

Über die Leitfähigkeit an alten und neuen Steinsalzflächen in feuchter Luft

Von

Marie Hoschtalek

(Mit 10 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. November 1929)

Nach einer Arbeit von P. Riess¹ »Über merkwürdige Eigenschaften des Glimmers« erfolgt beim Spalten eines Glimmerstückes die Kondensation des Wasserdampfes an der neugebildeten Fläche in anderer Weise als auf einer alten. Er schreibt, man könne die verschiedene Kondensation mit Hilfe eines Mikroskops deutlich wahrnehmen. Die frische Fläche sei mit einer dünnen, zusammenhängenden Wasserschichte gleichmäßig überzogen und deshalb spiegelnd; auf der alten Fläche stünden einzelne Tröpfchen, die, getrennt, die Fläche matt erscheinen lassen. Dies ist auch die Ursache dafür, daß die sogenannten Hauchfiguren sichtbar werden. Ein Wassertropfen, der auf einer alten Glimmerfläche stehenbleibt, zerfließt auf einer frischen sogleich und benetzt sie vollständig.

Die Eigenschaft, den Wasserdampf verschieden zu kondensieren, äußert sich auch im elektrischen Verhalten der Fläche: Ein Elektroskop wird durch eine frische Spaltfläche entladen, während bei dem Berühren mit einem alten Glimmerstück die Divergenz der Blättchen ungeändert bleibt. Ferner verliert eine mit Calciumchlorid getrocknete Spaltfläche ihr Leitvermögen, erhält es aber beim Entfernen des Trockenmittels wieder, was auf kondensierten Wasserdampf als Ursache schließen läßt. Ebenso verschwindet das stärkere Leitvermögen beim Erhitzen, um beim Erkalten wieder aufzutreten. Nach einigen Stunden verliert die Spaltfläche die Fähigkeit, den Wasserdampf in zusammenhängender Schicht zu kondensieren.

Eine neuere Arbeit, die sich mit dieser Erscheinung beschäftigt, ist die von I. M. Macaulay.² Er spricht auch von einer sofortigen Abnahme des Isolationsvermögens beim Spalten eines Glimmerstückes; das Wiedererlangen des Isolationsvermögens geht schneller vor sich, wenn der Glimmer einige Zeit mit einer hohen Spannung

¹ P. Riess, Pogg. Annalen, 67 (354), 1846.

² I. M. Macaulay, Journal of Royal Technical College Glasgow; S. A. Dezember 1927. Er zitiert auch eine Angabe von Rayleigh, die mir leider nicht zugänglich war.

verbunden bleibt. Dieser Zuwachs des Isolationsvermögens verschwindet aber, wenn der Glimmer einige Zeit geerdet wird. Ferner verschwindet nach I. M. Macaulay das Isolationsvermögen auch dann, wenn man in äußerst trockener Luft spaltet, was im Gegensatz zur vorerwähnten Arbeit steht. Der Verfasser erklärt diese Erscheinung mit einer wohl wenig wahrscheinlichen Hypothese, derzufolge sich leitende flüssige Luftschichten auf frisch gespaltenen Oberflächen bilden. Durch Ansammlung von Schmutz wird dann das Isolationsvermögen wiederhergestellt.

Bei einem Versuch, eine Leitfähigkeitsänderung von Krystallen beim Pressen nachzuweisen, fand K. Przibram, daß Steinsalz ein ähnliches Verhalten wie der Glimmer zeigt. Beim Spalten eines Steinsalzkrystalls tritt eine ziemlich starke Leitfähigkeit auf, die

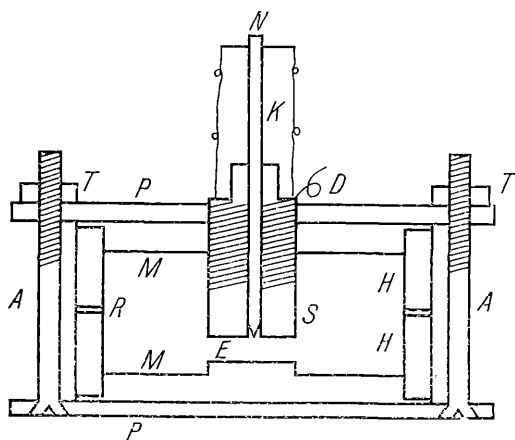


Fig. 1.

mit der Zeit abklingt. Es war von Interesse, diese Erscheinung näher zu untersuchen.

Der Apparat, der das Spalten in einem geschlossenen Raum ermöglicht, besteht aus zwei kreisrunden Messingplatten *M* (Fig. 1) von zirka 6 cm Durchmesser und 0.5 cm Dicke; am Rand sind sie in einer Breite von 0.5 cm auf 0.1 cm Dicke abgedreht, so daß zwei Hartgummiringe *H* darauf passen. Die untere Messingplatte trägt noch eine kleine Erhöhung *E*, auf die der Krystall beim Festschrauben gestellt wird. Diesem Tischchen gegenüber befindet sich in der oberen Messingplatte eine Bohrung mit Schraubengewinde von gleicher Größe wie das Tischchen. Das Messingstück *S*, das in diese Öffnung paßt, hat eine axiale Bohrung, gerade so groß, daß ein keilförmig zugeschliffener Stahlstift *N* leicht durchgeschoben werden kann. Um den Stift so festzuhalten, daß er unten über das Messingstück nicht herausragt, und um gleichzeitig einen luftdichten Verschluss zu bewirken, ist der oben über

