Über die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase.

Von

Alexandre de Hemptinne.

(Mit 7 Textfiguren.)

Es ist eine seit längerer Zeit bekannte Erscheinung, dass die Flamme des Leuchtgases, des Wasserstoffs und anderer Gase die Elektrizität leitet. Bei gewöhnlicher Temperatur andererseits verhalten sich die trocknen Gase wie vollkommene Nicht-Leiter; sie werden indes nach den Untersuchungen von Becquerel¹⁾, Blondlot²⁾, Hittorf³⁾ bei höherer Temperatur leitend, wie auch G. Wiedemann in seinem Lehrbuche der Elektrizität annimmt. Nach Herz⁴⁾, E. Wiedemann⁵⁾ und Ebert, Arrhenius⁶⁾, Stoletow⁷⁾ und anderen begünstigt die Wirkung der ultravioletten Strahlen den Durchgang der Elektrizität durch die Gase in dem Grade, dass man selbst mit einer schwachen elektromotorischen Kraft einen kontinuierlichen Strom erhalten kann; dass dies aber statthabe, dazu muss die negative Elektrode direkt beleuchtet werden. In diesen Fällen kann man sich fragen, ob die Leitfähigkeit der Flamme und der Gase von einer zeitweiligen oder dauernden Dissociation herrührt, die durch verschiedene Einflüsse: Wärme, Licht, Elektrizität erzeugt wird, so dass eine Art elektrolytischer Leitfähigkeit stattfände, wie es Hittorf⁸⁾, Matteucci⁹⁾, Schuster¹⁰⁾, Kollert¹¹⁾, Arrhenius¹²⁾, Thomson¹³⁾, Guénest¹⁴⁾ der Fall sein lassen. Andere Experimentatoren lassen diese Anschauung nicht gelten und suchen die Erscheinungen anders zu erklären. Herwig¹⁵⁾ spricht

¹⁾ Ann. d. Chim. et de Phys. (3) 39, 355.

²⁾ Compt. rend. 92, 870.

³⁾ Pogg. Ann. (Jubelbd.) 74, 234.

⁴⁾ Wied. Ann. 31, 983.

⁵⁾ Wied. Ann. 33, 241.

⁶⁾ Wied. Ann. 32, 545; 33, 636.

⁷⁾ Compt. rend. 106, 1149.

⁸⁾ Wied. Ann. 7, 588.

⁹⁾ Phil. Mag. 8, 307. 1854.

¹⁰⁾ Proc. R. Soc. 37, 317. 1884; 42, 371. 1887.

¹¹⁾ Wied. Ann. 21, 244.

¹²⁾ Wied. Ann. 22, 18.

¹³⁾ Phil. Mag. 29, 358.

¹⁴⁾ Wied. Ann. 7, 236. 569.

¹⁵⁾ Wied. Ann. 1, 316.

von freier Elektrizität in der Flamme und erklärt daraus ihre Unipolarität. Nach Elster und Geitel¹⁾ entsteht diese freie Elektrizität aus dem Glühen der Metalle.

Da die Theorie der elektrolytischen Dissociation und des Mechanismus des Durchganges der Elektrizität durch das Innere einer Salzlösung eine beträchtliche Wichtigkeit für die physikalische Chemie erlangt hat, so war es von Interesse, Untersuchungen darüber anzustellen, inwieweit es möglich ist, die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase aus der Gegenwart freier Ionen zu erklären. Aus diesem Grunde habe ich auf Vorschlag von Herrn Prof. Ostwald einige Untersuchungen über diesen Gegenstand ausgeführt. Es wird, glaube ich, bevor ich an die Darlegung selbst gehe, nützlich sein, einen kurzen historischen Überblick voraufzuschicken, indem sich angesichts dessen, was hierüber für Arbeiten vorliegen, und welche noch ausstehen, besser versteht, in welchem Sinne meine Untersuchungen durchgeführt wurden. Da die Litteratur über die elektrischen Eigenschaften der Flamme und der Gase sehr umfangreich ist, so gebe ich nur die leitenden Ideen wieder, die man aus der Lektüre der einzelnen Quellen gewinnt, sowie die von den Autoren gezogenen Schlüsse; eine eingehendere Darlegung ist, meiner Ansicht nach, für den von mir verfolgten Zweck nicht von Wert. Ich sehe mich genötigt, mich zuerst mit verschiedenen elektrischen Eigentümlichkeiten der Flamme, sowie Erscheinungen, die bei dem Glühen der Metalle auftreten, zu beschäftigen, weil, wie man sehen wird, die Untersuchung der Leitfähigkeit untrennbar ist von der der Erscheinungen, die man beobachtet, wenn zwei Elektroden in die Flamme eingeführt werden.

Historische Entwicklung²⁾.

Die ersten Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit der Flamme reichen ziemlich weit zurück, denn bereits 1802 macht Erman³⁾ das folgende Experiment: Die beiden Pole einer Batterie werden mit Goldblatt-Elektroskopen verbunden; setzt man nun den einen oder die beiden Pole mit einer isolierten Weingeistflamme in Kontakt, so bleibt die Divergenz der Blättchen unverändert, wohingegen, wenn das Metall der Lampe mit dem Erdboden leitend verbunden wird, die

¹⁾ Wied. Ann. 22, 123.

²⁾ Für diese Studie habe ich häufig G. Wiedemanns „Lehrbuch der Elektrizität“ konsultiert.

³⁾ Gilb. Ann. 11, 150.

Blättchen am positiven Pole fast augenblicklich zusammenfallen und die am negativen Pole eine stärkere Divergenz annehmen. Mithin lässt die Weingeistflamme die positive Elektrizität leicht abfließen, besitzt also eine positive Unipolarität. Die Naphta-, Öl-, Äther- und andere Flammen verhalten sich gleichartig.

Wie man weiter unten sehen wird, suchen einige Autoren die Unipolarität der Flamme aus der Gegenwart von freier Elektrizität zu erklären; deshalb führe ich eine Arbeit von Brande¹⁾ an, der bereits 1814 sagt, dass eine Wasserstoffflamme, die zwischen zwei mit entgegengesetzter Elektrizität geladenen Kugeln brennt, von der negativ elektrisierten Kugel angezogen wird. Man hat aber in der Flamme nicht allein freie Elektrizität anzunehmen, sondern sie kann auch nach Becquerel²⁾ (1814) eine elektromotorische Kraft erzeugen. In der That ladet sich ein Elektroskop, das mit einer Kupferschale, in der Alkohol brennt, verbunden ist, positiv, wohingegen ein in die Flamme eingeführter Metalldraht negative Elektrizität anzeigt. Ohne Bemerkungen hierzu gehe ich zu den Untersuchungen von Pouillet³⁾ (1827) über, nach dem der chemische Vorgang der Verbrennung Elektrizität erzeugt; seine theoretischen Ideen gründen sich auf die Erscheinungen, die zu beobachten sind, wenn man cylindrisch zugeschnittene Kohlenstücke an einem Ende anzündet; man findet dann, dass die Kohle negativ elektrisch wird, während die Flammengase positive Elektrizität anzeigen.

Es scheint, das Studium der elektrischen Eigenschaften der Flamme interessiert die Gelehrten der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts nicht besonders, da für diese Periode nur noch einige Untersuchungen von Andrews⁴⁾ (1836) über die Unipolarität und geraume Zeit später eine Arbeit von Riess⁵⁾ (1844), in der er das elektrische Leitungsvermögen der die Flamme umhüllenden Luftschicht nachweist, zu nennen sind. Im Jahre 1850 begegnen wir sehr wichtigen Untersuchungen von Hantke⁶⁾. Er taucht einen Platindraht in den Weingeist einer Weingeistlampe, und einen Draht aus anderem Metall in die Flamme; es erzeugt sich so ein Strom, der von dem heissen Drahte gegen den kalten hinfließt; er misst die elektromotorische Kraft dieses Stromes und findet sie wechselnd, je nach der Natur des Metalls und dessen Lage innerhalb der Flamme; wird das Metall auf irgend eine Weise kalt erhalten,

¹⁾ Gilb. Ann. 52, 375.

²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. 27, 14.

³⁾ Ann. de Chim. et de Phys. 37, 406.

⁴⁾ Phil. Mag. 9, 136.

⁵⁾ Pogg. Ann. 6, 554.

⁶⁾ Pogg. Ann. 51, 225.

so ist die Stelle, wo es in die Flamme eingeführt wird, nicht länger von Bedeutung. Es erzeugt also die Flamme in Berührung mit Metallen eine elektromotorische Kraft, es sind in ihrem Inneren Ströme vorhanden. Auch Hankel studiert die Erscheinung der Unipolarität. Im gleichen Jahre (1850) führt Henrici¹⁾ die elektrischen Eigentümlichkeiten der Flamme auf die Reibung der Gase an den Metallen zurück.

Ich bin genötigt, alle diese elektrischen Eigentümlichkeiten der Flamme und der Gase zu behandeln, weil sie mitunter in den Erklärungen, die dieser oder jener Autor von der Leitfähigkeit gegeben hat, eine Rolle spielen, und weil man unter allen Umständen die wirkliche Leitfähigkeit von den Begleiterscheinungen zu unterscheiden wissen muss. Ich gelange jetzt zu einigen Untersuchungen, die sich mit dem Gegenstande der meinigen direkter berühren. Buff²⁾ (1851) führt in eine Flamme gleichhoch und gleichtief zwei identische Platindrähte ein, und vermeidet so die Erzeugung einer elektromotorischen Kraft aus einer Dissymetrie. Wird ein Galvanometer und ein Element in den Stromkreis eingeschaltet, so konstatiert man den Durchgang eines Stromes. Schon die heisse Luft über der Flamme leitet, die Leitfähigkeit erreicht aber ihr Maximum an der Flammenspitze. Die folgenden Versuche berühren sich in gewissem Sinne mit den vorausgehenden. Becquerel³⁾ (1853) erhitzt Gase in einem Platinrohr und findet, dass sie bei hoher Temperatur leitend werden. Im Vorbeigehen erwähne ich Grove (1853) der im Gegensatz zu Becquerel glaubt, dass die Gase sich bei jeder Temperatur wie vollkommene Nichtleiter verhalten. Im Jahre 1854 stellt Becquerel⁴⁾ den Hankelschen analoge Versuche an; er erhitzt einen Platintiegel in einer Weingeistflamme zur Weissglut und taucht einen Draht in den Weingeist: es entsteht ein Strom in der Richtung vom Tiegel zum Draht; wird der Tiegel mittels Eis abgekühlt, so verschwindet der Strom. Matteucci⁵⁾ (1854) giebt von dem Entstehen der elektromotorischen Kraft und dem Durchgange des Stromes die folgende Erklärung. Da an der Basis der Flamme mehr oxydierbare Elemente wie Wasserstoff, Kohlenstoff u. s. w. vorhanden sind, so ergibt sich eine Potentialdifferenz; die Leitfähigkeit aber bringt der anwesende Wasserdampf zu Wege, indem er sich wie ein Elektrolyt verhält. Im Jahre 1859 erklärt Hankel⁶⁾ die Unipolarität aus dem grossen Widerstande

¹⁾ Pogg. Ann. 79, 476. ²⁾ Ann. der Chemie und Pharm. 80, 1.

