung umgekehrt. Der dabei erhaltene Strom zeigt keine großen Unterschiede gegen den der ersten Richtung.

In der Diskussion der Resultate ist zunächst der große Unterschied in dem Verhalten der beiden gleichen Ätherproben hervorzuheben, der nur dadurch hervorgerufen sein kann, daß das eine Gefäß vor dem Füllen erhitzt worden ist, das andere aber nicht. Wenn durch das Erhitzen erreicht würde, daß die Elektroden keine Stoffe mehr an den Äthyläther abgaben, dann müßte man erwarten, daß der gut gereinigte Äther in dem vorher erhitzten Gefäße eine Art Sättigungsstromkurve geben würde, während man vielleicht in

dem nicht erhitzten Gefäß infolge der durch das elektrische Feld beschleunigten Ausscheidung leitender Stoffe aus den nicht gereinigten Elektroden ein Ansteigen der Leitfähigkeit mit der Spannung vorhersagen würde. Der experimentelle Befund ergibt aber merkwürdigerweise gerade das Umgekehrte. Wir müssen annehmen, daß die Elektroden in beiden Gefäßen Ionen (oder ionenbildende Stoffe) liefern. In dem Gefäß 1 hat sich an den Elektroden jedenfalls ein reicher Vorrat von Ionen (oder ionenbildenden Stoffen) angehäuft. Deshalb verringert ein kurzer Stromdurchgang den Vorrat nur wenig, und die Leitfähigkeit wird dadurch nicht merklich herabgesetzt. Dabei haften aber die Ionen ziemlich fest an der Elektrodenoberfläche, und durch geringe elektrische Feldstärken werden deshalb nur wenige abgerissen; erst bei großen Feldstärken lösen sich mehr ab, und es zeigt sich erst da durch das starke Ansteigen des Stromes, wieviel Ionen eigentlich vorhanden sind. Die schlecht getrockneten Elektroden des Gefäßes 2 scheinen zu einer Ansammlung ionenbildender Stoffe weniger geeignet zu sein; sie liefern deshalb bei hohen Feldstärken bei weitem nicht so große Ströme wie die Elektroden des Gefäßes 1. Allerdings haften auch an ihnen Ionen; aber diese sind leicht abzulösen, und ihr Vorrat ist nur gering. Deshalb setzt ein kurzer Stromstoß die Leitfähigkeit schon merklich herunter, weil der schnell abgegebene Stoff bald verbraucht wird. Infolge der leichteren Ablösung der Ionen ist der Strom bei kleinen Feldstärken bedeutend größer als im Gefäß 1, während er doch bei hohen Feldstärken wegen des geringeren Vorrates an Ionen viel kleiner ist als in Gefäß 1. In Gefäß 2 erreicht die von den Elektroden gelieferte Ionenmenge bei genügend hohen Feldstärken schließlich einen nahezu konstanten Endwert, und man bekommt somit, wie Tab. 3 zeigt, eine Art Sättigungsstrom.

Diese Anschauungsweise, die wohl am einfachsten die Versuchsergebnisse erklärt und die, wie wir noch sehen werden, durch später angestellte Versuche bestätigt wird, läßt es von vornherein als aussichtslos erscheinen, das Leitvermögen und die Dissoziationskonstante des Äthyläthers aus den Stromspannungskurven zu berechnen. Führt man trotzdem nach den in der Schröderschen Arbeit (l. c. p. 146) angegebenen Formeln die Rechnung an meiner Kurve 2 aus, so findet man

für das Äquivalentleitvermögen: $u = 2,2$, während Schröder gefunden hat: $u = 118$. Die der Berechnung zugrunde gelegten Werte der Anfangsleitfähigkeit A_0 und des Sättigungsstromes I_m , sowie die daraus berechneten Werte des Äquivalentleitvermögens u und der Ionisationsgeschwindigkeit q sind:

	A_0	I_m	u	q
bei mir	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	2,2	$20 \cdot 10^{-15}$
bei Schröder	$14,7 \cdot 10^{-13}$	$13,8 \cdot 10^{-10}$	118,0	$47,7 \cdot 10^{-15}$

Die große Verschiedenheit der berechneten Werte u erklärt sich aus der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen und der Beobachtungsmethoden. Ich habe mit ungetrockneten Silberelektroden den ersten Stromstoß beobachtet, Schröder mit ausgeglühten Platinelektroden den stationären Strom, der sich einige Minuten nach dem Anlegen der Spannung herstellt. Man erkennt indessen deutlich, daß man aus dem Vorhandensein eines Sättigungsstromes nicht auf Volumenionisation schließen darf, da man dann auch unter den verschiedensten Umständen übereinstimmende Werte u finden müßte.

7. Aus den Ergebnissen meiner ersten Versuche ist im vorhergehenden der Schluß gezogen worden, daß die Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche maßgebend für die Stromleitung im Äthyläther ist. Vielleicht könnte jemand dagegen noch einwenden, daß man nicht mit unbedingter Sicherheit sagen dürfe, daß die Ätherproben in den beiden Gefäßen von genau derselben Beschaffenheit gewesen seien. Wäre das nicht der Fall gewesen, so könnte der Unterschied in ihrem Verhalten wenigstens zum Teil doch auch durch ihre eigene Verschiedenheit erklärt werden. Um diese Unsicherheit zu beseitigen, wurde ein zweiter Versuch angestellt. Es wurden zwei miteinander kommunizierende Meßgefäße benutzt, die dieselbe Form hatten, wie die oben beschriebenen Gefäße 1 und 2 (Fig. 5, Gefäß 3 a u. b). Das eine dieser Gefäße hatte Silberelektroden von der oben beschriebenen Art (Fig. 5 a); die Elektroden des anderen bestanden aus Platin mit einem Zusatz von 10 Proz. Iridium und waren 4 cm lang, 1 cm breit und nur 0,01 mm dick. Die Enden dieser Streifen waren an T-förmige, dicke Platindrähte angeschweißt, die in die Glaswand eingeschmolzen waren und zur Zuleitung des Stromes

dienten (Fig. 5 b). Der Abstand der Elektroden betrug 3 mm. Beide Gefäße waren durch eine kurze Röhre miteinander verbunden; sie wurden zusammen erhitzt und in der oben beschriebenen Weise gefüllt.

