

Über den Einfluss der Temperaturänderung auf die elektrische Leitungsfähigkeit des flüssigen Stickstofftetroxyds.

Von

J. J. Boguski.

(Mit 3 Holzschnitten.)

Bei der Untersuchung der Leitungsfähigkeit verschiedener Flüssigkeiten bei über ihren Siedepunkten liegenden Temperaturen beobachtete ich eine Erscheinung, die mir wichtig genug scheint, um sie mitzuteilen, obwohl die Arbeit noch nicht erschöpft und zum Abschluss gebracht ist.

Der Leitungswiderstand solcher Flüssigkeiten wie N_2O_4 kann nur in zugeschmolzenen Röhren, also bei konstanter Entfernung der Elektroden, bestimmt werden, und wenn die Untersuchung auch bei höheren Temperaturen fortgeführt werden soll, muss auch der Durchmesser der Röhren nicht zu gross sein. Die geringe Leitungsfähigkeit des Stickstofftetroxyds bewirkte, dass sämtliche von mir hergestellten Röhren (von 0.3 cm bis 1 cm innerem Durchmesser) so eminent grosse Widerstände hatten, dass die Messung desselben mit grossen Schwierigkeiten verbunden war und nur die Messung der Potentialdifferenz an beiden Elektroden gab mir Resultate, aus welchen ich die Schlüsse über die absolute Grösse des zu messenden Widerstandes ziehen konnte.

Wenn man aber dem trocknen Stickstofftetroxyd kleinste Mengen Wasser zusetzt, so erhöht sich das Leistungsvermögen bedeutend, so dass man die Induktionsströme einer Bobine sehr leicht mit dem Telephon nachweisen kann.

Die elektrolytischen Zellen stellte ich auf folgende Weise her: Ich schmolz flüssige N_2O_4 in Glasröhrchen von 0.57 cm äusserem und 0.34 cm innerem Durchmesser.¹⁾ Die Platindrähte von 0.02 cm Durchmesser (Fig.

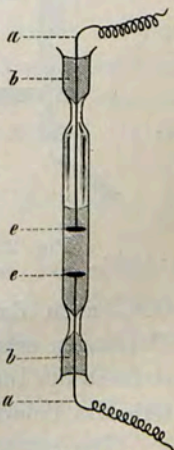


Fig. 1.

¹⁾ In sehr vielen Versuchen brauchte ich grössere Röhren, bis 2 cm inneren Durchmessers.

1 und 2) schmolz ich in Glas selber ein und an deren Enden hatte ich kleine runde Platinbleche mit Gold angelötet; diese hatten eine zur Längsrichtung der Röhren senkrechte Lage. In verschiedenen Röhren waren dieselben verschieden weit voneinander entfernt. Der Durchmesser dieser Platinbleche war bei sämtlichen ungefähr gleich dem inneren Durchmesser der Röhren. Das Stickstofftetroxyd N_2O_4 , durch trockene Destillation von Bleinitrat hergestellt, war in einigen Röhren trocken (gelblich) und in anderen in verschiedenem Grade feucht (schmutzig grüngelb bis smaragdgrün). Die Elektroden waren allerorts schwarz platinirt (Gore, Kohlrausch, Ostwald). Der Widerstand jeden Elektrodenpaares war speziell vor dem Einschmelzen bestimmt. Die

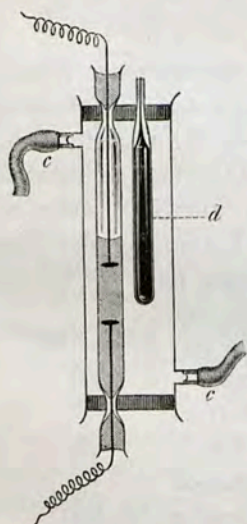


Fig. 2.

Drähte gingen von den Elektroden durch zwei Glasbecher, die eine Verlängerung der Röhre bildeten. Diese Becher waren mit Paraffin gefüllt; somit waren die Elektroden genügend isoliert und das ganze Röhrchen konnte in einen Wassermantel getaucht werden, ohne dass zu befürchten war, dass bei grossen Potentialdifferenzen eine Entladung in das umgebende Wasser stattfindet. Das Wasserbad fertigte ich von sehr kleinen Dimensionen und erhielt die Temperatur auf konstanter Höhe durch einen kontinuierlichen Strom Wasser, das aus einem grossen Gefässe floss.

