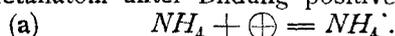


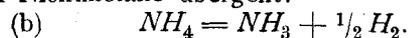
Herr Prof. Dr. Coehn-Göttingen:
 DEMONSTRATION ELEKTRISCHER ERSCHEINUNGEN BEIM ZERFALL
 VON AMMONIUM.

Bei der weitreichenden Bedeutung, welche die Beachtung elektrischer Vorgänge und Veränderungen in der Nähe gewisser Substanzen für die Chemie erlangt hat, kann es als eine gebotene Aufgabe bezeichnet werden, unter den bekannten Substanzen nach solchen zu suchen, welche — in der einen oder anderen Beziehung — Analogien zu den Erscheinungen der Radioaktivität aufweisen. Das Studium derartiger Erscheinungen und das Aufsuchen der Ähnlichkeiten und Verschiedenheiten des elektrischen Verhaltens von „unteratomigen“ und „Atomvorgängen“ darf wohl einen Platz im Arbeitsgebiet der Elektrochemie beanspruchen, die ja die Beziehungen zwischen elektrischen Erscheinungen und chemischen Vorgängen behandelt.

Das Ammonium im Amalgam besitzt sämtliche Eigenschaften eines Alkalimetalles¹⁾. Das NH_4 verschwindet aus dem Amalgam wie ein Metallatom unter Bildung positiver Ionen:



Ausserdem aber verschwindet es aus dem Amalgam noch auf eine besondere, soweit unsere Kenntnis reicht, nur diesem Metall eigene Weise, indem das scheinbare Metallatom NH_4 in Nichtmetalle übergeht:



Ich habe früher gezeigt, dass bei Temperaturen in der Nähe von 0° der erste, bei höheren Temperaturen der zweite Zerfall überwiegt.

Bei diesem zweiten Vorgang konnte man die gesuchten Erscheinungen vermuten, sei es, dass man ihn als eine Art von unteratomigem Zerfall betrachtet, sei es, dass man Gewicht legt auf den Uebergang eines Metalles in Nichtmetalle, wobei die Dissociation der Elektronen in der Substanz einen plötzlichen Rückgang erfährt, durch welchen geladene Teile in die Umgebung hinausgelangen können.

Ich habe vor kurzem in zwei Veröffentlichungen²⁾ eine Reihe von Tatsachen mitgeteilt, welche beim Zerfall von Ammonium beobachtet worden sind. Statt aber diese und die zahlreichen weiteren Versuche zu beschreiben, welche bei dem Studium der gefundenen Erscheinungen ausgeführt wurden, und über welche demnächst ausführlich berichtet werden soll, möchte ich an dieser Stelle lediglich zwei einfache Versuche vorführen, deren erster die Existenz der Erscheinungen andeuten und deren zweiter eine Aufklärung über die nähere Beschaffenheit des Phänomens bringen soll.

Es dient dazu folgende Anordnung (Fig. 223):

Das Ammonium wird an einer Quecksilbermenge erzeugt, welche bei A ein unten zugeschmolzenes und von einem Platindraht durchsetztes Glasgefäss von etwa 1 cm Durchmesser bis über den Rand hinaus füllt. Der in Glasumhüllung weitergeführte Draht endet an der anderen Seite in einem quecksilberhaltenden Näpfchen H ; unterhalb desselben ist ein rechteckig gebogenes Drahtstück S angesetzt. Das ganze Gefäss wird von einem Halter getragen, dessen Griff behufs Isolation durch ein Bernsteinstück K unterbrochen ist. Durch eine Vorrichtung, die in der Figur schematisch durch eine über die Rolle Z laufende Schnur angedeutet ist, kann

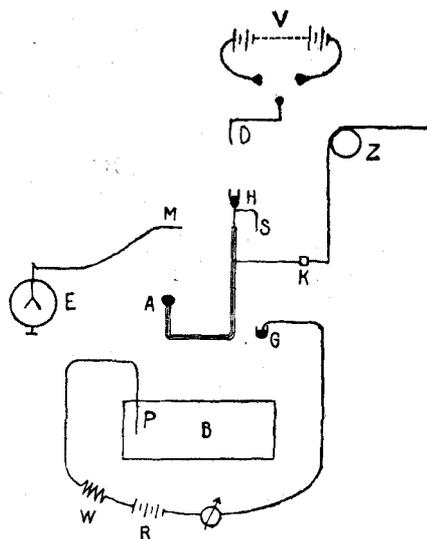


Fig. 223.

