

Kohlschütter einerseits mit Herrn Müller, anderseits mit Herrn Goldschmidt gemacht hat, einer genaueren Durchsicht unterzogen. Die Herren Kohlschütter und Goldschmidt¹⁾ finden, daß Platin in Argon 20 mal so stark zerstäubt als in Wasserstoff. Herr Kohlschütter und Herr Müller²⁾ fanden früher, daß Platin in Wasserstoff 0,9 mg Beschlag liefert und in Argon einmal 0,9, das andere Mal 0,8, also genau dieselben Mengen in Uebereinstimmung mit unseren Versuchen. Eine weitere Stütze für die Richtigkeit unserer Versuche und deren Deutung liefert uns die Tabelle 9 der Arbeit von Kohlschütter und Goldschmidt, aus der die Verfasser ihre Ergebnisse ableiten.

Tabelle 9
von Kohlschütter und Goldschmidt.

Gas	Al	Fe	Cu	Pt	Ag	Au
H ₂	0	0	0,23	0,23	0,27	0,5
He (a)	0	1	0,1	0,1	0,4	0,25
N ₂	0	0,1	0,35	1,2	2,05	3,3
O ₂	0	0	0,4	1,9	4,7	9,0
Ar	0,15	0,5	2	5	5,2	9,9

Die Herren Verfasser haben davon abgesehen, die Tabelle für gleiche Elektrizitätsmengen umzurechnen. Wie man durch Vergleich der Tabellen 3 bis 8 in der Kohlschütter-Goldschmidtschen Arbeit sieht, in denen die zu den Zerstäubungsmengen gehörigen Elektrizitätsmengen angegeben sind, variieren die letzteren von 0,2 Coulomb beim Helium (Tabelle 5) bis zu 4,7 Coulomb in Sauerstoff (Tabelle 7), also um den 23 fachen Betrag.

Rechnet man die Tabelle von Kohlschütter und Goldschmidt für gleiche Elektrizitätsmengen um, so ergibt sich ein ganz anderes Bild (siehe nachstehende Tabelle).

Man sieht, daß aus dieser umgerechneten Tabelle ganz bestimmt nicht mehr abgeleitet werden kann, daß die Zerstäubung in derselben Reihe anwächst, wie das Atomgewicht der Gase.

1) Z. f. Elektroch. 14, 234 (1908).

2) Z. f. Elektroch. 12, 372 (1906).

Tabelle für $E = 1$ umgerechnet.

Gas	Al	Fe	Cu	Pt	Ag	Au
H ₂	0	0	0,2	0,2	0,2	0,3
He (a)	0	—	0,5	0,5	1,6	0,7
N ₂	0	0	0,2	0,4	0,4	0,7
O ₂	0	0	0,1	0,5	2,4	3,4
Ar	0,1	0,6	1,2	5,0	3,9	9,9

Wir glauben deshalb die Auffassung Kohlschütters von der Aktivität der Edelgase in den Entladungsröhren nicht acceptieren zu können, einerseits, weil unsere Versuche ein ganz anderes Resultat ergeben haben und weil anderseits uns die Versuchsanordnung des Herrn Kohlschütter nicht einwandfrei und die Ergebnisse selbst mit seiner Theorie nicht im Einklang zu sein scheinen. Wir haben den Eindruck bekommen, daß die stärkere Zerstäubung der Kathoden in den Edelgasen auf der größeren Stromdurchlässigkeit derartiger Röhren beruht. Da ferner sich die Regel von Granquist bestätigt fand, daß die Zerstäubung im Quadrat wächst, wenn die Stromstärke linear vermehrt wird, so ist die starke Zerstäubung der Kathoden in den stromdurchlässigen Edelgasröhren, die schon vielen Forschern aufgefallen ist, nicht mehr rätselhaft. Es scheint vielmehr, als ob das Gas, wenn es nicht beständige Verbindungen mit dem Elektrodenmaterial bildet (z. B. Oxyde und Nitride) und dadurch die Elektrodenoberfläche und den Gasdruck ändert, für die Zerstäubung vollkommen gleichgültig ist. Da also keine für die Edelgase typische, sondern nur eine physikalisch erklärbare abnorme Zerstäubung existiert, kann auch vorerst von der Verbindungsfähigkeit der Edelgase nicht weiter gesprochen werden.