Mit so bereiteten und entsprechend ins Wasserbad gesetzten Röhren führte ich Untersuchungen auf verschiedene Weise aus und überzeugte mich, dass die bis $\frac{1}{2}$ Million grossen Widerstände der Flüssigkeit weder die Anwendung meines Elektrodynamometers in jeder möglichen Kombina-

tion, noch der Wheatstonschen Brücke mit einem Telephon behufs Messungen erlaubten. Dies schliesst also die Anwendung von Induktionsströmen des Induktoriums aus, die, wenn nicht vollständig, doch grösstenteils die Polarisation der Elektroden aufheben.

Die konstanten Ströme aber von einem Daniell besitzen nach Durchgang der zu untersuchenden Flüssigkeit genügende Intensität, um eine bedeutende Ablenkung in einem Spiegelgalvanometer (von Siemens und Halske, 14340 oder 28700 Windungen; Widerstand 838 oder 1676 oder 3352 S.-E.) zu geben.

Momentane, durch Induktion erregte Ströme bewirken gleichfalls in diesem Galvanometer leicht zu messende und unter gleichen Umstän-

den konstante Ausschläge, obwohl das Galvanometer einen Kupferkugeldämpfer besitzt.

Bei dieser Sachlage habe ich in den ersten Versuchen zur qualitativen Untersuchung eine zweifache Einrichtung getroffen:

I. Ich schloss in einen Kreis a) ein Normal-Daniell, b) die zu untersuchende Flüssigkeit im oben beschriebenen Wasserbade und c) das Spiegelgalvanometer und beobachtete die Ablenkungen bei verschiedenen Temperaturen.

II. Die Enden des dünnen Drahtes eines Induktionsapparates schloss ich in einen Kreis mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und dem erwähnten Galvanometer, die Enden des dicken Drahtes dagegen mit einem mit der Hand bewegten Quecksilberinterruptor und einem Daniellelement. Auf diese Weise leitete ich durch die Flüssigkeit momentane Ströme von verschiedener Richtung. Dies erlaubte, obwohl unvollkommen, die Folgen der Polarisation der Elektroden zu vermindern. Behufs dessen wurde der Stromunterbrecher so eingestellt, dass die Zahl der Ströme in verschiedenen Richtungen sich gleich blieb, wobei ich die momentanen Ströme einmal in gleichen, dann wieder in verschiedenen Zeitintervallen durchgehen liess, um den Einfluss der Polarisation beobachten zu können. Auf diese Weise aber konnte ich keine Differenzen in den Ausschlägen des Galvanometers beobachten.

Die auf diesen beiden Wegen erhaltenen Resultate geben ein Bild des qualitativen Sachverhaltes und lassen sich in Folgendem ausdrücken:

1. Der Widerstand des trocknen und feuchten N_2O_4 ist eminent gross und beträgt für eine Säule von 0.01 cm^2 Querschnitt und 100 cm Länge Millionen Ohm.

2. Die Grösse des Widerstandes des trocknen und feuchten N_2O_4 ändert sich mit der Temperatur in sehr weiten Grenzen. Mit zunehmender Temperatur wächst der Widerstand, und zwar bei niederen rapid, bei höheren allmählich. Am raschesten wächst der Widerstand zwischen 0° und $+18^\circ$. Bei Temperaturen über 60° bis 70° können diese Flüssigkeiten als vollkommene Isolatoren betrachtet werden.

3. Die meiste Aufmerksamkeit verdient aber die Erscheinung, dass, obwohl eine Temperaturerhöhung eine entsprechende Widerstandsvergrösserung zur Folge hat, dennoch im Momente der Temperaturerhöhung eine Verringerung des Widerstandes stattfindet, und zwar in sehr weiten Grenzen. Es scheint, dass diese Verringerung in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung steht. Je rapider die Temperatur erhöht wird, desto grösser ist die momentane (vorübergehende) Verringerung des Widerstandes. Nach Verlauf dieses Zeitintervalles, in

welchem die Temperatur des Stickstofftetroxyds erhöht ist, steigt die Widerstandsgrösse bis zur normalen, die der hergestellten Temperatur im statischen Zustande entspricht. Diese Erscheinung lässt sich beispielsweise aus der folgenden Beobachtungstabelle ersehen:

A. Röhrechen Nr. 1. Dimensionen wie oben. N_2O_4 smaragdgrün. Abstand der Elektroden 5.88 mm.

I.	II. Nr. der Beobachtung	III. Anfangs- Temperatur	IV. Anfangs- Ablenkung	V. End-Tem- peratur	VI. End-Ablen- kung	VII. Maximale (vorüber- gehende) Ablenkung
Konstante Ströme	38	17.9°	34 mm	75°	0.1 mm	68 mm
	39	8.7°	150 „	35.6°	10.0 „	über 500 „
	40	15.4°	57 „	32.4°	9.0 „	— 315 „
	41	13.0°	203 „	26.0°	15.0 „	— 430 „
Momentane Induktionsströme	V.	10.6°	37 mm	72.0°	0.1 mm	— 140 mm
	VI.	15.6°	13 „	77.0°	0.1 „	— 120 „
	VII.	4.6°	44—42—43	57.0°	0.1 „	— 160 „
	VIII.	48.0°	0.1 mm	83.0°	0 „	— 0 „
	X.	16.6°	14 „	30.2°	6.0 „	— 120 „
	IX.	12.0°	10 „	30.4°	6.0 „	— 160 „
	II.	13.3°	65 „	50°	1.0 „	— 85 „

Eine aufmerksame Durchmusterung dieser Zahlen, insbesondere der in der IV., VI. und VII. Kolumne enthaltenen Zahlen, illustriert zur Genüge die Erscheinung. So bedeutende Änderungen in den Stromstärken lassen sich weder durch Änderungen im Polarisationszustande der Elektroden, noch durch möglicherweise entstehende thermoelektrische Ströme, die unmöglich bei so grossen Widerständen in gleicher Deutlichkeit zur Erscheinung gelangen konnten, erklären. Also bleibt als einzige Erklärung die Annahme einer Veränderung in der Flüssigkeit selbst.

Eine zweite Schlussfolgerung, die ins Auge fällt, ist die bedeutende Verschiedenheit der Galvanometerangaben bei einer und derselben Temperatur. Diesen Übelstand ruft grösstenteils die Schwierigkeit hervor, die Temperatur auf einer bestimmten Höhe zu erhalten. Eine bloss Annäherung resp. Entfernung der Lampe zu oder von der untersuchten Flüssigkeit, sogar die bloss Annäherung des Beobachters zur Flüssigkeit, der eine niedere Temperatur, als die der Umgebung gegeben wurde, ruft sehr bedeutende Änderungen der Ablenkungen hervor und zwar in der Richtung, die nur durch die Regel, dass die Temperaturerhöhung den Widerstand vermindert und dass bei höheren Temperaturen im statischen thermischen Zustande die Flüssigkeit einen grösseren Widerstand besitzt, gegeben ist.

Die Ausführung von Beobachtungen in dieser Richtung wird sehr schwierig beim Mangel von entsprechenden selbstregistrierenden Apparaten. Besonders bei der Anwendung von Induktionsströmen ist es notwendig, den Strom genau im Momente der Temperaturerhöhung zu öffnen resp. zu schliessen. Die Durchleitung des Stromes in einem unrichtigen Momente kann die Erscheinung vollständig verdunkeln.

Wenn wir also die Bestimmung des Widerstandes von N_2O_4 als Funktion der Temperatur darstellen wollen, so ist es notwendig, die Beobachtungen in sehr genauen Thermostaten oder bei fallenden Temperaturen auszuführen, weil nur dann die gefundene Funktion sich auf genau eingestellte Temperaturen bezieht. Die Kurven der Leitungsfähigkeit, die bei fallenden Temperaturen erhalten werden, sind regelmässig, stimmen befriedigend miteinander überein und nur bei niederen Temperaturen, bei welchen die Flüssigkeit kälter als die Umgebung ist, weshalb sie auch bei kleinen Temperaturerhöhungen bedeutende Änderungen in der Leitungsfähigkeit erleidet, haben die Resultate einen schwankenden Charakter. Die in Fig. 3 gezeichneten Kurven beziehen sich auf dieselben Röhrcchen Nr. 1, und die kontinuierliche Kurve ist nach Versuchen mit konstanten, die punktierte nach Versuchen mit momentanen Induktionsströmen gezeichnet. Abscissen repräsentieren die Temperaturen und Ordinaten die Ablenkungen des Galvanometers, welche der Leitungsfähigkeit des N_2O_4 ungefähr proportional sind.