das Glasgefäss um eine Höhe von etwa 30 cm gehoben und gesenkt werden. Ist es in seiner tiefsten Stellung, so taucht der seitliche Drahtansatz S in das mit Quecksilber gefüllte Gefäss G , und die Quecksilberkuppe A steht in dem Becherglas B , welches eine Ammoniumsalzlösung (Oxalat, Bromid, Sulfat u. s. w. wurden verwendet) enthält. Diese Lösung wird bei 25 bis 30° mit Hilfe der Stromquelle R elektrolysiert, wobei der Platindraht P als Anode und das Quecksilber bei A als Kathode dient. Wird A sodann in seine höchste Stellung gebracht, so taucht in das Quecksilber bei H ein vertikaler Draht D ein, welcher, je nach Bedarf, mit der Erde oder mit dem einen Pol einer Batterie V von 200 bis 400 Volt¹⁾ verbunden

1) Coehn, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 430 (1900); Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 609 (1901).

2) Göttinger Nachr., math.-physik. Kl. 1906, Heft 1, S. 100 u. 106.

1) Ich bediente mich bei den Versuchen der ausserordentlich bequemen Form von Hochspannungsbatterien zu 100 Volt, welche Herr Dr. F. Krüger (Physik. Zeit-

werden kann, deren anderer Pol zur Erde abgelenkt wird. Ferner ist etwa 3 cm über der höchsten Stellung von *A* eine Metallplatte *M* angebracht, die mit dem in der Projektion sichtbaren Elektroskop *E* verbunden ist. Alle Isolationen sind aus Bernstein hergestellt.

Um zunächst zu demonstrieren, dass ein geladener Körper in der Nähe zerfallenden Ammoniums seine Ladung verliert, wird das Elektroskop *E* und die damit verbundene Platte *M* auf — 200 Volt geladen. Man erkennt (Demonstration), dass, wenn das Quecksilber bei *A* sich in seiner höchsten Stellung 3 cm unter *M* befindet, und durch den Draht *D* in *H* mit der Erde verbunden ist, in einigen Minuten kein merkliches Zusammengehen der Aluminiumblättchen erfolgt. Nunmehr wird *A* in seine tiefste Stellung gebracht und durch einen Strom von 0,01 Amp. während 3 Minuten Ammonium an *A* abgeschieden. Bringt man sodann *A* wieder in seine höchste Stellung, so isoliert der Raum zwischen *A* und *M* nicht mehr; man erkennt (Demonstration), dass die Aluminiumblättchen merklich zusammengehen.

Würde man das Elektroskop statt mit einer negativen mit einer positiven Ladung versehen, so würde man kein Zusammenfallen der Aluminiumblättchen wahrnehmen. Die Frage also, ob die Luft zwischen *A* und *M* nur leitend oder geladen ist, d. h. ob positive und negative Teile in gleicher oder ob die einen in überwiegender Anzahl vorhanden sind, ist in letzterem Sinne zu beantworten, und zwar überwiegen die positiven Teilchen.

schrift 7, 182 [1906]) beschrieben hat und von der er mir einige Exemplare freundlichst zur Verfügung stellte.

Diskussion.

Dr. Sackur-Breslau: Ich wollte den Vortragenden fragen, wie dick die Flüssigkeitsschicht ist, die sich über dem Amalgam befindet.

Professor Coehn-Göttingen: Es ist durchaus notwendig, dass keine Flüssigkeitsschicht da ist. Man erreicht dies, indem man das Quecksilber so hoch wie möglich in das kleine Gefäß einfüllt, so dass von der durch die Amalgambildung noch erhöhten Kuppe die Flüssigkeit beim Emporziehen abläuft. Gewöhnlich haftet zuerst doch noch etwas Flüssigkeit. Man sieht dann deutliche Gasentwicklung, und die Reibung der Bläschen an der Flüssigkeit bewirkt einen minimalen Ausschlag des Elektrometers, der überdies im entgegengesetzten Sinne als bei dem besprochenen Effekt erfolgt. Erst wenn die Oberfläche völlig metallisch blank geworden ist und keinerlei Gasentwicklung mehr wahrnehmbar ist, setzt der Effekt, um den es sich handelt, ein.