Zusammenfassung.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse vorliegender Arbeit findet sich bereits am Schlusse unserer vorläufigen Mitteilungen.

Berlin, im Juli 1908.

(Eingegangen: 14. Juli.)

BEMERKUNGEN ZU DER ARBEIT DER HERREN FISCHER UND HÄHNEL ÜBER DIE ZERSTÄUBUNG DER KATHODEN IN VERDÜNNTEN GASEN.

Von V. Kohlschütter.

Herr Fischer hat dankenswerterweise gestattet, daß ich der vorstehenden Arbeit, die die Belegzahlen zu seiner vorläufigen Mitteilung enthält, zur Abkürzung der Debatte einige Bemerkungen unmittelbar folgen lasse.

Da die Hauptdifferenzpunkte in seiner ersten Zusammenfassung schon scharf formuliert waren, habe ich bereits in meiner „Vierten Mitteilung“

dazu Stellung nehmen können und darf daher hier auf diese verweisen.

Ich habe dort über eine größere Anzahl neuer Versuche berichtet, durch die ich meine früheren, von Herrn Fischer als nicht einwandfrei bezeichneten Versuchsbedingungen auf ihre Vertrauenswürdigkeit geprüft habe, und kann auf Grund derselben die in der Arbeit

mit Goldschmidt wiedergegebenen Tatsachen in ihrer Gesamtheit aufrecht erhalten.

Im besonderen seien folgende Punkte im Anschluß an die vorstehende Abhandlung nochmals kurz hervorgehoben.

1. Die von mir und Goldschmidt mit Einzelröhren beobachtete große Verschiedenheit der Zerstäubung in Argon und Wasserstoff wurde unter den gleichen Bedingungen auch mit hintereinander geschalteten Röhren konstatiert, wie schon nach der von uns in diesem Falle direkt gefundenen Gleichheit der Elektrizitätsmengen zu erwarten war.

2. Die Umrechnung auch der anderen Versuche auf einheitliche Elektrizitätsmengen, die unterlassen zu haben Herr Fischer mir besonders zum Vorwurfe macht, erscheint mir, wie ich begründet habe, unzulässig. Da die Zerstäubung sowohl mit der Kathodenspannung wie mit der Stromstärke wächst, größere Stromstärke aber bei gleicher angelegter Spannung die Folge kleinerer Kathodenspannung ist, müssen die Zerstäubungswerte ohne Umrechnung verglichen werden, solange sich die Faktoren nicht gesondert bestimmen lassen.

Selbst aber mit der von Herrn Fischer vorgenommenen Umrechnung wird das Bild — vollends wenn man Helium ausnimmt, bei dem die Verhältnisse, wie auch schon in der Arbeit mit Goldschmidt besprochen wurde, tatsächlich vielleicht etwas anders als bei den anderen Gasen liegen —, durchaus nicht so verändert, wie es Herr Fischer behauptet: die Zunahme der Zerstäubung in der Reihenfolge (nicht dem Verhältnis!) der Atomgewichte der Gase bleibt unverkennbar.

3. Der Unterschied der Zerstäubung bei Wasserstoff und Argon kann jedoch durch Aenderung der elektrischen Bedingungen zum Verschwinden gebracht werden. Es kam das besonders drastisch zum Vorschein, wenn scheinbar dieselben Stromverhältnisse mit verschiedenen Induktorien hergestellt wurden.

Der letzte Grund des unter diesen Umständen verschiedenen Effektes dürfte wohl der sein, daß bei gleicher mittlerer Stromstärke doch sehr verschiedene Momentanstromstärken zur Anwendung gelangen. Damit aber würden die Unterschiede in eine verschiedene Belastung der Röhren verlegt werden.

Die Vermutung, daß hier die eigentliche Differenz liegt, wird unterstützt durch Tatsachen, die sich aus Angaben der vorstehenden Mitteilung ableiten lassen.

Zwar sind die Strombedingungen von Fischer und Hähnel nicht ohne weiteres zu reproduzieren oder quantitativ zu beurteilen, da außer den Maßen des Induktors¹⁾ nur die Stromstärke

des Primärkreises angeführt wird, doch ist wohl sicher, daß sie eine weit größere Stromstärke und vor allem Stromdichte, und auch größere Kathodenspannung bei ihren Versuchen gehabt haben als wir. Ihre Röhren wurden mehr oder minder warm, und zeigten mehr oder minder intensive Leuchterscheinungen, während bei meinen Versuchen die Röhren nicht oder kaum fühlbar erwärmt wurden und die Lichterscheinungen in der Röhre nur an der Kathode einigermaßen hell waren.

