**5. Die elektrische Leitfähigkeit
des reinen Hexans;
von George Jaffé.**

(Leipziger Habilitationsschrift 1908.)

Inhalt: Arbeitsplan. — Die elektrische Meßmethode. — Das Reinigungsverfahren. — Versuchsergebnisse. — Die äußere Strahlung. — Einfluß der Feldstärke. — Einfluß der Feldrichtung. Aufladung. — Einfluß der Temperatur. — Einfluß der Gefäßwände. Strahlung gewöhnlicher Materialien. — Erzwungene Leitfähigkeit. — Ausblick. — Zusammenfassung der Ergebnisse.

Arbeitsplan.

Die geringe elektrische Leitfähigkeit flüssiger Isolatoren ist schon häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen.¹⁾ Die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiete beschäftigen sich hauptsächlich mit dem Studium der Anomalien, welche beim Stromdurchgang durch schlechtleitende Flüssigkeiten auftreten.²⁾ Die Angaben, welche sich bei verschiedenen Autoren über den Absolutbetrag der elektrischen Leitfähigkeit flüssiger Dielektrika finden, zeigen untereinander außerordentlich starke Abweichungen. Es ist lange bekannt, daß diese mangelnde Übereinstimmung auf den verschiedenen Reinheitsgrad der untersuchten Flüssigkeitsproben zurückzuführen ist, und die Abnahme des Leitvermögens mit zunehmender Reinheit ist auch schon experimentell bestätigt.³⁾ Dagegen ist es noch in keinem Falle unternommen worden, den störenden Einfluß der Verunreinigungen planmäßig zu beseitigen und die Fragen zu beantworten, ob einem flüssigen Isolator überhaupt eine Eigenleitfähigkeit zuzuschreiben ist, und wenn dem so ist, welchen Gesetzen sie folgt. Die vorliegende Untersuchung wurde in

1) Man vgl. die Literatur-Zusammenstellung in Winkelmanns Handbuch der Physik. II. Aufl. Bd. IV. p. 442—445.

2) Literatur bei E. v. Schweidler, Ann. d. Phys. **24**. p. 711. 1907.

3) z. B. E. v. Schweidler, Ann. d. Phys. **5**. p. 483. 1901.

der Absicht unternommen, wenn möglich, die Antwort auf diese Fragen wenigstens für *einen* flüssigen Isolator zu geben.

Es ließ sich von vornherein erwarten, daß einer von zwei Fällen eintreten mußte, falls es gelingen sollte, die störenden Beimengungen ganz zu beseitigen. Das Dielektrikum kann zu einem meßbaren Betrage dissoziiert sein; es besitzt dann, wie etwa das Wasser, eine wohldefinierte Eigenleitfähigkeit und verhält sich wie ein Elektrolyt. Aber auch, wenn die Eigendissoziation so klein sein sollte, daß die durch sie bedingte Leitfähigkeit sich der Wahrnehmung entziehen würde, war vorauszusehen, daß die Leitfähigkeit des Isolators nicht unter einen bestimmten Betrag sinken würde. Es ist nämlich durch Curies Entdeckung bekannt, daß flüssige Isolatoren durch die Strahlung radioaktiver Stoffe leitend gemacht werden. Nun läßt sich kein Leitfähigkeitsgefäß bauen, in dem die Flüssigkeit dem Einflusse radioaktiver Strahlung ganz entzogen wäre; die Strahlung der Gefäßwände — mag sie nun vom Material des Gefäßes selbst, oder von radioaktiven Beimengungen herühren —, und die durchdringende Strahlung, die bisher überall an der Erdoberfläche nachgewiesen ist, lassen sich nicht beseitigen. Dieselben Ursachen also, welche Gasen in geschlossenen Gefäßen eine geringe Leitfähigkeit erteilen, werden auch flüssige Isolatoren bis zu einem gewissen Grade leitend machen; ja, es läßt sich voraussehen, daß eine Flüssigkeit bei genügend großen Feldstärken ein größeres Leitvermögen zeigen wird, als ein Gas in dem gleichen Gefäß, da das dichtere Medium einen größeren Betrag der Strahlung absorbiert.

Also auch in diesem Falle ist eine meßbare Leitfähigkeit des flüssigen Isolators zu erwarten, eine Leitfähigkeit, die aber nun ganz andere Gesetzmäßigkeiten zeigen würde, als eine durch Eigendissoziation bedingte: die Flüssigkeit würde sich nämlich verhalten, nicht wie ein schwacher Elektrolyt, sondern wie ein dichtes Gas. Die Entscheidung der Frage, welche dieser zwei Möglichkeiten vorliegt, bietet offenbar ein prinzipiell ungleich größeres Interesse, als die numerische Festlegung der Leitfähigkeit einer Flüssigkeit; diese Entscheidung ist im folgenden versucht worden, und es wird sich zeigen, daß alle empirischen Tatsachen zugunsten der Auf-

fassung sprechen, daß sich Hexan bezüglich seiner elektrischen Leitfähigkeit verhält wie ein dichtes Gas.

Die elektrische Meßmethode.

Das Hexan wurde als Untersuchungssubstanz gewählt, weil durch frühere Versuche festgestellt war, daß Petroläther der Reinigung sehr viel geringere Schwierigkeiten entgegengesetzt, als andere flüssige Isolatoren, wie etwa Benzol, Schwefelkohlenstoff u. dgl. Es war auch schon bekannt¹⁾, daß die spezifische Leitfähigkeit jedenfalls geringer ist als $10^{-18} \Omega^{-1}$, es mußte also von vornherein auf eine möglichst große Empfindlichkeit der elektrischen Meßmethode gesehen werden. Die Vorversuche wurden mit Hilfe eines empfindlichen Dolezalelektrometers und mit Platten- und Zylinderkondensatoren verschiedener Form und Größe ausgeführt. Von der Benutzung des Elektrometers und von Plattenkondensatoren wurde wegen ihrer großen elektrostatischen Kapazität später wieder abgesehen. Den kleinsten Wert der Kapazität erzielt man bei einer Anordnung, wie sie bei der Messung von Gasleitfähigkeiten üblich ist: man läßt einen Draht als innere Elektrode eines Zylinderkondensators in die Flüssigkeit tauchen und bringt oberhalb der Flüssigkeit unmittelbar an dem Drahte ein schmales Goldblatt an. Bei dieser Anordnung stellte sich jedoch der Übelstand heraus, daß sich Flüssigkeitsdampf auf dem Goldblatt niederschlägt und dieses dann leicht an der Elektrode haften bleibt, auch lassen sich dem Goldblatt nicht so hohe Potentiale erteilen, wie es für die Messung gerade an Flüssigkeiten erwünscht ist. Beide Schwierigkeiten lassen sich durch Benutzung eines Elektroskops in der von C. T. R. Wilson²⁾ angegebenen Form beseitigen; ein solches kam darum bei den im folgenden beschriebenen Versuchen ausschließlich zur Verwendung, und es ergab sich die nachstehend skizzierte Versuchsanordnung.

Als Leitfähigkeitsgefäß diente ein Zylinderkondensator aus Messing von 4,0 cm äußerem Durchmesser und 18 cm Höhe. Der äußere Zylinder *A* war mit einem festschließenden

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. **24**, p. 257. 1908.

2) C. T. R. Wilson, Proc. Camb. Phil. Soc. Vol. 12. Part II. 1903.

Deckel A' versehen, und dieser Deckel trug die Isolationen J , den Schutzring C und die innere Elektrode B : einen Messingstab von 3 mm Durchmesser.

$\frac{1}{4}$ natürliche Größe.

Der Schutzring C wurde so lang gewählt, daß er stets in die Flüssigkeit hineintauchte; auf diese Weise wurde bewirkt, daß immer das gleiche Flüssigkeitsvolumen der Messung unterworfen wurde, auch wenn im Laufe lange dauernder Versuche ein geringer Teil der Flüssigkeit verdunstete. Die Elektrode B stand mittels des Quecksilbertäßchens D und des Drahtes E mit dem Goldblatt G des Elektroskops in Verbindung. Das Goldblatt war nur etwa 0,4 mm breit und seine Stellung wurde in einem Mikroskop mit Okularskala abgelesen; Vergrößerung und Skala waren derart, daß 40 Skalenteile auf 1 mm kamen; Zehntel der Skalenteile konnten noch geschätzt werden.

Der Verbindungsdraht E war mit einer elektrostatisch schirmenden Hülle K umgeben; diese Hülle, der Schutzring C und das Elektroskopgehäuse waren dauernd zur Erde abgeleitet. Die Elektrode H des Elektroskops stand mit einer Hilfsbatterie O in Verbindung, und der äußere Zylinder A mit

einer andererseits zur Erde abgeleiteten Hochspannungsbatterie. Durch ein kleines Loch in der Hülle *K* tauchte ein kleiner Stift *L* in die Quecksilbertasse *D*; durch diesen Stift *L*, der mit einer Potentiometervorrichtung *N* verbunden war, konnte der inneren Elektrode *B* und dem Goldblatt ein beliebiges Potential erteilt und auf diese Weise die Skala geeicht werden.

Die Empfindlichkeit des Elektroskops konnte¹⁾ durch Änderung der Neigung des Elektroskops oder des Potentials an *H* in weiten Grenzen verändert werden. Bei der Schmalheit des verwendeten Goldblattes ließen sich Empfindlichkeiten bis zu 0,002 Volt/Skt. erreichen, aber bei dieser Empfindlichkeit zeigen sich störende Nebeneinflüsse. Die mittlere Empfindlichkeit, mit der gearbeitet wurde, betrug 0,004—0,005 Volt/Skt. und auch schon bei dieser Empfindlichkeit gestattet das Instrument nur bei sorgfältiger Beachtung aller Nebenumstände zuverlässige Beobachtungen. Vor allem ist es sehr empfindlich gegen Wärmestrahlung: bringt man nur die Hand in die Nähe, so verschiebt sich die Lage des Goldblattes um mehrere Skalenteile. Um diese Fehlerquelle möglichst zu beseitigen, wurde das Elektroskop in einen Asbestkasten mit Glimmerfenstern eingebaut.

Ferner ist beim Arbeiten mit so großer Empfindlichkeit unbedingte Konstanz des Hilfspotentials an *H* erforderlich, weil das Goldblatt gegen Schwankungen dieses Potentials fast ebenso empfindlich ist, wie gegen Veränderung seines eigenen Potentials. Das zur Aufladung von *H* erforderliche Potential betrug 104—106 Volt; bei allen endgültigen Versuchen kam eine Batterie von großen Akkumulatoren (54 Amp. Stunden Kapazität) zur Verwendung; diese Batterie erfüllte über lange Zeiten alle Anforderungen an Konstanz.

Ferner ist zu beachten, daß bei großer Empfindlichkeit, diese sehr stark von der Lage des Goldblattes abhängt; es genügt durchaus nicht, die Skala an einer einzigen Stelle zu eichen. Aus diesem Grunde ist es erwünscht, das Goldblatt dauernd an derselben Stelle der Skala zu halten. Um dieses zu ermöglichen, war folgende Einrichtung getroffen: die Hilfsbatterie *O* war nicht an ihrem Ende geerdet, sondern die

1) l. c.

letzte Zelle Q war über einen großen Widerstand R geschlossen und mittels eines Schleifkontakts konnte ein beliebiger Punkt dieses Widerstandes geerdet werden. Durch Verschieben des Schleifkontakts war es nun ein leichtes, das Goldblatt dauernd an derselben Stelle zu halten.

Endlich ist noch äußerste Konstanz der an A liegenden Hochspannungsbatterie erforderlich. Bei der geringen elektrostatischen Kapazität des ganzen Systemes wird während der Messung (d. h. wenn das Stäbchen L entfernt ist) die Lage des Goldblattes störend beeinflusst, wenn das Potential an A auch nur um einen ganz geringen Bruchteil eines Volts schwankt, und zwar ist die Schwankung die gleiche, wenn das Potential von 0 bis ϵ oder von a bis $(a + \epsilon)$ schwankt; es genügt also nicht eine gewisse prozentische Konstanz der Hochspannungsbatterie, sondern die absoluten Schwankungen dürfen nicht einen bestimmten Betrag überschreiten. Das ist natürlich bei hohen Potentialwerten — und es kamen Potentiale bis zu 2000 Volt zur Verwendung — viel schwerer zu erreichen, und es ist auf Fehler, die aus diesem Umstande entspringen, Rücksicht zu nehmen. Wird z. B. ein an sich schon hohes Potential an A auf seinen doppelten Betrag erhöht, so steigt durch die unvermeidlichen Isolationsfehler innerhalb der Batterie und in den Zuleitungen die Belastung der Batterie; dadurch sinkt das Potential um einen minimalen Betrag, bis sich wieder stationäres Gleichgewicht eingestellt hat. Das Sinken des Potentials läßt nun den Strom durch den Kondensator zu klein erscheinen und die ersten Messungen nach Anlegen eines sehr hohen Potentials sind fehlerhaft. Diese Erscheinung wurde häufig beobachtet.