³⁾ Ann. de Chim. et de Phys. (3) 39, 355.

⁴⁾ Ann. de Chim. et de Phys. (3) 42, 412.

⁵⁾ Ann. de Chim. et de Phys. (4) 8, 399.

⁶⁾ Pogg. Ann. 108, 461.

an der Kathode und zeigt, wie sich dieser Widerstand mit wachsender Oberfläche der Kathode verringert. 1869 stellt Hittorff¹⁾ ebenfalls Versuche über die Unipolarität an; er stellt fest, dass die Flamme von Schwefel- und Phosphordampf positive Unipolarität besitzt; er erklärt sich für Hankels Theorie, weil seine Untersuchungen von 1874²⁾ erwiesen haben, dass die Unipolarität der Flamme sich aus der Polarisation der Elektroden nicht erklären lasse. Im selben Jahre zeigt er auch, dass die Gegenwart eines Salzes in der Flamme ihre Leitfähigkeit beträchtlich erhöht. Als einführend zu Herwigs Untersuchungen nenne ich die von Neyreneuf (1874)³⁾, welche findet, dass eine isolierte Flamme, wenn sie zwischen die beiden mit entgegengesetzter Elektrizität geladenen Platten eines Kondensators gebracht wird, sich so verhält, als enthielte sie freie Elektrizität. Herwig⁴⁾ (1877) stellt fest, dass gewisse Teile der Flamme in Gegenwart eines elektrischen Körpers angezogen, andere abgestossen werden. Er studiert auch die Wirkung, die ein positiv oder negativ elektrisierter Draht hervorbringt, wenn man ihn in verschiedene Teile der Flamme einführt. Er zieht aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass man sich die Flamme im Besitze eigener Elektrizität denken kann, negativer solcher im Inneren, in den heissesten Teilen, positiver an den äusseren Flächen, im Mantel. Auf diese Weise hat er die Erscheinung der Unipolarität der Flamme zu erklären gesucht. Mit beginnendem Erscheinen der Wiedemannschen Annalen begegnet man ziemlich häufig Artikeln über die Leitfähigkeit der Flamme. Hoppe⁵⁾ (1877) misst ihren Leitungswiderstand und findet, dass die heissesten Teile am besten leiten. Wie Hittorff stellt er fest, dass die Gegenwart eines Salzes den Durchgang der Elektrizität bedeutend begünstigt. Wir betreten nunmehr das Gebiet der Polemik. Braun⁶⁾ (1876) stimmt den Erklärungen, die Herwig von der Unipolarität der Flamme gegeben hat, nicht bei; es wechselt, ihm zufolge, der elektrische Leitwiderstand der Flamme auf sehr komplizierte Weise, je nach der angewandten elektromotorischen Kraft. Er neigt weit mehr dazu, die Erklärung dieser Erscheinungen in den durch die Flamme erzeugten Strömen zu suchen, insofern bereits mehrfach nachgewiesen worden sei, dass die Flamme thatsächlich Ströme verursache. Herwig⁷⁾ (1878) antwortet Braun und erhält aus Gründen, die hier darzulegen zu sehr aufhalten würde, seine Theorie aufrecht. Diese

¹⁾ Pogg. Ann. 136, 243.

²⁾ Pogg. Ann. (Jubelbd.) 437.

³⁾ Ann. de Chim. et de Phys. (5) 2, 473.

⁴⁾ Wied. Ann. 1, 519.

⁵⁾ Wied. Ann. 2, 83.

⁶⁾ Wied. Ann. 3, 436.

⁷⁾ Wied. Ann. 4, 460.

Theorie stimmt nicht ganz überein mit den Versuchen von Nahrwold¹⁾ (1878), welcher zeigt, dass sich ein Gas nicht elektrisieren lässt; nach ihm rühren die Erscheinungen dieser Art, die man zu beobachten geglaubt hat, von der Anwesenheit von Staubteilchen her. Mit Hittorff²⁾ (1879) beginnt die Ära der Hypothesen über die elektrolytische Leitfähigkeit der Gase und der Flamme. Hittorff studiert den Durchgang eines kontinuierlichen Stromes durch die Gase, der nur bei einer sehr grossen Potentialdifferenz statthat; unter dem Einflusse dieses kontinuierlichen Stromes vermag das Gas die Elektrizität ohne Schwierigkeit in einer auf den Primärstrom senkrechten Richtung zu leiten; nach dem Autor hätte dieser Strom die Wirkung die Gasteilchen zu dissociieren, wodurch dann das Gas die Eigenschaft erlangt, als Elektrolyt zu leiten. Nach H. Elster und J. Geitel³⁾ (1882) besitzt die Flamme und die sie umgebende Luftschicht den der Elektrolyten analoge Eigenschaften, nämlich die Elektrizität nach Art der Salzlösungen zu leiten. Die Autoren studieren auch die Ströme, die entstehen, wenn man in die Flamme an der Basis einen Platindraht und an der Spitze einen Draht aus anderem Metall einführt; die elektromotorische Kraft des so erzeugten Stromes wechselt je nach der Natur dieses Metalls. Aus der Thatsache, dass zwischen Spitze und Basis der Flamme eine Potentialdifferenz besteht, folgt, dass man eine Flammenbatterie bilden kann, die der gewöhnlichen Elementbatterie entspricht. Elster und Geitel lassen den Verbrennungsprozess keine Elektrizität erzeugen; die beobachteten elektrischen Erscheinungen rühren nach ihnen von dem Glühen der Metalle her.

Nach Blondlot⁴⁾ (1881) leiten die Gase bei höheren Temperaturen die Elektrizität; andererseits findet Giese⁵⁾ (1882), dass die heisse Luftsäule über der Flamme leitet, und dass im allgemeinen die Luft, die mit einem weissglühenden Metalle in Berührung gewesen ist, diese Eigenschaft besitzt und ziemlich lange behält. Nach dem Autor ist die Hypothese, die die Erscheinungen am besten erklärt, die der Annahme der Gegenwart freier Ionen in der Flamme und den Gasen, die in Berührung mit glühenden Metallen gewesen sind; diese Ionen bewegen sich im Sinne der Kraftlinien, und man hat es mit einer Art von elektrolytischer Leitfähigkeit zu thun. Es dürfte unnütz sein, bei den Beziehungen, die zwischen den Versuchen von Giese und denen von Blondlot vorhanden sein können, zu verweilen. Andere den voraufgehenden ver-

¹⁾ Wied. Ann. 5, 460.

²⁾ Wied. Ann. 7, 583.

⁴⁾ Compt. rend. 92, 870.

³⁾ Wied. Ann. 16, 193.

⁵⁾ Wied. Ann. 17, 1. 236. 519.

wandte Versuche sind die von Elster und Geitel¹⁾ (1883) angestellten, nach denen sich die Gasteilchen der Luft, des Leuchtgases und des Kohlendioxyds bei Berührung mit einem glühenden Metall positiv elektrisieren, während dieses selbst sich negativ elektrisiert, und dies um so mehr, je stärker die Gluthitze ist. Die Natur des Gases hat keinen Einfluss auf die Erscheinung; G. Wiedemann bemerkt in seinem Lehrbuch der Elektrizität, dass die Anwesenheit von Staub und Feuchtigkeit täuschende Resultate bedingen kann. Kollert²⁾ (1884) nimmt nacheinander verschiedene Metalle zur Mündung eines Bunsenbrenners und führt in die Flamme eine Platinspirale ein; es ist dann zwischen dieser und dem Metall der Brennermündung eine Potentialdifferenz vorhanden, die im allgemeinen negativ ist; es kann also ein messbarer Strom entstehen; dieser wechselt nach der Natur des Metalls; die Elektrizität wird in der Flamme durch die Gasteilchen übergeführt. Der genannte Autor reiht die Flamme den Leitern zweiter Klasse ein. Elster und Geitel³⁾ (1884) lassen die Kollertsche Auffassung nicht gelten; nach ihnen erklärt die durch das Glühen der Metalle erzeugte freie Elektrizität alle elektrischen Eigenschaften der Flamme. Zur Antwort auf die Angriffe von Elster und Geitel sagt Kollert⁴⁾, dass die elektrische Leitfähigkeit, die er den Gasen zuschreibe, eine der der Salzlösungen analoge, von ihr aber gleichwohl durchaus verschiedene ist. Dies ist alles in allem ziemlich vag. Man begegnet weiterhin Schuster⁵⁾ (1884), der sagt, der Durchgang der Elektrizität durch die Gase könne nur mittelst freier Atome oder Ionen stattfinden. Elster und Geitel⁶⁾ (1885/89) meinen wie andere, dass sich die Unipolarität aus der Gegenwart freier Elektrizität erkläre; zur Unterstützung dieser Anschauung erwähnen sie die Flamme des Wasserstoffs, die statt wie die anderen positiv zu sein, negativ ist; sie zeigt auch eine der gewöhnlich beobachteten entgegengesetzte Unipolarität. Während von Elster und Geitel die Rede ist, die sich so viel mit den vom Glühen der Metalle herrührenden elektrischen Erscheinungen beschäftigt haben, ist passende Gelegenheit da, Nahrwold⁷⁾ (1888) zu erwähnen, der den Elster- und Geitelschen analoge Untersuchungen ausführt; er beobachtet die gleichen Erscheinungen wie sie, nur schreibt er sie der Verbrennung von Fremdkörpern zu, er glaubt nicht, dass sich die Gasteilchen elektrisieren können.

¹⁾ Wied. Ann. 19, 588.

²⁾ Wied. Ann. 21, 244.

³⁾ Wied. Ann. 22, 128.

⁴⁾ Wied. Ann. 22, 456.

⁵⁾ Proc. R. Soc. 37, 317.

⁶⁾ Wied. Ann. 26, 1; 31, 109.

⁷⁾ Wied. Ann. 35, 107.