die Messingplatte hinausragende Teil des Messingstückes und des Stiften mit einem Stück Kautschukschlauch *K* umgeben, der in der üblichen Weise durch Drahtschlingen festgehalten wird. Zwischen dem oberen und unteren Hartgummizylinder ist ein flacher, geerdeter Messingring *R* eingeschoben, der ein Überkriechen der Ladung von der unteren zur oberen Platte verhindern soll. Zwei Hartgummipplatten *P* dienen dazu, das Ganze zusammenzuhalten. Sie besitzen die zu diesem Zweck nötigen Bohrungen. Zwei Schrauben *A*, die durch beide Platten hindurchgehen, pressen mit Hilfe zweier Schraubenmutter *T* die Hartgummipplatten an den Apparat. An das Messingstück in der Mitte der oberen Messingplatte ist ein dünner Draht *D* angelötet, der mit der oberen Platte verbunden wird. Dadurch wird ein schlechter Kontakt im Schraubengewinde vermieden.

Um die Versuche bei verschiedenen Temperaturen ausführen zu können, war der Apparat von einer Heizspirale umgeben.

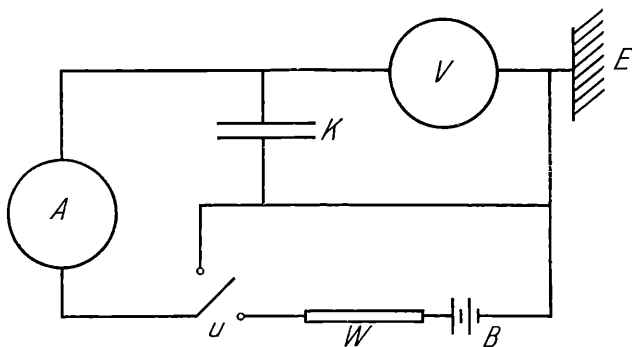


Fig. 2.

Zur Feststellung der Leitfähigkeit diente ein Wulf'sches Zweifadenelektrometer. Um stärkere Leitfähigkeiten messen zu können, war eine Kapazität von 1 Mikrofarad, die eine Unterteilung in 0·1, 0·01 und 0·001 Mikrofarad besaß, angeschaltet. Fig. 2 zeigt die Schaltung der Versuchsanordnung. Der Apparat *A* kann durch einen Umschalter *U* entweder mit der Stromquelle *B*, die aus einer Akkumulatorenbatterie bestand, oder mit der Erde *E* in Verbindung gebracht werden. *K* bedeutet die Kapazität, *V* das Elektrometer und *W* einen Wasserwiderstand. Der Apparat und das Elektrometer befanden sich in einer geerdeten Zinkblechkiste.

Beim Festschrauben des Krystalls ist darauf zu achten, daß die Kante des keilförmig zugeschliffenen Stahlstiftes mit einer Seitenfläche des Krystalls parallel ist. Der Krystall zersplittert sonst sehr leicht beim Spalten, das durch einen Schlag auf das freie Ende des Stiftes *N* erfolgt, wodurch der Versuch unbrauchbar wird.

Es wurden folgende Versuche gemacht. In einem Schälchen wurde Calciumchlorid in den Apparat gegeben und festgestellt, daß

sich das Leitvermögen durch das Spalten nicht verbesserte. Daher kann, wie es auch von P. Riess für Glimmer erwähnt ist, nur kondensierter Wasserdampf das stärkere Leitvermögen hervorrufen, da nur dieser durch das Trockenmittel entfernt werden kann.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Leitvermögens von Dampfdruck und Temperatur wurden mehrere Schälchen mit einer bestimmten Schwefelsäurekonzentration (Calciumchloridlösung hatte sich nicht bewährt) möglichst dicht um den Krystall herum aufgestellt, jedoch so, daß sie nur die Hartgummiringe berührten. Wenn der Dampfdruck ins Gleichgewicht gekommen war, wurde die Leitfähigkeit des Krystalls gemessen, um sie, wenn sie nicht sehr klein war, von der nach dem Spalten auftretenden abzuziehen. Sie wurde meist bei den höheren Temperaturen etwas größer, als sie bei Zimmertemperatur gewesen war, was wahrscheinlich auf den mit der Temperatur steigenden Dampfdruck zurückzuführen ist. $2 \cdot 10^{-12}$ rez. Ohm war der größte Wert, den die Anfangsleitfähigkeit erreichte. Meistens war sie viel kleiner.

Um das nach dem Spalten auftretende Leitvermögen bei verschiedenem Dampfdruck und verschiedener Temperatur einigermaßen vergleichen zu können, wurde es auf 1 cm^2 der Spaltfläche bezogen. Die Berechnung geschah nach der Gleichung:

$$\kappa = \frac{F(V_1 - V_2) \cdot h}{2 \cdot S \cdot V \cdot b}$$

In dieser stellt das κ das Leitvermögen pro 1 cm^2 der Spaltfläche dar, $V_1 - V_2$ die Differenz der Spannungen, denen die zwei Teilstriche, zwischen denen die Geschwindigkeit des Fadens gemessen wird, entsprechen, h die Höhe, b die Breite der Spaltfläche, S die Zahl der Sekunden, V die Spannung der Akkumulatorenbatterie, die beiläufig 440 Volt beträgt, und F die Kapazität in Farad. Wenn man die Dicke der leitenden Schicht kennen würde, könnte man die spezifische Leitfähigkeit angeben; man müßte dann den Wert für die unbekannte Schichtdicke in obiger Formel als Faktor in den Nenner setzen.