Fig. 5.

Die Ätherprobe in Gefäß 3 hatte eine noch viel geringere Leitfähigkeit als die in Gefäß 1 und 2. Selbst wenn eine Spannung von 1000 Volt angelegt wurde, erhielt man einen so geringen Strom, daß das Galvanometer keinen merkbaren Ausschlag zeigte. Daher mußten die Messungen mit Hilfe des Elektrometers ausgeführt werden (vgl. p. 455). Bei diesen kleinen Stromstärken begann die mangelhafte Isolation der Glaswände sehr zu stören, und wenn die Leitfähigkeit nach längerem Stromdurchgang stark gesunken war, gingen durch den Nebenschluß Ströme von derselben Größenordnung wie durch den Äther selbst. Sie hatten von Messung zu Messung verschiedene Werte und machten die Unsicherheit der Messungen so groß, daß es keinen Zweck hatte, zu verfolgen, wie weit man die Leitfähigkeit herunterbringen konnte. Die im folgenden angegebenen Zahlen sind meistens Mittelwerte aus einer Reihe von 5—10 Messungen.

Trotz alledem lieferten die Untersuchungen brauchbare Resultate; vor allem lassen sie deutlich den großen Unterschied im Verhalten des Äthers in den beiden Meßgefäßen erkennen, der weit außerhalb der Fehlergrenzen liegt. In dem Gefäße mit den Silberelektroden nahm die Leitfähigkeit beim Stromdurchgang — ganz wie in dem Gefäße 1 — nur langsam ab, und auch die Stromspannungskurve (Tab. 4, Meßgefäß 3a) war ganz ähnlich der dort gewonnenen Kurve. In dem Gefäß mit den Platinelektroden war die Abnahme des Leitvermögens beim Stromdurchgang so stark, daß zwei nacheinander ausgeführte Messungen um nahezu 50 Proz. verschieden waren, trotzdem der Strom nur 2 Sekunden durch den Äther

geflossen war, und die Leitfähigkeit erholte sich nur sehr langsam. Die Platinelektroden zeigen also ein ähnliches Verhalten wie vorher die nicht erhitzten Silberelektroden (Meßgefäß 2), sie verhielten sich nur noch viel extremer. In der folgenden Tab. 4 sind die Resultate einiger Messungen wiedergegeben, die angestellt wurden, nachdem durch beide Gefäße längere Zeit ein Strom hindurchgegangen war und dadurch die Leitfähigkeit sehr erniedrigt war. Die Zahlen, besonders für das Gefäß 3b, machen keinerlei Ansprüche auf Genauigkeit; indessen zeigt der Vergleich der beiden Reihen doch deutlich den Unterschied der beiden Elektrodenarten. Während in dem Gefäß mit den Silberelektroden die Stromstärke mit der Spannung fast proportional geht, ist der Strom zwischen den Platinelektroden bei kleinen Spannungen viel größer, bei großen Spannungen viel kleiner als zwischen den Silberelektroden. Zwischen den Platinelektroden geht die Leitfähigkeit durch den Einfluß des Stromes sofort bedeutend herunter, und dieses Verhalten kommt bei hohen Spannungen stärker zum Vorschein als bei niedrigen.

Tabelle 4 (Meßgefäß 3).

Volt	$I \cdot 10^{12}$	
	Meßgefäß 3a	Meßgefäß 3b
100	0,9	1,9
300	2,4	4,2
500	5,0	4,5
1000	8,4	5,2

Weitere Versuche wurden angestellt, nachdem die Gefäße über einen Monat ohne einen Strom gestanden hatten. In dieser Zeit hatte sich die Leitfähigkeit in beiden bedeutend erholt, wie aus einem Vergleich der beiden Tab. 4 und 5 hervorgeht. Es wurde zunächst in jedem der Strom gemessen, den eine Spannung von 500 Volt hervorrief. Diese Spannung wurde ungefähr einen halben Tag lang an den Platinelektroden liegen gelassen, während das andere Gefäß stromlos blieb, und darauf wurde wieder je eine Messung gemacht. Dann wurde der Strom 5 Minuten unterbrochen, um zu sehen, ob die Leitfähigkeit sich in dieser Zeit von selbst ändere. Zum Schlusse wurde der Äther in beiden Gefäßen durch Schütteln

gründlich miteinander vermengt, so daß man sicher sein konnte, daß er in beiden die gleiche Beschaffenheit habe, und nun wieder seine Leitfähigkeit bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Tabelle 5 (Meßgefäß 3).

Spannung 500 Volt.

	$I \cdot 10^{12}$	
	Meßgefäß 3 a	Meßgefäß 3 b
Bei Beginn des Versuches	13,0	22,0
Nachdem die Spannung $\frac{1}{2}$ Tag lang an den Pt-Elektroden gelegen hatte	12,5	2,5
Nach 5 Minuten Unterbrechung	—	3,0
Nach dem Schütteln	12,0	2,7

Durch den Einfluß des Stromes war die Leitfähigkeit im Meßgefäß 3 b stark gesunken, während sie in 3 a, das stromlos geblieben war, ihren alten Wert behalten hatte. Wenn die Abnahme der Leitfähigkeit auf die Entfernung von Verunreinigungen aus der Flüssigkeit zurückzuführen wäre, müßte nach dem Vermischen beider Ätherteile ein Ausgleich des Leitvermögens erfolgt sein. Das ist jedoch nicht der Fall: nach dem Schütteln erhält man mit Berücksichtigung der Fehlergrenzen dieselben Werte wie vorher. *In Übereinstimmung mit den früheren Resultaten ist dadurch unzweifelhaft festgestellt, daß die Abnahme der Leitfähigkeit nicht auf eine elektrische Reinigung der Flüssigkeit, sondern auf eine Veränderung der Elektrodenoberflächen zurückzuführen ist.*