Die Gase vermögen auch unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlen leitend zu werden: Arrhenius¹⁾ (1887/88) zeigt in der That, dass die mittels Elektrizität zum Phosphoreszieren gebrachte Luft leitend wird; es findet dies aber nur bei einem Drucke von 1—20 mm statt. Der Autor stellt die folgende theoretische Idee auf: da die Gase unter dem Einflusse durchgehender Elektrizität leuchtend werden, d. h. ihre Teilchen in eine bestimmte Vibration geraten können, so erscheint es natürlich, dass, wenn die Gase durch ultraviolette Strahlen beleuchtet, ihre Teilchen also in die gleiche Vibration versetzt werden, sie dann auch dem Durchgange der Elektrizität weniger in den Weg legen werden. Arrhenius spricht ebenfalls von einer elektrolytischen Leitfähigkeit und bleibt anscheinend bei dieser Hypothese stehen. E. Wiedemann und Ebert²⁾ (1888) führen sehr eingehende Untersuchungen über die elektrische Entladung in den Gasen und in der Flamme aus, sie kommen im Gegensatz zu den Annahmen von Arrhenius und anderen zu dem Schlusse, dass die elektro-phosphoreszierende Luft kein Leiter im gewöhnlichen Sinne des Wortes ist, und dass man ebensowenig von einer elektrolytischen Leitfähigkeit reden kann. „Der Vorgang des Elektrizitätsüberganges in den Flammen ist nicht als eine Leitung anzusehen, sondern trägt völlig den Charakter der disruptiven Gasentladungen.“ Die Thatsache, dass der Durchgang der Elektrizität durch die ultravioletten Strahlen begünstigt wird, lässt E. Wiedemann glauben, dass die Äthervibrationen bei der Leitfähigkeit der Gase eine wichtige Rolle spielen.

Die Versuche von Stoletow³⁾ (1888) beweisen einmal mehr, dass die ultravioletten Strahlen einen eigentümlichen Einfluss auf den Durchgang der Elektrizität durch die Gase ausüben; dieser Einfluss hat die Besonderheit, dass die negative Elektrode stets direkt belichtet sein muss, wenn die Wirkung nicht gänzlich ausbleiben soll. Dies beweist, dass ein dem Durchgange der Elektrizität günstiger Zustand des Gases noch nicht genügt; es bedarf, scheint es, auch einer gewissen Einwirkung auf die Oberfläche der negativen Elektrode.

Die Autoren neigen mehr und mehr dahin, zu glauben, dass die Gasteilchen sich nicht zu elektrisieren vermögen, und dass die elektrischen Eigenschaften der Flamme aus der Anwesenheit freier Ionen zu erklären sind. Dies ist es, was Elster und Geitel⁴⁾ (1889), die sich bis dahin über diesen Punkt nicht sonderlich ausgesprochen hatten,

¹⁾ Wied. Ann. 32, 545; 33, 638.

²⁾ Wied. Ann. 35, 209.

³⁾ Compt. rend. 106, 1149.

⁴⁾ Wied. Ann. 37, 315.

gegenwärtig annehmen. Sie finden auch (1890)¹⁾, dass ein glühender Platindraht in der Luft Ozon erzeugt; die Zone, in der diese Wirkung statthat, leitet die Elektrizität; Elster und Geitel schliessen daraus, dass der Durchgang des Stromes in der That dank der Anwesenheit freier Ionen vor sich geht. In einer Studie allgemeiner Art über den Mechanismus der Leitfähigkeit gelangt Giese²⁾ (1889) zu Elsters und Geitels analogen Schlüssen. Endlich findet J. J. Thomson³⁾ (1890), dass die Gase bei einer hohen Temperatur leitend werden; er bemerkt, dass wenn die Gase diese Eigenschaft besitzen, sie stets mehr oder minder dissociiert sind; das Umgekehrte trifft aber nicht zu, d. h. der Dissociation entspricht nicht immer die Leitfähigkeit. Mit Hilfe der Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit erklärt Arrhenius⁴⁾ (1891) ebenfalls die Versuchsergebnisse, die er erlangt, wenn er in die Flamme eine konstante Menge eines bestimmten Salzes einführt; er findet, dass die Leitfähigkeit dem Ohmschen Gesetze nicht unterworfen ist, und dass sie mit der Natur des eingeführten Salzes wechselt; der Autor nimmt an, dass das Salz in der Flamme dissociiert ist, und dass dank dessen der Durchgang der Elektrizität von statthen geht. Als interessant citiere ich die Polemik zwischen J. J. Thomson und Arrhenius, die über gewisse Punkte nicht ganz einer Meinung sind. Endlich nenne ich die letzte Arbeit, die ich gelesen habe: Edouard Branly⁵⁾ (1892) findet, dass das Gas, das sich zwischen einem glühenden und einem kalten Metall eingeschlossen findet, die Elektrizität noch leitet, die Leitfähigkeit ist aber um so grösser, als das kalte Metall mehr negativ ist; es zeigt sich auf diese Weise eine recht merkwürdige Unipolaritätsercheinung.

Die hier gegebene historische Übersicht wird, glaube ich, genügend erkennen lassen, dass es sich bei der Leitfähigkeit der Flamme und der Gase um eine sehr komplizierte Erscheinung handelt, über deren Mechanismus man sich noch nicht völlig einig ist. Gleichwohl sahen wir, dass in jüngster Zeit die meisten Bearbeiter des Gegenstandes von einer elektrolytischen Leitfähigkeit reden; unter diesen Umständen wird der Durchgang der Elektrizität als auf der Gegenwart freier Ionen beruhend gedacht. Dennoch scheint es, als hätte man sich bisher nie deutlich die Frage gestellt: Inwieweit ist die Gegenwart von Ionen

¹⁾ Wied. Ann. 39, 321.

²⁾ Wied. Ann. 37, 576.

⁴⁾ Wied. Ann. 42, 16.

³⁾ Phil. Mag. 29, 356. 441.

⁵⁾ Compt. rend. 112, 831. 1531.

notwendig und hinreichend, um den Durchgang der Elektrizität zu erklären? Man betritt mit dieser Fragestellung das Gebiet der physikalischen Chemie. Es lässt sich direkt antworten, dass die Gegenwart von freien Ionen notwendig erscheint, insofern die Gase nur leitend werden, wenn sie der Wirkung eines physikalischen Agens unterstehen, das ihre Teilchen mehr oder minder zu dissociieren vermag. Es ist hierbei zu bemerken, dass die Wirkung eines derartigen physikalischen Agens zugleich eine Fehlerquelle ist. In der That zerstäuben die Metalle bei hoher Temperatur nach A. Berliner¹⁾, und nach Lenard und Wolf²⁾ wirken die ultravioletten Strahlen in gleicher Weise ein. Nimmt man aber auch selbst an, dass die Gegenwart von Ionen notwendig ist, so bleibt noch die andere Frage, ob diese Gegenwart genügt, und hierauf versucht die nachstehende Untersuchung zu antworten.

Methode und Apparat.

Man nimmt allgemein an, dass, wenn sich zwei Gase chemisch verbinden, ihre Moleküle eine momentane Dissociation erfahren: in diesem Falle wird immer vorausgesetzt, dass der Durchgang der Elektrizität nichts weiter bedingt, als die Gegenwart von Ionen, die Zone, innerhalb deren zwei Gase chemisch aufeinander wirken, elektrisch leitend werden müssen.

Die Versuche wurden in der folgenden Weise angestellt: Die Quecksilbersäule *m* eines sehr empfindlichen Kapillarelektrometers ist durch einen Draht mit der Klemme *b* eines Schlüssels derartig verbunden, dass die Klemme *b'*, die ihrerseits mit der Quecksilberfläche *m'* verbunden ist, für gewöhnlich mit *b* in Kontakt steht, so dass das Quecksilber in *m* und *m'* gleiches Potential hat; ausserdem ist *b'* mit dem Erdboden verbunden. *V* veranschaulicht den Glasrezipienten, in dem die Gase sich verbinden sollen. Er bildet ein rechtwink-

Fig. 1.

¹⁾ Wied. Ann. 32, 289.

²⁾ Wied. Ann. 37, 443.

liges Röhrenkreuz von circa 3 cm lichter Weite und 5 cm Armlänge. Das eine Armepaar nimmt die Platin-Elektroden e , e' auf, in der Weise, dass diese zunächst in engeren Glasröhren befestigt sind, die ihrerseits, um eine möglichst absolute Isolierung zu erreichen, durch die Paraffinstöpsel B , B' in die zwei Parallelarme eintreten. Der Abstand zwischen diesen Elektroden lässt sich nach Belieben vergrössern oder verkleinern. Die Versuchsgase treten durch die Röhren des anderen Armepaares t , t' ein und verbinden sich zwischen den Elektroden, die Reaktionsprodukte entweichen durch die Öffnung o . Setzen wir jetzt die Elektrode e' mit dem negativen Pole P eines Elementes oder mehrerer aneinander gereihter solcher in Verbindung, während der positive Pol Verbindung mit dem Erdboden und e Anschluss an die Klemme b'' hat. Unter diesen Umständen wird, wenn man auf den Schlüssel c drückt, so dass die Klemme b mit der Elektrode e verbunden wird, im Falle, dass ein Durchgang von Elektrizität im Momente der Reaktion statthat, das Quecksilber ein negatives Potential annehmen und eine Aufwärtsbewegung in der Kapillarspitze machen. Da das Kapillarelektrometer ein überaus empfindliches Instrument ist, muss man allerlei Vorsichtsmassregeln treffen, um täuschenden Resultaten auszuweichen, so z. B. muss der Glasrezipient auf einem Paraffin fusse isoliert sein, muss man für die vollkommene Isolierung der verschiedenen Drähte Sorge tragen, muss aus demselben Grunde auch das Metall des Schlüssels auf Hartgummi montiert und die Stelle c , auf die man beim Operieren drückt, mit Schellack überzogen sein, welcher letzteren man mit Vorteil häufig erneuert, da man von dem Augenblick an, wo der Schellack durch die Berührung als Isolator gelitten hat, Fehlern ausgesetzt ist.