Unter der provisorischen Annahme, daß sich an der Spaltfläche konzentrierte Natriumchloridlösung von der bekannten Leitfähigkeit bildet, ergeben sich für die Dicke der leitenden Schicht Werte von der Größenordnung 10^{-10} cm . Es dürfte sich also in diesem Fall nicht einmal eine Monomolekularschicht bilden.

In einer erst kürzlich erschienenen Arbeit von J. H. Frazer¹ wird eine Methode beschrieben, durch die es ermöglicht wird, mit Hilfe polarisierten Lichtes die Dicke von adsorbierten Schichten an Steinsalzkrystallen anzugeben. Es wird die Eigenschaft des linear polarisierten Lichtes benützt, um so stärker elliptisch polarisiert zurückgeworfen zu werden, je dicker die Übergangsschicht zwischen

¹ J. M. Frazer, The Physical Review; Bd. 34, S. 644, August 15, 1929.

zwei Medien ist. Bei der Annahme, daß bei 330° C. keine Adsorption mehr stattfindet, würde sich die Schichtdicke der adsorbierten Luft mit $6 \cdot 10^{-8}$ *cm* ergeben.

Ließ J. H. Frazer Wasserdampf unter weniger als 5 *mm* Dampfdruck auf die Krystallfläche einwirken, so wurde keine Kondensation festgestellt; erst oberhalb 5 *mm* wurde das Verhältnis der kleinen zur großen Achse der Lichtschwingungen größer. Dies stimmt mit den folgenden Versuchen ganz gut überein; es ergibt sich da ein Dampfdruck von 4·4 *mm*, unterhalb dessen keine durch Leitfähigkeitsänderung nachweisbare Kondensation des Wasserdampfes stattfindet.

Die für das vorerwähnte α bei verschiedenem Dampfdruck und verschiedener Temperatur gefundenen Werte sind aus Fig. 3 ersichtlich. Auf der Abszissenachse ist der Dampfdruck in Millimeter angegeben, auf der Ordinatenachse $\alpha \cdot 10^{11}$. Die eingeringelten Punkte

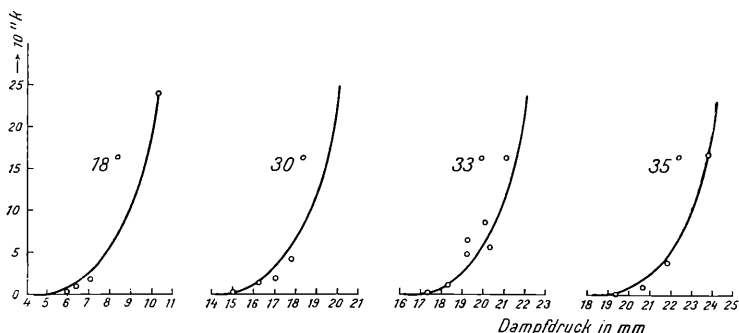


Fig. 3.

sind die experimentell gefundenen Werte. Man kann in erster Annäherung den Verlauf durch die empirische Formel:

$$\lg \alpha = -\frac{1 \cdot 9}{p - p_0} + 0 \cdot 19 (p - p_0) - 10 \cdot 45$$

darstellen, wobei nur zwei Punkte (bei 18° C. und 30° C.) stark herausfallen. Das p_0 ist durch den Dampfdruck gegeben, bei dem durch das Spalten gerade noch keine Erhöhung der Leitfähigkeit eintritt. Für Zimmertemperatur (18° C.) wäre nach der Kurve $p_0 = 4 \cdot 4$ *mm*, für 30° C. $p_0 = 14 \cdot 1$ *mm*, für 33° C. $p_0 = 16 \cdot 1$ *mm* und für 35° C. $p_0 = 18 \cdot 2$ *mm*. Der Unterschied der p_0 bei den verschiedenen Temperaturen ist nahezu proportional der Erhöhung der Temperatur. Da die Kurven für verschiedene Temperaturen den gleichen Verlauf zeigen und nur auf der Abszissenachse verschoben sind, muß diese Proportionalität von p für alle Punkte gelten, die ein gleiches α besitzen. Es muß, um ein gleiches α entstehen zu lassen, der Dampfdruck bei einer Erhöhung der Temperatur um 1° C. um zirka 0·8 *mm* steigen.

Bei der Bestimmung der Abnahme des Leitvermögens mit der Zeit zeigten sich zuerst Schwierigkeiten, da sich beim Messen mit beiläufig 2 Minuten Zeitintervall keine Abnahme zeigen wollte, im Gegenteil bei entsprechendem Dampfdruck eine Zunahme entstand. Setzte man mit dem Messen aus — während der Zeit, da nicht gemessen wurde, war der Krystall immer geerdet — und ließ längere Zeit, z. B. einen Tag, verstreichen, so sank das Leitvermögen um mehr als die Hälfte (Fig. 4). Dieses Verhalten führte zu der Annahme, daß der durchgeschickte Strom die Vorgänge auf der Spaltfläche beeinflussen müsse. Es zeigte sich in der Tat, daß die Krystallfläche, wenn der Strom längere Zeit durchgeschickt wurde, ein anderes Verhalten zeigte als gewöhnlich.

