2. *Über die Dampfdrucke der Alkalimetalle;* *von A. Kröner.*

Einleitung.

Die einzige bisher bekannte zuverlässige Dampfdruckbestimmung der Alkalimetalle überhaupt ist die des Natriums im Druckbereiche von 1,2—80 mm Quecksilber, wie sie von Gebhardt¹⁾ geliefert worden ist. Er bestimmte die Siedepunkte bei verschiedenen Drucken in einer Stickstoffatmosphäre. Da er den Siedepunkt an der Konstanz der Temperatur erkannte, sind für diese Methode große Mengen erforderlich, die bei Cäsium und Rubidium wegen des hohen Preises schwer zu beschaffen und wegen der großen Bruchgefahr bedenklich sind. Außerdem hat diese Methode den Nachteil, daß infolge intensiver Destillationsvorgänge dynamische Überdrucke auftreten, die besonders bei kleinen Drucken erheblich sein können.

Ein Versuch, die Dampfdichten des Natriums im gleichen Temperaturgebiete zu ermitteln, wurde schon vorher auf Anregung Michelsons von Jewett²⁾ unternommen. Er bestimmte die Dampfmenge, die bei einer gegebenen Temperatur ein bestimmtes Volumen einnimmt. Jewett senkte zu diesem Zwecke in ein elektrisch geheiztes Luftbad zwei miteinander verbundene Gefäße ein, von denen das eine das Natrium in größerer Menge enthielt, während das andere von 2 Liter Inhalt den entwickelten Natriumdampf aufnahm. Um dessen Menge zu bestimmen, ließ er langsam abkühlen, trennte beide Gefäße voneinander und ermittelte den Alkaligehalt des größeren Ge-

1) A. Gebhardt, Diss. Erlangen 1903.

2) F. B. Jewett, Phil. Mag. (6) 4. p. 546. 1902.

fäßes durch Titration. Die so ermittelten Werte weichen von denen Gebhardts stark ab:

	380°	400°	420° C.
Gebhardt	1,2	1,4	2,0 mm Hg
Jewett	0,78 ¹⁾	6,65	14,4 „

Es müssen also starke Fehlerquellen vorhanden sein.

Erstens setzt er voraus, daß beide Gefäße auch bei der Abkühlung praktisch stets die gleiche Temperatur haben. Treten Temperaturdifferenzen auf, so sind Destillationen unvermeidlich, die um so stärker sind, je steiler die Dampfdruckkurve verläuft.

Zweitens bestimmt er die gesamte Alkalimenge des großen Gefäßes, gleichgültig ob sie in Form freien oder im Glase chemisch gebundenen Metalles vorhanden ist, und dieser zweite Anteil erklärt wohl im wesentlichen die zu hohen Werte Jewetts. Trotzdem hoffte ich mit seiner Methode bessere Resultate zu erzielen:

Es sollte das freie Metall in der Weise vom gebundenen getrennt werden, daß man es in einen Ansatz destillierte und diesen allein austitrierte. Das setzte natürlich voraus, daß das dampferfüllte Gefäß von dem dampfliefernden Gefäße bei der Bestimmungstemperatur, d. h. also im Ofen getrennt wird. Diese Aufgabe wurde in der Weise gelöst, daß um eine entsprechend vorbereitete Stelle Nickelindraht gewickelt wurde, der elektrisch geheizt ein Abschmelzen noch von 8 mm weiten evakuierten Röhren ermöglichte, wenn beide Gefäße auseinander gezogen wurden. Noch größere Querschnitte ließen sich im Vakuum in der Weise verschließen, daß durch Neigung des ganzen Systems ein eingelegtes Probierrohr an die vorbereitete verjüngte Stelle gebracht und luftdicht mit elektrisch geheiztem Drahte festgeschmolzen wurde. Solange der Versuch dauerte, konnte ein Springen der so behandelten Stelle durch mäßiges Weiterheizen der Drahtspirale verhindert werden.

Schließlich aber erwies sich die chemische Fehlerquelle als zu bedenklich, so daß diese Methode verlassen wurde.

1) Wie die von mir korrigierte Na-Dampfdruckkurve zeigt, scheint dieser Wert ziemlich richtig zu sein (Fig. 3).

Die Methode.