Aus allen diesen Gründen ist nun größte Vorsicht bei Ausführung der Messungen am Platze. Diese wurden in zweifacher Weise ausgeführt. Nach der einen Methode wurde das Stäbchen L entfernt und nun die Zeit beobachtet, welche das Goldblatt braucht, um über eine gegebene Anzahl von Teilstrichen zu wandern; dabei wurde die Empfindlichkeit vor und nach jeder Ablesung bestimmt. Die Anzahl der Teilstriche betrug fast immer 10—12, was einer Aufladung auf 0,05 Volt entspricht. Bei einer so kurzen Strecke auf der Skala ist natürlich der Ablesungsfehler nicht zu vernachlässigen, wenn

sich auch der Zeitpunkt sehr genau bestimmen läßt, an dem der eine Rand des Goldblattes mit einem Teilstrich zusammenfällt. Eine längere Aufladung wurde vermieden, weil sonst die Isolation stärker beansprucht wird und auch die Wahrscheinlichkeit wächst, daß sich die Nullage während der Messung verschiebt. Diese Methode, die Messung auszuführen, erwies sich dann als zweckmäßig, wenn der Versuch nicht sehr lange dauerte, etwa 4—6 Minuten; das war bei allen Messungen mit Hexan und Petroläther der Fall. War dagegen Luft in dem Kondensator, so dauerte der Versuch länger, etwa 30—60 Minuten, und die Beobachtungen wurden in anderer Weise ausgeführt. In diesem Falle blieb das Stäbchen *L* während einer gegebenen Zeit entfernt, und es wurde dann durch Umstöpseln des Rheostaten *N* das Potential bestimmt, bis zu dem sich das System in jener Zeit aufgeladen hatte.

Häufig kamen beide Methoden zur Anwendung und gaben dann stets übereinstimmende Resultate. Immer wurde peinlich auf Konstanz der Nullage gesehen. Hatte sich diese während der Messung um mehr als einen Teilstrich verschoben, so wurde die Messung verworfen; bei geringeren Schwankungen wurde eine Korrektur angebracht. Es mag noch erwähnt werden, daß das Goldblatt auch gegen mechanische Erschütterungen sehr empfindlich ist, und daß sich an stürmischen Tagen darum genaue Messungen nicht ausführen lassen. Die Genauigkeit der Methode dürfte mit 5 Proz. Fehlergrenze nicht überschätzt sein; einzelne Beobachtungen zeigten allerdings größere Schwankungen bis zu 10 und manchmal 15 Proz., aber das dürfte in Schwankungen der beobachteten Größe seine Ursache haben. Darum schien es auch aussichtslos, die Genauigkeit der Methode weiter steigern zu wollen, und es wurde mehr Wert darauf gelegt, möglichst zahlreiche Einzelbeobachtungen vorzunehmen. Alle in dieser Arbeit gegebenen Zahlen sind Mittel von mindestens fünf Einzelbeobachtungen, häufig von sehr viel mehr.

Es müssen noch einige Worte über die Isolation und ihre Prüfung gesagt werden. Bei den Vorversuchen kam Ebonit zur Verwendung, aber es stellte sich heraus, daß dieses von den Kohlenwasserstoffen angegriffen wird. Dagegen erwies sich Bernstein als ganz beständig. Die Isolationsprüfung wurde

in solcher Weise vorgenommen, daß sich daraus eine Korrektur für die Beobachtungen herleiten ließ. Macht man nämlich die in erster Annäherung zutreffende Annahme, daß die Verluste durch mangelhafte Isolation in jedem Augenblick der Ladung des isolierten Systems proportional sind, so läßt sich der Proportionalitätsfaktor q bestimmen, wenn man die konstante Leitfähigkeit einer bestimmten Flüssigkeits- oder Gasprobe über verschieden lange Zeiten, oder von verschiedenen Anfangspotentialen ausgehend, mißt. q ergab sich zu etwa 0,004 auf eine Minute bezogen. Daraus folgt nun, daß die Korrekturen bei den Messungen an Flüssigkeiten unter 2 Proz. liegen, also vernachlässigt werden können. Bei den Messungen an Gasen beträgt die Korrektur, je nach Dauer des Versuches 6–13 Proz.; sie ist im folgenden immer angebracht.

Sollen die gemessenen Ströme in absolutes Maß umgerechnet werden, so muß die elektrostatische Kapazität des sich aufladenden Systemes bekannt sein. Da die beobachteten Aufladungen zu klein waren, um direkt nach irgend einer gebräuchlichen Methode in absolutem Maß bestimmt zu werden, wurde die Leitfähigkeit erst durch Bestrahlung mit einem Radiumpräparat aus gegebener Lage erhöht. Die auf diese Weise zustande kommenden Ströme wurden dann einmal mit dem Elektroskop und zum zweitenmal mit einem Curieschen Piezoquarz in absolutem Maß gemessen. Aus der Vergleichung beider Werte läßt sich die elektrostatische Kapazität der Meßanordnung herleiten. Sie ergab sich zu 16,2 cm, wenn der Kondensator mit Hexan gefüllt war, und zu 13,9 cm, wenn der Kondensator mit Luft erfüllt war. Die gemessenen Ströme lagen zwischen den Grenzen $1 \cdot 10^{-16}$ Amp. und $6 \cdot 10^{-13}$ Amp. Ersterer Wert stellt noch nicht die äußerste Grenze der Methode dar, wenn auf die Verluste durch mangelnde Isolation genügende Rücksicht genommen wird.

Das Reinigungsverfahren.

Über die Reinigung der Flüssigkeiten ist nicht viel zu sagen. Das Verfahren, welches zur Anwendung kam, war das denkbar einfachste: fortgesetzte Destillation abwechselnd mit lange dauerndem Stromdurchgang. Von speziellen, chemischen

Reinigungsmethoden (etwa Destillation über Calcium, Natrium oder dgl.) wurde von vornherein abgesehen, weil beim Hexan gar keine Anhaltspunkte vorliegen, welcher Art Verunreinigungen hauptsächlich in Betracht kommen. Auch kann man wohl allgemein aussagen, daß oberhalb eines bestimmten Reinheitsgrades jede chemische Operation ebensoviel Beimengungen neu schafft, wie sie beseitigt. Gesättigte Kohlenwasserstoffe erweisen sich gerade darum für den vorliegenden Zweck als geeignete Untersuchungssubstanzen, weil sie ein so geringes Lösungsvermögen für Stoffe jeder Art besitzen; entscheidend fällt auch ins Gewicht, daß sie nicht im mindesten hygroskopisch sind. Stoffe hingegen, welche, wie etwa Benzol, in hohem Grade hygroskopisch sind, werden durch einmaliges Umgießen an offener Luft verunreinigt; sie müßten unter Luftabschluß destilliert und in luftdicht schließenden Gefäßen gemessen werden: lauter Umstände, welche die Durchführung der Untersuchung fast zur Unmöglichkeit machen.

Im übrigen erwies sich selbst das Hexan als kapriziös genug; es ist nie vorherzusagen, ob sich eine Destillation als wirksam erweisen wird. Die ersten 3—4 Destillationen setzen die Leitfähigkeit regelmäßig um sehr merkliche Beträge herunter; ist die Leitfähigkeit aber schon sehr niedrig, so tritt bei der Destillation fast ebenso häufig Verschlechterung wie Verbesserung ein. Es ist beobachtet worden, daß die Leitfähigkeit durch eine Destillation auf ihren hundertfachen Betrag stieg, und das Umgießen der Flüssigkeit in ein anderes (vorher als sauber befundenes) Gefäß und Zurückgießen in den Kondensator sie vollständig verunreinigte. In solchen Fällen blieb nichts übrig, als die ziemlich langwierige Prozedur der Reinigung von vorne zu beginnen. Wenn demnach der Erfolg einer einzelnen Operation ungewiß bleibt, so ist doch mit Gewißheit auszusagen, daß Wiederholung des Verfahrens schließlich bei allen Substanzproben annähernd den gleichen Reinheitsgrad erzielen läßt.

Damit nun dieses erreichbar sei, ist vor allem peinlichste Sauberkeit aller zur Verwendung gelangenden Gefäße erforderlich. Es genügt nicht, diese mit Säure, destilliertem Wasser, Alkohol, Äther vorzuwaschen, sondern sie müssen immer wieder mit der langsam reiner werdenden Substanz ausgespült werden

und erlangen dann schließlich selbst den erforderlichen Reinheitsgrad. Dieses gilt namentlich von dem Meßkondensator selbst, der die letzten Spuren löslicher Verunreinigungen nur schwierig abgibt. Auch der Destillationskolben ist erst nach Ausführung mehrerer Destillationen so weit instand, daß man ihm eine reine Probe anvertrauen kann. Der Destillationskolben bestand natürlich nur aus Glas; als Verschuß diente ein eingeschliffener Glasstopfen, an dem ein kleiner Haken angeblasen war; an diesem Haken hing mittels eines Platinfadens das Thermometer. Abschluß der äußeren Luft bei der Destillation erwies sich nicht als notwendig.

Die Destillationen wurden nun so oft wiederholt, als sie sich als wirksam erwiesen; wie oft das der Fall ist, läßt sich aus den genannten Gründen nicht allgemein angeben; manchmal genügten 4—5 Destillationen, meistens waren bis zu zehn erforderlich. Die Zahl der Destillationen, denen eine bestimmte Flüssigkeitsprobe unterworfen war, bis sie die im folgenden vermerkten Resultate gab, ist stets mit angegeben.

Bei der langen Dauer der Untersuchung — die Versuche erstrecken sich insgesamt über zwei Jahre — kam es mehrmals vor, daß die Messungen auf längere Zeit unterbrochen wurden. Obgleich nun in den Zwischenzeiten alle Apparateile sorgfältig in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wurden, ergab der Kondensator nach Wiederaufnahme der Versuche stets zu große Werte. Ob dieser Umstand in einem Oxydationsvorgang oder durch Anhäufung radioaktiver Verunreinigungen hervorgerufen war, mag dahingestellt bleiben; jedenfalls mußte der Kondensator erst wieder gereinigt werden. Zu diesem Zwecke wurde er erst mit ziemlich starker Schwefelsäure angeätzt, dann mit Seife sorgfältig ausgewaschen und schließlich in der oben angegebenen Weise behandelt, bis sich der alte Wert wieder eingestellt hatte, was sich stets, wenn auch manchmal nur mit großer Mühe, erreichen ließ.

Reine Flüssigkeitsproben hielten sich manchmal in Glasgefäßen lange Zeit im Zustande der Reinheit; andere Proben verschmutzten in ganz unerklärlicher Weise. Die Mengen gelöster Verunreinigungen, welche sich störend bemerkbar machen, sind offenbar so minimal, daß es nicht in der Hand des Ex-

perimentators liegt, sie mit Sicherheit auszuschließen, und für das Spiel des Zufalls Raum offen bleibt.

Versuchsergebnisse.

Wie schon erwähnt, wurden die Destillationen so lange fortgesetzt, als sie sich als wirksam erwiesen. Die Beseitigung der letzten gelösten Verunreinigungen wurde der elektrolysierenden Wirkung des Stromes selbst überlassen. Unmittelbar nach dem ersten Anlegen der Spannung zeigen alle Flüssigkeitsproben, ohne Ausnahme, eine zu große Leitfähigkeit; diese sinkt aber erst schnell, dann langsamer und erreicht schließlich einen Grenzwert. Wenn man von einer wohldefinierten Leitfähigkeit der betreffenden Flüssigkeit sprechen will, ist zu verlangen, daß jener Grenzwert unabhängig von der Zeitdauer des Stromdurchganges sei, ferner bei der gleichen Flüssigkeitsprobe unabhängig von weiteren Destillationen, und endlich unabhängig von einer Probe zur anderen. Diese drei Forderungen ließen sich für Hexan, Heptan und Petroläther erfüllen, die weiter unten folgenden Tabellen werden ergeben, bis zu welchem Grade.

Zunächst muß erwähnt werden, daß der Anfangswert der Leitfähigkeit (er wurde immer eine Minute nach Anlegen des Feldes bestimmt) auch bei den reinsten Proben in weiten Grenzen schwanken kann; der kleinste je beobachtete Anfangswert betrug noch immer das 6 fache des konstanten Endwertes. Ebenso schwankt die Zeit, während der noch ein Abnehmen des Stromes erfolgt, in erheblichen Grenzen; in einem Falle war der Endwert schon nach etwa einer halben Stunde erreicht; in der Regel dauert die Abnahme bei reinen Präparaten etwa 4—12 Stunden, manchmal sogar tagelang. Dabei ist die Größe des Anfangswertes nicht etwa bestimmend für die Dauer, welche der elektrolytische Reinigungsprozeß erfordert. Die Geschwindigkeit desselben ist unabhängig von dem Anfangswert und hängt wohl von der Natur der gelösten Verunreinigung ab. Immerhin lehrt Übung aus dem Verhalten in den ersten 10—20 Min. einen Schluß auf den zu erwartenden Endwert ziehen. So ließ sich im späteren Verlauf der Untersuchung das zeitraubende Abwarten eines doch noch fehlerhaften Endwertes häufig umgehen.

Trotz aller Verschiedenheiten des Verhaltens während der ersten Zeit des Stromdurchganges, Verschiedenheiten, die offenbar in der Natur des Problems liegen, ließ sich dennoch nach hinreichend zahlreichen Destillationen und nach hinreichend langem Stromdurchgang stets derselbe Grenzwert erreichen, und man ist darum berechtigt, diesen Grenzwert als die Leitfähigkeit des Hexans unter den gegebenen Bedingungen anzusprechen.