Die Tatsache, dass von zerfallendem Ammonium positive Teilchen ausgesandt werden, soll der zweite Versuch erläutern. Es hat sich gezeigt, dass die Aussendung der positiv geladenen Teile gefördert oder gehemmt werden kann, je nachdem das Ammoniumamalgam selbst positiv oder negativ geladen wird. Dazu dient die Batterie *V* oberhalb des Drahtstückes *D*. Das Elektroskop *E* und die Platte *M* sind in diesem Falle nicht geladen. Wieder wird 3 Minuten mit 0,01 Amp. elektrolysiert und dann *A* in seine höchste Stellung gebracht. Ist dann durch den in *H* eintauchenden Draht *D* das Ammoniumamalgam in *A* negativ geladen, so erfolgt keine Einwirkung auf das Elektroskop (Demonstration). Ist dagegen das Ammoniumamalgam positiv geladen, so lädt sich das Elektroskop deutlich auf (Demonstration), und zwar, wie man durch Nähern eines geriebenen Glas-, bezw. Ebonitstabes erkennt, positiv.

Die wirksame Menge des Ammoniums ist ausserordentlich gering. Berechnet man das durch Elektrolyse abgeschiedene Ammonium nach dem elektrochemischen Äquivalent, so nimmt man jedenfalls eine zu grosse Menge an, denn bei der Bildung des Ammoniumamalgams findet zugleich Wasserstoffentwicklung statt. Setzt man aber jenen Wert als Maximalwert, so ergibt sich, dass 0,01 Amp. in 3 Minuten 0,0003 g NH_4 abscheiden. Mit einem Bruchteil dieser Menge haben wir die Versuche am Elektroskop ausführen können. Die genauere Untersuchung der Erscheinungen ist mit einem empfindlichen Quadrantelektrometer ausgeführt worden. Ueber die erhaltenen Resultate soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Dr. Sackur-Breslau: Also wird offenbar die Strahlung in der Aussendung positiver, leicht absorbierbarer Teilchen bestehen?

Professor Coehn-Göttingen: Ja!

Professor Le Blanc-Karlsruhe: Haben Sie auch mit organischen Ammoniumchloriden gearbeitet?

Professor Coehn-Göttingen: Ja, ich habe auch organische Ammoniumchloride untersucht; diese Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen. Hervorheben möchte ich daraus das Resultat, dass ich mit Tetramethylammoniumchlorid keinen Effekt erhalten konnte, wohl aber vollkommen deutlichen Effekt mit dem Monoäthylammoniumchlorid, was dessen stärkerer Tendenz zur Amalgambildung gegenüber jenem entspricht.

Dr. Thiele-Dresden: Darf ich mir die Frage gestatten, ob andere Amalgame geprüft sind?

Professor Coehn-Göttingen: Das waren natürlich die Hauptversuche nach Erzielung des ersten Resultates. Kalium-, Natrium- und alle

anderen untersuchten Amalgame ergaben niemals den beschriebenen Effekt.

Herr Prof. Dr. F. Dolezalek:

ÜBER EIN HOCHEMPFFINDLICHES ZEIGERELEKTROMETER.

Schwierigere elektrochemische Untersuchungen und vor allem die neueren Forschungen auf dem Strahlungsgebiet haben schon längst das Bedürfnis nach einem empfindlichen und leicht transportablen elektrostatischen Messinstrument erweckt, welches ohne Stromverbrauch Spannungen bis zu Bruchteilen eines Volts durch direkten Zeigerausschlag zu messen erlaubt. Das heute noch immer benutzte Blattelektrometer ist nur für Spannungen oberhalb 50 Volt brauchbar und ermöglicht auch dann nur sehr ungenaue und unzuverlässige Messungen, denen ausserdem zeitraubende Eichungen der Skala vorausgehen müssen. Für elektrochemische Zwecke bietet ein Zeigerelektrometer den grossen Vorteil, dass man die EMK galvanischer Kombinationen von beliebig grossem inneren Widerstand oder beliebiger Polarisierbarkeit direkt wie mit einem Voltmeter messen kann. Galvanometer und Kapillarelektrometer versagen in diesem Fall bekanntlich, auch bei Verwendung der Kompensationsschaltung.