Benutzt wurde eine besondere Ausbildung der statischen Methode, die nicht nur den großen Vorteil hat, daß auch ein starker Angriff des Glases praktisch keinen Einfluß auf den Dampfdruck hat, sondern auch in einem einzigen Versuche eine ganze Reihe von Dampfdrucken bei verschiedenen Temperaturen wiederholt zu messen gestattet.

Die einfachste Ausführung der statischen Methode, nämlich an das die betreffende Flüssigkeit enthaltende Gefäß ein Manometer anzuschließen und das Ganze auf die betreffende Temperatur zu erhitzen, versprach keinen Erfolg, da die hier wohl allein in Betracht kommenden Glas- bzw. Quarzglasmanometer zu unempfindlich sind und auch durch den Angriff des Alkalis verdorben werden.

Da aber gerade die niedrigen Drucke interessieren, die bei den Gebrauchstemperaturen der Spektralröhren herrschen, schien die Verwendung eines empfindlichen Manometers unumgänglich, und ein solches Membran-, oder Flüssigkeitsmanometer kann auf keinen Fall höheren Temperaturen ausgesetzt werden, sondern muß außerhalb des Ofens Platz finden. Dadurch wird die Verwendung eines indifferenten Gases als Drucküberträger erforderlich und außerdem muß man noch die Gültigkeit des Gesetzes von Dalton über die Addition der Partialdrucke annehmen.

Die Arbeitsweise wäre also die, daß man bei konstant gehaltener Temperatur erst den Druck des indifferenten Gases und dann nach Einführung des Metalles den Druckzuwachs mißt. Diese Größe wäre der gesuchte Dampfdruck, wenn der gesamte Gasraum mit gesättigtem Dampfe von der Ofentemperatur gefüllt wäre. Sie ist aber kleiner, und das um so mehr, je größer der auf Zimmertemperatur befindliche Teil des Gasraumes, der sogenannte schädliche Raum des Luftthermometers, und je größer der Wert des Verhältnisses der absoluten Temperaturen der dampferfüllten Kugel und des schädlichen Raumes ist. So ergeben sich zu große Korrekturen (z. B. bis zu $\frac{2}{3}$ des gemessenen Druckzuwachses!).

Dieser Nachteil wird dadurch vermieden, daß man nicht mit konstantem Volumen, sondern konstantem Drucke arbeitet,

d. h. man mißt erst den Druck der Gasfüllung, führt das Metall ein und beseitigt den eintretenden Druckzuwachs durch eine zu messende Volumenvergrößerung, aus welcher der Dampfdruck wie folgt zu berechnen ist:

- π Druck des Dampfes,
- p Druck des Stickstoffs vor Einführung des Metalles,
- V Volumen des mit Dampf gesättigten Raumes,
- v Volumenänderung der Bürette,
- T Ofentemperatur,
- T_a Temperatur des schädlichen Raumes.

Bei konstantem Druck tritt infolge der Sättigung mit Dampf ein Gasvolumen $\frac{\pi}{p} V$ aus der Kugel aus, das sich von der Ofentemperatur auf die des schädlichen Raumes abkühlt. Unter Vernachlässigung der relativ kleinen Volumina mit Zwischentemperaturen erhält man dann die vorzunehmende Volumenänderung

$$v = \frac{\pi}{p} V \frac{T_a}{T}$$

an der Bürette, woraus sich ergibt

$$\pi = p \frac{T}{T_a} \frac{v}{V}.$$

V und p sind passend zu wählen. p darf nicht unnötig groß gemacht werden, weil sonst die starke Ausdehnung des Gases bei Temperaturschwankungen unnötig große Druckschwankungen zur Folge hat. Man wird also den Gasdruck dem Dampfdruck so weit anpassen, daß dessen Fehler eher überwiegen, ein Verhältnis, das um so eher gegeben ist, je steiler die Dampfdruckkurve in dem benutzten Temperaturintervalle verläuft. Andererseits darf p nicht zu klein gewählt werden, weil sonst die Diffusion zu stark wird. Da man insbesondere bei Cäsium und Rubidium infolge des hohen Preises auf geringe Substanzmengen angewiesen ist, die auch bequemer gasfrei zu machen sind, muß p merklich größer als π sein. Es zeigte sich, daß für $p \sim 2\pi$ bei den schließlich zur Verwendung kommenden Substanzmengen eine Beobachtungsreihe eben noch durchführbar, zum Schlusse aber kein flüssiges Metall mehr im Kolben vorhanden war.