Es kamen mehrere Substanzproben zur Verwendung; zunächst drei verschiedene Proben Hexan, die im folgenden als Hexan I, II und III unterschieden werden. Hexan I und Hexan II waren von Kahlbaum als „Hexan aus Petroleum“ gelieferte Präparate, mit einer Zeitdifferenz von über einem Jahr bezogen; Hexan III war aus Propyljodid dargestellt und auch ein Kahlbaumsches Präparat. Die Siedepunkte waren nicht völlig konstant, aber es kamen immer nur die mittleren Fraktionen zur Verwendung. Außer den genannten wurden noch eine Probe „Heptan aus Petroleum“ und zahlreiche (etwa 20) Proben Petroläther verschiedener Herkunft verwandt.

Außer dem Abwarten eines Endwertes in dem oben skizzierten Sinn, gibt es nun noch einen anderen Anhaltspunkt, der zu beurteilen gestattet, inwieweit sich die beobachtete Leitfähigkeit dem zu erwartenden Absolutbetrage genähert hat. Stellt man sich nämlich auf den extremen Standpunkt, daß dem Hexan keine merkliche Eigendissoziation zukommt, so wird die restierende Leitfähigkeit ausschließlich in den radioaktiven Strahlungen ihre Ursache haben, welche auch Gase in dem betreffenden Gefäß leitend machen. Nun ist bekannt, daß etwa 30 Proz. der Leitfähigkeit eines Gases abgeschnitten werden, wenn man das Leitfähigkeitsgefäß mit einem Bleimantel von 2—3 cm Dicke umgibt. Schützt man also das Leitfähigkeitsgefäß, das eine Flüssigkeit ohne Eigendissoziation enthält, durch einen Bleimantel von gleicher Stärke, so muß die Leitfähigkeit mindestens um den gleichen Prozentsatz sinken, wie bei einem Gas. Es ist sogar zu erwarten, daß dieser Prozentsatz größer sein wird; denn es ist evident, daß die innere Strahlung im ganzen nicht so hart sein kann, wie die äußere; während nun diese noch annähernd proportional

dem Volumen auch in dem dichteren Medium absorbiert wird, ist das für eine weniger harte Strahlung nicht mehr der Fall: in dem dichteren Medium ist also der Prozentsatz äußerer Strahlung größer als in dem dünneren Medium.

Soll sich die Voraussetzung bewahrheiten, daß Hexan keine Eigenleitfähigkeit besitzt, so ist zu verlangen, daß die beobachtete Leitfähigkeit durch einen Bleimantel mindestens in demselben Verhältnis verkleinert wird, wie die Luftleitfähigkeit in dem gleichen Volum. Von diesem Kriterium wurde im Laufe der Untersuchung ausgiebiger Gebrauch gemacht. Um die Ausführung des Versuches bequem zu gestalten, ragte der Meßkondensator frei über den Rand des Tisches hinaus, so daß mittels eines Stativs mit Zahngetriebe ein Bleitopf *P* (Fig. 1) von 3 cm Wandstärke über den Zylinder *A* geschoben werden konnte, ohne daß sonst irgend etwas an der Anordnung berührt zu werden brauchte.

Zu Beginn der Versuche war nun ein Einfluß des Bleimantels kaum wahrnehmbar; mit zunehmender Reinheit der Präparate stieg er auf merkliche und schließlich sehr beträchtliche Werte, bis er bei Erreichung des oben erwähnten Grenzwertes gerade 50 Proz. des Gesamtwertes betrug, während Luft unter den gleichen Bedingungen nur 38 Proz. seiner Leitfähigkeit einbüßte. Die notwendige, wenn auch nicht hinreichende Bedingung für die Abwesenheit einer Eigendissoziation beim Hexan ist demnach erfüllt. Die Versuche mit dem Bleizylinder wurden auch fortgesetzt, als der Grenzwert der Leitfähigkeit schon erreicht war, denn wie schon aus Campbells¹⁾ und Woods²⁾ Arbeiten hervorgeht, ist die Methode der Abschirmung ein äußerst wirksames Mittel zur Analyse der in Betracht kommenden Strahlungen.

Bevor nun eine Zusammenstellung der insgesamt erzielten Resultate gegeben werden soll, mag vorher das normale Verhalten einer sehr reinen Hexanprobe an einem typischen Beispiel durch Wiedergabe der Einzelbeobachtungen charakterisiert werden.

1) N. R. Campbell, Phil. Mag. (6) 9. p. 531. 1905; (6) 11. p. 206. 1906.

2) A. Wood, Phil. Mag. (6) 9. p. 550. 1905.

Tabelle I.

Hexan III, 9 mal destilliert		Hexan III, 10 mal destilliert	
Zeit	Leitfähigkeit	Zeit	Leitfähigkeit
1 ^m	2860	1 ^m	5800
3	694	3	654
10	359		
1 ^h 15	262	17 ^h 34 ^m	223
2 15	244	17 41	212
		17 49	215
20 32	213	17 57	218
20 39	208	18 3	219
21 3	219		Mittel 217
21 12	209		
21 28	220	22 ^h 31 ^m	217
	Mittel 214	22 37	215
		22 43	217
Mit Bleimantel		22 49	222
		22 55	219
21 ^h 36 ^m	101		Mittel 218
21 47	98		
22 3	105	Mit Bleimantel	
22 14	101	1 ^d 16 ^h 40 ^m	104
23 6	102	1 16 52	99
	Mittel 101	1 17 8	101
		1 17 17	104
Ohne Bleimantel		1 17 29	100
			Mittel 102
2 ^d 21 ^h 26 ^m	223		
2 21 32	209	Ohne Bleimantel	
2 21 41	217	2 ^d 18 ^h 49 ^m	217
2 21 48	211	2 18 55	215
2 21 56	214	2 19 2	215
	Mittel 215	2 19 17	217
			Mittel 216
Mit Bleimantel			
2 ^d 22 ^h 31 ^m	107	3 ^d 17 ^h 22 ^m	101
2 22 43	99	3 17 44	99
2 23 13	101	3 18 8	102
2 23 25	100	3 18 16	101
2 23 40	105		Mittel 101
	Mittel 102		
		3 ^d 23 ^h 47 ^m	104
Gesamtmittel ohne Bleimantel	215	3 23 59	106
Gesamtmittel mit Bleimantel	102	4 0 8	106
		4 0 18	103
			Mittel 105
		Gesamtmittel ohne Bleimantel	217
		Gesamtmittel mit Bleimantel	103

Die in Tab. I gegebenen Zahlen illustrieren einerseits die Genauigkeit, deren die Methode fähig ist; andererseits zeigen sie die Unabhängigkeit der Grenzleitfähigkeit von der Dauer des Versuches und von der vorhergehenden Behandlung. Beide Messungsreihen beziehen sich auf die gleiche Probe Hexan III; die erste war nach neun, die zweite nach zehn Destillationen angestellt. Die Zeit ist vom Anlegen des Feldes an gerechnet; das angelegte Potential betrug bei diesen Versuchen, wie bei allen anderen, soweit keine besonderen Angaben gemacht sind, + 400 Volt. Dieses Potential blieb während der ganzen Dauer des Versuches aufrecht erhalten. Die in der zweiten Kolonne gegebenen Zahlen sind den gemessenen Strömen proportional und bedeuten die Anzahl der pro Kubikzentimeter und Sekunde erzeugten Ionen, die Ladung eines Jons zu $3,25 \times 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten gerechnet. Alle Stromangaben der vorliegenden Arbeit sind in derselben Weise auf Ionen pro Kubikzentimeter und Sekunde bezogen; die Berechtigung dazu wird sich aus der Tatsache ergeben, daß die gemessenen Ströme bei 400 Volt schon gesättigt sind.

Die Beobachtungen zeigen im allgemeinen größere Schwankungen, als man auf die Beobachtungsfehler allein zurückführen kann. Wie sich auch in den oben mitgeteilten Versuchsreihen darstellt, ist die Übereinstimmung mancher Sätze von fünf Messungen besser als die anderer. Auch zeigt sich am Schluß der zweiten Messungsreihe eine deutliche Verschiedenheit der gemessenen Größe zu verschiedenen Zeiten. Man wird nicht fehlgehen, wenn man einen Teil der Schwankungen, wie bei der Gasleitfähigkeit, Schwankungen in der strahlenden Ursache zuschreibt. Allerdings sind die Schwankungen hier wesentlich geringer als in Gasräumen vom gleichen Volum und erreichen kaum jemals die Höhe von 10 Proz. Nun ist aber bekannt¹⁾, daß bei Gasen die Schwankungen mit der Größe des Meßgefäßes abnehmen, wodurch sie sich hauptsächlich als Wirkung der von der Oberfläche ausgehenden Strahlung erweisen. Es ist also zu erwarten, daß die Schwankungen auch bei Beobachtungen mit dichteren Medien geringer werden; denn Verdichtung des absorbierenden Mediums hat denselben Einfluß

1) G. Jaffé, Phil. Mag. (6) 8. p. 556. 1904.

wie Vergrößerung des Volums: ein Zurücktreten der Oberflächenionisation gegen die Volumionisation. — Wegen des relativ geringen Betrages der Schwankungen wurde auch davon abgesehen, zu prüfen, ob die Schwankungen, wie es Wood und Campbell¹⁾ für Luft festgestellt haben, einen periodischen Verlauf nehmen.

Nachdem eine typische Messungsreihe im Detail mitgeteilt und erörtert ist, mögen in der folgenden Tabelle die Resultate einer größeren Zahl von Messungen zusammengestellt werden, die zu verschiedenen Zeiten, an verschiedenen Orten und mit verschiedenen Flüssigkeiten ausgeführt wurden.

Tabelle II.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nummer des Versuches	Flüssigkeits- probe	Zeit	Raum	Zahl der Destillationen	Zahl der Be- obachtungen	A	A'	$A-A'$
1 a	Hexan I	Januar 07	I	4—6	11	[217]	[107]	110
1 b	Hexan I	Juli 07	II	6	1	230	112	118
1 c	Hexan I	{ März und April 08 }	III	9	2	216	106	110
2	Hexan II	Mai u. Juni 08	III	9—11	3	216	105	111
3	Hexan III	{ März und April 08 }	III	9—11	5	216	103	113
4	Heptan	März 08	III	4—5	5	221	115	106
5 a	Petroläther 14 und 18	{ November 07 und April 08 }	III	5—8	4	228	117	111
5 b	Petroläther 11	Mai u. Juli 07	II	9	5	221	113	108
5 c	Petroläther 11 und 12	{ März und Mai 07 }	I	4—9	4	[222]	[111]	111

Die Versuche wurden in drei verschiedenen Räumen ausgeführt, die in der vierten Kolonne von Tab. II mit den Ziffern I, II und III bezeichnet sind. Raum II lag zu ebener Erde, Räume I und II in dem darüber befindlichen Geschoß.

1) A. Wood u. N. R. Campbell, Phil. Mag. (6) 13. p. 265. 1907.

Die Messungen erstrecken sich insgesamt über etwa 18 Monate. Die in Kolonne 5 vermerkte Zahl gibt die Anzahl der Destillationen, denen die betreffende in 2 näher bezeichnete Flüssigkeitsprobe unterworfen war, bevor die endgültigen Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt werden konnten. Kolonne 6 bedeutet die Anzahl der Beobachtungen, aus denen die in 7 und 8 mitgeteilten Mittelwerte gebildet wurden; jede Beobachtung ist ihrerseits das Mittel von je fünf Einzelmessungen. Das angelegte Potential betrug in allen Fällen + 400 Volt. A bedeutet die Leitfähigkeit, wenn die äußere Strahlung nicht abgeschirmt war, A' die Leitfähigkeit, wenn der Bleimantel den Kondensator umgab. In Kolonne 9 endlich sind die Differenzen $A - A'$ vermerkt.

Die Notwendigkeit, die Messungen in mehreren Räumen zu wiederholen, ergab sich aus der schon früher beobachteten Tatsache¹⁾, daß Gasleitfähigkeiten von Zimmer zu Zimmer verschiedene Werte ergeben, und aus der Beobachtung, daß der Anteil der äußeren Strahlung an der Leitfähigkeit von Luft im Raume I ungewöhnlich groß ausfiel. Als nun die Messungen ihrem Abschluß schon nahe schienen, und sicherheitshalber einige Versuche in einem zweiten Raume angestellt wurden, ergab sich, daß der von der äußeren Strahlung herrührende Anteil der Leitfähigkeit etwa auf den halben Betrag sank. Was die Ursache dieses Unterschiedes betrifft, so stellte sich heraus, daß im Nebenzimmer von Raum I, vom Kondensator getrennt durch etwa 3 m Luft, eine dicke Mauer und außerdem eingehüllt in einen Bleimantel von 1 cm Dicke sich ein Präparat von 10 mg Radiumbromid befunden hatte. Durch spätere Versuche wurde festgestellt, daß Radium unter ähnlichen Bedingungen einen Effekt von der erforderlichen Größe hervorrufen kann, doch konnten in Raum I nicht mehr Versuche nach Beseitigung des störenden Radiums angestellt werden, so daß dahingestellt bleiben muß, ob das Radium die einzige Ursache der Störung war, oder ob das betreffende Zimmer auch sonst durch radioaktive Verunreinigungen infiziert war.