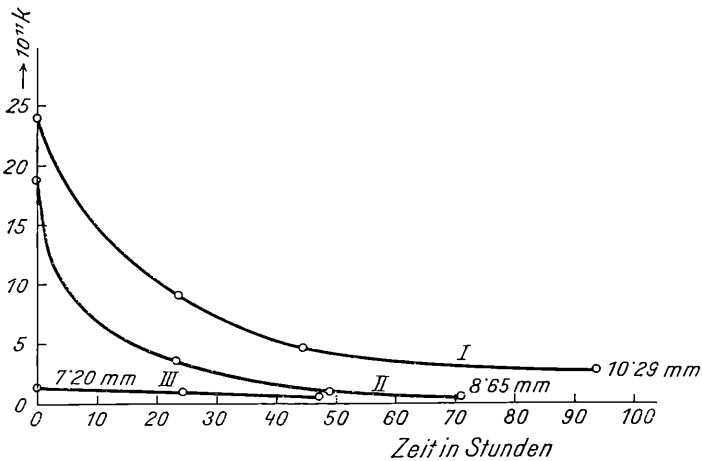


Fig. 4.

In der Kurve von Fig. 5 ist die Änderung des α bei angelegter Spannung in Abhängigkeit von der Zeit eingezeichnet. Der Dampfdruck beträgt 8.65 mm. Man sieht, daß die Kurve gleich nach dem Spalten fällt. Hier überwiegt noch die starke Abnahme der Leitfähigkeit den Effekt, der durch den Strom hervorgerufen wird. Nach 5 Minuten beginnt die Kurve zu steigen.

Am nächsten Tag war die Leitfähigkeit auf das Doppelte gestiegen und erreichte am dritten Tag beiläufig den dreifachen Wert. Der Krystall zeigte beim Herausnehmen eine Trübung, die bei allen derartigen Versuchen je nach dem Dampfdruck stärker oder schwächer entstand. Es ist wahrscheinlich, daß der Strom auf der Spaltebene eine Elektrolyse in Gang setzt. Die Trübung bestünde dann aus dem abgeschiedenen Natriumhydroxyd. Zwar zeigte sich beim Benetzen mit einer alkoholischen oder wässrigen Phenolphthaleinlösung keinerlei Änderung der Farbe; wurde aber derselbe Krystall im elektrischen Ofen auf 200° C. erhitzt, so zeigte er an

der benetzten Stelle eine deutliche Rotfärbung. Ein zum Vergleich mit Phenolphthalein behandelter und dann erhitzter Krystall, der nicht unter Spannung gewesen war, zeigte jedoch keine Rotfärbung, so daß man annehmen kann, daß sich tatsächlich eine Natriumhydroxydschicht bildet, wenn der Indikator auch erst in der Hitze reagiert.

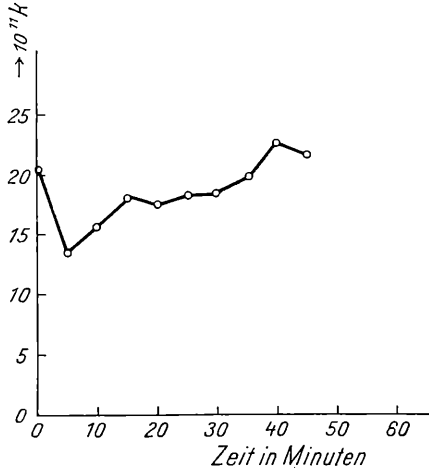


Fig.

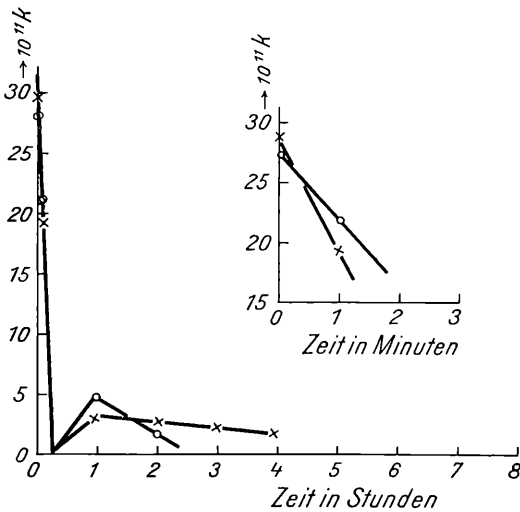


Fig. 6a, b.

Daß die Abnahme des Leitvermögens gleich nach dem Spalten am stärksten ist, zeigten spätere Versuche. Es trat da in der ersten Minute eine Abnahme um fast ein Drittel ein. Weil es aber sehr selten gelingt, den ersten hohen Wert zu bekommen, sind in allen bisherigen Kurven die ersten hohen Werte solche, die nach beiläufig einer Minute auftreten. In beiden Kurven von Fig. 6a, die bei einem

Dampfdruck von 8.65 mm aufgenommen wurden, wurden zufällig höhere Anfangswerte erhalten. Fig. 6b zeigt für beide die Abnahme der Leitfähigkeit in der ersten Minute. Da auch der höhere Wert erst einige Sekunden nach dem Spalten gemessen ist, ist anzunehmen, daß das Leitvermögen im Augenblick des Spaltens noch höher ist. Bei einem durch die Farben dünner Blättchen wahrnehmbaren Sprung setzt auch sofort die starke Leitfähigkeit ein.