Es war wünschenswert, den relativen Leitungsfähigkeitskurven die Bedeutung von schliesslichen Zahlen zu geben und für diesen Zweck musste man wenigstens für einige Temperaturen den Widerstand in absolutem Mass bestimmen. Mittelst eines Quadrantelektrometers (Mascart-Carpentiers Form) bestimmte ich Potentialdifferenzen an den Enden der Elektroden, getaucht in die zu untersuchende Flüssigkeit, und an den Enden eines in einen Kreis mit den letzteren eingeschlossenen Hilfs Widerstandes (12200 S.-E.). Auf diese Weise habe ich eine Anzahl von 37 Messungen ausgeführt, aus denen sich ergibt, dass die Flüssigkeit in der Röhre Nr. 1

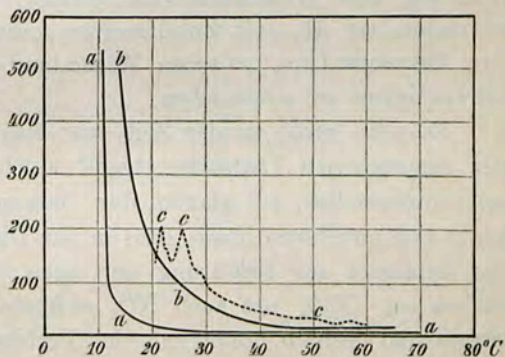


Fig. 3.

bei	2.4°	einen Widerstand besitzt von	68176—80000 S.-E.	
„	18.7° bis 17.5°	„	„	213093
„	39° bis 43°	„	„	530700

Durch die Angaben des Elektrometers kann man auch die Thatsache selbst bestätigen, dass der Widerstand im Momente der Temperaturerhöhung abnimmt. Diese Thatsache führt zu dem Schlusse, dass quantitative Untersuchungen dieser dynamischen Erscheinung so auszuführen sind, dass die zeitige Verminderung des Widerstandes als Funktion von der Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung $\frac{dT}{dt}$ bestimmt wird; zu diesem Zwecke muss man notwendig einen selbstregistrierenden Apparat haben, der gleichzeitig Zeit, Temperatur und Stromstärke notiert. Die Zeit, in welcher nach erfolgter Temperaturerhöhung eine Widerstandsverringerung stattfindet, ist so kurz, dass es undenkbar ist, mit Zuhilfenahme einer gewöhnlichen Sekundenuhr den Zusammenhang zwischen Widerstand und Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit zu untersuchen.

Es wäre nicht an der Zeit, vor einer quantitativen Untersuchung der besprochenen Thatsache irgend welche genaue Erklärung für dieselbe aufzustellen, ich glaube aber, dass auf Grund der bekannten Faktoren sich annehmen liesse, dass in der Dissociation von N_2O_4 in $2NO_2$ der Schlüssel zur Erklärung der oben beschriebenen Erscheinung zu suchen sei. N_2O_4 wie auch NO_2 widerstehen der Zerlegung durch den Strom und deshalb bildet jede der Verbindungen wie auch ihr Gemisch einen schlechten Leiter, beinahe Isolatoren. Dies lässt sich in die allgemeine Regel umsetzen, dass Anelektrolyten stets Isolatoren sind oder dass die Ionenwanderung eine notwendige Bedingung der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten ist. Die Erwärmung ruft eine Zersetzung von N_2O_4 hervor, in diesem Momente erleichtert die Atombewegung die Leitung des elektrischen Stromes, was als Folge eine Verringerung des Widerstandes hat. Bald aber nach der erfolgten Zersetzung, wenn die Molekeln der Flüssigkeit zum Gleichgewicht kommen, wächst der Widerstand, da die Atome, welche die Träger der Elektrizität sind, in neugebildete Molekeln eingeschlossen sind. Die schönen Arbeiten über die Dissociation des N_2O_4 ermuntern dazu, die Untersuchung in dieser Richtung zu führen.

Existiert eine umgekehrte Erscheinung? Bewirkt der Vorgang der Erniedrigung der Temperatur nicht eine momentane Widerstandsvergrößerung über die für die erlangte Temperatur normale Grösse? Auf diese Fragen kann leider nach Versuchen, die ohne selbstregistrierende Appa-

rate, die die Zeit notieren, ausgeführt wurden, keine Antwort gegeben werden. Bei einer raschen wie allmählichen Temperaturerniedrigung lässt sich nur eine stetige Zunahme der Ablenkung der Galvanometernadel in einem Sinne beobachten, also keine Rückwendungen, die so charakteristisch bei der Temperaturerhöhung auftreten. Wenn auch die umgekehrte Erscheinung eintritt, so könnte sie wahrscheinlich nur in einer Verzögerung in der Ablenkung der Nadel von der Lage bei der höheren Temperatur Ausdruck finden, weil den höheren Temperaturen auch grössere Widerstände entsprechen.

Warschau, physikalisches Laboratorium des Museums für Gewerbe
und Agrikultur.