Der konstante Fehler, der allen in Raum I angestellten Messungen anhaftet, zwang dazu, sämtliche Messungen in

1) G. Jaffé, Phil. Mag. (l. c.).

zwei weiteren Räumen zu wiederholen. Mit Hilfe dieser späteren, und untereinander übereinstimmenden Messungen, gelingt es nun, den konstanten Fehler aus den älteren Beobachtungen zu eliminieren. Es ergaben sich nämlich A und A' als Mittel von 11 Beobachtungsreihen in Raum I zu $A_1 = 356$, $A'_1 = 142$, und die analogen Werte als Mittel von 25 Beobachtungsreihen in II und III zu $A = 220$ und $A' = 110$. Es ist also $A_1 - A'_1 = 214$ anstatt $A - A' = 110$. Nun genügt es nicht, die Differenz $214 - 110 = 104$ als Korrektur von A_1 abzuführen, denn das würde voraussetzen, daß die äußere Strahlung durch einen Bleimantel von 3 cm Dicke schon vollständig absorbiert wird. Aus den weiter unten mitgeteilten Messungen wird sich ergeben, daß 3 cm Blei erst 74,7 Proz. der gesamten äußeren Strahlung absorbieren, also ist nicht 104 sondern $104 \cdot 100 / 74,7 = 139$ als Korrektur von A_1 und $139 - 104 = 35$ als Korrektur von A'_1 abzuführen. Bringt man diese Korrekturen an, so ergibt sich $A_{I \text{ kor.}} = 217$ und $A'_{I \text{ kor.}} = 107$ in guter Übereinstimmung mit den Werten für Raum II und III. Die korrigierten Werte sind in obige Zusammenstellung mit aufgenommen, aber in eckige Klammern eingeschlossen. Wo sonst noch im Verlaufe der Arbeit im Zimmer I erhaltene Werte herangezogen werden, sind sie in der gleichen Weise korrigiert und durch eckige Klammern kenntlich gemacht.

Die Übereinstimmung der in Tab. II mitgeteilten Werte ist nicht schlechter, als man erwarten sollte, wenn man die bei Gasleitfähigkeiten gemachten Erfahrungen berücksichtigt und bedenkt, wie schwer die allerletzten Spuren von Verunreinigungen zu entfernen sind. Die größte Abweichung vom Gesamtmittel beträgt 4,6 Proz. bei A und 6,4 Proz. bei dem schwieriger zu messenden A' . Die Übereinstimmung würde vermutlich noch besser sein, wenn absolut reine Flüssigkeitsproben zur Untersuchung gelangen könnten. Gerade bei den am meisten abweichenden Versuchsreihen 4 und 5a liegt die Vermutung nahe, daß die Verunreinigungen nicht vollständig beseitigt waren. Die mitgeteilten Zahlen sind allerdings die kleinsten, welche mit den betreffenden Flüssigkeiten erzielt werden konnten und zeigten auch die gleiche Konstanz wie bei Hexan, aber der Strom erwies sich gerade in diesen zwei

Fällen als nicht völlig gesättigt mit steigendem Potential. Nun wird im folgenden ausgeführt werden, daß mangelnde Sättigung ein außerordentlich empfindliches Reagens auf die Anwesenheit elektrolytischer Ionen ist. Man wird also schließen dürfen, daß die Proben Petroläther 14 und 18, sowie das Heptan nicht völlig rein waren. Es ist auch nicht anzunehmen, daß die Werte von A für Heptan bei weiterer Verkleinerung von A' wesentlich gesunken wären; denn erstens ist der prozentuale Einfluß von Verunreinigungen bei A' natürlich viel beträchtlicher als bei A , und zweitens würde der Wert von A durch die vollständigere Sättigung relativ stärker steigen, als der von A' . Gerade die Kleinheit des Wertes von $A - A'$ beim Heptan beweist, daß ein Teil der durch Strahlung erzeugten beweglichen Ionen noch verbraucht wird, um die von den elektrolytischen Ionen gebildeten Doppelschichten zu zerstören, wie das in einer früheren Arbeit¹⁾ des näheren ausgeführt ist. Würden die letzten elektrolytischen Ionen beseitigt, so würde zwar A' kleiner, aber zugleich $A - A'$ größer werden. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung ist in obiger Tabelle im allgemeinen $A - A'$ dort am größten, wo A' am kleinsten ist, d. h. wo es keine elektrolytischen Ionen mehr gibt. — Dem abweichenden Werte 1b ist als Mittel einer einzigen Beobachtungsreihe kein großes Gewicht beizumessen.

Bestimmt man das Mittel sämtlicher Messungen unter Berücksichtigung ihres Gewichtes, so ergibt sich:

$$A = 220; \quad A' = 110; \quad A - A' = 110.$$

Zieht man zur Mittelbildung nur die einwandfreien Messungen (1b) bis (3) heran, so ergibt sich als die Leitfähigkeit des Hexans unter den gegebenen Umständen:

$$A = 216; \quad A' = 105; \quad A - A' = 111, \text{ also } 51,5 \text{ Proz.}$$

Mißt man die gleichen Größen an Luft in dem gleichen Kondensator, so ergibt sich als Mittel von etwa 15 Einzelbeobachtungen:

$$A = 17,1; \quad A' = 10,6; \quad A - A' = 6,5, \text{ also } 38 \text{ Proz.}$$

Bevor die Folgerungen diskutiert werden können, die sich aus der absoluten Größe von A für Hexan und aus dem Ver-

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. 25. p. 257. 1908.

gleich dieser Größe mit A für Luft ziehen lassen, ist es notwendig, den Einfluß der äußeren Strahlung ganz zu eliminieren.

Die äußere Strahlung.

Von Cooke¹⁾ ist festgestellt worden, daß durch einen Bleischirm von 5—6 cm Dicke die äußere Strahlung praktisch vollständig abgeschnitten wird. Es liegen aber noch keine genauen Absorptionsmessungen vor, welche gestatten, für eine beliebige Schirmdicke den Prozentsatz der absorbierten Strahlung zu bestimmen. Es wurden darum Messungen mit Bleimänteln verschiedener Stärke ausgeführt und mit analogen Messungen für γ -Strahlen von Radium verglichen. Als Strahlungsquelle bei letzteren Versuchen diente ein Präparat von 4 mg reinem Radium-Bromid, das in eine Bleikapsel von 1 cm Wandstärke eingeschlossen und etwa 1,5 m vom Apparat entfernt war. Der Gang der Untersuchung brachte es mit sich, daß die beiden Messungsreihen an verschiedenen Flüssigkeitsproben ausgeführt wurden; die Absorption der natürlichen Strahlung wurde an Heptan, diejenige der erzwungenen Ionisation an Hexan III gemessen. Nun haben, wie sich oben ergeben hat, Heptan und Hexan nicht genau dieselbe Eigenleitfähigkeit; aber dieser Umstand dürfte für das Folgende zu vernachlässigen sein, da die natürliche Ionisation nur als Korrektur von der erzwungenen abzuziehen ist.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der folgenden Tab. III zusammengestellt.

Tabelle III.

1	2	3	4	5	6
d = Dicke des Blei- mantels	J' beobachtet	J beobachtet	$J\gamma = J' - J$	$J\gamma = J\gamma_0 e^{-\lambda d}$ berechnet	$J = i + J_0 e^{-\lambda d}$ berechnet
0 mm	4395	221	4174	4112	—
4 „	3570	198	3372	3423	198
8 „	2980	180	2800	2850	178
14 „	2311	157	2154	2165	154
22 „	1603	131	1472	1500	131
30 „	1200	115	1085	1040	—
$\lambda = 0,458 \text{ cm}^{-1}$		$J\gamma_0 = 4112$		$J_0 = 142,1$	$i = 79,2$

1) H. L. Cooke, Phil. Mag. (6) 6. p. 403. 1903.

Es bedeutet d die Wandstärke der Bleimäntel, welche alle die Form von oben offenen, unten geschlossenen Zylindern hatten und die von unten über den Kondensator geschoben wurden. J sind die bei Abwesenheit des Radiums gemessenen Ströme und Mittel von je 10 Einzelbeobachtungen. Die leichter zu messenden Ströme J' , die bei Gegenwart des Radiums den Kondensator passierten, sind nur je 5 mal beobachtet. $J\gamma = J' - J$ stellt den Einfluß der γ -Strahlung allein dar.

Es ist aus den Arbeiten von Mc. Clelland, Eve, Wigger¹⁾ bekannt, daß der Absorptionskoeffizient für γ -Strahlen nicht konstant ist, und namentlich für kleine d stark mit der Dicke der schon durchsetzten Schicht abnimmt. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wurde die Strahlungsquelle schon von einem 1 cm dicken Bleimantel umgeben. Sieht man für die Zwecke der gegenwärtigen Untersuchung von der dann noch vorhandenen Inhomogenität der Strahlung ab, und berechnet den Absorptionskoeffizienten durch Interpolation aus allen Beobachtungen nach der einfachen Formel

$$(1) \quad J\gamma = J\gamma_0 e^{-\lambda d},$$

so ergibt sich λ zu $0,458 \text{ cm}^{-1}$. Die nach Formel (1) berechneten Werte sind in Kolonne 5 neben den beobachteten vermerkt. Die Übereinstimmung ist befriedigend, und ließe sich noch weiter verbessern, wenn nicht für den ganzen Bereich ein konstantes λ angenommen und der Aussiebung der weicheren Strahlung Rechnung getragen würde. Mc. Clelland fand für Schichtdicken von 5–10 mm $\lambda = 0,480$, für Schichtdicken von 10–15 mm $\lambda = 0,440$. Nach Eve ist $\lambda = 0,46$ für das Intervall $d = 1,79 \text{ cm}$ bis $d = 3,0 \text{ cm}$. Beide Angaben stimmen gut mit dem oben mitgeteilten Wert überein.

Berechnet man nun mit Hilfe des so erhaltenen λ -Wertes die Absorption der äußeren durchdringenden Strahlung nach der Formel

$$(2) \quad J = i + J_0 e^{-\lambda d}$$

1) J. A. Mc. Clelland, Phil. Mag. (6) 8. p. 67. 1904. — A. S. Eve, Phil. Mag. (6) 11. p. 586. 1906. — O. Wigger, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik. 2. p. 391. 1905.

und bestimmt i aus den beiden zuverlässigsten Messungen für $d = 0$ und $d = 30$ mm, so ergeben sich die in Kolonne 6 vermerkten Zahlen. Die Übereinstimmung mit 3 ist noch besser als für die Radiumstrahlung; die äußere Strahlung scheint also, soweit man aus diesen Versuchen schließen kann, ziemlich homogen zu sein. Sie verhält sich vollständig wie eine γ -Strahlung mit dem Absorptionskoeffizienten $\lambda = 0,458 \text{ cm}^{-1}$ für Blei.

Aus diesen Messungen ergibt sich also die bereits mitgeteilte Tatsache, daß der Bleischirm von 30 mm Stärke nur 74,7 Proz. der äußeren Strahlung absorbiert. Unter Berücksichtigung dieses Faktums findet man nun, wenn mit A'' die Leitfähigkeit nach Abzug der gesamten äußeren Strahlung bezeichnet wird, die folgenden Werte:

für Hexan:

$$A_H = 216; \quad A''_H = 67; \quad A_H - A''_H = 149, \quad \text{d. h. 69 Proz.}$$

und für Luft:

$$A_L = 17,1; \quad A''_L = 8,4; \quad A_L - A''_L = 8,7, \quad \text{d. h. 50,8 Proz.}$$

Was zunächst die absolute Größe der hier gefundenen Luftleitfähigkeit betrifft, so ist sie in befriedigender Übereinstimmung mit dem kleinsten bisher bei Messing beobachteten und von Cooke mitgeteilten Werte. Korrigiert man Cookes Zahlen durch Einführung des inzwischen zuverlässiger bestimmten Wertes für die Elementarladung, so ergibt sich für ein Messinggefäß von ca. 1200 cm Volum:

$$A_L = 13,6; \quad A''_L = 9,1; \quad A_L - A''_L = 4,5.$$

Die Abweichung ist wohl zum Teil auf die verschiedene Größe des gemessenen Volums, zum Teil auf lokale Verschiedenheiten zurückzuführen.