Fig. 7 veranschaulicht die Abnahme des Leitvermögens in solchen Zeitabständen, in denen die Veränderung durch den beim Messen durchgeschickten Strom praktisch wieder aufgehoben sein dürfte. In der ersten Viertelstunde zeigt sich ein ziemlicher Abfall. Wird aber eine Viertelstunde später wieder gemessen, bekommt man dieselbe Sekundenzahl oder eine nur etwas geringere. Es war

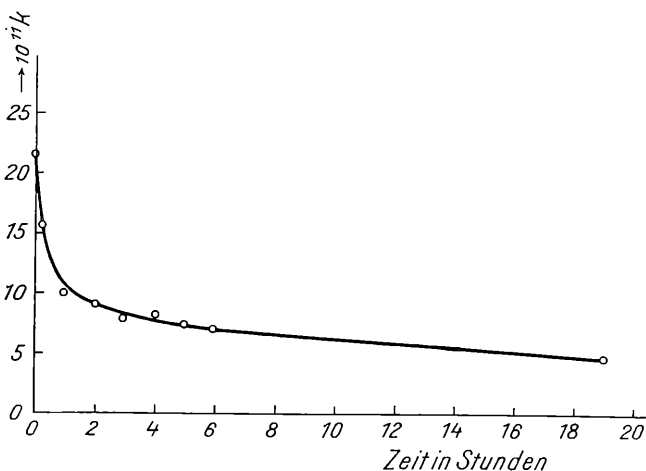


Fig. 7.

notwendig, den Krystall drei Viertelstunden ruhen zu lassen, bevor man die dritte Messung machte. Am nächsten Tag erhielt man einen ähnlichen Wert, wie er sich aus Kurve II in Fig. 4, die bei demselben Dampfdruck aufgenommen wurde, ergeben würde. Gleich nach dem Spalten kann man in kürzeren Abständen messen, um ein Fallen der Leitfähigkeit festzustellen, wie es aus den erwähnten Werten von Fig. 6b hervorgeht, wo zwei Messungen innerhalb einer Minute gemacht wurden. Für den Dampfdruck von 8.65 mm hatten die Kurven jedesmal einen ähnlichen Verlauf wie die gezeichnete, so daß man sie wohl als Vergleichskurve für die folgenden Versuche, die alle bei demselben Dampfdruck (8.65 mm) gemacht wurden, verwenden kann.

Es wurde das Verhalten der frischen Spaltfläche nach einer Trocknung mit konzentrierter Schwefelsäure beobachtet. Wurde das Trockenmittel entfernt und derselbe Dampfdruck, wie er beim Spalten vorhanden war, wieder hergestellt, so erlangte der Krystall nicht

mehr die Leitfähigkeit, die er, wenn er ununterbrochen unter demselben Dampfdruck geblieben wäre, nach Verlauf dieser Zeit hätte haben müssen (Fig. 6a). Die Werte gleich nach dem Spalten wurden noch gemessen, dann sofort konzentrierte Schwefelsäure in den Apparat gegeben. Diese wurde nach einer halben Stunde herausgenommen und die verdünnte wieder hineingegeben. Eine Stunde nach dem Spalten wurde wieder gemessen. Voraussichtlich ist da der Dampfdruck schon im Gleichgewicht. Bei Anwesenheit des Trockenmittels wurde immer festgestellt, daß die Leitfähigkeit vollkommen verschwunden war.

Im Hinblick auf die Versuche von G. Tammann¹ mit Glimmer wurde geprüft, ob ein auf eine frische Steinsalzspaltfläche gesetzter Wassertropfen ihre Eigenschaften beeinflusst. Nach G. Tammann wird die Stelle des Glimmers, auf der sich der Tropfen befunden hatte, trübe, während die Umgebung spiegelnd bleibt. Es tritt also an der benetzten Stelle das Altern früher ein als in dem anderen Teil der Spaltfläche, was damit erklärt wird, daß Trümmer von Glimmermolekülen bei Entfernung des Tropfens mitgehen und so die Anziehungskraft bedeutend verringert wird.

Beim Steinsalz breitet sich ein Wassertropfen sofort über die ganze Spaltfläche aus. Nach dem Trocknen ergaben sich schwankende Resultate, so daß ein Vergleich mit dem Verhalten des Glimmers nicht durchgeführt werden kann.

Es wurde auch die Wirkung beobachtet, die das Überspringen von Funken auf alten Krystallflächen hervorruft. Die Funken wurden mit einer Influenzmaschine erzeugt; der Krystall mußte jedesmal aus dem Apparat herausgenommen werden. Es zeigte sich eine mit zunehmender Funkenzahl stärker werdende Leitfähigkeit, ob man nun die Funken in der Richtung des Meßfeldes oder senkrecht dazu über die Fläche gehen ließ.

Gealterte Krystallflächen erhalten auch durch Behandlung mit Kathodenstrahlen wieder die Fähigkeit in feuchter Luft leitend zu werden. Um die Wirkung der Kathodenstrahlen allein, ohne zerstäubtes Kathodenmetall zu bekommen, wurden zuerst Zaponlack- und dann, da diese sehr leicht rissen, Aluminiumfolien zwischen Krystallfläche und Kathode gespannt. Der Strom durch die Röhre hatte eine Stärke von zirka 1 Milliampere, und die Parallelfunkensstrecke betrug zirka 3 cm. Bei einer Bestrahlungsdauer von weniger als einer Minute durch die Zaponlackfolie hindurch zeigte der Krystall in feuchter Luft eine etwas bessere Leitfähigkeit, die aber sehr schnell verschwand. Bei längerer Bestrahlungsdauer riß die Folie. Mit Aluminiumfolien zeigte sich nach 2 Minuten noch keine Veränderung. Nach einer Bestrahlungsdauer von 5 Minuten trat ein stärkeres Leitvermögen auf, das in beiläufig 3 Stunden vollkommen verschwand. Die Abnahme des Leitvermögens erfolgte am Anfang am raschesten. Ein ähnliches Leitvermögen bekam man, wenn man