1. Versuche über die Verbindung von Stickoxyd und Sauerstoff.

Da das Stickoxyd leicht darstellbar und aufbewahrbar ist, so begann ich die Untersuchungen damit, zu prüfen, ob die Zone, innerhalb deren sich dieses Gas mit Sauerstoff verbindet, im Momente der Reaktion für die Elektrizität leitend wird. Die Anordnung der Apparate ist die soeben beschriebene; man lässt durch t einen ziemlich lebhaften Strom trockenen Sauerstoffs, den man zuvor sorgfältig durch Wattepfropfen filtriert hat, eintreten, durch t' unter den gleichen Vorsichtsmassregeln das Stickoxyd, wobei man es stets so einrichtet, dass der Sauerstoff im Überschuss bleibt, entsprechend der Reaktion $2NO + O_2 = 2NO_2$. Man führt alsdann die Elektroden e , e' vor die Mündung

von t' , als ob es sich um eine Brennermündung handele, und konstatiert nun, durch Druck auf den Schlüssel c , unter Beobachtung der Kapillare, ob ein Durchgang von Elektrizität stattfindet. Unter diesen Umständen habe ich keinerlei Strom konstatieren können, selbst nicht bei Anwendung einer elektromotorischen Kraft von 100 Volts. Ich veränderte sodann den Abstand der Elektroden von der Mündung des Rohres t' durch Verschieben dieses letzteren, konnte aber auch so, gerade wie im ersten Falle, keinen Durchgang von Elektrizität feststellen, während die Bedingungen doch offenbar solche waren, dass die Elektroden sich unzweifelhaft innerhalb der Reaktionszone befanden. Ich wählte nacheinander Elektroden von ca. 25 qmm, 1 qcm, 2 qcm Oberfläche; in keinem Falle zeigte das Elektrometer, selbst nicht bei 100 Volts, einen Strom an. Schliesslich versah ich die Rohrmündungen t , t' mit Kappen aus Platindrahtnetz, die als Elektroden dienten, und näherte die Röhren sodann einander so weit als möglich, um die günstigsten Bedingungen für den Durchgang eines Stromes zu gewinnen; wie früher liess sich nichts konstatieren. Eine scheinbare Wirkung ward von Zeit zu Zeit bemerklich; sie liess sich indessen stets auf irgend eine geringe experimentelle Nachlässigkeit zurückführen.

Ich richtete es ebenfalls so ein, dass das Stickoxyd im Überschuss vorhanden war, entsprechend der Reaktion $4NO + O_2 = 2N_2O_3$, aber auch in diesem Falle verhielt sich das in Verbindung tretende Gasgemisch wie ein vollkommener Isolator.

2. Versuche über die Wirkung von Chlor auf Bromwasserstoff.

Die Wirkung des Chlors auf Bromwasserstoff giebt uns die Reaktion:

Ich wiederhole alle vorbeschriebenen Versuche mit diesen Gasen und dies unter den gleichen Vorsichtsmassregeln, brauche sie also hier nicht in den Einzelheiten aufs neue zu schildern. Nur muss ich an dieser Stelle bemerken, dass man Sorge zu tragen hat, dass man schnell operiert und stets alle Teile des Apparats reinigt, weil das gebildete Brom die Oberfläche des Glases und des Paraffins rasch hinreichend benetzt um die Isolation zum Teil aufzuheben. Indem ich auf die bezeichnete Weise unter Ausschluss aller Fehlerquellen operierte, konnte ich auch hier die denkbar günstigsten Versuchsbedingungen wählen, ohne dass sich je ein Durchgang von Elektrizität feststellen liess.

3. Versuche mit Ammoniak und Chlorwasserstoff.

Indem ich durch die Röhren t , t' einerseits Ammoniak, andererseits Chlorwasserstoff eintreten liess, fand ich, dass der entstehende dicke Nebel sich genau verhält wie die vorerwähnten Gase, aber auch hier muss man sehr sorgfältig operieren und das Experiment öfters wiederholen, wegen der zahlreichen Versuchsfehler, denen man dabei ausgesetzt ist.

Demnach konnte ich also in jedem einzelnen der mit 1, 2, 3 bezeichneten Fälle alle erdenklichen Mittel anwenden, um die günstigsten Bedingungen für den Durchgang eines Stroms darzustellen, ohne dass je ein Strom nachweisbar wurde; woraus ich den Schluss ziehen muss, dass unter diesen Bedingungen die Gegenwart von Ionen nicht genügt, um der Elektrizität den Durchgang zu gestatten, dass folglich andere Faktoren ins Spiel kommen. Es sind dies die Wärme, das Licht und die Elektrizität. Ich werde jetzt den ersten dieser Faktoren studieren.

Der Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit der Flamme.

Einige Autoren, unter ihnen Hoppe¹⁾, sagen wohl, dass die heissesten Teile der Flamme die am besten leitenden sind, es sind indessen meines Wissens nie spezielle Untersuchungen über die Beziehungen, die zwischen der Leitfähigkeit der Flamme und ihrer Temperatur bestehen, ausgeführt worden. Unter diesen Umständen habe ich, als offenbar von Interesse, einige Versuche in dieser Richtung angestellt.

Apparat und Methode.

Die Methode besteht darin, dass man in die Flamme eine grössere oder geringere Quantität eines indifferenten Gases einführt: auf diese Weise vermag man die Temperatur beträchtlich zu erniedrigen. Nachdem ich allerlei Apparate probiert habe, um diesem Verfahren praktische Gestalt zu geben, habe ich gefunden, dass das einfachste und beste Mittel das ist, dass man einen gewöhnlichen Bunsenbrenner benutzt, an dessen zwei untere Zuglöcher man Röhren lötet, durch die man die gewünschten Gase einblasen kann. Die Beobachtungen wurden mit Hilfe eines Kapillarelektrometers ausgeführt, das ich für die hohen Temperaturen minder empfindlich wählen musste, als bei den voraus-

Fig. 2.

¹⁾ Wied. Ann. 2, 83.

gehenden Untersuchungen; Fig. 2 giebt dies Elektrometer wieder. Wie man sieht, befindet sich die breite Quecksilberfläche in M und die kapillare Säule in M' . Bei den tieferen Temperaturen habe ich auf das empfindlichere Instrument zurückgegriffen.

Das Ganze des Apparats war wie in den vorbeschriebenen Versuchen angeordnet mit dem Unterschiede, dass die Elektroden e und e' direkt in die Flamme tauchten, und dass ausserdem die Elektrode e oder e' sich mit Hilfe eines Kommutators nach Belieben mit der Klemme b'' verbinden liess, schliesslich mittels eines zweiten, passend gestalteten Schlüssels sowohl e wie e' in sofortigen Kontakt mit dem negativen Pole der vier Leclanché-Elemente, deren ich mich bei allen diesen Versuchen bediente, gebracht werden konnte. Ich gebe von dieser komplizierten Anordnung keine Zeichnung, da es genügt, sie im Prinzip zu verstehen; sie ist als solche notwendig wegen der Vielfältigkeit der elektrischen Erscheinungen, die auftreten, wenn man Metalle in die Flamme taucht, und zur Unterscheidung dieser Vorgänge von denen, die aus dem wirklichen Durchgange der Elektrizität resultieren. Das Elektrometer gestattet in diesem Falle keine genauen Messungen, weil man nur aus der rascheren oder langsameren Bewegung des Quecksilbers auf die grössere oder geringere Leitfähigkeit schliessen kann; mit Übung und Ausdauer gelangt man gleichwohl so weit, dass man sichere Resultate erzielt, umsomehr da sich zwischen einer sehr brüsken Bewegung, einer mässigen solchen, einer langsamen und überhaupt keiner Bewegung des Quecksilberfadens hinlänglich unterscheiden lässt, um nicht leicht in der Beurteilung fehlzugreifen. Einige Vorsichtsmassregeln sind hierbei unerlässlich, so müssen die Elektroden e und e' auf unabhängigen Trägern isoliert werden, und ist Sorge zu tragen, dass die Gase filtriert eintreten und schliesslich, dass die Mündung des Brenners sehr sauber sei. Ich habe damit begonnen, die Flamme des Leuchtgases zu untersuchen. Als Elektroden benutzte ich Platindrähte von 1 mm Durchmesser; diese Elektroden werden, auf isolierten Ständern fixiert, so symmetrisch als möglich in die Flamme eingeführt. Drückt man auf den Schlüssel c , während die Batterie zunächst ausgeschaltet bleibt, so konstatiert man an dem Quecksilber des Elektrometers eine Bewegung; sie rührt von der Gesamtheit der elektrischen Erregungen her, die die Flamme bei Berührung mit Metallen hervorruft. Mit Hilfe des Kommutators setzt man nacheinander die Elektroden e und e' in Verbindung mit der Klemme b'' und beobachtet, ob sie sich annähernd gleich verhalten. Ist dies geschehen, so drückt man auf den Schlüssel c und dann brüsk auf den zweiten Schlüssel c' , um so plötzlich die Batterie

in den Stromkreis einzuschalten; man konstatiert dann, ob sich die Bewegung des Quecksilbers sprunghaft beschleunigt; man wiederholt diese Beobachtungen mehrfach, indem man nacheinander e und e' in Verbindung mit der Klemme b'' und dem negativen Batteriepole bringt. Man lässt dann das Ganze in der beschriebenen Anordnung, bläst jetzt durch das eine der Zuglöcher des Bunsenbrenners trockene Kohlensäure ein und operiert wie vorher, indem man auf die Schlüssel c , c' drückt und den Kommutator dreht; man findet so, dass, wenn man eine genügende Menge Kohlendioxyd zuführt, um die Flamme abzukühlen, die Leitfähigkeit sich entsprechend verringert.

Das Einblasen des indifferenten Gases hat eine nicht unbeträchtliche Vergrösserung der Flamme zur Folge, so dass man die Elektroden entsprechend verstellen muss, um sie nach wie vor an ein und demselben Punkte der Flamme zu haben, weil, wie wir gesehen haben, Hoppe und andere fanden, dass die Leitfähigkeit von einem Punkte zum anderen wechselt. Anstatt die Elektroden zu verstellen, kann man die Gaszufuhr so weit verringern, dass die Flamme die gleichen Dimensionen behält; in diesem Falle hat aber der Vergleich nicht mehr denselben Wert, da man unter diesen Umständen nicht allein die Temperatur herabsetzt, sondern auch die Menge der Verbrennungsprodukte, die mehr oder minder dissociiert sein können. Ich habe diese Versuche wiederholt, indem ich die Stellung der Elektroden in der Flamme veränderte, so dass ich sie bald an die Spitze, bald an die Basis brachte; ich habe ebenfalls Elektroden von verschiedener Oberfläche, 25 qmm, 1 qcm, 2 qcm angewandt und stets gefunden, dass mit der Temperaturerniedrigung der Flamme ihre Leitfähigkeit sinkt.

Wasserstoff: Die Wasserstoffflamme leitet die Elektrizität gut; sie hat vor der vorigen das voraus, dass man hier nicht sagen kann, die Gegenwart von Kohlentheilchen erkläre die Erscheinungen. Ich habe alle vorbeschriebenen Versuche unter den gleichen Bedingungen ausgeführt und dasselbe Resultat erhalten, nämlich eine Verringerung der Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur.

