

### 13. *Über einige Versuche mit flüssiger Luft; von L. Bleekrode.*

Als ich neuerdings behufs einiger Vorlesungen mich mit flüssiger Luft beschäftigte, habe ich dieselbe auch bei einigen Versuchen angewandt, welche bis jetzt noch nicht bei ihrer Temperatur, d. h.  $-191^{\circ}$ , geprüft waren, und deren Ergebnisse deshalb nicht ohne Nutzen sein werden, um hier zu veröffentlichen.

*Radioaktivität des Poloniums.* Bekanntlich haben Curie und Becquerel schon früher mitgeteilt, daß Radium bei  $-200^{\circ}$  seine Eigenschaften beibehält; seitdem hat Dewar gezeigt, daß dieses auch der Fall ist bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs ( $-262^{\circ}$ ). Ich habe versucht, wie das Polonium sich verhält, welches man jetzt in sehr bequem anzuwendender Form, wie es zuerst von Marckwaldt in Hamburg im vorigen Jahre bereitet worden ist, bekommen kann. Seit fast einem Jahre in meinem Besitz, und vielfach benutzt, hat es augenscheinlich seine elektroskopische Wirkung und Lumineszenzerregung ungeschwächt beibehalten. Der Stab mit Poloniumüberzug wurde in ein Vakuumgefäß mit flüssiger Luft eingetaucht, und nachdem das Aufwallen beendet, also Temperaturgleichgewicht eingetreten war, wurde der Körper herausgenommen und sofort einem empfindlichen geladenen Goldblattelektroskop genähert. Die Entladung fand ebenso schnell statt, wie bei gewöhnlicher Temperatur; auch schadete der Eisüberzug, welcher sich rasch bildet, nicht, trotzdem bekanntlich die Poloniumstrahlen bereits durch sehr dünne Streifen von verschiedenen Substanzen nicht durchgelassen werden (z. B. Aluminiumblatt, Seidenpapier); es kann aber sein, daß das Eis durchdringlich für diese Strahlen ist. In gleicher Weise zeigte sich auch die Lumineszenzerregung, welche das Polonium beim Sidotschen Blendeschirm (Zinksulfid) stark hervorruft, fast ungeschwächt.<sup>1)</sup> In der Meinung,

1) Es sei hier bemerkt, daß man mit dem Polonium und genanntem Schirm sehr bequem und schön die Erscheinung beobachten kann, welche neuerdings von W. Crookes in London veröffentlicht ist (Nature, 2. April 1903). Man braucht nur im Dunkelzimmer (am besten abends) den Stab auf den Schirm aufzulegen, und man bemerkt mit einer Konvexlinse das Flunkern der Lumineszenz sehr deutlich, auch noch später ohne Polonium an einzelnen Stellen.

daß die beim Eintauchen des Poloniums in die flüssige Luft entstehende Aufwallung auch sich radioaktiv zeigen würde, ließ ich dieselbe neben dem geladenen Elektroskop zu stande kommen, beobachtete aber keine Wirkung. Es kann sein, daß die Emanation des Poloniums in flüssiger Luft kondensiert, in ähnlicher Weise, wie Curie dieses neuerdings beim Radium zeigte. Sonst kann man, wenn Luft über den Poloniumstab geblasen wird, schon in einer Entfernung das Elektroskop rasch entladen.

Nebenbei prüfte ich auch den Einfluß der Emanation des Phosphors auf dem geladenen Elektroskop. Nachdem es auf  $-191^{\circ}$  abgekühlt worden war, konnte man bei dieser Temperatur keine entladende Wirkung mehr bemerken; dieses ist auch schon der Fall beim Abkühlen durch feste Kohlensäure auf  $-79^{\circ}$ . Da im Dunkeln weder die Phosphoreszenz noch Nebel sich zeigten, muß das Ausbleiben des entladenden Einflusses dem Aufhören der chemischen Wirkung zugeschrieben werden, in Übereinstimmung mit der neuerdings von G. C. Schmidt<sup>1)</sup> veröffentlichten Erklärung in diesen Annalen; es werden keine Oxydationsprodukte weiter gebildet.