Ein elektrostatisches Voltmeter muss, wenn es den Vergleich mit den vorzüglichen modernen elektromagnetischen Präzisionsinstrumenten aushalten soll, gut gedämpft sein, eine gleichmässige (proportionale) Skala besitzen und bequem transportabel sein. Diese Eigenschaften werden, wie ich glaube, durch den nachstehend kurz beschriebenen Apparat in ausreichendem Grade erfüllt.

Das empfindlichste System, welches wir für elektrostatische Messungen besitzen, ist das Thomsonsche Quadrantenelektrometer. Es besteht aus einer leichten Nadel von leitendem Material, welche an einem dünnen leitenden Faden drehbar aufgehängt ist und in einer vierteiligen Metallbüchse (Quadrantenschachtel) schwingt. Der Drehwinkel der Nadel bei Ladung auf ein bestimmtes Potential und Anlegung einer bestimmten Potentialdifferenz an die Quadranten ist durch die Feinheit des Fadens und durch die Grösse der Nadel gegeben. Ausserdem ist er um so grösser, je enger die Quadrantenschachtel gewählt wird. Bei einem transportablen Zeigerinstrument kann man mit der Stärke des Fadens nicht unter gewisse Werte hinabgehen, wenn das Instrument nicht unpraktisch diffizil werden soll. Man ist daher gezwungen, durch Vergrösserung der Nadelfläche und Verwendung einer engen Schachtel die hohe Empfindlichkeit zu erzielen. Der Ver-

such zeigt jedoch, dass dies ohne weiteres nicht möglich ist, da hierdurch die Nadel in labiles Gleichgewicht kommt und gegen die Quadrantenschachtel pendelt (Fig. 224). Diese Schwierigkeit liess sich vermeiden, indem sowohl Nadel wie Schachtel in Kugelschalenform (Fig. 225) gebracht wurde, und zwar derartig, dass der Krümmungsmittelpunkt der Kugelschalen mit dem Aufhängepunkt zusammenfällt¹⁾. Durch eine Drehung um den Aufhängepunkt kann nun eine Annäherung der Nadel an die Wandung der Schachtel nicht mehr erfolgen, die Nadel befindet sich nun auch bei enger Schachtel in stabilem Gleichgewicht. Auf diese Weise gelang es, die erforderliche Empfindlichkeit zu erreichen. Das System gibt jedoch noch nicht die Möglichkeit, mit kurzem Zeiger grössere, der angelegten Spannung proportionale Aus-

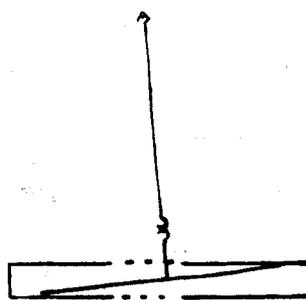


Fig. 224.

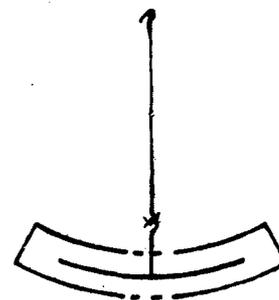


Fig. 225.

schläge zu erreichen. Die Vierteilung des Quadranten lässt prinzipiell höchstens einen Drehwinkel von 90° zu; Proportionalität besteht jedoch höchstens nur über einen Winkel von 30° . Bei einer Zeigerlänge von einigen Centimetern würde man also nur eine wenige Centimeter lange Skala erhalten. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde von einem alten, vermutlich schon von Thomson herrührenden Vorschlag Gebrauch gemacht und das vierteilige System durch ein zweiteiliges, d. h. die Quadrantenschachtel durch eine Binantenschachtel ersetzt. Die Schachtel (Fig. 226) ist nur durch einen einzigen Durchmesser in zwei voneinander isolierte Teile getrennt. An die beiden Teile wird die zu messende Potentialdifferenz angelegt. Die Nadel besteht aus einer Scheibe von dünnstem Aluminiumblech, welche gleichfalls aus zwei voneinander isolierten Halbscheiben zusammen-

¹⁾ D. R.-G.-M. angemeldet.