Vergleicht man weiter die Werte für Hexan mit denen für Luft, so ergibt sich

$$a = \frac{A_H}{A_L} = 12,6; \quad b = \frac{A''_H}{A''_L} = 7,98; \quad c = \frac{A_H - A''_H}{A_L - A''_L} = 17,1.$$

Der Wert der Koeffizienten c ließ sich seiner Größenordnung nach voraussehen. In der bereits zitierten Arbeit¹⁾ wurde

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. 25. p. 257. 1908.

p. 273 mitgeteilt, daß für γ -Strahlen in einem gegebenen Kondensator der in Luft von Atmosphärendruck beobachtete Ionisationsstrom etwa 14mal kleiner ist, als der in Petroläther bei gleicher Strahlungsintensität. Das Verhältnis der beiden Ionisationsströme, d. h. der beiden Leitfähigkeiten, hängt natürlich von Form und Größe des Kondensators ab, da die γ -Strahlen leicht absorbierbare Sekundärstrahlen erzeugen (l. c.). Je größer das Verhältnis von Oberfläche zu Volum, desto höher fällt relativ der Wert der Luftleitfähigkeit aus. Nun handelte es sich bei der früheren Arbeit um einen Plattenkondensator von 2 mm Abstand, bei dem also das Verhältnis von Oberfläche zu Volum größer ist als bei dem Zylinderkondensator der jetzigen Anordnung. Es war also für c ein Wert zu erwarten, welcher der Größenordnung nach mit 14 übereinstimmt, aber etwas größer ist, wie sich das auch tatsächlich ergeben hat.

Die auffallende Tatsache, daß 69 Proz. der Leitfähigkeit einer Flüssigkeit ihre Ursache außerhalb der Flüssigkeit haben, legt natürlich die Frage nahe, ob der Flüssigkeit überhaupt eine Eigenleitfähigkeit zukommt, und es muß untersucht werden, inwieweit die bisherigen Versuche geeignet sind, diese Frage zu beantworten. Zunächst läßt sich so viel aussagen, daß mindestens ein Teil der als A'' bezeichneten Leitfähigkeit in radioaktiver Strahlung ihren Grund hat. Es ist bekannt, daß Hexan durch Strahlung ionisiert wird und es ist ferner bekannt, daß Strahlung mindestens bis zu demselben Betrage wie in Luft vorhanden ist, woraus obige Behauptung folgt.

Die von gewöhnlichen Materialien ausgehende radioaktive Strahlung ist von Campbell¹⁾ einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden. Campbells Resultate stimmen zwar numerisch mit obigen Zahlen nicht gut überein (vgl. auch weiter unten), doch dürfte das qualitative Resultat feststehen, daß die Strahlung gewöhnlicher Materialien — welche auch immer ihre Ursache sei — aus einer leicht absorbierbaren α -Strahlung und einer viel härteren (vermutlich β -) Strahlung besteht. Erstere wird nach Campbell bei Kupfer und Zinn durch 9 cm Luft vollständig absorbiert; sie wird also, wie eine geometrische Betrachtung lehrt, zum größeren Teile schon in

1) N. R. Campbell, l. c.

dem mit Luft gefüllten Kondensator absorbiert, und kann darum das Anwachsen von A_H'' gegen A_L'' nur zum allergeringsten Teile erklären. Dagegen ist nach Campbell die härtere Strahlung so beschaffen, daß die von ihr herrührende Ionisation zwischen parallelen Platten bis zu einem Abstände von 30 cm linear mit dem Abstände wächst. Nimmt man an, daß diese Tatsache bis auf 10 Proz. genau richtig ist, so kann der Absorptionskoeffizient nicht größer sein als $0,0035 \text{ cm}^{-1}$ in Luft, und der vom Hexan absorbierte Betrag der härteren Strahlung muß mindestens das 8fache der in Luft absorbierten Strahlung betragen. Dieser rohen Schätzung kommt natürlich keinerlei beweisende Kraft zu, sie läßt es nur wahrscheinlich erscheinen, daß der Quotient $b = A_H''/A_L''$ wesentlich größer als 1 sein wird. Höchstens kann dieser Quotient den Wert $c = 17,1$ erreichen, denn die innere Strahlung kann höchstens so durchdringend wie die äußere γ -Strahlung sein. Nach allem ist der Wert $b = 8$ wohl verträglich mit der Annahme, daß Hexan überhaupt keine Eigendissoziation besitzt, und die Größenordnung der gemessenen Leitfähigkeit spricht sogar mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit dafür. Immerhin ist es durch die bisher mitgeteilten Ergebnisse keineswegs widerlegt, daß ein merklicher Teil von A_H'' in einer Eigendissoziation des Hexans seine Ursache hat. Man wird sich also nach anderen Kriterien umsehen, welche die Frage zu entscheiden gestatten. Als nächstliegendes Mittel bietet sich die Abhängigkeit der das Dielektrikum durchsetzenden Ströme von der angelegten Potentialdifferenz.

Einfluß der Feldstärke.

Wird der Strom in einer schlecht leitenden Flüssigkeit von schwer beweglichen, hinreichend schnell nachgebildeten bzw. sehr zahlreich vorhandenen Ionen getragen, so ist die durch das Ohmsche Gesetz gegebene Beziehung zwischen Strom und Feldstärke zu erwarten und auch schon in vielen Fällen beobachtet. Treten dagegen nur leichtbewegliche „Strahlungsionen“ als Elektrizitätsträger auf, so wird man — wie bei Gasen — für hinreichend hohe Potentialwerte Unabhängigkeit des Stromes vom Potential voraussetzen. Sind beide Ionenarten vorhanden, so wird sich ein kombiniertes

Verhalten ergeben¹⁾. Die Messung der Strom-Feld-Beziehung ist also von großer Bedeutung für die Entscheidung der oben aufgeworfenen Frage.

Es ergab sich aus den Beobachtungen das einfache Resultat, daß der Grad erreichbarer Sättigung mit zunehmender Reinheit des Präparates ständig wächst und schließlich bei den reinsten Proben schon für eine Potentialdifferenz von 400 Volt vollständige Sättigung erreicht ist. Bei den Dimensionen des Apparates entspricht das einem mittleren Wert der Feldstärke von nur etwas über 200 Volt/cm. Dieser Wert ist so unerwartet niedrig, daß an der Richtigkeit der Beobachtung zunächst gezweifelt wurde. Sie ließ sich aber an verschiedenen Proben und unter verschiedenen Bedingungen jederzeit bestätigen, wenn nur die Flüssigkeit hinreichend gereinigt wurde, was allerdings manchmal die Geduld des Beobachters beträchtlich auf die Probe stellte. Eine besonders sorgfältige Messungsreihe, mit und ohne Bleischirm, und bei Potentialdifferenzen bis zu 2000 Volt hinauf sei in folgender Tab. IV mitgeteilt.

Tabelle IV.

Hexan III (10mal destilliert).

Potential in Volt	+ 400	+ 800	+ 1200	+ 1600	+ 2000
Leitfähigkeit ohne Bleimantel	217	220	220	217	222
Leitfähigkeit mit „	103	105	103	106	105

Die Möglichkeit vollständiger Sättigung muß demnach als erwiesen gelten. Damit wird aber der Begriff der Leitfähigkeit im üblichen Sinne hinfällig, und man tut besser, von einer pro Zeiteinheit erfolgenden Ionenproduktion zu sprechen, wie das in dieser Arbeit durchweg geschieht. — Es fragt sich nun, ob mit dem Nachweise der Sättigung endgültig die Möglichkeit einer Eigendissoziation des Hexans ausgeschaltet ist. Prinzipiell ist diese Frage noch immer zu verneinen. Es ist sehr wohl denkbar, daß auch elektrolytische Ströme gesättigt werden können. Als Bedingung für die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes wurde oben die hinreichende Zahl und hin-

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. l. c.

reichend schnelle Nachbildung der Ionen bezeichnet. Trifft das eine oder andere, oder auch beides nicht zu, so steigt der Strom langsamer als das Feld, ja kann für sehr hohe Feldwerte vollständig unabhängig vom Potential werden. Mie¹⁾ hat neuerdings über Versuche Schröders berichtet, bei denen dieser an ganz reinem Äthyläther nahezu gesättigte Ströme beobachtete, und dem Verfasser ist es gelungen, Lösungen in Petroläther zu erhalten, bei denen der Strom ebenso langsam mit dem Felde zunahm, wie bei den früher²⁾ beschriebenen Versuchen mit bestrahltem Petroläther. Aber, es ist von vornherein einzusehen, daß bei elektrolytischen, d. h. schwer beweglichen Ionen sehr viel höhere Feldwerte als 200 Volt/cm zur Erzielung von Sättigung erforderlich sind. Schröders Äthyläther war bei 4800 Volt/cm noch nicht ganz gesättigt, und bei früher beschriebenen Versuchen des Verfassers³⁾ reichten 6600 Volt/cm nicht aus, selbst solche Ströme zu sättigen, die vorwiegend durch γ -Strahlen des Radiums erzeugt wurden.

Dazu kommt nun noch, daß die Möglichkeit der Sättigung außerordentlich stark von der Reinheit der Flüssigkeit abhängt. Elektrolytische Ionen in so geringer Konzentration, daß sie den Absolutwert der beobachteten Leitfähigkeit bei mittleren Feldstärken kaum beeinflussen, verraten sich sofort durch die mangelnde Vollständigkeit der Sättigung. Einige Zahlen mögen diese Tatsache illustrieren, die schon bei der Diskussion früherer Versuchsergebnisse herangezogen wurde. In einem Falle stieg die Leitfähigkeit einer Hexanprobe, die nur etwa 5 Proz. größer war, als die Grenzleitfähigkeit, um weitere 8 Proz., wenn das Potential von 400 Volt auf 800 Volt erhöht wurde. Für dasselbe Intervall stieg die Leitfähigkeit in einem anderen Falle um 44 Proz., obgleich der Wert für 400 Volt nur 13,5 Proz. über dem Endwerte lag. Eine Petrolätherprobe endlich, deren Leitfähigkeit etwa 9mal zu groß war, zeigte schon Annäherung an das Ohmsche Gesetz, indem ihre Leitfähigkeit bei Verdoppelung des Potentials um 67 Proz. stieg.

Es ist nun an sich unwahrscheinlich, daß Hexan, wenn

1) G. Mie, Ann. d. Phys. **26**. p. 597. 1908.

2) G. Jaffé, Ann. d. Phys. **1**. c.

3) G. Jaffé, Journ. d. Phys. (4) **5**. p. 262. 1906.

es Eigendissoziation zeigte, wesentlich beweglichere elektrolitische Ionen liefern würde, als in dem Hexan gelöste Verunreinigungen. Darum ist die Tatsache der leichten und vollständigen Sättigung der am reinsten Hexan beobachteten Ströme ein starkes Argument zugunsten der Auffassung, daß diese Flüssigkeit selbst nicht elektrolitisch dissoziiert ist.

Einfluß der Feldrichtung. Aufladung.

Im Anschluß an die Beziehung zwischen Strom und Feldstärke findet am besten die Betrachtung derjenigen Erscheinungen ihren Platz, welche sich unmittelbar nach der Änderung des Potentials und bei Umkehrung der Feldrichtung bemerkbar machen. Es ist bekannt, daß schlechtleitende Flüssigkeiten auch abgesehen von der anfänglichen Widerstandszunahme durch „elektrolytische Reinigung“ beträchtliche Widerstandsänderungen jedesmal dann zeigen, wenn der Wert des angelegten Potentials geändert wird: der Widerstand steigt unmittelbar nach einer Potentialerhöhung und sinkt im umgekehrten Falle. Wird das Zeichen der Potentialdifferenz umgekehrt, so ist der Widerstand zuerst viel zu klein und steigt erst allmählich auf seinen Grenzwert, der außerdem nicht mit dem für die umgekehrte Stromrichtung gültigen Werte zusammenzufallen braucht. Diese als „Aufladung“ bekannte Erscheinung¹⁾ ist schon lange als durch die Wanderung elektrolytischer Ionen bedingt erkannt worden. Es fragt sich nun, ob sie sich auch bei den hier untersuchten reinsten Hexanproben wiederfindet.

Was zunächst die anfängliche Widerstandszunahme durch elektrolytische Reinigung betrifft, so wurde schon erwähnt, daß sie bei verschiedenen Proben in verschieden ausgeprägtem Grade vorhanden ist und niemals ganz fehlt, wie das auch kaum anders zu erwarten ist. Hingegen läßt sich von den Kennzeichen der eigentlichen „Aufladung“ aussagen, daß sie mit steigender Reinheit des Präparates mehr und mehr zurücktreten und bei den reinsten erhältlichen Flüssigkeiten kaum mehr angedeutet sind. Das Hexan nähert sich also auch in

1) Man vgl. z. B. E. v. Schweidler l. c. u. insbesondere E. Warburg, Wied. Ann. 54. p. 396. 1895.

dieser Beziehung asymptotisch dem Verhalten der Gase, in denen sich natürlich die Vorgänge der Aufladung, d. h. der Ausbildung freier Ladungen in der Nachbarschaft der Elektroden, auch abspielen müssen, aber nur unmerklich kurze Zeiten erfordern. Das Entscheidende für die Dauer des Vorganges ist die Beweglichkeit der in Betracht kommenden Ionen.

Während nun die Widerstandszunahme nach dem Umkehren der Feldrichtung bei mäßig reinen Flüssigkeitsproben in einem unsymmetrisch gebauten Kondensator, wie dem benutzten, mindestens eine halbe Stunde, häufig noch sehr viel länger dauert, war beim reinsten Hexan eine Verschiedenheit der Leitfähigkeit vom Grenzwerte höchstens während der ersten Minute wahrnehmbar, in vielen Fällen entzog sie sich ganz der Beobachtung. Auch diese Tatsache wäre schwer zu erklären, wenn man dem Hexan eine merkliche Eigendissoziation zuschreiben wollte. Es ist natürlich unmöglich, absolut reines Hexan zu erhalten, und die geringste Spur gelöster oder suspendierter Teilchen ist ausreichend, den noch eben wahrnehmbaren Betrag der Aufladung zu erklären. Das typische Verhalten einer reinen Probe — es handelt sich um 11 mal destilliertes Hexan II — ist in Tab. V wiedergegeben.