ohne jede Folie ganz kurz, zirka 10 Sekunden, bestrahlte, nur zeigte der Krystall in diesem Fall ein viel langsames Abklingen. Er erreichte erst nach 10 Tagen sein ursprüngliches Leitvermögen. Ein Krystall wurde ohne Folie eine Minute lang den Kathodenstrahlen ausgesetzt. Man konnte die Gelbverfärbung und die stärkere Leitfähigkeit konstatieren. Nach einem 5 Minuten langen Erhitzen in einem elektrischen Ofen, der eine Temperatur von 200° C. besaß, war die Leitfähigkeit vollkommen verschwunden, während der Krystall jetzt eine Blaufärbung aufwies. Das bei diesen Versuchen auftretende Leitvermögen beträgt nur ungefähr den dreihundertsten Teil von dem beim Spalten erhaltenen.

Eine ähnliche Beeinflussung des Steinsalzes wurde von R. Frisch¹ bei den Versuchen mit schnellen Kathodenstrahlen nachgewiesen. Er beobachtete, daß die verfärbten Stellen ein stärkeres Leitvermögen zeigten, das im Laufe von wenigen Tagen gemeinsam mit der Verfärbung verschwand. Es zeigten auch solche Stücke Verfärbung und stärkeres Leitvermögen, die gegen die Kathode so abgeschirmt waren, daß sie von den schwächer ablenkbaren Metallteilchen nicht getroffen werden sollten, die von der Kathode losgetrennt wurden. Bei den Versuchen mit langsamen Kathodenstrahlen zeigte sich eine eigentümliche Erscheinung, die darin bestand, daß sich auf Steinsalz und auch auf Platinblech ein dünnes Metallhäutchen bildete, das auch bei magnetischer Ablenkung der Kathodenstrahlen stets an der am stärksten verfärbten Stelle, das ist jene, die von den konzentrierten Kathodenstrahlen getroffen wird, die größte Festigkeit zeigte.

Im Hinblick auf die hier mitgeteilten Versuche könnte diese Erscheinung vielleicht dahin gedeutet werden, daß die von den Kathodenstrahlen getroffenen Stellen die diffus zerstreuten Metallteilchen ebenso zusammenhängender kondensieren wie den Wasserdampf.

Scheinbar im Widerspruch damit stehen folgende Angaben P. H. Carr's,² daß z. B. eine Goldplatte, wenn sie Quecksilberdampf ausgesetzt wird, an den nichtbeschossenen Stellen stärkere Amalgamierung zeigt als an den von den Kathodenstrahlen getroffenen. Dies könnte dadurch verursacht sein, daß sich beim Bestrahlen ohne Folie ein Niederschlag von Kathodenmetall bildet, der dem Amalgamieren hinderlich ist.

Um zu sehen, ob die Gase der Atmosphäre das Altern begünstigen, wurde ein Teil der Krystallhälften in einem hochevakuierten Rohr aufbewahrt, während der andere Teil zum Vergleich an der Luft blieb. Es zeigte sich, daß die im Vakuum entgasten Teile genau so gealtert waren wie die Vergleichsstücke.

Dies besagt allerdings noch nicht viel, da nach H. Frazer die Adsorption von Luft auch bei niedrigen Drucken sehr rasch erfolgt.

¹ R. Frisch, *Mitteil. d. Inst. f. Radiumforschung* Nr. 197; diese *Sitzungsber. (IIa)*, Bd. 136, p. 57 (1927).

² P. H. Carr, *Physik. Ber.*, p. 1786 (1929).

Die geschilderten Erscheinungen sind ganz unabhängig von einer etwa noch im Krystall vorhandenen Mutterlauge, da aus der Schmelze gezogene reine Natriumchloridkrystalle ebenso nach dem Spalten ein stärkeres Leitvermögen zeigen, das mit der Zeit verschwindet, wie die natürlichen.

Bei den Vorgängen auf der frischen Spaltfläche scheint es sich um reine Adsorption und keine Absorption zu handeln, da die Adsorptionsgeschwindigkeit sicher sehr groß ist.

Gegen die Druckachse konvexe Kurven wurden auch von F. Durau¹ für die Adsorption von Gasen an erhitztem Steinsalz und von O. Masson² für die Adsorption von Wasserdampf an Baumwolle erhalten.

Nach F. Durau wird die Adsorption durch Gitterstörungen an der Oberfläche eines Krystalls vergrößert, weil jeder Gitterstörung ein gewisser Energiebetrag zukommt. Beim Erhitzen gleichen sich diese Energiebeträge aus, so daß die Adsorption sinken muß.

Auf einer frischen Spaltfläche könnte man sich die Vorgänge vielleicht so vorstellen, daß durch das Spalten — ebenso wie durch die Kathodenstrahlen — Ionen frei werden, die leicht beweglich und ziemlich gleichmäßig über die Oberfläche verteilt sind und deshalb den adsorbierten Wasserdampf auf der ganzen Fläche verbreiten. Mit der Zeit schließen sich diese Ionen zu kleinen Kryställchen zusammen, die als Kondensationskerne einzelner, getrennter Tröpfchen dienen.