8. Aus den bisher geschilderten Versuchen geht klar hervor, daß die Eigenschaften, die die Stromleitung des Äthyläthers zeigt, in hohem Grade vom Elektrodenmaterial abhängen. Andererseits lassen sich aber die großen Unterschiede im Verhalten der beiden verschiedenen Ätherproben, die in den Versuchen der Abschnitte 6 und 7 benutzt worden sind, von denen die erste unter ziemlich gleichen Umständen mehr als den zehnfachen Wert der Leitfähigkeit der zweiten zeigte, nicht anders erklären, als daß auch die Beschaffenheit des Äthyläthers selber starken Einfluß auf die beobachtete Leitfähigkeit hat. Um Aufschluß darüber zu bekommen, wie die Bildung der stromleitenden Ionen im Äthyläther vor sich

geht, muß man zuerst einmal sicher die Volumenionisation und die Ionisation an den Elektrodenoberflächen voneinander unterscheiden können. Zu diesem Zweck wurden Versuche mit Meßgefäßen angestellt, in denen sich der Abstand der Elektroden leicht variieren ließ. Man erkennt ihre Konstruktion aus Fig. 6. Sie bestanden aus einem kurzem, etwa 2 cm weiten Glasrohr, das sich an dem unteren Ende zu einer kleinen Kugel, dem eigentlichen Meßgefäß, erweiterte; an diese war noch ein dünnes, nach oben umgebogenes Ansatzrohr *F* angeblasen. In der Kugel befanden sich die Elektroden (*A* und *B*). Sie bestanden aus runden Blechen von 0,5 mm Dicke und etwa 2 cm Durchmesser, und zwar war die untere etwas kleiner als die obere. In ihrer Mitte war zur Befestigung und Stromzuführung je ein dicker Platindraht angeschweißt bzw. angenietet. Dieser war bei der unteren Elektrode (*A*) in der Glaswand festgeschmolzen. Dicht um sie herum, jedoch ohne sie zu berühren, war ein kleiner Glasrichter (*G*) angebracht, dessen Rand ungefähr 1 mm über sie hinausragte und dadurch ein Berühren beider Elektroden unmöglich machte. Diese Maßnahme hatte sich als nötig erwiesen, um Kurzschlüsse infolge elektrostatischer Anziehung zu verhindern. Der Platindraht der oberen Elektrode war an einen Eisenkern (*C*) festgelötet, von dessen anderem Ende aus eine dünne Platinspirale durch die Glaswand nach außen führte. Der Eisenkern war, um eine gute Reinigung zu ermöglichen, ganz von einem Glasmantel umgeben, der in dem oberen Teile des Meßgefäßes auf und ab bewegt werden konnte. Die obere Elektrode saß in der Ruhelage auf dem Rande des Glasrichters *G* auf. Zu ihrer Verschiebung diente eine Magnet-

Fig. 6.

Der Platindraht der oberen Elektrode war an einen Eisenkern (*C*) festgelötet, von dessen anderem Ende aus eine dünne Platinspirale durch die Glaswand nach außen führte. Der Eisenkern war, um eine gute Reinigung zu ermöglichen, ganz von einem Glasmantel umgeben, der in dem oberen Teile des Meßgefäßes auf und ab bewegt werden konnte. Die obere Elektrode saß in der Ruhelage auf dem Rande des Glasrichters *G* auf. Zu ihrer Verschiebung diente eine Magnet-

spule (*D*); je nach der Stärke des Stromes, den man durch diese schickte, wurde der Eisenkern mehr oder weniger in die Höhe gehoben. Die Abstandsdifferenzen wurden mit Hilfe eines Kathetometers abgelesen. Um die Genauigkeit des Verfahrens zu erproben, wurde in den Gefäßen der Widerstand einer verdünnten Gipslösung gemessen. Es ergab sich, daß Differenzen von 0,1 mm gut festgestellt werden konnten. Außerdem sah man, daß das elektrische Feld zwischen den Elektroden bis zu einem Abstände von 3 mm als hinreichend homogen betrachtet werden konnte. Schließlich konnte durch Extrapolation der Abstand der Platten in der Ruhelage genau festgestellt werden.

Vor der Füllung, die in der gewohnten Weise geschah, wurden die Gefäße in dem Luftbad erhitzt. Nach dem Abschmelzen wurden sie außen sorgfältig gereinigt und auf einer Paraffinunterlage aufgebaut. Isolationsmängel der Glaswand wurden durch den Stanniolring *E* am oberen Ende des Gefäßes, der fest gegen die Glaswand gepreßt war und durch eine besondere Leitung unter Umgehung des Galvanometers geerdet war, unschädlich gemacht. Es wurden Versuche mit zwei derartigen Gefäßen gemacht, von denen das eine Platin-elektroden (Gefäß 4), das andere Silberelektroden (Gefäß 5) hatte.

In dem Gefäß 4 war die Leitfähigkeit wieder bedeutend größer als in 3a, so daß das Galvanometer zur Messung ausreichte. Die Leitfähigkeit nahm durch den elektrischen Strom lange nicht so schnell ab wie in dem Gefäße 3a, und man bekam, nachdem längere Zeit ein konstanter Strom durch das Gefäß gegangen war, konstant bleibende Verhältnisse, so daß man nach dem in 3. beschriebenen Verfahren mehrere Stromspannungskurven aufnehmen konnte (vgl. Tab. 6).

Tabelle 6 (Meßgefäß 4).

Elektrodenabstand $d = 0,185$ cm.			Elektrodenabstand $d = 0,11$ cm		
V	V/d	$I \cdot 10^{10}$	V	V/d	$I \cdot 10^{10}$
300	1620	0,6	300	2780	0,95
500	2700	0,9	500	4550	1,5
1000	5400	1,8	1000	9100	3,0

Der Strom ist der Feldstärke proportional und bei konstant gehaltener Feldstärke vom Plattenabstande unabhängig.