Kohlenoxyd: Die Kohlenoxydflamme verhält sich wie die vorigen; sie enthält keinen Wasserdampf, was beweist, dass die Leitfähigkeit nicht von diesem herrührt.

Schwefelwasserstoff: Auch mit der Flamme dieses Gases habe ich experimentiert und dieselben Resultate erhalten; gleichwohl bildet in diesem Falle die Gegenwart von Schwefelteilchen eine Fehlerquelle. Äusserstenfalls könnte man sagen, dass die bis jetzt beobachtete Leit-

fähigkeitsverringering nicht nur von einer Temperaturerniedrigung herrührt, sondern vielleicht von einer unvollständigen Verbrennung.

Gegen die mit der Flamme des Schwefelkohlenstoffdampfes gemachten Versuche kann dies nicht eingewendet werden, weil, wenn man die Temperatur dieser Flamme durch Einblasen einer grossen Luftmenge erniedrigt, dann ihre Leitfähigkeit sozusagen null wird, denn nachdem ich mit dem letztangewandten Elektrometer keinen Strom mehr konstatieren konnte, griff ich auf das empfindlichere Instrument zurück, und dieses zeigte seinerseits nur einen sehr schwachen Strom an. Wenn man die Flamme noch weiter abkühlt, so tritt ein Moment ein, wo die eingetauchten Elektroden scheinbar zwei Löcher bilden; es rührt dies von der durch das Metall erzeugten Abkühlung her; unter diesen Umständen findet dann überhaupt kein Durchgang von Elektrizität mehr statt. Alles in allem beweisen diese Experimente, dass einer Temperaturerniedrigung eine Verringerung der Leitfähigkeit entspricht. Man kann sich fragen, wie hier die Temperatur Einfluss übt, und aus diesem Anlass analoge Betrachtungen anstellen, wie Arrhenius bereits in seinen Studien über den Einfluss, den die Gegenwart eines Salzes auf die Flamme ausübt, gethan hat. Nach diesem Autor spielt die Flamme, indem sie das Salz dissociiert, eine analoge Rolle, wie ein Lösungsmittel; in dem uns beschäftigenden Falle liegen, je nachdem die Temperatur höher oder niedriger ist, mehr oder minder günstige Bedingungen für das Bestehen der Dissociation der Gasteilchen vor; die Temperatur würde dadurch, dass sie die Gase dissociiert erhält, hier ebenfalls eine einem Lösungsmittel mehr oder minder gleiche Rolle spielen, und der Vorgang dem der Auflösung eines Salzes analog sein; ich gebe diesen Vergleich nur, um die Erörterungen, die ich hieran noch zu knüpfen wünsche, verständlicher zu machen.

Man nimmt ziemlich allgemein an, dass, wenn die elektrische Entladung durch einfache oder zusammengesetzte Gase hindurch geht, sie eine mehr oder minder grosse Anzahl Moleküle derselben dissociiert; im Falle eines einfachen Gases gründet man sich dabei auf die Thatsache, dass das Bandenspektrum in ein Linienspektrum übergeht; im Falle eines zusammengesetzten Gases ist das Spektrum nach der Entladung das eines Gasgemenges aus den Elementen der ursprünglichen Teilchen¹⁾. Demnach scheint eine hohe elektrische Spannung in einem gegebenen Augenblicke die chemische Affinität zu überwinden und die Moleküle zu dissociieren; wenn wir uns nun zu den ersten Versuchen

¹⁾ Wiedemann, Elektrizität Bd. IV, S. 329.

über die Verbindung von Stickoxyd und Sauerstoff und die von Bromwasserstoff und Chlor zurückwenden, so erinnern wir uns, dass selbst bei einer elektromotorischen Kraft von 100 Volts kein Durchgang von Elektrizität stattfand; nichtdestoweniger nimmt man an, dass sich die Moleküle, ehe sie sich vereinigen, durchgehends in dissociiertem Zustande befinden, und dass in einem bestimmten Augenblicke Atome oder freie Ionen vorhanden sind; diese Ionen können aber in diesem Falle nicht als wirklich freie angesehen werden, da die Reaktion von Molekül zu Molekül vor sich geht und sie so stets in der Sphäre der chemischen Affinität verharren. Es wäre daraus zu schliessen, dass, was die untersuchten Gase betrifft, die Spannung von 100 Volts nicht genüge, um die Wirkung dieser chemischen Affinitäten zu überwinden. Betrachtet man jetzt die Flamme, so kann man sagen, dass zufolge ihrer in gewissen Teilen sehr hohen Temperatur in Wirklichkeit freie Ionen vorhanden sind, von dem Augenblicke an aber, wo man die Temperatur der Flamme erniedrigt, die chemischen Affinitäten teilweise das Übergewicht gewinnen, die Reaktion mehr und mehr von Molekül zu Molekül vor sich geht und die Anzahl der wirklich freien Atome in der Flamme sich verringert, woraus dann eine Verminderung der Leitfähigkeit resultiert. Die Rolle der Wärme wäre demnach die, dass sie der chemischen Affinität entgegenwirkt, indem sie eine grössere oder geringere Anzahl Teilchen dissociiert erhält und, indem sie so das Freibleiben der Ionen begünstigt, die Flamme leitend macht. Ich habe keine genauen quantitativen Untersuchungen ausgeführt, mich vielmehr damit begnügt, sehr merkliche Leitfähigkeitsdifferenzen zu konstatieren, weil ich der Meinung bin, dass die Natur der Flamme derartigen Untersuchungen nicht sehr entgegenkommt; in der That bietet sie, abgesehen von allen den sekundären Erscheinungen, deren ich bereits gedachte und die den wirklichen Strom teils zu stark, teils zu schwach erscheinen lassen, noch allerlei Fehlerquellen wie Staub, Volumschwankungen der Flamme u. s. w.; schliesslich ist es sehr schwierig, die Elektroden stets genau am gleichen Orte und hinreichend symmetrisch einzuführen, was gleichwohl von hoher Wichtigkeit ist. Alles dies hat mich bestimmt, nach einer Methode zu suchen, die sich für quantitative Untersuchungen besser eignet, und so blieb ich endlich bei dem nachfolgenden Verfahren stehen.

Explosions - Methode.

Ich führte in geschlossenen Röhren quantitativ bestimmte Gasgemische ein, die mit Explosion in Reaktion zu treten vermochten, und

beobachtete nun, ob im Augenblicke der Explosion ein Durchgang von Elektrizität stattfand. Nachdem ich während einer längeren Versuchsreihe die Explosions-Reaktion mittelst des elektrischen Funkens herbeigeführt hatte, musste ich auf dieses Hilfsmittel verzichten, da ihm zwei grosse Übelstände anhaften: erstens, dass in der Leitung nach dem Elektrometer Induktionsströme auftreten, zweitens dass insofern sich falsche Resultate ergeben, als im Augenblicke, wo der Funke überspringt, Metallteilchen losgerissen werden, die auf den Elektroden geschleudert werden können, zwischen denen der Strom beobachtet werden soll, wodurch dann ein falsches Potential entsteht, oder Elektrizität mitgerissen wird. Ich habe mich schliesslich des in Figur 3 wiedergegebenen Apparates bedient. Einer Glasröhre von 7—8 cm Länge

und ungefähr 12 mm Weite ist in der Mitte eine kleinere Röhre t senkrecht aufgeschmolzen; mit Kautschuk kann man an der letzteren eine kapillare Spitze P befestigen, die in der Flamme so ausgezogen ist, dass sie sehr dünne Wände, oder aber eine kleine angeblasene Kugel besitzt. Die Elektroden sind mit Schellack in den Glasröhren p , q festgemacht, die durch die Pfropfen B , B' hindurchführen. In t' befindet sich eine Öffnung, mittelst deren man ein mehr oder minder vollkommenes Vakuum im Apparate herstellen kann; es wird dieser dann mit dem Gasometer, der das Verpuffungsgemisch enthält, verbunden, so dass es sich durch Aspiration

Fig. 3.

füllt. Durch Drehen des Hahnes schliesst man den Apparat von dem Gasometer ab, entfernt den letzteren und fixiert den Apparat auf einem in senkrechter Richtung beliebig verstellbaren Ständer. Die Elektrode e wird dann mit der Klemme b'' des Kapillar-Elektrometers und e' mit dem negativen Batteriepole verbunden; alles übrige behält die Anordnung wie bei dem Versuche über die Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff. Man beobachtet dann am Mikroskop des Elektrometers, drückt mit einer Hand den Schlüssel c nieder und öffnet mit der anderen den Hahn eines unter der Kapillarspitze P aufgestellten Bunsenbrenners. Die Explosion erfolgt sogleich, und das Quecksilber macht einen Sprung über eine grössere oder geringere Anzahl von Skalentheilen hinweg: wie die Experimente gelehrt haben, im Verhältnisse der angewandten elektromotorischen Kraft, der Oberfläche und des Abstandes der Elektroden und der Natur des Explosionsgemisches. Einige

Vorsicht ist bei den Versuchen unerlässlich; so hat man sich vor und nach denselben zu versichern, ob die Elektroden völlig isoliert sind, endlich muss der Apparat völlig trocken und sauber sein. Aus diesem Gesichtspunkte ist die Einführung des Gasgemenges durch Verdrängung von Quecksilber nicht angängig, weil Spuren dieses letzteren hier und dort hängen bleiben und, insofern sie dann durch die Explosion nach allen Richtungen umhergeschleudert werden, falsche Resultate zu Wege bringen.

Versuch mit einem Sauerstoff-Wasserstoff-Gemenge.