Für diese Annahme war es von Wichtigkeit, das Verhalten der frischen Spaltflächen bei höheren Temperaturen zu untersuchen. Da man diese im Apparat nicht erreichen konnte, mußte der Krystall nach dem Spalten auf ein gewisse Zeit in einen elektrischen Ofen mit der gewünschten Temperatur kommen. Er wurde dann erst wieder in den Apparat gegeben, wenn er sich auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte, und eine halbe Stunde nachher gemessen. Man bekam auf diese Art die Kurven von Fig. 8 (8a für 50° C., 8b für 100° C. und 8c für 200° C.). Auf der Abszissenachse sind die Zeiten aufgetragen, die der Krystall jedesmal im Ofen zubrachte, auf der Ordinatenachse die relativen Werte der Leitfähigkeit, bezogen auf die Leitfähigkeit nach dem Spalten als Einheit. Man sieht, daß bei 200° C. eine Stunde Ausheizen genügt, um ein vollkommenes Verschwinden des Leitvermögens zu bewirken. Wurde ein frisch gespaltener Krystall während 30 Sekunden direkt in eine Gasflamme gehalten, so war die Leitfähigkeit schon nach dieser kurzen Zeit verschwunden.

Bei gepreßtem³ natürlichem Steinsalz erfolgt die Rekrystallisation auch um so rascher, je höher die Temperatur ist. Es läßt sich

¹ F. Durau, *Annalen d. Physik*; Bd. 87, p. 376 (1928).

² O. Masson, siehe H. Freundlich, *Kapillarchemie*, p. 220, Fig. 3.

³ K. Przibram, *Mittel. d. Inst. f. Radiumforschung* Nr. 232, diese Sitzungsber. (IIa), Bd. 138, p. 353 (1929).

hier zwischen Rekrystallisationsgeschwindigkeit und absoluter Temperatur eine Beziehung, entsprechend der van't Hoff'schen Gleichung:

$$\ln k = B - \frac{C}{T}$$

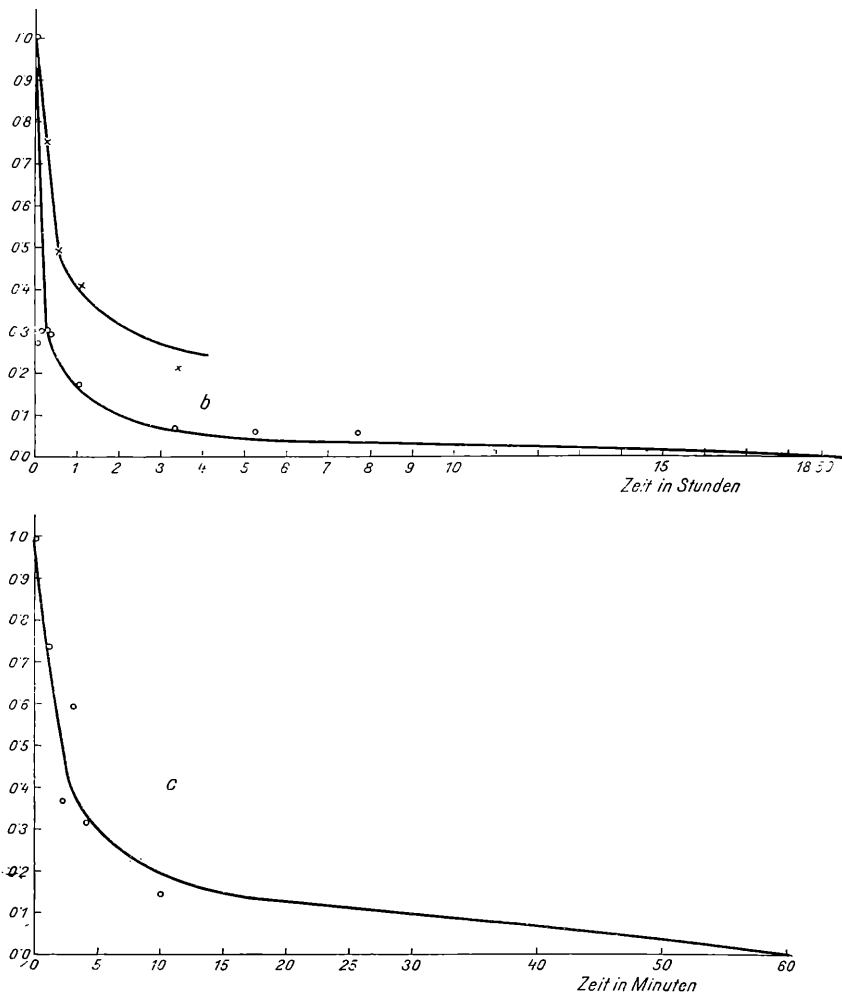


Fig. 8.

herstellen, wenn man für k die reziproken Werte der Zeit einsetzt, nach der gerade die erste Rekrystallisation eintritt. Für die Konstante C , durch die die Ablösearbeit der Teilchen gemessen wird, ergeben sich in diesem Fall Werte von 3000 und 6900, je nachdem man die Rekrystallisationsgeschwindigkeit bei niedrigeren oder höheren Temperaturen in Betracht zieht. Einen ähnlichen Wert

für C , nämlich 5000, erhielt B. Zekert¹ bei der Beobachtung der Entfärbung des durch Bestrahlung verfärbten Steinsalzes. Das k ist hier durch die Konstante der Entfärbungsgeschwindigkeit gegeben.

Bei den in vorliegender Arbeit erwähnten Versuchen mit frischen Spaltflächen entsprechen die gefundenen Werte auch annähernd der van't Hoff'schen Gleichung, wenn man für das k die Geschwindigkeit des Alterns innerhalb der ersten ganzen, halben oder Viertelstunde einsetzt. Als Zeiteinheit wurde eine Stunde genommen und die Geschwindigkeit durch die Neigung der Kurve ausgedrückt.