Nun wurde das Gefäß zum Hineinbringen von Zusätzen geöffnet. Zu diesem Zwecke wurde es unter eine weite, mit trockenem Stickstoff gefüllte Glasglocke gebracht und dann das Ansatzrohr bei *F* (Fig. 6) abgebrochen. Über die Öffnung wurde ein Glashütchen gestülpt und durch einen Gummiring zwischen diesem und der Röhre ein guter Verschuß erzielt; außerdem wurde noch eine Quecksilberdichtung angebracht.

Durch das Eindringen des Stickstoffes in das Gefäß war, wie durch Messungen festgestellt wurde, die Leitfähigkeit des Äthers nicht merklich erhöht worden. Es war nun weiter beabsichtigt, dem Äther kleine, abgewogene Mengen von Wasser zuzusetzen. Dieser Plan kam jedoch nicht zur Ausführung, da der Verschuß sich nach kurzer Zeit infolge einer Änderung der Zimmertemperatur öffnete und die Flüssigkeit dadurch mit der äußeren Luft in Berührung kam; außerdem floß eine kleine Menge Quecksilber in das Gefäß. Hierdurch war der Äther natürlich verunreinigt worden. Wenn sich auch über die Art und Menge der Verunreinigungen keine Angaben machen lassen, so kann man doch soviel sagen, daß die nach erneuter Anbringung des Verschlusses beobachteten Veränderungen im Verhalten des Äthers auf sie zurückzuführen sind.

Die Leitfähigkeit war durch den Vorgang ungefähr auf das Zehnfache gestiegen. Im übrigen zeigte sich auch jetzt die stets beobachtete Erscheinung, daß sie bei längerem Durchgang eines Stromes abnahm. Nachdem sie unter die Hälfte des Anfangswertes gesunken war, änderte sie sich kaum noch, und man konnte nun die Abhängigkeit des Stromes von der Spannung und dem Elektrodenabstande untersuchen. Um sicher zu sein, daß sich während der Messungen die Eigenschaften des Äthers und der Elektroden nicht änderten, wurde folgendes Verfahren gewählt: Es wurde zuerst immer eine Spannung von 1000 Volt angelegt, bis der Strom ziemlich konstant geworden war; dann wurde möglichst schnell auf eine niedrigere Spannung umgeschaltet und gemessen. Sofort nach der Messung wurde dann wieder auf 1000 Volt zurückgegangen. Beim Variieren des Plattenabstandes wurde die

Spannung (1000 Volt) nicht abgenommen. Außerdem wurde vor und nach der ganzen Reihe der Beobachtungen und zwischen denselben Messungen in der Nullage der Elektroden, also beim kleinsten Abstände, vorgenommen.

Die Resultate der verschiedenen so aufgenommenen Messungsreihen sind in der absoluten Größe der Werte natürlich etwas verschieden, zeigen aber im übrigen große Übereinstimmung; eine derselben ist in Tab. 7 wiedergegeben.

Tabelle 7 (Meßgefäß 4).

V	$I \cdot 10^{10}$		
	$d = 0,25 \text{ cm}$	$d = 0,11 \text{ cm}$	$d = 0,16 \text{ cm}$
1000	Vor der Messungsreihe	25,0	
1000	22,0	25,0	22,0
500	12,9	14,4	12,6
1000	22,0	25,0	21,9
300	8,1	9,8	8,4
1000	22,0	25,0	22,0
100	3,0	3,7	3,3
1000	22,4	25,6	22,7
1000	Nach der Messungsreihe	24,1	

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, daß sich die Zustände im Äther während der Messungen nicht bemerkenswert geändert haben; erst am Schlusse ist das Leitvermögen etwas gesunken, und es mag sein, daß die Werte der letzten Reihe im Vergleich zu den anderen etwas zu niedrig liegen.

Im übrigen zeigt ein Vergleich zwischen Tabb. 6 und 7, daß durch das Hineinbringen der Verunreinigungen das Verhalten des Äthers ganz anders geworden ist. Zwar ist der Strom, solange man den Abstand konstant läßt, der Feldstärke beinahe proportional — er sinkt nur ein wenig bei den höheren Spannungen. Ändert man jedoch die Feldstärke durch Variieren des Plattenabstandes, so bleibt bei gleicher Gesamtspannung die Stromstärke fast unverändert. Ohne Berücksichtigung der kleinen Abweichungen kann man daher die Resultate dahin zusammenfassen, daß der Strom dem Produkte aus Feldstärke und Elektrodenabstand ungefähr proportional sei. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Ergebnis wird im folgenden Kapitel gegeben.

9. Die Messungen an dem Gefäße 5 mit den Silber-
elektroden sind in Tab. 8 und in Fig. 7 dargestellt. Es zeigte
sich hier wie immer bei gut getrockneten Silberelektroden
nur eine geringe Abnahme der Leitfähigkeit durch einen
Stromstoß. Nach der Ausführung dieser Messungen wurde
das Ansatzrohr *F* aufgebrochen und in einer Kapillare etwas
Wasser hineingebracht. Einige nach dem Wasserzusatz ge-
machte Messungen sind in Tab. 9 wiedergegeben.

Fig. 7.

Tabelle 8 (vgl. Fig. 7). Meßgefäß 5 vor dem Wasserzusatz.

a) Messungen mit verschiedenen Spannungen. $d = 0,175$.			b) Messungen bei verschiedenem Elektrodenabstand. $V = 900$.		
V	V/d	$I \cdot 10^{10}$	d	V/d	$I \cdot 10^{10}$
100	570	0,25	0,365 cm	2450	1,75
300	1700	1,2	0,8	3000	2,2
500	2850	2,2	0,215	4200	3,8
600	3450	2,9	0,175	5100	5,7
900	5100	5,7			

Tabelle 9 (Meßgefäß 5 nach dem Wasserzusatz).

a) $d = 0,13$ cm.

V	V/d	$I \cdot 10^{10}$
100	770	1,9
400	3070	9,2
700	5400	18,0
900	6900	24,0

b) $d = 0,28$ cm.