Ich bereitete Knallgas durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure, trocknete es mittels konzentrierter Schwefelsäure und brachte es auf die vorgeschriebene Weise in den Apparat. Eine passende Vorkehrung gestattete es so einzurichten, dass sich das Gemenge unter dem atmosphärischen, oder höherem oder geringerem Drucke befand, dass es also in gleichem Volumen eine wechselnde Anzahl von Teilchen enthielt. Ich operierte zunächst unter atmosphärischem Drucke und bediente mich zweier Platin-Elektroden von ungefähr 60 qmm Oberfläche und 1—2 mm Abstand voneinander. Besitzt unter diesen Umständen der Apparat in seinen Einzelheiten die vorerwähnte Anordnung, und ist die Elektrode e' mit dem negativen Pole einer Batterie von 50 Volts verbunden, deren positiver Pol seinerseits Verbindung mit dem Erdboden hat, so beobachtet man, dass das Quecksilber des Kapillar-Elektrometers im Augenblicke der Explosion im Mittel einen Sprung von 15—20 Skalenteilen macht. In diesem Falle eignet sich das Kapillar-Elektrometer wenig für absolut genaue Messungen; immerhin verfügt man dadurch, dass man das Mittel aus fünf Versuchen nimmt, über ein ziemlich sicheres Resultat. Auf diese Weise habe ich festgestellt, dass der Durchgang der Elektrizität mit der verwendeten elektromotorischen Kraft und dem Abstände der Elektroden unter sich wechselt; auch die Oberfläche dieser letzteren ist sehr von Einfluss, wie ich konstatieren konnte, als ich nacheinander Elektroden von ungefähr 20 qmm, 10 qmm, 2 qmm Oberfläche anwandte. Wenn man das Explosionsgemenge unter höherem als atmosphärischem Drucke, z. B. unter einem Extradrucke von 5, 10, 15, 20 cm etc. Quecksilber einführt, wodurch sich, wie bemerkt, die Anzahl der Teilchen im gleichen Volumen vergrößert und die Explosion verstärkt, so findet man, dass diese Bedingungen dem Durchgange der Elektrizität günstiger sind. Ich habe ebenfalls eine bestimmte Menge Luft mit dem Knallgase gemischt, wodurch die Explosions-Temperatur herabgesetzt wird und entsprechend auch der Durchgang von Elektrizität

tät sich verringert. Einige der vorausgehenden Versuche führte ich mittels eines anderen Apparates aus, der sich von dem ersteren wesentlich dadurch unterscheidet, dass die kleine Röhre *t* an einer anderen Stelle der grösseren angeschmolzen ist: statt in der Mitte derselben mündet sie nämlich an einem ihrer beiden Enden, wie dies Fig. 4 veranschaulicht. Diese Anordnung hat den Zweck, dass man beobachtet, ob nicht die Fortpflanzungsrichtung der Explosion irgend einen Einfluss auf die Resultate ausübe. Ein solcher Einfluss liess sich nicht nachweisen, und dies erklärt sich, insofern man annehmen kann, dass die Reaktion in allen Teilen völlig gleichzeitig vor sich geht. Wahrscheinlich wäre dem nicht länger so, wenn man die Energie der Explosion genügend herabsetzte, so dass sie sich regelmässig wie eine Flamme fortsetzte; die Versuche über diesen Punkt sind aber noch nicht ganz befriedigend ausgefallen. Gleichfalls habe ich einige Untersuchungen vorgenommen, bei denen ich die Batterie aus dem Stromkreise ausgeschaltet liess, um mich zu vergewissern, ob die beobachteten Wirkungen nicht lediglich auf Temperatur-Erhöhung oder Reibung des Gases an dem Metall der Elektroden zurückzuführen seien. Ich fand, dass das Quecksilber sich im Momente der Explosion um einige Zehntel eines Skalenteils fortbewegt, diese Bewegung lässt sich aber nicht mit derjenigen vergleichen, die man beobachtet, wenn Elemente in die Leitung eingeschaltet werden. Jedenfalls findet also im Momente der Explosion ein Übergang von Elektrizität zwischen den Elektroden statt. Leuchtgas verhält sich dem Knallgase analog; ich brauche aus diesem Grunde die Einzelheiten nicht wiederzugeben.

Fig. 4.

Versuche mit Chlor und Wasserstoff.

Ich stellte das Chlorknallgas durch Elektrolyse einer konzentrierten Salzsäurelösung her; man hat Sorge zu tragen, dass man den Strom längere Zeit hindurch wirken lässt, ehe man das Gas auffängt, andernfalls enthielte das Gemenge einen grösseren Überschuss an Wasserstoff und würde dadurch mehr oder minder unexplosiv. Ich führte mit Chlorknallgas die gleichen Versuche aus wie mit dem gewöhnlichen Knallgase; beide verhalten sich analog, im grossen und ganzen aber ist hier der Elektrizitätsdurchgang ein schwächerer.

Versuche mit Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Dieses Gasgemenge hat den Vorzug, dass man bei ihm gegen Bildung von Wasserdampf geschützt ist, von dem schon Spuren die Erscheinungen unzuverlässig machen können. Im ganzen haben die mit diesem Gemenge wiederholten Versuche gezeigt, dass es dem Durchgange der Elektrizität minder günstig ist; so musste ich in gewissen Fällen, um ihn deutlich indiciert zu erhalten, eine elektromotorische Kraft von 80 Volts anwenden. Wie ich bereits bemerkte, eignet sich in diesem Falle das Kapillarelektrometer nicht für genaue Messungen; da ich nun augenblicklich nur über dieses Instrument verfügte, so musste ich es bei einer orientierenden Prüfung bewenden lassen. Dieselbe lässt mich gleichwohl aussprechen, dass zweifellos der Durchgang (Übergang) der Elektrizität eine hochzusammengesetzte Funktion aus der Temperatur, der Dissociation, der Natur des Gases resp. Gasgemenges und dem Fortpflanzungsmodus der Explosion ist. Mit Hilfe sehr sorgfältig und mit Ausdauer durchgeführter, durch die geeignetsten Apparate unterstützter Versuche, besser gesagt Versuchsreihen, mag es vielleicht gelingen, das Gesetz der betreffenden Erscheinungen klarzulegen. Ich will noch im voraus einem Einwande begegnen. Man könnte sich fragen, ob der Durchgang der Elektrizität nicht etwa durch die Gegenwart von Metallteilchen, die die Explosion von den Elektroden losgerissen, verursacht werde, da Liveing und Dewar, als sie das Spektrum des in einem Eisenrohr eingeschlossenen Knallgases beobachteten, die für das Eisen charakteristischen Linien erblickten. Dennoch bleibt hier zu berücksichtigen, dass sich Liveing und Dewar für ihre Versuche eines Rohres von 91 cm Länge und 1.27 cm Weite bedienten. Der von mir benutzte Apparat war viel kleiner und besass so sehr viel weniger Wandfläche, so dass es mindestens fraglich bleibt, ob unter diesen Umständen die Explosion genügende Kraft besass, um metallische Teilchen loszureissen. Genaue quantitative Untersuchungen würden übrigens gestatten zu bestimmen, bis zu welchem Punkte die Gegenwart von Unreinigkeiten an dem Durchgange der Elektrizität beteiligt ist. Die Explosion ist eine sehr komplizierte Erscheinung; um sich darüber zu vergewissern, braucht man nur einen Blick auf die Untersuchungen von Mallard und Le Chatelier¹⁾, von Berthelot und anderen zu werfen. Ohne hier auf theoretische Erwägungen über den Mechanismus der Explosion weiter einzugehen, verweile ich einen Augenblick bei der vorübergehenden Dissociation, die bei ihrem Eintritte erfolgte. Da

¹⁾ Ann. des Mines (8) 4, 274. 1883.

in diesem Momente ein Durchgang von Elektrizität stattfindet, liegt es nahe, die Frage aufzuwerfen, ob die festen, flüssigen und gasförmigen Körper, die bei mehr oder minder hoher Temperatur dissociieren, beim Übergang in diesen Zustand leitend werden, und diese Frage will ich im folgenden Schlussteile meiner Untersuchung erörtern.

Über die Beziehungen zwischen der Leitfähigkeit der Gase und Dämpfe und im Dissociationszustande.

Wie wir in der historischen Einleitung gesehen haben, hat J. J. Thomson¹⁾ einige Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt. Es befinden sich nach ihm Gase oder Dämpfe, die die Elektrizität leiten, in einem gewissen Zustande der Dissociation; das Umgekehrte ist aber nicht wahr, d. h. es entspricht der Dissociation nicht immer die Leitfähigkeit. Arrhenius²⁾ hat J. J. Thomson widersprochen; über verschiedene Punkte sind sich beide Experimentatoren nicht ganz einig, wie man in der zwischen ihnen geführten Polemik³⁾ nachlesen kann. Da man bei hohen Temperaturen allerlei Versuchsfehlern ausgesetzt ist, habe ich nach Möglichkeit Substanzen gewählt, die sich bei verhältnismässig niedriger Temperatur dissociieren; gleichwohl wird man finden, dass ich auch einige sich anders verhaltende Körper in die Untersuchung einbezogen habe.

Versuche über die Dissociation des Chlorammoniums.

Wegen der vielen bei derartigen Bestimmungen in Betracht kommenden Fehlerquellen empfiehlt es sich die Experimente nicht nur öfters und in Zwischenräumen von einigen Tagen zu wiederholen, sondern auch so weit als möglich die Apparate zu verändern, denn nur unter diesen Umständen darf man auf sichere Resultate zählen.

1. Ballonmethode.

Ein Ballon mit langem Halse von ungefähr $\frac{1}{4}$ Liter Inhalt wird von einem Stativ getragen; zwei Elektroden von 0.2 cm Oberfläche führen in ihn hinein bis 2—3 cm über den Boden. Voneinander stehen diese Elektroden 5—6 mm ab; sehr wichtig ist es, dass die eine von der anderen absolut isoliert sei; sie dürfen darum mit keinem Teile des Apparats in Kontakt stehen, weil das Glas bei einer mehr oder minder hohen

¹⁾ Phil. Mag. 29, 358.

²⁾ Wied. Ann. 42, 18.

³⁾ Phil. Mag. 31, 518.

Temperatur schon ziemlich gut leitet. Ich habe zu diesem Ende die folgende Anordnung getroffen: Die Platindrähte f, f' , an deren Enden sich die Platten e, e' (von gleichem Metall) befinden, sind in die Glasröhren t, t' eingeschmolzen, die in m und m' umgebogen sind.

Fig 5.

Diese Röhren können auf ganz unabhängigen Stativen fixiert werden; man richtet es so ein, dass immer ein gewisser Abstand zwischen ihnen und der Wand des kalten Halses bleibt, und erreicht so eine vollkommene Isolierung. Ich habe die Untersuchungen mittelst eines sehr empfindlichen Kapillarelektrometers ausgeführt. Die Drähte waren wie bei den Versuchen an der Flamme angeordnet, d. h. die Elektrode e in Verbindung mit der Klemme b'' und e' mit dem negativen Pole der Elemente. In diesem Falle musste ich den Kommutator und den zweiten Schlüssel anwenden, um die von dem Durchgange der Elektrizität herührenden Wirkungen von den durch die Berührung von Gas und Metall bei mehr oder minder hoher Temperatur entstehenden unterscheiden zu können. Ich begann damit, dass ich den leeren Ballon mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner erhitze;

die Stellung des Ballons war so gewählt, dass er gerade die Spitze der Flamme abplattete. Ich versicherte mich nun zunächst, ob die Isolierung noch vollkommen sei und keinerlei elektrische Erscheinungen aufträten. Da sich nichts konstatieren liess, liess ich den Ballon sich abkühlen und brachte dann eine bestimmte Quantität Chlorammonium hinein. Dann erhitze ich aufs neue. Als bald hüllten sich die Elektroden in einen dichten weissen Nebel, der, wie ich wiederum konstatierte, nicht leitend ist. Diese Thatsache entspricht den Versuchen im ersten Teile über die Verbindung von Ammoniak und Chlorwasserstoff.