Die größere Belastung der Röhren bei den Versuchen von Fischer und Hähnel folgt für mich auch daraus, daß sie im wesentlichen die von mir und Müller benutzte Anordnung (Drahtkathoden, relativ enge Röhre, Induktorium mit Hammerunterbrecher) verwendet zu haben scheinen. Bei diesen waren die Erscheinungen so, wie sie Fischer und Hähnel beschreiben, Stromstärke und Spannungsabfall aber bestimmt sehr viel höher, als bei den neueren Versuchen. Es ist mir daher auch nicht wunderbar, wenn jene Autoren (vergl. Platin!) dieselben Resultate wie wir damals erhalten haben. Doch scheint es mir nicht zweckmäßig, auf Versuche zurückzugreifen, deren Mängel ich selbst schon in der Arbeit mit Goldschmidt diskutiert und überwunden habe.

Nicht also darin, daß ich unter mangelhaften Bedingungen, sondern darin, daß Fischer und Hähnel einerseits, wir andererseits mit anderem Energieverbrauch gearbeitet haben, ist die Ursache des Unterschiedes in den experimentellen Ergebnissen zu suchen.

Bei dem Versuche, dies theoretisch zu deuten, kann ich an früher Gesagtes anknüpfen. Ich habe auf Grund experimenteller Anhaltspunkte darauf hingewiesen, daß bei der Zerstäubung sich wohl zwei Vorgänge mehr oder weniger überlagern können, ein „chemischer“ und ein „thermischer“ Effekt. Der letztere tritt in den Vordergrund, wenn der Dampfdruck des Kathodenmetalles schon durch die Energiekonzentration auf der Elektrodenoberfläche bis zur Verflüchtigung des Metalles gesteigert wird. Das wird natürlich bei den leichter flüchtigen Metallen, mit denen Fischer und Hähnel hauptsächlich gearbeitet haben, besonders leicht eintreten, es ist aber durchaus auch für die schwerer flüchtigen möglich. Dann wird natürlich der Einfluß der Gasfüllung gleichgültig werden, der im Gebiet niederer „elektrischer Temperatur“

A: Spulenlänge 30 cm, Durchmesser 11 cm, Funkenlänge bei 2,2 Amp. im Primärkreis 0,4 cm;

B: Spulenlänge 32 cm, Durchmesser 20 cm, Funkenlänge bei 3,5 Amp. im Primärkreis etwa 2 cm.

Der Spannungsabfall in den Röhren entsprach 0,5 bis 0,7 mm einer parallel geschalteten Funkenstrecke mit 3 cm-Kugeln.

1) Auf Wunsch von Herrn Fischer gebe ich die Dimensionen meiner Induktorien an:

maßgebend ist. Der Unterschied ist dann derselbe wie bei der Verflüchtigung der Platinmetalle, die einerseits in sauerstoffhaltiger Atmosphäre schon bei relativ niedriger Temperatur erfolgt, andererseits durch reine Wärmewirkung bei extrem hohen Temperaturen mindestens theoretisch denkbar ist.

Einen Widerspruch mit der „chemischen Theorie der Zerstäubung“, den Herr Fischer in seinen Resultaten findet, kann ich daher nicht sehen. Es ist aber das nicht Gegenstand der Debatte.

Die „chemische“ Theorie wurde als Arbeitshypothese aufgestellt, und ich gestehe, daß das Hauptinteresse für mich die aus ihr zu folgernde Reaktionsfähigkeit der Edalgase hat. Zugunsten der Theorie läßt sich schon vielerlei geltend machen, doch ist natürlich möglich, daß sie sich nicht als richtig erweist. Durch Herrn Fischers Versuche ist sie jedenfalls in keiner Weise widerlegt.

Straßburg, 27. Juli 1908.

(Eingegangen: 29. Juli.)

DER MONOMOLEKULARE REAKTIONSVERLAUF DER AMMONIAKZERSETZUNG DURCH STILLE ELEKTRISCHE ENTLADUNG.

Von Robert Pohl.