V	V/d	$I \cdot 10^{10}$
100	350	0,7
300	1070	2,9
400	1420	4,2
700	2500	8,0
900	3200	10,3

Auch nach dem Wasserzusatz hatte sich das Verhalten des Äthers, abgesehen von der starken Vergrößerung der Leitfähigkeit, nicht wesentlich verändert. Die Leitfähigkeit wurde durch einen Stromstoß nur wenig herabgesetzt. Charakteristisch ist an den Zahlenreihen der Tabb. 8 und 9, daß in beiden die Stromstärken nur von der Stärke des elektrischen Feldes, nicht aber von dem Volumen abhängen. Fig. 7 gibt die Werte der Tab. 8 durch eine Kurve wieder; die Form der Kurve ist ganz genau dieselbe wie bei Gefäß 1 (Fig. 4).

Diskussion der Versuchsergebnisse.

10. Es hat sich gezeigt, daß für die Elektrizitätsleitung im Äthyläther zweierlei maßgebend ist: die Menge der in ihm enthaltenen Verunreinigungen und die Beschaffenheit der Elektroden, zwischen denen der Strom übergeht. Die erste scheint vor allem die Größenordnung der Leitfähigkeit zu bestimmen, die zweite dagegen die Abnahme der Leitfähigkeit beim Stromdurchgang und die Form der Stromspannungskurve. Wie man sich das Zusammenwirken der beiden Faktoren zu denken hat, kann man am besten aus den Ergebnissen der zuletzt beschriebenen Versuche sehen. Ich beginne mit der Besprechung der Versuche mit Platinelektroden.

In gut gereinigtem Äther hat sich die Stromstärke zwischen den Platinelektroden als reine Funktion der Feldstärke ergeben, unabhängig vom Elektrodenabstand, und zwar ist sie der Feldstärke einfach proportional, wie im Ohmschen Gesetz. Keineswegs läßt sich das aber so deuten, daß wir es mit einer Flüssigkeit von konstantem Leitvermögen zu tun hätten. Nimmt man das Äquivalentleitvermögen der Ionen im Äther

zu ungefähr 100 an und berechnet nach der Langevinschen Formel den Wiedervereinigungskoeffizienten, so ergibt eine kleine Überschlagsrechnung, daß man bei der geringen Zahl der vorhandenen Ionen bei den von mir angewandten Feldstärken schon Sättigungsstrom haben müßte. Demnach ist die gemessene Stromstärke einfach der Zahl der in der Sekunde neugebildeten Ionen proportional, und das Versuchsergebnis ist dahin zu deuten, *daß die Geschwindigkeit, mit der die stromleitenden Ionen gebildet werden, einfach der Feldstärke proportional ist.* Daraus geht weiter hervor, daß die Bildung der Ionen nicht im Innern der Flüssigkeit stattfinden kann. Denn wenn das der Fall wäre, so müßte bei gleicher Feldstärke in einem größeren Volumen eine größere Menge von Ionen gebildet werden; wir haben aber gefunden, daß die Stromstärke vom Abstand der Elektroden unabhängig ist. Daraus ergibt sich der Schluß, *daß in dem gut gereinigten Äther die Ionen durch eine Wirkung des elektrischen Feldes nur an der Oberfläche der Elektroden freigemacht werden.*

Stellen wir uns nun einmal vor, daß die Ionen, die die elektrische Kraft von den Elektrodenoberflächen herbeischafft, zunächst einfach durch die Berührung des Metalles mit der homogenen Flüssigkeit entstanden und daß die Abnahme der Menge der gelieferten Ionen infolge des Stromdurchganges dadurch zu erklären wäre, daß die ionenschaffende Kontaktwirkung des Metalles durch eine Veränderung der Oberfläche verschlechtert würde. Da die Oberfläche durch die auf ihr niedergeschlagenen Produkte der Elektrolyse jedenfalls verändert wird, so könnte man denken, daß die Elektrolyse die Ursache für die Veränderung der Kontaktwirkung und damit auch für das Heruntergehen der Leitfähigkeit wäre. Die Leitfähigkeit müßte dann um so schneller sinken, je stärker der durchgeleitete Strom ist. Gegen eine derartige Auffassung spricht zunächst, daß man bei dem Meßgefäß, in dem die Stromstärke bei weitem die kleinste war, nämlich dem Gefäß 3b, gerade auch die bei weitem schnellste Abnahme der Leitfähigkeit beobachten konnte. Es zeigte sich hier, daß bei einer Stromdichte von weniger als 10^{-11} Amp. schon die kurze Zeit von 2 Sekunden ausreichte, um das Leitvermögen auf die Hälfte herabzusetzen, während in dem Gefäß 4 viel stärkere Ströme länger hindurchgehen konnten, ohne die Leitfähigkeit merk-

lich zu verkleinern. Zu noch auffallenderen Widersprüchen kommt man aber, wenn man die Vorgänge quantitativ verfolgt. In der Zeit von 2 Sekunden wurden etwa $1,5 \cdot 10^{-11}$ Coulomb für jedes Quadratcentimeter der Elektrodenoberfläche durch die Flüssigkeit transportiert. Da das Elementarquantum $1,56 \cdot 10^{-19}$ beträgt, so entspricht dem die Zahl von rund $1 \cdot 10^8$ Ionen, die auf jedem Quadratcentimeter der Elektroden niedergeschlagen wurden. Rechnen wir den Durchmesser eines Platinatoms zu $2,5 \cdot 10^{-8}$ cm, so finden wir, daß auf ungefähr 16000000 Atome der Oberfläche immer *ein* durch den Strom überführtes Ion kommt. Es ist undenkbar, daß dadurch die Oberfläche so verändert werden kann, daß sie nur noch die halbe Kontaktwirkung auf die Flüssigkeitsmoleküle ausübt. In anderen Versuchen war die übergegangene Elektrizitätsmenge, die zu einer bedeutenden Herabsetzung der Leitfähigkeit führte, zwar größer, aber selbst wenn man das Tausendfache rechnet, kommt man immer noch zu einer so geringen Zahl von Ionen pro Quadratcentimeter, daß man die Hypothese der Kontaktwirkung in dieser Form nicht halten kann.