*Lumineszenz bei sehr tiefen Temperaturen.* Im Jahre 1894 hat bereits Pictet<sup>2)</sup> mitgeteilt, daß gewisse Substanzen, welche bei gewöhnlicher Temperatur zur Lumineszenz erregt waren, diese nicht mehr zeigen bei Abkühlung bis  $-100^{\circ}$ , jedoch nach Erwärmung wieder zur Lichtstrahlung kommen. Ich habe diese Tatsache bis auf  $-191^{\circ}$  untersucht, und zwar beim Calciumsulfid (Balmasche Leuchtfarbe), welches sehr intensiv blau luminesziert und beim Zinksulfid (Sidotsche Blende), welches intensiv blaugrünes Licht emittiert.

Werden diese Körper bei gewöhnlicher Temperatur mit Magnesiumlicht bestrahlt, dann erlöscht die Lumineszenz völlig beim Eintauchen ins Vakuumgefäß mit flüssiger Luft; beim Herausnehmen fangen sie dann wieder an zu leuchten, jedoch erst nach einiger Temperaturerhöhung, die Strahlung ist also nur bis zu einem gewissen Kältegrad gehemmt.

Man kann auch noch nicht zur Lumineszenz erregte Körper in die flüssige Luft untertauchen (das Zinksulfid war

---

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 4. p. 729. 1901.

2) R. Pictet, Compt. rend. 119. p. 526. 1894.

auf einem Papierschirm ausgestrichen) und dann mit der Beleuchtung anfangen; von den aktiven Strahlen werden von der Flüssigkeit vielleicht nur wenig zurückgehalten, jedenfalls nicht alle, da die bestrahlten Körper, wenn sie in die freie Luft kommen, bald anfangen zu lumineszieren; eine Bestrahlung während einiger Sekunden genügt. Dabei hat das Licht des Calciumsulfids eine blässere Färbungsänderung, das Zinksulfid hingegen strahlt viel stärker in prächtiger grüner Farbe. Es scheint also, daß diese Körper die Fähigkeit zur Aufnahme der Strahlungsenergie bei  $-191^{\circ}$  beibehalten, aber nicht unter denselben Temperaturverhältnissen diese zurückzugeben vermögen. Bekanntlich ist dieses wohl der Fall mit vielen organischen Substanzen, wie Eierschale, Elfenbein, Papier, die bei  $-191^{\circ}$  eben die Fähigkeit zur Lumineszenz bekommen und dann sofort nach Bestrahlung anfangen zu leuchten.

*Kryoelektrische Erscheinungen.* Ich wünsche mit diesem Namen die Elektrizitätsentwicklung anzudeuten, welche verschiedene Körper aufweisen, wenn sie in flüssiger Luft abgekühlt werden. Als einfachsten Fall kann man die Ergebnisse betrachten aus den Versuchen der Herren Ebert und Hoffmann, veröffentlicht im Jahre 1900<sup>1)</sup>, welche zeigen, daß isolierte, in flüssige Luft eingetauchte Körper nach dem Herausnehmen sich negativ elektrisch verhalten, als Folge der Reibung an in der Flüssigkeit herumschwebenden Eisteilchen. Ich muß gestehen, daß dieser Versuch mir nur selten gelungen ist<sup>2)</sup>; ich habe sehr oft bei mehr oder weniger reiner Luft, auch in die reichlich mit Wasserdampf in Berührung gebrachte Flüssigkeit eine wohl isolierte Aluminiumscheibe untergetaucht und nach einiger Zeit geprüft, nur selten zeigte das Elektroskop eine elektrische Ladung, die überhaupt noch sehr schwach war. Nur wenn sichtbare Eiskügelchen an der Oberfläche durch den einspritzenden Wasserdampf anwesend sind, ist die Elektrizitätsentwicklung sicher, selbstverständlich

1) H. Ebert u. B. A. Hoffmann, Ann. d. Phys. 2. p. 709. 1900.