Im Jahre 1906 habe ich in einer von Herrn Geheimrat Warburg angeregten quantitativen Untersuchung¹⁾ der NH_3 -Zersetzung durch stille elektrische Entladung die Zersetzungsgeschwindigkeit nach dem Massenwirkungsgesetz zu berechnen versucht und einen monomolekularen Verlauf dieser Reaktion gefunden.

In der Z. f. Elektroch. 27 berichtet Herr Le Blanc über Versuche von Herrn J. H. Davies, die den gleichen Gegenstand betreffen. Herr Davies bedient sich genau der von mir beschriebenen Versuchsanordnung, benutzt auch die von mir angegebene Methode der Trennung des dielektrischen Verschiebungsstromes von dem chemisch allein wirksamen Leitungsstrom im Gase und bestätigt das von mir gefundene Resultat eines monomolekularen Reaktionsverlaufes durch Bestimmung der Konstanten bei verschiedenen Werten des Stromes, der Spannung, der Temperatur und der Anwesenheit von überschüssigem N und H . Ferner untersucht Herr Davies die Bildung des Ammoniaks aus N und H und die Lage des Gleichgewichtspunktes.

Doch ist aus einer nur gelegentlichen Erwähnung meiner Arbeit weder die Gleichheit der benutzten Versuchsmethoden zu ersehen, noch die Tatsache, daß der Reaktionsverlauf erster Ordnung bei der NH_3 -Zersetzung bereits von mir sichergestellt und als ein wesentliches Ergebnis der Versuche in meiner Arbeit gekenn-

zeichnet war (S 893 durch gesperrten Druck). Daher möchte ich noch einmal auf mein damals erhaltenes Resultat hinweisen.

Meinen genannten Versuchen habe ich, durch die Arbeit des Herrn Le Blanc aufmerksam gemacht, noch nachzutragen, daß die mitgeteilten Reaktionsmessungen bei konstanter Stromdichte ausgeführt wurden, da nach Versuchen von Herrn Warburg¹⁾ die mit dem Konstanthalten des Stromes bei fortschreitender Zersetzung verbundene Aenderung der Spannung von ganz untergeordnetem Einflusse ist. Auch sei noch erwähnt, daß ich aus dem Zahlenmaterial des Herrn Davies für gleiche Versuchsbedingungen die Ausbeute der NH_3 -Zersetzung berechnet und dabei eine gute Bestätigung meiner früheren Angabe erhalten habe, daß für die Zersetzung eines Moles NH_3 im Siemensrohr bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck je nach der benutzten Spannung $2-3 \cdot 10^3$ Coulomb erforderlich sind.

Auf S. 362 der Arbeit des Herrn Le Blanc wird Herrn Warburg die Vermutung beigelegt, daß das Faradaysche Gesetz bei der stillen elektrischen Entladung gültig sei. Eine solche Vermutung ist von Herrn Warburg, wie derselbe mir mitteilt, niemals weder gehegt noch geäußert worden.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1908.

1) Ann. d. Physik 21, 8, 79 ff (1906).

1) Ebenda 13, 472 (1904).

PATENTLITERATUR. AUSZÜGE AUS ENGLISCHEN PATENTEN.

H. Röchling und W. Rodenhauser. Elektrischer Induktionsofen. Engl. Pat. 17615 vom 4. 8. 06. Identisch mit D. R. P. 187704 (Z. f. Elektroch. 14. 280).

S. O. Cowper-Coles. Clichés durch Galvanoplastik. Engl. Pat. 17617 vom 4. 8. 06. Ein Apparat für schnelle Galvanoplastik, in welchem man einen scharfen Strahl des Elektrolyten auf die zu verkupfernde Fläche richtet. a in Fig. 222 ist ein hölzerner Kasten, mit Blei ausgeschlagen. Die

Kupferanoden c sind auf Kupferstäben b aufgehängt, und die Kathodenhalter e hängen an den Stäben d . Unterhalb der Stäbe b befinden sich Röhren c^1 , welche durch biegsame Schläuche f und die Röhre g mit der Filterzelle h verbunden sind, in welche der Elektrolyt von a aus hinaufgepumpt wird. Eine perforierte U-förmige Bleiröhre i kommuniziert mit der Röhre c^1 , und der Elektrolyt wird in einem Winkel von ungefähr 45° zu der Anodenfläche aus diesen Löchern ausgespritzt. Die Röhren d sind hohl und