Dagegen lassen sich die beobachteten Tatsachen leicht verstehen, wenn man annimmt, daß sich an der Elektrodenoberfläche stets ein gewisser Vorrat von Ionen absetzt, und daß das elektrische Feld davon einige in die Flüssigkeit hineintreibt. Einige Ionen haften fester, andere sitzen lockerer; es ist dann klar, daß eine große Feldstärke mehr Ionen von den Elektroden abreißt als eine kleine. Da ferner die Fähigkeit, Ionen aufzunehmen und sie festzuhalten, von der Beschaffenheit der Metalloberfläche abhängen muß, so ist leicht zu verstehen, warum die Beschaffenheit der Elektroden für den Charakter der Stromleitung entscheidend ist. Durch einen Stromstoß wird der vorhandene Ionenvorrat vermindert, und so erklärt sich auch ganz von selber das Sinken der Leitfähigkeit beim Hindurchgehen eines Stromes.

Besonders anschaulich wird nach dieser Theorie das Verhalten des Meßgefäßes 3b. Hier deuten die beobachteten Erscheinungen darauf hin, daß an den Platinelektroden nur ganz wenige geladene Teilchen kleben, die das elektrische Feld von ihnen abriß. Einige, die sehr locker saßen, rissen sehr bald ab; andere folgten dem Feld erst nach mehr oder

weniger langer Zeit, bis schließlich kaum noch Teilchen abgingen. Überließ man dann das Gefäß längere Zeit sich selber, so setzten sich nach und nach wieder geladene Partikelchen an den Elektroden ab; aber es dauerte viele Stunden, bis man einen Stromstoß von der alten Größe wieder bekommen konnte.

Offenbar war der Äther hier gerade besonders gut gereinigt. In anderen Proben, wie wir im Gefäß 4 eine gehabt haben, setzten sich schneller Ionen am Platin ab, und man konnte sogar einen konstanten Strom bekommen. Wir müssen annehmen, daß die Ionen von Stoffen herrühren, die im Äther gelöst sind (Wasser usw.). Je mehr gelöst ist, um so größer ist der Ionenvorrat an den Elektroden. Wir müssen ferner annehmen, daß von den vorhandenen Ionen andauernd ein gewisser Bruchteil verloren geht (etwa durch Zurückdiffundieren in die Flüssigkeit und Wiedervereinigung), so daß sich ein statistisches Gleichgewicht zwischen den sich fortwährend absetzenden und den wiederverschwindenden Ionen herstellt. Auf diese Weise ist es zu erklären, daß schließlich an den Elektroden ein konstanter Ionenvorrat sitzt und daß daher eine bestimmte Feldstärke in dem Gefäß 4 auch einen ganz bestimmten Strom auslöst. Es kann nun sein, daß bei großen Feldstärken der größte Wert der für den Strom verfügbaren Ionen wenigstens annähernd erreicht wird. Dieser Wert ist, wenn der Strom stationär geworden ist, gleich der Menge der sich pro Sekunde am Platin absetzenden Ionen. Man kann es so verstehen, daß Schröder, der stets den stationären Wert beobachtet hat, den der Strom nach einiger Zeit annimmt, Sättigungsstromkurven erhalten hat, während die von mir benutzte Methode ein anderes Resultat gibt (Tab. 6).

11. Das Verhalten des Äthyläthers in dem Meßgefäß 4 nach seiner Verunreinigung ist etwas komplizierter (vgl. Tab. 7). Es zeigt sich hier nicht nur eine Abhängigkeit der Stromstärke vom elektrischen Feld, sondern auch vom Abstände der Elektroden, also vom Volumen, und zwar in der Weise, daß der Strom bei gleicher Feldstärke mit dem Volumen bedeutend steigt. Ich schließe daraus, daß in dieser Ätherprobe auch eine Volumionisierung vorhanden war und setze deshalb:

$$(1) \quad I = I' + I'',$$

wo I' den Strom der Ionen bedeuten soll, die von den Ober-

flächen losgerissen wurden, und I'' den Strom der im Äther entstandenen Ionen. Es sei weiter:

$$(2) \quad I' = C \cdot E,$$

wo E die Feldstärke in Volt/cm bedeutet und C eine Konstante sein soll. Die Beziehung zwischen Stärke des Stromes I'' und der zwischen den Elektroden herrschenden Spannung V wird mit guter Annäherung durch die Thomsonsche Formel wiedergegeben:

$$(3) \quad V = \frac{R \cdot I''}{\sqrt{1 - \frac{I''}{I_m''}}},$$

wo R den Widerstand bei unendlich schwachem Strom und I_m'' den Sättigungsstrom bedeuten soll. Bezeichnen wir mit d den Elektrodenabstand und mit Q die infolge der Dissozierung im Äthyläther pro Sekunde entstehenden positiven und negativen Ionenladungen im Kubikzentimeter, so ist

$$(4) \quad I_m'' = Q \cdot d.$$

Die Größe

$$(5) \quad Q = \frac{I_m''}{d}$$

muß von d unabhängig sein; sie kann aber möglicherweise von der Feldstärke

$$(6) \quad E = \frac{V}{d}$$

abhängen. Nennen wir weiter die Äquivalentleitfähigkeit der im Äther gebildeten Ionen u , die Äquivalentladung F , den Wiedervereinigungskoeffizienten α , dann ist:

$$(7) \quad R = \frac{d}{u} \cdot \sqrt{\frac{\alpha \cdot F}{Q}}.$$

Für α gilt in flüssigen Medien die Langevinsche Beziehung:

$$(8) \quad \frac{\alpha \cdot K}{u} = 1,$$

wo K die Dielektrizitätskonstante des Äthyläthers im praktischen Maßsystem¹⁾ bedeuten soll. Wir haben somit:

$$(9) \quad R = d \sqrt{\frac{F}{u \cdot K \cdot Q}}.$$

1) G. Mie, Lehrbuch der Elektrizität, p. 89ff.