2) Die flüssige Luft, welche ich bei diesen Versuchen benutzte, war von den Berliner Kühlhallen bezogen und nach der Lindesche Methode bereitet. Auch hatte ich flüssigen Sauerstoff und Luft zur Verfügung, von Prof. Kamerling-Onnes bereitwilligst in dem Kryogenlaboratorium zu Leiden nach der Cascade-Methode hergestellt.

durch Reibung an diesen festen Teilen; aber dazu braucht man die flüssige Luft nicht unbedingt. Ein Zylinder von stark zusammengepreßter fester Kohlensäure, der sonst so leicht elektrisch wird, zeigte keine Ladung in der gewöhnlichen flüssigen Luft. Ebenso wenig erhielt ich diese in sehr stark abgekühlten isolierenden Flüssigkeiten, wie Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleum, im festen Kohlensäurebade auf  $-79^{\circ}$  abgekühlt<sup>1)</sup> (in flüssiger Luft erstarren diese alle sehr bald); wenn Wasserdampf durchgeleitet wurde, bildeten sich viele Eisnadeln, doch war die eingetauchte Aluminiumplatte nachher nicht merklich elektrisch. Damit will ich selbstverständlich nicht behaupten, daß gar keine Elektrizitätsentwicklung stattfindet, indem es immerhin möglich ist, daß ein mehr empfindliches Instrument, als ich benutzte, doch diese anzeigen würde, aber es kann diese Ladung nur eine sehr schwache sein. Die starke elektrische Erregung des auf  $-191^{\circ}$  abgekühlten Eises, wobei es sehr trocken ist, läßt sich sehr bequem auch als Vorlesungsversuch demonstrieren, wenn man einen Glasstab oder ein Proberöhrchen in die flüssige Luft eintaucht, und dann nach Herausnehmen einfach mit der Hand abreibt; sofort zeigt das Elektroskop eine starke positive Elektrizitätsentwicklung an. Eine hübsche Erscheinung läßt sich dabei beobachten, indem der Wasserdampf auf dem geriebenen Stabe gerade an den elektrischen Stellen sich stark zu kondensieren scheint, und daselbst schnell feine verästelte Eisnadeln, oft von 1—2 mm Länge, sich ausbilden, die aber bald bei Temperaturzunahme wieder verschwinden; an nicht elektrischen auf  $-191^{\circ}$  abgekühlten Körpern zeigen sich diese Nadeln nicht, oder sonst nur sehr spärlich und klein.

Es könnte auch sein, daß die eine oder andere Substanz sich besonders stark elektrisch zeigen würde bei sehr kräftiger

---

1) Es sei hier hingewiesen auf die Nützlichkeit einer Mischung fester Kohlensäure mit Aceton statt des Schwefeläthers, welcher gewöhnlich angewandt wird, aber wegen der Kostspieligkeit und Entzündlichkeit in größeren Mengen sehr bedenklich ist. Ich erzielte mit 1 kg fester Kohlensäure in Aceton zu Brei zerdrückt  $-81^{\circ}$  C., welche Temperatur in einer versilberten Vakuumschale an der freien Luft nach einer Stunde nur bis  $-77^{\circ}$  gestiegen war, nach weiteren zwei Stunden bis  $-73^{\circ}$ , und noch drei Stunden später bis  $-50^{\circ}$  C., es läßt sich also damit sehr bequem arbeiten.