In dem Masse, als die Temperatur steigt, steigen Dämpfe auf und sublimieren in den Hals hinauf, und der Teil des Ballons, in den die Elektroden hineintauchen, wird zunehmend durchsichtiger; es beginnt sich jetzt eine schwache Leitfähigkeit zu zeigen, die wächst und ihr Maximum erreicht, sobald die Atmosphäre um die Elektroden herum keine weissen Dämpfe mehr enthält, d. h. sobald das Salz vollständig dissociert ist. Hört man auf zu erhitzen, so bleibt die Leitfähigkeit eine Weile konstant, alsdann sinkt sie rasch und wird völlig null. Erhitzt man von neuem, so wird sie wiederum bemerklich und die Vor-

gänge wiederholen sich. Bei diesen Versuchen wandte ich wie bei allen übrigen eine elektromotorische Kraft von 10 Leclanché-Elementen an; von Zeit zu Zeit wechselte ich mit der elektromotorischen Kraft, ging indes nie über 100 Volts hinaus. Es hat dies hier übrigens nur eine ganz sekundäre Bedeutung; mein Ziel war, festzustellen, ob ein Durchgang von Elektrizität stattfindet oder nicht. Auch glaube ich aus meinen Beobachtungen folgern zu können, dass die Gegenwart vom Dissociationsprodukte nicht genügt, und dass keine Leitfähigkeit eintritt, bevor nicht das Metall der Elektroden eine bestimmte Temperatur angenommen hat. Wie in der Mehrzahl der späteren Versuche habe ich auch konstatiert, dass die Elektroden an sich elektrische Erscheinungen zeigen; ich konnte aber diese nichtsdestoweniger bei brüskem Einschalten der Batterie stets von den Erscheinungen des wirklichen Durchganges von Elektrizität unterscheiden.

2. Röhrenmethode.

Ich habe die vorausgehenden Versuche ca. 15 mal wiederholt und stets die gleichen Resultate erlangt; trotzdem erschien es mir ratsam, mit den Apparaten zu wechseln, und so modifizierte ich den letztbeschriebenen wie folgt. Ich nahm eine Kugelhöhre aus schwer schmelzbarem Glase (Fig. 6), wie sie bei gewissen chemischen Operationen Ver-

Fig. 6.

wendung findet; die Elektroden e e' befinden sich in der Kugel B ; in B' bringt man die Substanz. Die Elektrode e , die in das Glasrohr v eingeschmolzen ist, führt durch einen Kautschukpfropfen hindurch; schliesslich wird e' von einem Stativ so getragen und festgehalten, dass sie die Röhre in keinem Punkte berührt, auf diese Weise erzielt man wiederum eine vollkommene Isolierung. Man erhitzt die Kugeln B und B' hinreichend, um die Substanz in B' zu dissociieren und sie in B im Dissociationszustande zu erhalten. Im übrigen operiert man wie bei den früheren Versuchen. Ich habe dieselben Erscheinungen beobachtet wie dort, aber da die Elektroden nur 60 qmm Oberfläche hatten, so waren die Wirkungen minder hervortretend. Um Elektroden von grösserer Oberfläche zu benutzen, musste ich von der Anwendung eines Kugel-

rohres absehen, da ein solches von den erforderlichen Dimensionen nicht direkt zu beschaffen war. Ich nahm also ein einfaches, schwer schmelzbares Glasrohr von 35 mm Weite und 40 cm Länge (s. Fig. 7). Die Elektroden, die jetzt eine Oberfläche von 2.5 qcm besaßen, waren wie im vorigen Falle fixiert. Um den Austritt des Gases aus dem Rohre soviel als möglich zu verhindern, wurde vor *A* eine Platte aus Asbestpappe durch ein Stativ gehalten, deren Zentrum so durchbohrt war, dass die Elektrode mit den übrigen Teilen des Apparats völlig ausser Kontakt stand. Die Substanz befand sich in *s* in einem kleinen Schiffchen, aus dem sie verflüchtigt wurde. In der Gegend der Röhre, wo die Elektroden sind, unterhält man sorgfältig eine höhere als die zur Dissociation gebotene Temperatur. Indem ich unter diesen Umständen experimentierte, erhielt ich wiederum die gleichen Resultate. Nach J. J. Thomson¹⁾ leitet Chlorammonium die Elektrizität gut, nach Arrhenius kommt ihm diese Eigenschaft nur in geringem Masse zu. Es ist hier zu berücksichtigen, dass die Versuche von Arrhenius anders ausgeführt wurden, da seine Bestimmungen sich auf den Einfluss basieren, den eine bestimmte Quantität des Salzes bei Einbringung in die Flamme auf deren Leitfähigkeit ausübt. Es schien mir Interesse zu bieten, zu untersuchen, wie sich unter den gleichen Bedingungen die Dissociationsprodukte des Chlorammoniums, jedes isoliert, verhalten.

Versuche mit Chlorwasserstoff.

Ich wandte das Rohr *T* (s. Fig. 7) an; alles war angeordnet wie bei den vorausgegangenen Versuchen, mit dem Unterschiede, dass das Schiffchen *s* wegfiel, und dafür durch ein durch den Kork *m* führendes Rohr *t* ein langsamer Strom getrockneten und filtrierten Chlorwasserstoffs in das Rohr *T* geleitet werden konnte. Wenn ich dann das Rohr *T*

Fig. 7.

derartig erhitze, dass die Temperatur annähernd die bei den Versuchen mit Chlorammonium obwaltende war, so konnte ich selbst bei Anwendung einer elektromotorischen Kraft von 100 Volts keine Leitfähigkeit konstatieren. J. J. Thomson sagt, dass Chlorwasserstoff gut leitet; da

¹⁾ Phil. Mag. 29, 358.

er bei hoher Temperatur operierte, so wollte ich sehen, ob ich nicht durch stärkeres Erhitzen des Gases zu einem gleichen Resultate gelangen könne; ich ersetzte also den Bunsenbrenner durch einen anderen viel grösseren, der eine viel höhere Temperatur lieferte. Ich habe unter diesen Umständen eine gewisse Leitfähigkeit konstatieren können, und da nun anderseits die bei mir vorhandene Temperatur jedenfalls weit hinter der allgemein als Dissociationstemperatur des Chlorwasserstoffs angenommenen, d. h. hinter 1500° , zurückblieb, so konnte man unter der Voraussetzung, dass ein Gas erst von dem Punkte ab leitend wird, wo es zu dissociieren beginnt, daraus schliessen, dass Chlorwasserstoff schon bei einer weit unterhalb 1500° liegenden Temperatur eine gewisse Anzahl dissociierter Teilchen besitzt. Ich stelle dies als einfache Möglichkeit hin, da wir in diesem Punkte noch erst sehr wenig sichere Kenntnisse haben, auf die sich Hypothesen von wirklichem Werte nicht wohl aufbauen lassen.

Versuche mit Ammoniak.

Gleiche mit Ammoniak ausgeführte Versuche haben mich keine Leitfähigkeit konstatieren lassen, selbst nicht bei Einführung einer Kupferspirale in das Rohr, die die Dissociation erleichtern müsste. J. J. Thomson spricht gleichwohl von einer Leitfähigkeit des Ammoniaks, wenn auch einer sehr schwachen, die die Leitfähigkeit der Luft nicht erreicht.

Versuch mit Luft.

Erst bei sehr starker Erhitzung, wenn die Elektroden bereits rotglühend zu werden beginnen, habe ich eine gewisse Leitfähigkeit konstatieren können. Bei derartig hohen Temperaturen ist man aber allerlei Fehlern ausgesetzt. Ich beobachtete ebenfalls die elektrischen Erscheinungen, die Elster und Geitel erhielten, wenn sie ein glühendes Metall in ein Gas eintauchten.

Versuch mit Bromammonium.

Dieser Körper verhält sich ziemlich ähnlich dem Chlorammonium, und was Bromwasserstoff angeht, so ist von ihm dasselbe zu sagen wie von Chlorwasserstoff; ich brauche also die Einzelheiten nicht von neuem aufzuführen. Die Gase allgemein betreffend muss ich noch sagen, dass es durchaus nötig ist, dass der Gasstrom so langsam als möglich genommen wird, denn wenn er rasch wird, verschwindet die Leitfähigkeit vollständig, was sich leicht begreift, insofern dann die Gasmasse nicht mehr Zeit findet, sich hinreichend zu erhitzen.

Versuch mit Jodwasserstoff.

Ich habe abwechselnd den Kugelapparat (s. Fig. 6) und den Rohrapparat (s. Fig. 7) angewandt. Das trockene Gas wird durch die Röhre t eingeführt; man erhitzt unter den Elektroden, bis man eine Temperatur erreicht, die die Dissociationstemperatur des Gases übersteigt. Die letztere ist, wie bekannt, deutlich durch die Bildung von Joddampf charakterisiert. Ich erhitze so gelinde als möglich, soviel als gerade genügt, um die Dissociation herbeizuführen; unter diesen Umständen habe ich eine schwache Leitfähigkeit konstatiert. Nach J. J. Thomson ist diese hier gleichwohl ziemlich stark, doch operierte er unter anderen Bedingungen.

Versuch mit Jod.

Wie bekannt dissociiert Jod bei mehr oder minder hoher Temperatur. Trotz aller Versuche ist es mir nicht gelungen, die Leitfähigkeit, von der J. J. Thomson spricht, zu konstatieren, statt dessen waren aber ziemlich starke elektrische Erscheinungen an den Elektroden nachzuweisen.

Versuch mit Schwefelwasserstoff.

Die Bedingungen, unter denen ich mit diesem Gase operierte, liessen keine befriedigende Untersuchung desselben zu; der Apparat war offen, und so entzündete sich das Gas, sobald die Temperatur eine ziemlich hohe wurde. Gleichwohl beobachtete ich das folgende: Erhitzt man das Rohr T ziemlich stark in der Gegend, wo sich die Elektroden befinden, und lässt zugleich einen starken Gasstrom hindurchgehen, so verhält sich das Elektrometer völlig passiv; im Augenblicke aber, wo man den Hahn des Gasapparates schliesst, oder bald darauf, wird eine gewisse Leitfähigkeit bemerklich.

Versuch mit Schwefeldioxyd.