Tabelle V.

Leitfähigkeit von Hexan II (11 mal destilliert)					
ohne Bleimantel			mit Bleimantel		
+ 400 Volt			+ 400 Volt		
10 ^h 27 ^m		214			
10 33		219	11 ^h 26 ^m		106
10 38		212	11 36		106
10 43		221	11 45		109
- 400 Volt			- 400 Volt		
10 50			11 54		
10 50 6 ^s		540	11 54 6 ^s		215
10 51 6		309	11 56		172
10 55 30		302	12 2		169
11 0		314	12 8		166
11 4		304	12 15		170
+ 400 Volt			+ 400 Volt		
11 8			12 21 6		
11 9		215	12 21		147
11 15		217	12 24		108
			12 33		105

Die abweichenden Werte der Leitfähigkeit in der ersten Minute nach Umlegen des Feldes sind nicht als sehr zuverlässig anzusehen, da sie notwendigerweise über ein sehr kurzes Zeitintervall bestimmt werden mußten: die Abweichung ist kaum größer, als man sie gelegentlich auch bei Gasen findet. — Aus der Tabelle ergibt sich nun weiter die unerwartete Tatsache, daß die Leitfähigkeit für negative angelegte Potentiale um etwa 40 Proz. größer ist als für positive, und es fragt sich, wie diese häufig bestätigte Beobachtung zu deuten ist.

Für elektrolytisch leitende Flüssigkeiten ist, wie schon erwähnt, Unipolarität der Leitfähigkeit keine ungewöhnliche Erscheinung; sie hängt dann einfach mit der verschiedenen Beweglichkeit der beiden Ionenarten zusammen. Aber in Verbindung mit der Tatsache, daß der Strom für die in Betracht kommenden Potentiale schon gesättigt ist, scheint die Unipolarität auf den ersten Blick überraschend. Sättigung ist gerade erst dann erreicht, wenn alle pro Zeiteinheit erzeugten Ionen, positive sowohl wie negative, in dieser Zeit auch tatsächlich an die Elektroden gelangen: d. h. für den Betrag des Sättigungsstromes kommt die Beweglichkeit der Ionen nicht mehr in Frage. Nun ist die Tatsache der Sättigung unbezweifelbar, und zwar auch für negative Potentiale (Belege finden sich weiter unten bei den Temperaturmessungen), es muß also mit Notwendigkeit der Schluß gezogen werden, daß bei negativem Potential am Zylinder A mehr Ionenpaare im Ionisationsraum erzeugt werden, als bei positivem.

Dieses Verhalten ist nun einfach so zu deuten, daß von dem Zylinder A , welcher fast ausschließlich die Oberflächenionisation leistet, langsame β -Strahlen, sowohl primärer, wie sekundärer Art ausgehen. Ist nun A mit einem positiven Potential verbunden, so werden diese β -Strahlen im Metall zurückgehalten, und die Differenz der beiden Leitfähigkeiten ergibt den auf die weichen β -Strahlen entfallenden Betrag der Ionisation. Im Anschluß an diese Erklärung erscheint die Frage von Interesse, ob die eben angenommenen β -Strahlen vorwiegend eine primäre Strahlung der Wand, oder eine von der äußeren Strahlung hervorgerufene Sekundärstrahlung sind. Antwort auf diese Frage erhält man offenbar, wenn man A_-/A_+ , das Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten, für wechselnde

Intensitäten der äußeren Strahlung bestimmt. In folgender Tab. VI sind einige Werte zusammengestellt.

Tabelle VI.
Hexan II (10mal destilliert).

Kondensator befand sich	A_-	A_+	$\frac{A_-}{A_+}$
in freier Luft	307	216	1,42
in einem Thermostaten	271	183	1,48
im Bleimantel von 3 cm Wandstärke .	169	107	1,58

Man sieht, daß A_-/A_+ mit abnehmendem A langsam wächst; die weiche β -Strahlung ist demnach teils primärer, teils sekundärer Art, doch bildet sie einen stärkeren Prozentsatz der inneren, als der äußeren Ionisationsursachen. Da ferner bekannt ist, daß die Ströme bei 400 Volt, sowohl positiven, wie negativen Zeichens schon gesättigt sind, folgt daraus, daß die gesamte weiche Strahlung schon von diesem Potentialwerte zurückgehalten wird. Umgekehrt muß der Rest der Strahlung, soweit sie β -Strahlung ist, so schnell sein, daß 200 Volt/cm — 1000 Volt/cm sie nicht nennenswert hemmen. — Es ist übrigens nicht notwendig, daß die Sekundärstrahlung der äußeren Strahlung nur an der Wand ihren Ursprung hat; sie kann zum Teil auch vom Hexan selbst herrühren, und wegen der Unsymmetrie der Anordnung bei verschiedener Stromrichtung zu einem wechselnden Betrage von der Wand unschädlich gemacht werden.

Die hier gegebene Erklärung für die Verschiedenheit von A_+ und A_- folgt offenbar ungezwungen aus bekannten Tatsachen, und es könnte nur die Frage erhoben werden, warum die analoge Beobachtung für Gase von keinem der zahlreichen Beobachter gemacht worden ist. Dagegen ist nun zu erwidern, daß die Differenz $A_- - A_+$ bei Gasen im allgemeinen kleiner ausfallen wird, erstens weil die β -Strahlung in dem sehr viel dünneren Medium nicht vollständig absorbiert wird, zweitens weil bei Messungen an Gasen in der Regel sehr viel niedrigere Feldwerte zur Verwendung gelangen, als geeignet scheinen, die β -Strahlung zurückzuhalten. Bei der Unsicherheit der Leitfähigkeitsmessungen an Gasen ist es also durchaus nicht aus-

geschlossen, daß sich jener Unterschied der sicheren Feststellung entzieht.

Ferner läßt sich zeigen, daß jener Unterschied auch bei Luft vorhanden ist und in geeignet gewählten Ionisationskammern sogar sehr erhebliche Werte annehmen kann. Die Versuche, welche dieses belegen sollen, wurden aus den eben angeführten Gründen nicht an der natürlichen, sondern an einer durch γ -Strahlung erzwungenen Leitfähigkeit ausgeführt. Bei zahlreichen Versuchen mit sehr verschieden geformten Kondensatoren stellte sich heraus, daß der Ionisationsstrom ausnahmslos kleiner ausfällt, wenn die mit der Batterie verbundene Elektrode positiv geladen ist, als wenn der Strom in umgekehrter Richtung fließt, und zwar auch dann noch, wenn die Anordnung symmetrisch in bezug auf die beiden Elektroden ist. Über diese Versuche soll in anderem Zusammenhange eingehender berichtet werden; an dieser Stelle möge als Beleg nur ein einziger Versuch angeführt werden. In einem Plattenkondensator aus Messing, der mit Schutzring versehen war, und bei dem der Plattenabstand 2 mm betrug, wurde bei gegebener Lage der Strahlungsquelle ein Strom von $3,96 \text{ Amp. } 10^{-12}$ beobachtet, wenn die isolierte Elektrode Kathode war, dagegen ein Strom von $6,65 \text{ Amp. } 10^{-12}$ bei umgekehrter Stromrichtung. Es kann auch nicht eingewendet werden, die Differenz rühre daher, daß die Strahlung zum Teil aus β -Strahlen bestanden haben könne, welche durch ihr Auftreffen auf die isolierte Elektrode dieser negative Ladung mitteilen; denn die negative Aufladung der Elektrode bei Abwesenheit eines Feldes entsprach nur $0,415 \text{ Amp. } 10^{-13}$, ist also ungenügend, obige Differenz zu erklären. Man muß vielmehr, wie das oben geschehen ist, die Mitwirkung von Sekundärstrahlung annehmen, deren Intensität aus irgendeinem Grunde an den beiden Elektroden verschiedene Werte hat.

Die Tatsache, daß die Leitfähigkeit des Hexans von der Stromrichtung abhängt, widerspricht nach dem Ausgeführten durchaus nicht der Auffassung, daß es sich dabei um ein lediglich durch radioaktive Strahlung bedingtes Phänomen handeln soll; diese Tatsache ordnet sich vielmehr, wie alle übrigen Beobachtungen, zwanglos dem von Gasen her bekannten Verhalten ein. Immerhin erscheint es wünschenswert,

weitere experimentelle Belege für die hier vertretene Ansicht beizubringen, daß Hexan keine merkliche Eigendissoziation besitzt.

Einfluß der Temperatur.

Als weiteres naheliegendes Kriterium zur Entscheidung der aufgeworfenen Frage bietet sich der Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit des Hexans dar, denn es ist bekannt, daß die von elektrolytischer Dissoziation herrührenden Leitfähigkeiten einen starken Temperaturkoeffizienten haben, während alle durch radioaktive Strahlung hervorgerufenen Erscheinungen unabhängig von der Temperatur sind. Es war also der Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit des Hexans experimentell zu prüfen.

Zu diesem Zwecke wurde die Anordnung einfach in der Weise modifiziert, daß der Meßzylinder in einen Thermostaten tauchte. Dieser hatte etwa 40 cm Durchmesser, 30 cm Höhe, war mit Paraffinöl gefüllt und absorbierte so einen Teil der äußeren Strahlung. Bei der Ausführung der Messungen stellte sich eine neue Schwierigkeit heraus. Da das Leitfähigkeitsgefäß ganz aus Messing bestand und mit seinem oberen Teile aus dem Bade herausragen mußte, stellte sich längs der Zylinderwand ein Temperaturgefälle her, das vermutlich Strömungen und rein konvektive Entladung in der Flüssigkeit bewirkte. Jedenfalls ergaben sich bei den anfänglichen Messungen außerordentlich große Schwankungen. Der Übelstand wurde einfach beseitigt, indem der Kondensator nur etwa zur Hälfte gefüllt und die Flüssigkeit so aus dem Gebiet inhomogener Temperatur entfernt wurde. Die Ergebnisse einiger Messungsreihen, bei denen jede Beobachtung wieder das Mittel von je fünf Einzelmessungen ist, sind in Tab. VII zusammengestellt.

Tabelle VII.
Hexan II (8mal destilliert).

Temperatur	+ 400 Volt	– 400 Volt	– 800 Volt
20,5°	183	271	271
30,4	184	264	269
40,4	185	267	259

Es bestätigt sich die Verschiedenheit von A_+ und A_- für alle Temperaturen, ferner die schon früher behauptete Tatsache, daß auch bei negativem angelegten Potential der Strom oberhalb 400 Volt gesättigt ist, und es zeigt sich endlich, daß die Leitfähigkeit im untersuchten Intervalle 20—40° innerhalb der Versuchsfehler unabhängig von der Temperatur ist. Vergleichsmessungen mit Lösungen von Alkohol in Petroläther ergaben in demselben Temperaturintervall eine Leitfähigkeitsabnahme von durchschnittlich 3 Proz. für 1° Temperaturerhöhung!

Es wurde versucht, das untersuchte Temperaturintervall noch weiter auszudehnen, aber diese Versuche stießen auf Schwierigkeiten. Bei höheren Temperaturen als 40° tritt vermutlich die Dampfbildung als störender Faktor auf; bei tiefen Temperaturen schlägt sich die Feuchtigkeit der Luft auf den freien Apparateilen nieder und verdirbt schließlich die Isolation. In einem Falle gelang eine Messungsreihe bei 0°; die Leitfähigkeit (bei — 400 Volt Potential) ergab sich dabei zu 262, während sie bei 20,5° den Wert 270 gezeigt hatte. Die Übereinstimmung ist befriedigend, wenn man bedenkt, daß mangelnde Isolation die gemessenen Größen zu klein erscheinen läßt. Demnach kann es als experimentell erwiesen gelten, daß die Leitfähigkeit des Hexans im Bereich 0—40° unabhängig von der Temperatur ist. Bei der großen Temperaturempfindlichkeit elektrolytischer Leitfähigkeiten folgt daraus, daß Hexan nicht zu einem merklichen Betrage elektrolytisch leiten kann.

Einfluß der Gefäßwände. Strahlung gewöhnlicher Materialien.

Alle bisher beigebrachten experimentellen Tatsachen beweisen direkt nur die negative Seite der hier vertretenen Auffassung, indem sie dartun, daß Hexan keine merkliche Eigendissoziation erleidet. Daraus folgt dann indirekt und aus der in vielen Beziehungen erwiesenen Analogie mit den Gasen, daß die Leitfähigkeit, soweit sie nicht von der äußeren Strahlung herrührt, durch radioaktive Strahlung der Gefäßwände hervorgerufen sein muß. Um den Beweis auch nach dieser Seite hin bündig erscheinen zu lassen, schien es wünschenswert, den Einfluß der Gefäßwände auf die Leitfähigkeit des Hexans zu

untersuchen, und, wenn möglich, nachzuweisen, daß die Natur der Gefäßwand, wie bei Gasen, so auch hier den numerischen Betrag der Leitfähigkeit bedingt.

