Der experimentelle Nachweis der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei Gasreaktionen.

Von

S. C. Lind.

(Eingegangen am 31. 7. 13.)

In seiner neu erschienenen Darstellung der „Physikalischen Chemie der homogenen und heterogenen Gasreaktionen“¹⁾ hat Herr Dr. Jellinek einen Abschnitt (s. S. 746—792) der Elektrochemie der Gasreaktionen gewidmet. Nach zutreffender Betonung der Wichtigkeit dieses jüngsten Gebiets der Gaskinetik geht er zu einer Diskussion der „elektrochemischen Einwirkungen äusserer ionisierender Agenzien“ über und führt als erstes und einziges Beispiel der Fundamentalregel der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei den unter diesen Bedingungen stattfindenden Gasreaktionen die Experimente von F. Krüger und M. Möller²⁾ über Ozonbildung durch Lenardstrahlen an, welche Arbeit wohl eine schöne statistische Prüfung der erwähnten Gültigkeit geliefert hat.

Jedoch scheint Herr Dr. Jellinek ein anderes Gebiet der elektrochemischen Wirkungen äusserer ionisierender Agenzien vollständig übersehen zu haben, und zwar ein Gebiet, welches nicht nur aus Prioritätsgründen, sondern auch wegen der vergleichsmässigen Fülle seiner experimentellen Ergebnisse einer nähern Betrachtung bedarf; nämlich die merkwürdigen Gasreaktionen, welche durch Wirkung der radioaktiven α -Strahlung hervorgerufen werden. Falls man geneigt sein sollte zu glauben, dass diese Reaktionen nur auf dem Gebiet der Radioaktivität Interesse darbieten, möchte ich diese Gelegenheit benutzen, um ihre Wichtigkeit für die physikalische Chemie im allgemeinen und besonders für die Gaskinetik zu betonen, und ferner ihre Ansprüche betreffs der oben erwähnten Priorität klarzustellen.

Die durch α -Strahlen verursachten chemischen Reaktionen sind öfters von verschiedenen Forschern, teilweise quantitativ und teilweise

¹⁾ Hirzel, Leipzig 1913.

²⁾ Physik. Zeitschr. 13, 1040—43 (1913); Nernst-Festschrift 240—51 (1912); M. Möller, Diss. Danzig 1912.

qualitativ, untersucht worden; aber die ersten Versuche über das Verhältnis zwischen Ionen- und Molekülzahl bei einer Gasreaktion wurden vom Verfasser im Sommer 1911 im Institut für Radiumforschung in Wien ausgeführt. Die untersuchte Reaktion, die Ozonbildung durch α -Strahlen, ergab, soweit mir bekannt ist, zum ersten Male durch das damals entdeckte elektrochemische Äquivalent einen experimentellen Nachweis der sogenannten „Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes“ bei einer Gasreaktion. Die Resultate wurden am 30. November 1911 der Wiener Akademie¹⁾ mitgeteilt. Im Dezember 1911 machte ich der Versammlung der American Chemical Society in Washington²⁾ eine vorläufige Mitteilung über eine grössere Anzahl verschiedener unter Einfluss der α -Strahlen stattfindender Gasreaktionen, worin dasselbe elektrochemische Äquivalent wie bei der Ozonbildung nachgewiesen wurde. Die Resultate dieser Untersuchung kamen aber erst im Oktober 1912 zur vollständigen Publikation³⁾. Inzwischen, im April 1912, machte ich der Versammlung der American Electrochemical Society in Boston eine Mitteilung⁴⁾, worin die elektrochemische Bedeutung dieses Befunds des weitern diskutiert wurde, und worin ferner die Gültigkeit desselben Prinzips bei Gasreaktionen unter elektrischer Entladung, z. B. bei der bekannten Warburgschen Ozonbildung, theoretisch vorausgesagt und auf elektronische Stossionisierung zurückgeführt wurde. Kurz nachher wurde dies unabhängig von Krüger und Möller (loc. cit.) experimentell bewiesen.

In meiner schon genannten Arbeit⁵⁾ habe ich folgende Gasreaktionen behandelt: die Bildung von Wasser, Ammoniak und Bromwasserstoff aus ihren Elementen; die Zersetzungen des Chlorwasserstoffs, des Ammoniaks, des Kohlenoxyds und des Kohlendioxyds, sowie die Umsetzung des Sauerstoffs in Ozon. Weiter wurden bei flüssigen Systemen die Zersetzungen von Wasser, Bromwasserstoff und saurer wässriger Jodkaliumlösung mit ähnlichen Ergebnissen untersucht. In allen Fällen ist es zweifellos erschienen, dass die Ionenzahl und die Zahl der in chemische Reaktion tretenden Moleküle ungefähr gleich sind, welches Verhältnis eine überzeugende Bestätigung der Gültigkeit eines dem Faradayschen Gesetze sehr ähnlichen Prinzips liefert. Die in dieser Arbeit benutzten chemisch radioaktiven Messungen stammen aus verschiedenen

¹⁾ Sitzungsber. d. K. K. Akad. d. Wiss. in Wien 120, 1709—24 (1911); Monatshefte 32, 295—310 (1912); Amer. Chem. Journ. 47, 397—415 (1912).

²⁾ Science 35, 429 (1912).

³⁾ Journ. of Phys. Chem. 16, 564—613 (1912).

⁴⁾ Trans. Amer. Electrochem. Soc. 21, 177—184 (1912).

Quellen, hauptsächlich aus Versuchen von Cameron and Ramsay¹⁾, F. L. Usher²⁾ und dem Verfasser³⁾. Die neue Methode des Verfassers (loc. cit.) zur Berechnung der Ionisierung mittels der mittlern Weglänge der α -Strahlen hat die Benutzung jener Versuchsdaten zu diesem Zwecke erst ermöglicht.

Aus dem Vorstehenden wird es klar, dass sowohl die frühern wie auch die zurzeit neuen, jetzt sehr zahlreichen Versuche zum experimentellen Nachweis der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei den unter äussern ionisierenden Agenzien stattfindenden Gasreaktionen aus radioaktiven und nicht aus elektronischen Untersuchungen stammen. Nicht minder wichtig ist aber die auf elektronischem Wege gewonnene Bestätigung desselben Prinzips, welche Krüger und Möller in ihrer schon hierin zitierten Arbeit über Ozonbildung durch Lenardstrahlen erbracht haben.

¹⁾ Trans. Chem. Soc. (Lond.) 93, 966—992 (1908).

²⁾ Ibid. 97, 389—405 (1910); Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 8, 323—334 (1911).

³⁾ Loc. cit. u. Le Radium 8, 289—292 (1911).

Laboratory of Physical Chemistry of the University of Michigan,
Juli 1913.