Abkühlung; ich untersuchte daher eine große Anzahl, wozu Diamant, Schwefel (kristallisiert), Quarz, Chlornatrium, Bergkristall, Kupfersulfat, Phosphor, Kalkspat, Gipskristalle, gelbes Blutlaugensalz, Silbernitrat, Salpeter, Zinksulfat, Fluorcalcium, Scheelit gehörten; nur die drei letztgenannten zeigten nachher eine schwache negative Ladung, jedoch auch nicht immer. Dagegen erhielt ich beim Zucker, schwefelsauren Chinin, salzsauren Chinin, Urannitrat und Turmalin eine sehr starke Ladung, sofort, nachdem beim Eintauchen das Aufwallen der Flüssigkeit beendet war; noch stärker zeigten diese das Seignettesalz und die Weinsteinsäure, welche schon das elektrische Pendel kräftig anzogen; auch beim Herausnehmen aus dem Vakuumgefäß wurden diese Kristalle lebhaft an den Wänden festgehalten. Ich erkannte aber bald, daß diese starke Elektrizitätsentwicklung den pyroelektrischen Erscheinungen angehört, indem sich eine positive und eine negative Ladung an entgegengesetzten Seiten des Körpers aufweisen ließ, und diese Art von Elektrizitätserregung wird dadurch auf Temperaturen von  $-200^{\circ}$  und weiter herunter ausgedehnt, nur daß die Verhältnisse hier umgekehrt vorliegen als beim Erhitzen. Beim Turmalin, von dem ich eine grüne Varietät benutzte in Form eines ziemlich langen Prismas, zeigten sich diese beiden Elektrizitätsladungen auch wieder sehr eigentümlich dadurch, daß die polaren Enden mit Eisnadeln umgeben wurden, in der Mitte dagegen sich keine solchen ausbildeten, das Stäbchen bekam also das Aussehen eines Magneten in kleinem Maßstabe mit Eisenpulver in Berührung gebracht. Noch eine andere interessante Tatsache konnte nachgewiesen werden, nämlich daß die positiven bez. negativen elektrischen Pole sich an denselben Enden ausbildeten, wo auch beim Erwärmen diese auftreten, was ja als ein anormales Verhältnis zu betrachten ist, indem doch der Temperaturwechsel in umgekehrter Richtung verläuft. Bei der Weinsteinsäure hingegen ist dieses wohl der Fall, d. h. statt der negativen Pole beim Erwärmen erscheint jetzt nach dem Abkühlen ein positiver Pol. Bei den anderen kristallisierten Körpern konnte diese Tatsache nicht bestimmt festgestellt werden, indem diese leicht beim Erwärmen schmelzen, überhaupt bekommen die Substanzen auch nach der Einwirkung der flüssigen Luft bald sehr viele Risse und

fallen dann auseinander, daher ist es schwierig, den Versuch mit denselben Exemplaren zu erneuern; das Turmalin ist gegen Erwärmung und Erkältung beständig. Vielleicht ist dieser starken Zusammenziehung auch die Lichterscheinung zuzuschreiben, welche man beobachtet, wenn Urannitratkristalle<sup>1)</sup> und Weinsteinsäure mit flüssiger Luft übergossen werden; besonders der erste Körper zeigt diesen sehr stark und ist auch der Tribolumineszenz sehr zugeneigt<sup>2)</sup>; es mag auch sein, daß die Vereinigung der beiden entgegengesetzten Elektrizitäten in der stark isolierenden flüssigen Luft als Ursache wirksam ist. Bei den Chininpräparaten konnte ich diese Lichtentwicklung nicht beobachten, aber bekanntlich sind die Kristalle sehr fein und zu kryoelektrischen Versuchen benutzte ich dieselben als stark komprimierte Tabletten, obgleich auch schon ein zusammenhängendes Bündel kleiner Kristalle durch Eintauchen in die Flüssigkeit Polarität bekam. Aber gerade weil die Tabletten sich doch sehr stark elektrisch zeigen, läßt sich daraus folgern, daß die kristallisierte Form, welche bei der Kompression wohl ziemlich vernichtet worden ist, nicht die Hauptbedingung für die polare Elektrizitätsentwicklung sei. Übrigens tritt dieses Verhalten auch bei weniger intensiveren Kältegraden auf, indem z. B. die Weinsteinsäure, bis  $-65^{\circ}$  abgekühlt, in einer gut isolierenden Kältemischung von fester Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff sehr starke Ladung zeigte, dagegen blieben das Turmalin und das Urannitrat inaktiv für das Elektroskop.

Haag, April 1902.

---

1) Über diese Entwicklung von Licht und Elektrizität ist zuerst von Prof. Dewar in London berichtet, und zwar in kurzem Auszuge in *Proc. Roy. Soc.* 68. p. 366. 1901; von Polarität ist da aber nicht die Rede.

2) Es bleibt fraglich, ob die Lichtentwicklung elektrischer Ladung zuzuschreiben ist, oder der Lumineszenz. Harden hat mitgeteilt (*Phys. Zeitschr.* 1. März 1903), daß das Schütteln von Urannitratkristallen in einem Proberohr Lichterscheinungen veranlaßt. Ich habe gefunden, daß schon dazu einfach das Fallenlassen von Urannitratkristallen aus einer Höhe von einigen Dezimetern auf harte Unterlage genügt; die Reflexion begünstigt das Beobachten der Lichterscheinung sehr (z. B. in einer versilberten Vakuumschale).

(Eingegangen 12. Mai 1903.)

---