Versuche nach dieser Richtung lassen sich am einwandfreisten in der Weise anstellen, daß Elektroden aus verschiedenem Metall in dem gleichen Leitfähigkeitsgefäß angeordnet werden und in ein und derselben Flüssigkeitsprobe die Ströme nach den verschiedenen Elektroden hin zur Messung gelangen. Einem solchen Arbeitsplane standen jedoch praktische Bedenken entgegen. Erstens widerrät sich jede irgendwie komplizierte Anordnung wegen der Schwierigkeit der Reinigung; ferner hätte die unvermeidliche Größe der Anordnung das Arbeiten mit großen Flüssigkeitsmengen und ein unhandliches Gewicht des Bleischirmes zur Folge gehabt. Darum wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Es wurden Zylinder aus Metallblech hergestellt, welche gerade in den Meßzylinder *A* der alten Anordnung hineinpaßten, und diese Zylinder einzeln auf ihren Einfluß untersucht. Natürlich ist bei diesem Verfahren aufs sorgfältigste darauf zu sehen, daß für die einzelnen Bleche der Grenzwert der Leitfähigkeit wirklich erreicht wird, damit nicht Verunreinigungen in wechselndem Betrage Verschiedenheiten vortäuschen. Die Versuche müssen darum bei jedem einzelnen Blech so lange fortgesetzt werden, bis die Leitfähigkeit für jede Probe unabhängig von der Zeit geworden ist, und bis mindestens zwei Proben übereinstimmende Resultate ergeben.

Diese Forderung ließ sich, wenn auch nur mit Mühe, erreichen und es wurden insgesamt Messungen mit vier Metallen: Kupfer, Aluminium, Silber und Platin ausgeführt. Die Schwierigkeit, die Metalle von Verunreinigungen zu befreien, ist bei verschiedenen Metallen verschieden groß; das Verfahren ist dasselbe, wie es oben für Messing geschildert wurde. Platin ist durch Ausglühen verhältnismäßig leicht zu reinigen, Aluminium und Silber schon viel schwieriger, Kupfer endlich hält seine Verunreinigungen mit außerordentlicher Zähigkeit fest und täuscht leicht durch scheinbare Konstanz der mit ihm erzielten Werte zu große Leitfähigkeiten vor. Die Unreinheit eines Metalles verrät sich am sichersten durch gelegentliches Ansteigen der Leitfähigkeit mit der Zeit bald nach der

Füllung. Es mag nur nebenbei erwähnt werden, daß beim Kupfer 27 Umfüllungen mit dazwischen vorgenommenen Destillationen notwendig waren, bis sich befriedigende Werte ergaben.

Die erreichbare Konstanz mag wieder an einem im Detail wiedergegebenen Beispiel illustriert werden.

Tabelle VIII.

Flüssigkeit		Leitfähigkeit am			
		3. Tage	4. Tage	5. Tage	6. Tage
Petroläther 9 (7 mal destilliert)	{ A A'		[169] [62,5]	[157] [57,1]	
Petroläther 12 (5 mal destilliert)	{ A A'	[152]	[147] [52,7]	[154] [62,5]	[152] [63,7]
Petroläther 15 (10 mal destilliert)	{ A A'		149 61,5	166 67,0	
Petroläther 14 (9 mal destilliert)	{ A A'		170 69,1	164 67,0	

Tab. VIII gibt vier definitive Messungsreihen mit Aluminium wieder. Bei diesen Versuchen, wie auch bei den drei anderen Metallen, kam nur Petroläther zur Verwendung (von etwa 65—75° Siedepunkt); es ist ja durch Tab. II zur Genüge dargestellt, daß sich Petroläther nicht in seinem Verhalten von Hexan unterscheidet. Die beiden ersten Messungsreihen sind in Zimmer I vorgenommen, und in derselben Weise, wie früher ausgeführt, korrigiert. Jede Zahl ist das Mittel von fünf Beobachtungen.

Der gleiche Grad von Genauigkeit kommt den Beobachtungen mit den übrigen Metallen zu; außer bei Aluminium sind nirgends in Zimmer I ausgeführte Messungen verwendet. Es muß noch erwähnt werden, daß die Metallzylinder keinen Boden hatten, so daß bei allen Versuchen der Boden des Gefäßes, wie auch die innere Elektrode aus Messing bestand; aber dieser Umstand bedingt nur einen unbedeutenden Fehler, der noch dazu die beobachteten Differenzen zu klein erscheinen läßt. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tab. IX zusammengestellt.

Tabelle IX.

1	2	3	4	5
Metall	A Petroläther	A_L Luft	A' Petroläther	A'_L Luft
Messing . . .	224	17,1	114	10,6
Kupfer . . .	238	14,0	130	7,35
Aluminium . .	158	16,5	62,6	10,8
Silber	223	21,3	122	9,4
Platin	200	35,0	86,3	9,57

In Kolonne 2 und 4 sind in der früheren Bezeichnung unter A und A' die Leitfähigkeiten ohne und mit äußerem Bleimantel vermerkt. Kolonne 3 und 5 geben die entsprechenden Größen A_L und A'_L , wenn Luft im Kondensator war. Bevor die Ergebnisse diskutiert werden können, ist dem Umstand Rechnung zu tragen, daß der benutzte Bleischirm nicht die gesamte äußere Strahlung absorbierte. Vergrößert man $A - A'$ um 25,3 Proz., so ergibt sich die von der äußeren Strahlung insgesamt herrührende Leitfähigkeit; bringt man diese von A in Abzug, so verbleibt nur der Einfluß der Wandstrahlung A'' . Die Beträge von A'' und von $A - A''$ sind für Petroläther wie für Luft in der folgenden Tab. X zusammengestellt.

Tabelle X.

1	2	3	4	5
Metall	A'' Petroläther	A''_L Luft	$A - A''$ Petroläther	$A_L - A''_L$ Luft
Messing . . .	77	8,4	147	8,7
Kupfer . . .	93	5,2	145	8,8
Aluminium . .	31	8,7	127	7,8
Silber	88	5,4	135	15,9
Platin	47	1,0?	153	34,0

Zunächst sind einige Worte über die gemessenen Luftleitfähigkeiten zu sagen. Die gegebenen Zahlen sind Mittel von mindestens 10 Einzelbeobachtungen; dennoch kommt diesen Zahlen eine geringere Genauigkeit zu, als den entsprechenden

Zahlen für Petroläther. Das benutzte Volumen ist zu klein, um genaue Messungen zu gestatten; wie schon erwähnt, war auch die Korrektur für mangelhafte Isolation nicht mehr zu vernachlässigen. Der mittlere Fehler dürfte darum bis zu 10 Proz. betragen. Entsprechend unzuverlässiger sind dann noch die umgerechneten Zahlen der Tab. X; insbesondere der Wert von A_L' für Platin, der sich als Differenz zweier großen Zahlen bestimmt, kann um mehrere Einheiten falsch sein.

Zum Vergleich mit den hier erhaltenen Werten für Luft liegen Messungen an denselben Metallen von Campbell vor. Campbells Werte sind nicht direkt mit den hier erhaltenen vergleichbar, weil Campbell mit Plattenkondensatoren gearbeitet hat. Die genaue Umrechnung stößt auf mathematische Schwierigkeiten. Berechnet man zur Orientierung aus Campbells Zahlen die Größen A_L' und $A_L - A_L'$ für einen Plattenkondensator, bei dem das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen das gleiche ist, wie bei den hier benutzten Zylindern, so ergibt sich für Kupfer, Aluminium, Silber, Platin A'' zu 34, 54, 72, 35 und $A - A''$ zu 68, 17, 82, 131. Campbells Zahlen sind also so viel größer, daß ein Vergleich im einzelnen kaum statthaft sein dürfte. Dennoch fällt die qualitative Übereinstimmung in vielen Beziehungen auf; so das Überwiegen der inneren Strahlung bei Aluminium, während bei Platin das Umgekehrte der Fall ist. Es dürfte wohl anzunehmen sein, daß Campbell an einem Orte gearbeitet hat, an dem die äußere Strahlung (durch radioaktive Infektion?) einen ungewöhnlich hohen Betrag hatte, und daß ein größerer Anteil der Ionisation, als Campbell selbst aus seinen Versuchen schließt, auf Rechnung der äußeren und ihrer Sekundärstrahlung zu setzen ist.

Besser als mit Campbells Resultaten stimmen die hier gegebenen Werte mit den Beobachtungen anderer Autoren überein. Die unbedeutende Abweichung von Cookes Wert für sorgfältig gereinigtes Messing wurde schon erwähnt. Eve¹⁾ fand A für Kupfer und Aluminium gleich und zu 24; McLennan²⁾ gibt neuerdings (bei sehr viel größeren

1) A. S. Eve, Phil. Mag. (IV) 12. p. 189. 1906.

2) J. C. McLennan, Phys. Zeitschr. 9. p. 440. 1908.

Gefäßen!) für Aluminium als kleinste Werte $A = 12,5$ und $A'' = 6,55$.

So auffallend die Tatsache ist, daß die Beobachtungen an weit entfernten Orten auf den gleichen Grenzwert hinführen scheinen, so dürfte dennoch der Absolutwert der von einem bestimmten Metall ausgehenden Strahlung vorläufig mit erheblicher Unsicherheit behaftet sein. An dieser Stelle soll darum auch auf die Absolutbeträge der gemessenen Leitfähigkeiten kein besonderes Gewicht gelegt werden, sondern nur auf die Vergleichung der beiden Messungsreihen für Luft und Petroläther an gegebenem Orte und in ein und demselben Gefäß.

Die in Tab. IX zusammengestellten Versuchsergebnisse für Petroläther beweisen nun zunächst in unzweideutiger Weise, daß der erwartete Einfluß des Wandmaterials vorhanden ist. Selbst wenn man die Möglichkeit zugibt, daß der Wert für Kupfer wegen der erwähnten Schwierigkeit der Reinigung etwas zu hoch ausgefallen sein kann, so bestehen doch zwischen den anderen Werten von A' so erhebliche Differenzen, daß sie durch Mangelhaftigkeit der Versuche allein nicht erklärt werden können. Noch auffälliger wird das Verhältnis bei den durch Extrapolation gewonnenen Werten A'' in Tab. X; danach hat die Restleitfähigkeit in Kupfer den dreifachen Betrag von derjenigen in Aluminium, und der Unterschied zwischen Aluminium und Silber ist nicht viel kleiner. Ein solcher Unterschied wäre natürlich gar nicht zu erklären, wenn A'' zu einem wesentlichen Teile durch Eigen-
dissoziation der Flüssigkeit hervorgerufen wurde.

Sieht man nun durch diese und die früher mitgeteilten experimentellen Tatsachen den Satz für erwiesen an, daß die Leitfähigkeit des Hexans merklich nur durch Strahlungsvorgänge bewirkt wird, so kann man jetzt umgekehrt fragen, welche Auskunft die erhaltenen Zahlen über die Natur der in Betracht kommenden Strahlung zu geben vermögen. Da ist nun zunächst zu bemerken, daß die Werte für die äußere Strahlung ganz die Merkmale zeigen, die man erwarten sollte. Es ergibt sich nämlich aus Tab. IX, daß die Größen $A - A''$ für die Flüssigkeit sehr viel geringere Differenzen zeigen als für das Gas. Der Grund dafür ist leicht einzusehen, wenn man be-

denkt, daß die Unterschiede der $A - A''$ -Werte nur durch Sekundärstrahlung hervorgerufen sein können. Die Wirkung auf das Volumen ist bei allen Metallen gleich, und es kommt als variabler Faktor nur die Sekundärstrahlung hinzu. Nun wurde in einer früheren Arbeit gezeigt, daß (bei Messing wenigstens) die weiche Sekundärstrahlung schon im ersten Millimeter Petroläther absorbiert wird; in dem dichten Medium überwiegt also die Volumionisation bei weitem den Oberflächeneffekt, während in dem dünnen Medium gerade die weiche Oberflächenstrahlung die Hauptrolle spielt. Es war also zu erwarten, daß sich die Werte $A - A''$ für Petroläther der Konstanz nähern; die Differenzen, welche noch bestehen, sind ein Maß für die insgesamt an dem betreffenden Metall erzeugte Sekundärstrahlung. Man ersieht aus der Tabelle, daß an Aluminium am wenigsten, an Platin am meisten Sekundärstrahlen erzeugt werden, ein Resultat, das nicht überraschend ist. Es zeigt sich ferner in qualitativer Übereinstimmung mit Campbells Befund, daß der abnorm hohe Wert von $A - A''$ für Luft in Platin von einer leicht absorbierbaren Sekundärstrahlung herrührt, während die „Eigenstrahlung“ des Platins sogar schwächer ist als die des Aluminiums.

Die Werte von A'' , d. h. der inneren Strahlung allein, zeigen viel beträchtlichere Schwankungen als die von $A - A''$, wie leicht einzusehen ist, da es sich ja bei A'' um den spezifischen Einfluß der Metalle handelt. Der Quotient von A'' für Petroläther und A'' für Luft ist ein Maß für die Härte der im Mittel von dem betreffenden Metall ausgesandten Strahlung. Je größer A''_P/A''_L , desto härter die Strahlung. Die Auswertung eines Absorptionskoeffizienten kann nicht versucht werden, weil ja die Strahlung von der Wand nicht als homogen angesehen werden darf, sondern mindestens aus einem weichen und einem harten Bestandteil besteht. Immerhin kann man (wieder in qualitativer Übereinstimmung mit Campbell) schließen, daß Aluminium verhältnismäßig viel, aber weiche Strahlen aussendet, während Platin umgekehrt eine geringe aber harte Strahlung besitzt.