Die Werte, die in den Kurven von Fig. 8 für die Leitfähigkeit eingezeichnet sind, sind zu tief, weil zwischen Ausheizen und Messen eine Zeit vergeht, innerhalb deren das Leitvermögen des Krystals auch abnimmt, und zwar in dem Maße, als es bei

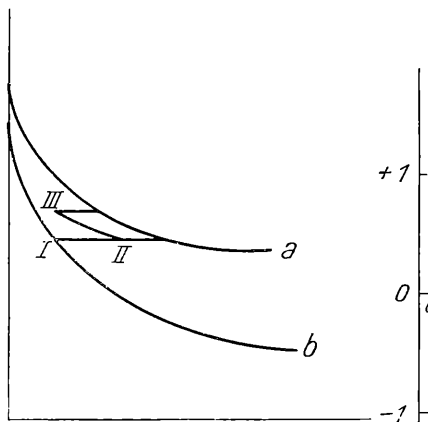


Fig. 9.

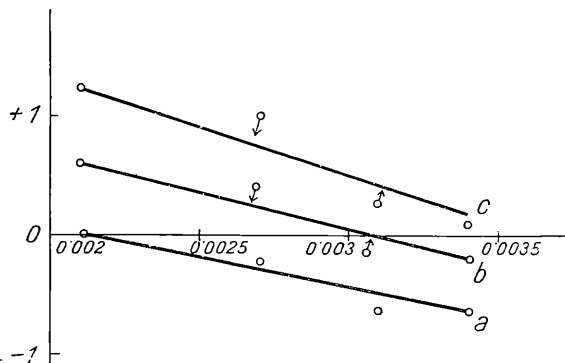


Fig. 10.

Zimmertemperatur ohne Ausheizen abnehmen würde. Um die Werte für die Abnahme der Leitfähigkeit während der Erhitzungszeit allein angenähert zu bekommen, wurde folgende Reduktion angewendet: Kurve a , Fig. 9, ist zum Beispiel die Abklingungskurve bei Zimmertemperatur; Kurve b die für eine andere Temperatur. Der Punkt I müßte eigentlich in II liegen, da die Zeit bis zum Messen um die Zeitstrecke I bis II länger war. Um den wirklichen Punkt zu bekommen, muß man um eben diese Zeit auf a zurückgehen und parallel verschieben, wodurch man den Punkt III als gesuchten Punkt findet. Bei sehr kleiner Leitfähigkeit kann man dieses Verfahren nicht anwenden, da Kurve a nicht ausreicht. Weil aber die Abklingungskurve für Zimmertemperatur dann auch schon sehr flach ist, kommt der Fehler nicht in Betracht.

In Fig. 10 sind die Geraden eingezeichnet, die man bekommt, wenn man auf der Abszissenachse die reziproken Werte der

¹ B. Zekert, Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 203, Wiener Ber. (IIa). Bd. 136, p. 337 (1927).

absoluten Temperatur, auf der Ordinatenachse die natürlichen Logarithmen der Neigung einzeichnet. Fig. 10a gibt den $\ln k$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ für 1 Stunde Ausheizen, 10b für eine halbe und 10c für eine

Viertelstunde. Die Konstanten C sind in diesem Fall: für eine Stunde Ausheizen 474·7, für eine halbe Stunde 604 und für eine Viertelstunde 777 nach den Gleichungen:

$$\ln k = 0\cdot997 - \frac{474\cdot7}{T}$$

$$\ln k = 1\cdot856 - \frac{604}{T},$$

$$\ln k = 2\cdot843 - \frac{777}{T}$$

Die Werte für C sind geringer, als die in den Arbeiten von K. Prziham und B. Zekert angegebenen, was man sich so erklären könnte, daß hier die Ablösearbeit kleiner ist, weil man es hier mit Ionen an der Oberfläche zu tun hat.

Der Nachweis, daß das Altern der frischen Steinsalzflächen mit steigender Temperatur rascher erfolgt, scheint gegen eine andere, zunächst vielleicht plausibler erscheinende Deutung zu sprechen, daß nämlich das Altern auf Adsorption von Luft beruhe; da bei höheren Temperaturen weniger Luft adsorbiert wird, wäre nämlich dann das raschere Altern bei hohen Temperaturen nicht verständlich.

Zusammenfassung.

Es wird die Leitfähigkeit, die frische Steinsalzsplattflächen in feuchter Luft zeigen, in ihrer Abhängigkeit von Dampfdruck, Temperatur und Alter näher untersucht. Die Leitfähigkeit wird bei Zimmertemperatur erst bei Dampfdrücken oberhalb 4·4 mm merklich. Die Dampfdruckleitfähigkeitskurven sind gegen die Dampfdruckachse konvex. Außer durch Spalten zeigt Steinsalz die hier untersuchte Leitfähigkeit auch nach Behandlung mit Funkenentladung oder Kathodenstrahlen. Die Leitfähigkeit verschwindet mit der Zeit, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur ist, wobei eine annähernd lineare Beziehung zwischen der Alterungsgeschwindigkeit und der reziproken absoluten Temperatur gefunden wird.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138 2a](#)

Autor(en)/Author(s): Hoschtalek Marie

Artikel/Article: [Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 244. Über die Leitfähigkeit an alten und neuen Steinsalzflächen in feuchter Luft. 767-780](#)