Unter keinerlei Versuchsbedingungen vermochte ich irgend eine Leitfähigkeit festzustellen.

Versuch mit Schwefeldampf.

Bringt man in das Schiffchen des Rohres T Schwefelblumen und erhitzt dann, so entzündet sich der Schwefel alsbald, und die durch die Verbrennung gebildete schweflige Säure verdrängt die Luft aus dem Apparat. Damit ist im Inneren keine weitere Verbrennung möglich, und die Flamme wandert an die Mündung des Rohres T . Man kann alsdann sagen, dass sich die Elektroden in einer Atmosphäre von Schwe-

feldampf befinden. Eine solche aber zeigte, selbst bei starker Erhitzung, keinerlei Leitfähigkeit.

Versuch mit Schwefelsäure.

J. J. Thomsen und Arrhenius stimmen darin überein, dass sie dem Schwefelsäuredampfe eine gewisse Leitfähigkeit zuerkennen. Ich führte einige Untersuchungen im Rohre aus, indem ich etwas konzentrierte Säure in das Schiffchen brachte und vorsichtig erhitzte; das übrige Stück des Rohres brachte ich auf eine möglichst hohe Temperatur. Ich konstatierte ziemlich starke elektrische Erscheinungen an den Elektroden, aber eine im Vergleich mit den anderen Gasen nur schwache Leitfähigkeit.

Versuch mit Stickstoffperoxyd.

Da das Gas $N_2 O_4$ bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil dissociert ist, so führte ich mehrere Untersuchungen aus, indem ich nacheinander das Kugelrohr und das Rohr *T* anwandte. Ich vermochte keine Leitfähigkeit zu konstatieren; ich versuchte z. B. auch vergeblich abwechselnd zu erwärmen und abzukühlen.

Versuch mit Amylenbromid.

Dieser Körper, $C_5 H_{11} Br$, dissociert bei verhältnismässig niedriger Temperatur; in der That sinkt seine Dampfdichte, die bei 152° gleich 157 ist, mit steigender Temperatur, so dass sie bei 360° nur noch gleich 76 ist. Man hat demnach zwischen diesen Temperaturen ein Gemenge von $C_5 H_{11} Br$, $C_5 H_{10}$ und HBr vor sich. Mit diesem Körper muss man bei einer konstanten und bestimmten Temperatur operieren; andernfalls macht die teilweise Verkohlung der Substanz die Resultate unbrauchbar; ich wandte aus diesem Grunde von neuem den Ballon *B* (siehe Fig. 5) an, der in einem Ölbade auf der passenden Temperatur erhalten werden konnte. Ich wiederholte die Versuche mehrfach unter abgeänderten Bedingungen, konnte aber in keinem Falle eine Leitfähigkeit konstatieren.

Versuch mit Phosphorpentachlorid.

Die Untersuchung dieses Körpers bietet einige Schwierigkeiten, insofern das freie Chlor die Platin-Elektroden stark angreift und sich darin allerlei sehr energische elektrische Erscheinungen kundgeben. Ich versuchte es in der Folge mit Elektroden aus Retortenkohle, aber auch diese haben ihre Übelstände, so dass es mir noch nicht gelang, die

Untersuchung dieses Körpers zu einem befriedigenden Abschlusse zu bringen.

Die Gesamtheit dieser Untersuchung beweist also (wie J. J. Thomson¹⁾ dies bereits ausgesprochen hatte), dass, wenn ein Durchgang von Elektrizität statthat, stets Bedingungen vorliegen, unter denen die Gase mehr oder minder dissociiert sind, dass aber der Dissociation nicht immer die Leitfähigkeit entspricht.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen habe ich noch andere Erscheinungen beobachtet, von denen ich in jedem Einzelfalle nichts erwähnt habe, um mich nicht wiederholen zu müssen, deren aber jetzt passend gedacht werden kann.

Einfluss der Temperatur der Elektroden.

Bei meinen Versuchen mit Chlor- und Brom-Ammonium habe ich gefunden, dass, selbst wenn der Ballon *B* (siehe Fig. 5) voll dissociierten Gases ist, die Leitfähigkeit doch erst von dem Augenblicke an bemerklich wird, wo die Elektroden eine gewisse Temperatur angenommen haben. Besonders eignet sich der Joddampf zum Nachweise dieser Tatsache. Füllt man das Rohr *T* (Figur 7) mit diesem Gase und erhitzt brüsk unterhalb der Elektroden, so erzeugt das in Freiheit gesetzte Jod eine blaue Färbung, die die eingetretene Dissociation anzeigt, aber das Elektrometer bleibt dabei passiv. Erst nachdem man ziemlich lange erhitzt hat und die Elektroden im Zentrum des Rohrs eine mehr oder minder hohe Temperatur angenommen haben, kündigt sich eine gewisse Leitfähigkeit an. Die übrigen Gase, mit denen ich experimentiert habe, verhalten sich wie Jodwasserstoff; ich brauche sie also nicht im Detail durchzugehen.

Schliesslich werden die voraufgehenden Resultate durch einen ganz andersartigen Versuch bestätigt. In der That sahen wir, dass, wenn man die Temperatur der Flamme des Schwefelkohlenstoffdampfes erniedrigt, die gesamte Leitfähigkeit plötzlich verschwindet, wenn die in sie eintauchenden Elektroden wie zwei Löcher in ihr bilden, d. h. sobald der Wärmeverlust durch Ableitung im Metall gross genug ist, um die Elektroden auf verhältnismässig niedriger Temperatur zu erhalten. Es findet also ein Durchgang der Elektrizität durch die Gase nur dann statt, wenn die Elektroden eine mehr oder minder hohe Temperatur aufweisen.

Ganz verschiedene Experimente haben Thomson²⁾ zu den gleichen

¹⁾ Phil. Mag. 29, 358. 1890.

²⁾ Phil. Mag. 29, 441. 1890.

Schlussfolgerungen geführt; seine Methode bestand darin, dass er die Elektroden plötzlich in das heisse Gas tauchte und sie wieder herauszog, ehe sie Zeit gehabt hatten sich zu erhitzen. Hittorf¹⁾ und nach ihm Goldstein²⁾ finden beim Studium der elektrischen Entladung durch die Gase hindurch, dass, wenn man als negative Elektrode eine vermittelst eines elektrischen Stromes glühend erhaltene Kohle benützt, der Durchgang der Elektrizität ein kontinuierlicher ist, selbst bei einer schwachen elektromotorischen Kraft.

Dies führt dazu, sich die Frage vorzulegen, ob der Durchgang der Elektrizität durch die heissen Gase nicht einzig und allein durch die hohe Temperatur der Elektroden verursacht wird. Aus Hittorfs und Goldsteins Versuchen kann man dies nicht geradezu schliessen, weil die Gase bei Berührung mit weissglühenden Körpern eine Modifizierung erleiden und folglich die Natur des gasigen Mittels, dessen Eigenschaften zu untersuchen stehen, nach verhältnismässig kurzer Zeit hinlänglich modifiziert sein kann, um keine sicheren Schlüsse mehr zu gestatten. Es bleibt also zu untersuchen, ob die Gase, deren Zusammensetzung nicht Zeit hatte sich zu verändern, der Elektrizität Durchgang gewähren, wenn die Elektroden eine hohe Temperatur besitzen.

Man findet nun aber bei den Versuchen mit dem Rohre *T* (Fig. 7), in das man die Gase durch *t* einlässt, dass, selbst wenn man so erhitzt, dass die Elektroden rotglühend bleiben, die Elektrizität nicht durchgeht, wenn man darauf achtet, dass ein genügend lebhafter Strom durch *t* eintritt, um die Gasmasse sich rapid erneuern zu lassen.

Ich hatte dies bereits zum voraus in der ausführlichen Wiedergabe der Versuche gemeldet, im besonderen gelegentlich des Schwefelwasserstoffs. — Es genügt also die hohe Temperatur der Elektroden nicht, um der Elektrizität den Durchgang zu verstatten.

Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse.

1. Die Gegenwart von Ionen genügt nicht, um einen Durchgang von Elektrizität zuzulassen; es sind folglich dabei andere Faktoren im Spiele.

2. Die Wärme, die einer dieser Faktoren ist, wirkt so, dass sie die Teilchen dissociiert erhält und die Existenz von wirklich freien Ionen begünstigt.

3. Bei vorhandener Leitfähigkeit ist Dissociation vorhanden; das Umgekehrte trifft aber nicht zu.

¹⁾ Wied. Ann. 21, 133. 1884. ²⁾ Wied. Ann. 24, 79. 1885.

4. Der Durchgang von Elektrizität findet nur statt, wenn die Elektroden eine höhere Temperatur besitzen.

5. Die höhere Temperatur der Elektroden allein genügt nicht, um der Elektrizität den Durchgang zu verstatten.

Auf den ersten Blick scheinen diese Resultate von geringerem Interesse für die physikalische Chemie; bei näherem Zusehen gewahrt man, dass es sich hier um einen Gegenstand handelt, dessen experimentelle Erörterung noch immer nicht weit genug gediehen ist. So habe ich im Verlaufe meiner Darlegungen oft von Ionen gesprochen: man versteht darunter mit Elektrizität geladene freie Atome nach Analogie des Falles einer Salzlösung. Wie uns nun aber die Theorie der elektrolytischen Dissociation tiefer in den Mechanismus der chemischen Verbindungen eindringen liess, so ist es sehr möglich, dass wir uns später, wenn wir eine lückenfreiere Kenntnis von den Zuständen und dem Verhalten nebst der Wirkungsweise der Gase erlangt haben werden, auch bessere Rechenschaft von ihren chemischen Eigenschaften geben werden.

Wenn ich für mein Teil im Verlaufe dieser Untersuchungen die Überzeugung erlangt habe, dass dies Ziel schliesslich erreicht werden wird, so muss ich anderseits doch einräumen, dass wir gegenüber dem verwickelten Probleme noch nicht genug experimentelle Daten besitzen, als dass es uns freistände, eine Theorie von wirklich wissenschaftlichen Werte über diesen Punkt aufzustellen. Gleichwohl bin ich überzeugt, dass man sich durch ausdauernde Weiterbearbeitung des Gegenstandes dem genannten Ziele nähern wird, und so wünsche ich selbst, sobald sich Zeit und Gelegenheit findet, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Beim Abschlusse meiner bisherigen Untersuchungen fühle ich mich lebhaft gedrängt, Herrn Prof. Ostwald für die Förderung mit Ideen und Ratschlägen zu danken, die er meinen Arbeiten von Anfang bis Ende zu teil werden liess.

Leipzig, chemisch-physik. Laboratorium, April 1893.