Die vorliegenden Versuche wurden nicht zum Studium der radioaktiven Strahlung gewöhnlicher Materialien unternommen, und sie vermögen auch nicht viel Licht über diese

Frage zu verbreiten, immerhin spricht es zugunsten der bezüglich der Leitfähigkeit des Hexans gezogenen Schlüsse, daß sie auch in anderer Beziehung zu wahrscheinlichen, und zum Teil schon bestätigten Folgerungen führen. Über die Frage nach dem Ursprung der von gewöhnlichen Materialien ausgehenden Strahlung vermögen die beschriebenen Versuche keine entscheidende Antwort zu geben; sie sind sowohl mit der Annahme radioaktiver Verunreinigungen, wie mit der Hypothese wahrer „Eigenstrahlung“ vereinbar. Jedenfalls würde man aber bei der ersten Annahme die Hilfsannahme machen müssen, daß mehr als eine radioaktive Substanz für die Beimengungen in Betracht kommen muß, weil es sonst unmöglich wäre, so verschiedene mittlere Strahlungshärten zu erklären wie $A'_P/A'_L=3,6$ bei Aluminium und $A'_P/A'_L=17,9$ bei Kupfer — (von dem noch größeren Werte für Platin ist wegen seiner Unsicherheit abgesehen worden). In diesem Punkte berühren sich die hier gegebenen Argumente mit Campbells Beweisführung, nur daß sich Campbell auf die verschiedene Härte der weichen α -Strahlung beruft, während hier im wesentlichen die harte β -Strahlung in Betracht kommt.

Leider war die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Hexans von der Stromrichtung noch nicht festgestellt, als die Versuche über den Einfluß des Wandmaterials ausgeführt worden. Es wäre sonst ein leichtes gewesen, für die verschiedenen Metalle den Betrag derjenigen β -Strahlung zu messen, welche durch ein angelegtes positives Potential zurückgehalten werden kann. Es wurde davon abgesehen, von diesem Gesichtspunkte aus die zeitraubenden und mühsamen Versuche mit Petroläther zu wiederholen.

Es kann endlich noch die Frage aufgeworfen werden, inwieweit Messungen an Hexan, jetzt, wo die Abwesenheit einer Eigendissoziation erwiesen scheint, geeignet sind, das Studium der Metallstrahlung zu fördern. Offenbar würde die Anwendung eines flüssigen Dielektrikums die Messungen in manchen Beziehungen erleichtern. Die zu messenden Ströme sind im dichteren Medium größer und unterliegen geringeren Schwankungen; die Meßapparate können also kleiner dimensioniert und auch die härteren Strahlen der Messung ihres Absorptionskoeffizienten unterworfen werden. Demgegenüber

ist der Zwang, höhere Potentiale zu verwenden, nur ein geringer Nachteil; aber die Schwierigkeit, so reine Flüssigkeiten darzustellen, daß die Resultate nicht durch elektrolytische Wirkungen verfälscht werden, dürfte die übrigen Vorteile der Methode illusorisch machen.

Erzwungene Leitfähigkeit.

Mit den angeführten experimentellen Tatsachen dürften alle Merkmale erschöpft sein, welche aus der normalen Leitfähigkeit des Hexans einen Rückschluß auf die Natur dieser Leitfähigkeit zu ziehen gestatten. Es scheint jedoch von Interesse, einen weiteren Punkt zur Betrachtung heranzuziehen, der auf die Leitfähigkeit unter anormalen Bedingungen Bezug hat. In früheren Arbeiten wurde gezeigt, daß Petroläther bei Bestrahlung mit γ -Strahlen ein Verhalten zeigt, das dem der Gase analog ist, ohne sich völlig mit ihm zu decken. In mehreren Beziehungen ergaben sich Abweichungen: die Sättigung des Stromes mit steigendem Potential ist nicht vollständig, die Temperatur hat einen beträchtlichen Einfluß auf die erzielte Leitfähigkeit, und es sind endliche Zeiten erforderlich, bevor die Strahlung voll zur Geltung kommt bzw. ihre Wirkung ganz verschwindet. Diese Abweichungen wurden vom Verfasser auf die Anwesenheit schwer beweglicher elektrolytischer Ionen neben den durch Strahlung erzeugten leichter beweglichen Elektrizitätsträgern zurückgeführt. Da nun bei den hier beschriebenen Versuchen Flüssigkeitsproben gewonnen wurden, in denen elektrolytische Ionen nicht mehr in nennenswertem Betrage vorhanden sind, schien es von Interesse, den gegebenen Erklärungsversuch auf seine Richtigkeit hin zu prüfen und zu untersuchen, ob bei den reinsten Flüssigkeitsproben die Abweichungen vom Verhalten der Gase zurücktreten oder ganz verschwinden.

Letzteres war nun in der Tat so gut wie vollständig der Fall, wie sich wiederholt bestätigen ließ. Im Prinzip ist der Beweis eigentlich schon dadurch erbracht, daß die Leitfähigkeit unter normalen Umständen keine Abweichungen mehr vom Gasverhalten zeigt, denn diese Leitfähigkeit ist ja mit Gewißheit zu ihrem überwiegenden Teile durch Strahlung, und jedenfalls zu zwei Dritteln durch γ -Strahlung hervorgerufen.

Es schien aber wünschenswert, dieselbe Tatsache auch für stärkere Strahlungsintensitäten zu bestätigen. Bei einer Strahlungsintensität, die einen mehr als 100 mal größeren Strom erzeugte als die natürliche Strahlung, ergaben sich z. B. folgende Zahlen:

Potential:	+ 400	+ 800	+ 1600 Volt	
Strom:	31300	32200	32200	$\frac{\text{Ionen}}{\text{pro ccm u. sec}}$

also vollständige Sättigung. Die Ergebnisse für verschiedene Temperaturen sind in Tab. XI zusammengestellt.

Tabelle XI.

Hexan II (8 mal destilliert) unter dem Einfluß von γ -Strahlen.

Temperatur	+ 400 Volt	+ 800 Volt
20°	$3,02 \cdot 10^4$	$3,02 \cdot 10^4$
30	3,08 „	3,16 „
40	3,16 „	3,13 „

Ein Temperatureinfluß ist kaum mehr wahrnehmbar. Vergleicht man jedenfalls mit den hier gegebenen Zahlen den früher nachweisbaren starken Temperatureinfluß, so dürfte an der Richtigkeit der gegebenen Erklärung kaum mehr zu zweifeln sein. Auch die Nachwirkung der Radiumstrahlen ist auf ein Minimum zurückgegangen; während dieselbe in dem gleichen Kondensator etwa eine halbe Stunde nachweisbar war, wenn die Leitfähigkeit der untersuchten Flüssigkeit nur 21 Proz. zu groß war, konnte man bei den reinsten Proben ein Nachwirken der γ -Strahlen höchstens während der ersten Minute nach Entfernen der Strahlungsquelle wahrnehmen. Auch diese Versuche sind darum geeignet, die früher gezogenen Schlüsse zu stützen.

Ausblick.

Nach allen gegebenen experimentellen Belegen wird man nicht mehr Bedenken tragen, das Resultat dieser Untersuchung in dem kurzen Satze zusammenzufassen: Hexan verhält sich bezüglich seiner elektrischen Leitfähigkeit wie ein sehr dichtes Gas. Es kann natürlich nicht behauptet werden, daß eine

elektrolytische Spaltung überhaupt nicht vorhanden ist; vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus wird man sogar eine Spaltung bis zu einem gewissen Betrage verlangen; aber das trifft gerade so gut auf Gase zu, und der Sinn obiger Behauptung kann nur der sein, daß die durch elektrolytische Dissoziation möglicherweise hervorgerufenen Erscheinungen zu vernachlässigen sind gegenüber denjenigen, die in radioaktiver Strahlung ihre Ursache haben. Damit ist es aber ermöglicht, die Anschauungen, welche sich über den Mechanismus der Stromleitung in Gasen herausgebildet haben, auf das flüssige Medium zu übertragen, und nichts liegt näher als die Frage nach der Natur der in Betracht kommenden Elektrizitätsträger. Auf diese Frage gibt die vorliegende Untersuchung explizite keine Antwort; es ist möglich, aus der Form der Sättigungskurve einen gewissen Rückschluß auf die Natur der Elektrizitätsträger zu ziehen, und das gesamte Verhalten des reinen Hexans legt die Vermutung nahe, daß ihre Beweglichkeit sehr viel größer ist als die elektrolytischer Ionen; aber erst spezielle Untersuchungen können einwandfreie Auskunft erteilen. Nach dem Nachweis des Vorhandenseins eines Sättigungsstromes steht der Bestimmung der Ionenbeweglichkeit nach einem, den Gasmethoden geeignet nachgebildeten Verfahren nichts mehr im Wege, und eine solche Bestimmung wird vom Verfasser versucht werden.

Eine weitere Frage wird durch die gegenwärtige Untersuchung angeregt, nämlich inwieweit das für Hexan erwiesene Verhalten für flüssige oder gar feste Dielektrika typisch ist. Der Übergang zu den festen Isolatoren kann offenbar in doppelter Weise stetig vollzogen werden, einmal durch die Verwendung sehr tiefer Temperaturen und dann durch Hinaufsteigen in der homologen Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Es scheint kaum zweifelhaft, daß sich Paraffin analog verhalten wird, wie Hexan, wenn auch die Untersuchung wegen der Schwierigkeit der Reinigung und der Notwendigkeit noch höherer Potentiale auf große Schwierigkeit stoßen dürfte.

Gewagter erscheint es, für anders konstituierte Flüssigkeiten eine Voraussage machen zu wollen. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe nehmen offenbar auch chemisch eine Sonderstellung ein, insbesondere wegen ihres geringen Lösungs-

vermögens und ihrer geringen Mischbarkeit mit Wasser. Es ist vielleicht auch kein Zufall, daß gerade die niedrigen Glieder der gesättigten Reihe eine so auffallend gute Übereinstimmung mit van der Waals Theorie der kritischen Zustände zeigen.

Nach den Erfahrungen des Verfassers setzen andere flüssige Isolatoren, wie Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff usw.; der Reinigung ungleich größeren Widerstand entgegen, als die gesättigten Kohlenwasserstoffe; es ist aber unmöglich zu entscheiden, ob dieser Umstand in ihrem größeren Lösungsvermögen oder in dem Vorhandensein einer Eigendissoziation bedingt ist; vielleicht stehen auch beide Eigenschaften in ursächlichem Zusammenhange. Durch die vorliegende Untersuchung kann die Frage nach der Eigenleitfähigkeit nur für die niedrigen Glieder der gesättigten Kohlenwasserstoffreihe als erledigt gelten.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Durch sorgfältige Reinigung von Hexan läßt sich ein Grenzwert der elektrischen Leitfähigkeit erreichen, der für verschiedene Proben konstant ist.

2. Heptan und Petroläther ergeben sehr nahe denselben Grenzwert wie Hexan.

3. Die Leitfähigkeit des Hexans in einem Messingzylinder von 3,8 cm innerem Durchmesser ist 12,6mal so groß wie die von Luft unter gleichen Umständen; sie entspricht einer Produktion von 216 Ionen pro ccm und sec.

4. Hexan verhält sich seiner elektrischen Leitfähigkeit nach wie ein dichtes Gas, d. h.:

a) Zwei Drittel der Leitfähigkeit sind durch äußere radioaktive Strahlung bedingt.

b) Der Strom ist für hinreichend hohe Potentialwerte (oberhalb 200 Volt/cm) unabhängig vom Potential.

c) Die Leitfähigkeit ist unabhängig von der Temperatur.

d) Die Leitfähigkeit ist Funktion des Wandmaterials.

5. Die Leitfähigkeit des Hexans erwies sich als abhängig von der Stromrichtung; dieser Umstand wurde auf die Mitwirkung weicher β -Strahlen zurückgeführt.

6. Die Anomalien der „Aufladung“ sind bei reinem Hexan auf ein Minimum reduziert.

7. Die Absorption der äußeren Strahlung durch Blei wurde gemessen, und ihr Absorptionskoeffizient übereinstimmend mit dem für harte γ -Strahlen zu $0,458 \text{ cm}^{-1}$ gefunden.

8. Es wurden einige Folgerungen über die radioaktive Strahlung gewöhnlicher Materialien aus den Versuchen gezogen.

9. Die Abweichungen vom Verhalten der Gase, die sich früher bei Bestrahlung von Petroläther mit γ -Strahlen ergeben hatten, sind für reines Hexan beseitigt.

Die hier beschriebenen Versuche wurden im Theoretisch-physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Ich möchte es auch an dieser Stelle nicht unterlassen, dem Direktor desselben, Hrn. Prof. Des Coudres, für das rege Interesse zu danken, mit dem er die Arbeit gefördert hat.

(Eingegangen 5. September 1908.)