Eine kleine Rechnung ergibt nun aus der Thomsonschen Formel folgende Beziehung:

$$(10) \quad Q = \frac{I''}{d} + \left(\frac{I''}{E}\right)^2 \cdot \frac{F}{u \cdot K}.$$

Wir müssen jetzt versuchen, die Konstante C in Gleichung (2) und die Konstante $F/u \cdot K$ (d. h. also u) so zu wählen, daß die sich ergebenden Werte von Q , wenn man sie als Funktion von $E = V/d$ darstellt, für die drei Abstände $d = 0,11$ cm,

Fig. 8.

$d = 0,16$ cm, $d = 0,25$ cm auf einem einzigen glatten Kurvenzug liegen. Man erreicht dies, wenn man die Werte $C = 1,32 \cdot 10^{-13}$ und $u = 100$ wählt, die auch gut zu unseren Annahmen passen: der Strom $I' = 1,32 \cdot 10^{-13}$. E ist ungefähr viermal so groß als der in der reinen Ätherprobe (Tab. 6) gefundene Wert, und die Leitfähigkeit u ist von derselben Größenordnung wie die der gewöhnlichen Elektrolyte in Wasser. Die Konstante der Formel (10) ist dann:

$$\frac{F}{u \cdot K} = \frac{1}{4} \cdot 10^{10}.$$

Die bei den verschiedenen Abständen gefundenen Stromstärken sind dann nach Gleichung (2) folgendermaßen zu zerlegen:

Tabelle 10.

V	$d = 0,11 \text{ cm}$		$d = 0,16 \text{ cm}$		$d = 0,25 \text{ cm}$	
	I'	I''	I'	I''	I'	I''
100	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$0,8 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$0,5 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
300	3,6	6,2	2,5	5,9	1,6	6,5
500	6,0	8,4	4,1	8,5	2,6	10,3
1000	12,0	13,0	8,2	13,8	5,3	16,4

Fig. 9.

Die Formel (10) ergibt nun für Q bei den Abständen $d = 0,11 \text{ cm}$, $0,16 \text{ cm}$ und $0,25 \text{ cm}$ drei Wertereihen, von denen die erste und dritte genau auf einem Kurvenzuge liegen, während die Reihe für $d = 0,16 \text{ cm}$ einen Kurvenzug liefert, der etwas unter dem ersten und ziemlich parallel mit ihm verläuft (Fig. 9). Wir haben schon bei Tab. 7 bemerkt, daß

die bei $d = 0,16$ cm beobachteten Werte vielleicht verhältnismäßig zu niedrig sind.

Rechnen wir mit den Werten Q der ersten Kurve und mit $F/u \cdot K = 1/4 \cdot 10^6$, $C = 1,32 \cdot 10^{-12}$ nach den Formeln (1), (2), (3), (4), (9) zurück, so erhalten wir die in der folgenden Tab. 11 als „berechnet“ angeführten Zahlen:

Tabelle 11.

V	$I \cdot 10^{10}$					
	$d = 0,11$ cm		$d = 0,16$ cm		$d = 0,16$ cm	
	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet
100	4,0	3,7	3,6	3,3	2,9	3,0
300	9,6	9,8	9,0	8,4	8,1	8,1
500	14,3	14,4	13,5	12,6	12,6	12,9
1000	24,9	25,0	22,7	22,0	22,0	22,0

Die Zahlen dieser Tabelle sind in Fig. 9 graphisch dargestellt; die ausgezogenen Kurven stellen die berechneten Werte dar, die beobachteten Werte für $d = 0,16$ liegen alle etwas zu niedrig.

Die Messungsergebnisse an der verunreinigten Ätherprobe lassen sich also durch die Annahme erklären, daß außer den Ionen, die das Feld von der Oberfläche der Elektroden abreißt, auch noch im Innern der Flüssigkeit Ionen entstehen, und daß die Menge der letzteren, wie die Kurve der Werte Q zeigt, in hohem Maße von der Feldstärke abhängig ist. Man kann sich das vielleicht so denken, daß in dem verunreinigten Äthyläther ein Stoff vorhanden ist, der nur wenig in Ionen dissoziiert wird, und der von den Elektroden an ihrer Oberfläche angereichert wird. Das elektrische Feld bringt diesen Stoff mit den Ionen zugleich, die ihn vielleicht mechanisch mitreißen mögen, in den Äthyläther hinein. Auf diese Weise würde die gelöste Menge des Stoffes, die ohne elektrisches Feld nur sehr klein ist, durch das Feld ganz beträchtlich vermehrt, und da die Elektroden den austretenden Stoff immer wieder adsorbieren, stellt sich schnell ein statistisches Gleichgewicht her. Man versteht nach dieser Theorie leicht, daß große Feldstärken viel mehr von dem Stoff frei machen, als kleine, und daß daher die durch diesen Vorgang im Äthyläther sich

bildenden Ionen mit der Feldstärke beträchtlich zunehmen. Daß der elektrische Strom aus den Elektroden Verunreinigungen herausholen und sie dem Äthyläther zuführen kann, hat schon J. Schröder gezeigt, indem er längere Zeit eine hohe Wechselspannung an seine Platinelektroden anlegte (l. c. p. 134). Er erhielt dann eine ganz beträchtliche, bleibende Steigerung der Leitfähigkeit.

12. Die Versuche mit den Silberelektroden in Meßgefäß 5, sowie in 1 und 3 b zeigen, daß sich an Silber aus dem Äthyläther stets, ob er nun sehr rein oder weniger rein ist, Ionen absetzen, und daß in diesem Fall die Ionen sich immer so schnell erneuern, daß sie durch einen kleinen Stromstoß nicht in bemerkenswerter Weise verringert werden. Die Ionen haften ziemlich fest an den Elektroden und werden erst durch große Feldstärken in größerer Menge herausgetrieben. Die Stromstärke wächst deshalb schneller an als die Spannung, und man bekommt niemals auch nur die Andeutung eines Sättigungsstromes. Die Zuführung von Wasser in das Meßgefäß 5 erhöhte die Zahl der an den Elektroden frei werdenden Ionen bedeutend. Es trat aber keine Ionisierung im Innern der Flüssigkeit ein; denn auch in den Zahlen der Tab. 9 kann man eine Abhängigkeit des Stromes nur von der Feldstärke, nicht vom Volumen konstatieren. Wasser scheint also im Innern des Äthyläthers nur wenig ionisiert zu werden, dagegen an der Silberoberfläche reichlich Ionen zu liefern. Man ist versucht, anzunehmen, daß das Silber das im Äthyläther vorhandene Wasser fast völlig an seiner Oberfläche adsorbiert und teilweise ionisiert. Das elektrische Feld reißt aus der Wasserhaut des Metalles die Ionen heraus, während die Wassermoleküle fest am Silber haften und nicht mitgerissen werden. Wenn das Silber sich wirklich gegenüber dem Platin durch ein starkes Adsorptionsvermögen auszeichnet, so ist auch der Unterschied der beiden Metalle in dem sehr reinen Äther des Gefäßes 3 zu erklären. Das Silber hat hier den ganzen verfügbaren Vorrat von ionenbildenden Stoffen gesammelt und ist, trotzdem dieser sehr gering ist, im Vergleich zum Platin immerhin noch reich an Ionen. Am Platin setzt sich nur ab und zu ein Partikelchen aus der Flüssigkeit ab, und es bildet sich so ein spärlicher, schnell erschöpfter Vorrat an Ionen.

Temperaturkoeffizient des Leitvermögens.

13. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit wurde nicht untersucht; doch zeigte sich stets bei zufälligen Erwärmungen, die bei dem Meßgefäß 4 eintraten, wenn ein starker Hilfsstrom lange Zeit durch die Magnetspule geflossen war, daß der Strom abnahm; nach dem Abkühlen stieg er dann wieder auf den alten Wert. Negative Temperaturkoeffizienten wurden auch von Schröder bei Versuchen mit ungeglühten Elektroden beobachtet (l. c. p. 151), während er bei seinen Versuchen mit ausgeglühten Platinelektroden positive Temperaturkoeffizienten fand (l. c. p. 143). Ob die Temperatur einen Einfluß hat auf die Menge der an den Elektroden abgesetzten Ionen oder auf die Festigkeit, mit der sie an diesen haften, oder auch auf beides, läßt sich noch nicht sagen.

Resultate.

1. Die Dissoziation des reinen Äthyläthers ist äußerst gering; die bisher beobachteten Leitfähigkeiten sind nur durch das Vorhandensein von Fremdstoffen zu erklären.

2. Geringe Mengen solcher Fremdstoffe liefern aber nicht etwa dadurch Ionen, daß sie im Äthyläther dissoziiert werden; die Ionen, die die Stromleitung besorgen, werden vielmehr an den Elektroden gebildet, von denen die gelösten Stoffe adsorbiert und in Ionen gespalten werden. Das elektrische Feld reißt die Ionen von den Elektroden los, ein schwaches nur die locker sitzenden, ein starkes auch die fester haftenden. Die Stromstärke wächst daher nur mit der Feldstärke; sie ist unabhängig vom Flüssigkeitsvolumen, d. h. vom Elektrodenabstand. Sie hängt aber außerdem in hohem Maße von den Mengen der Fremdstoffe ab, die dem Äther zugesetzt sind.

3. Gut getrocknete Elektroden von Platin und von Silber zeigen ein sehr verschiedenes Verhalten.

Platin adsorbiert die ionenbildenden Stoffe nur schwach und gibt die an seiner Oberfläche gebildeten Ionen sehr leicht ab. Es gibt deswegen im ersten Moment nach dem Anlegen der Spannung einen verhältnismäßig starken Strom; aber schon nach kurzer Zeit sinkt beim Durchgehen des Stromes die Leitfähigkeit ganz beträchtlich, weil die Zahl der am Platin haftenden Ionen schnell vermindert wird.

Silber adsorbiert die Ionenbildenden Stoffe weit stärker und hält die Ionen an seiner Oberfläche ziemlich fest. Bei Silberelektroden nimmt daher die Leitfähigkeit beim Durchgange des Stromes nur wenig ab.

Aus der schwachen Adsorptionskraft der Platinelektroden erklärt sich der von J. Schröder beobachtete Sättigungsstrom. Schröder hat stets den stationären Endwert beobachtet, auf den der Strom sinkt, wenn er einige Minuten lang durch den Äthyläther gegangen ist. Wenn der Strom aber stationär geworden ist, so müssen die von ihm weggeführten Ladungen, vermehrt um die durch Diffusion in die Flüssigkeit abgehenden Ionenladungen, gerade den am Platin in derselben Zeit durch Adsorption und Dissoziation neu entstehenden Ionenladungen gleich geworden sein. Bei genügend großen Spannungen treten die Verluste durch Diffusion zurück und der stationäre Strom ist gleich der pro Zeiteinheit am Platin neugebildeten Ionenladung, also ein Sättigungsstrom.

4. In einer einzigen, ziemlich unreinen Ätherprobe konnte außer der Ionisation an den Elektrodenoberflächen auch noch eine Volumenionisation nachgewiesen werden. Die Messungen an dieser Ätherprobe machen es wahrscheinlich, daß auch der in der Flüssigkeit dissoziierende Stoff zum größten Teil erst durch das elektrische Feld aus den Elektroden herausgetrieben wurde, zusammen mit den aus den Elektroden austretenden fertigen Ionen.

Vorliegende Arbeit habe ich auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. Mie im Physikalischen Institut der Universität Greifswald angefertigt. Ich möchte mir erlauben, meinem hochverehrten Lehrer für sein stets bewiesenes Interesse und seine freundliche Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 16. August 1915.)