Bei diesem doch ziemlich erheblichen Massentransport durch Diffusion wurden von vornherein Störungen ähnlichen bei der dynamischen Methode erwartet; denn da am Ende der Diffusionszone Kondensation stattfindet, müssen ja starke Volumenänderungen, also ebenfalls dynamische Wirkungen auftreten. Diese werden durch ein gegen π genügend großes p schon stark vermindert, sollten aber dadurch ganz unschädlich gemacht werden, daß jede Büretteablesung nach einer kleinen Kompression vorgenommen wurde. Dadurch wird jedesmal das Diffusionsgemisch, das bis zur Kondensationsstelle herangereicht, durch reines Gas zurückgedrängt, so daß während der Messung keine Kondensation stattfindet. Einen bestimmt nachweisbaren Einfluß schien aber dieser Kunstgriff nicht zu haben.

Apparatur.

Benutzt wurde ein Differentialmanometer mit Spitzeneinstellung, das den Vergleich des im Apparat herrschenden Druckes mit einem anderen konstanten, durch ein MacLeod kontrollierbaren Drucke bis auf 0,002—0,003 mm Quecksilber durchzuführen erlaubte. Vorbildlich war die Konstruktion von Rayleigh, der zwecks Vermeidung kapillarer Fehler beide Schenkel des Quecksilbermanometers kugelig erweitert und beiderseits (durch Neigung) auf Spitzenberührung einstellt. Da hier nur ein Nullinstrument gebraucht wurde, so war die gefährliche und unnütze Empfindlichkeit gegen Neigung zu verkleinern. Zu diesem Zwecke wurde der Abstand der Menisken-schwerpunkte dadurch sehr klein gemacht, daß der eine Schenkel in zwei geteilt wurde, die den anderen zwischen sich fassen (Fig. 1). Drehungen des Manometers um eine auf der Zeichenebene senkrechte Achse A mittels der Schraube S dienen zur feinsten Einstellung der Spitze auf Kontakt, während die gröbere durch Zufüllen von Quecksilber, bzw. Senken der mit Kittlack eingekitteten Spitze bewirkt wird. Diese ist nicht wie bei Rayleigh, der störende elektrostatische Erscheinungen beobachtete, von Glas gefertigt, sondern sie ist eine Platinspitze, die auf einem Ölstein geschliffen und mikroskopisch geprüft, zum Ausgleich eventuell entstehender Potentialdifferenzen durch einen Draht dauernd mit dem Quecksilber des Manometers in Verbindung gehalten wird. Es wird nicht mit

der Lupe beobachtet, sondern mit freiem Auge unter Akkommodation auf die Spitze die Quecksilberfläche betrachtet, in der sich eine helle und eine angrenzende dunkle Fläche spiegeln. Dann wird die Stellung des Auges so lange geändert, bis die unscharf erscheinende horizontale Grenze zwischen Hell und Dunkel in die Nähe der Spitze kommt. Liegt dann die Spitze

Fig. 1.

im Dunkeln, so zeigt sich um sie infolge der kapillaren Depression ein heller Fleck, bzw. ein dunkler, wenn sie im Hellen liegt.

Das Manometer *M*, der Quecksilberschluß *V* und die Bürette *B*, die beide durch Schläuche mit verstellbaren Niveaugefäßen *N* in Verbindung stehen, sind auf einem starken, mit Hilfe der Schraube *S* um die Achse *A* drehbarem Brett befestigt, das U-Rohr und die Kugel, die etwa 300 ccm faßt, sind nicht unterstützt. An die Verbindung mit dem MacLeod läßt sich durch einen Quecksilberschluß, der vom beschriebenen System alle Schlitze und Hähne abschließt, sowohl die Gaedepumpe als auch eine Stickstoffbombe mit Trockengefäß und Reinigungsapparat anschließen.

Zur Reinigung des verwendeten Stickstoffs wurde die Methode von Gehlhoff benutzt (Durchleiten des Gases durch heiße Alkalimetalldämpfe bei Glimmentladung).

K und Cs wurden in bester Qualität von Kahlbaum bezogen. Die Trennung von flüchtigen Ölen erfolgte durch

ca. 6 maliges Ausschütteln der geschmolzenen Metalle in siedendem Benzin bzw. Xylol. Da K nicht so leicht brennt, konnte das Benzin in freier Luft abdunsten, ohne daß die geringe Oxydation störte. Die Stücke kamen dann ins Rohr *a* (Fig. 2), das abgeschmolzen und unter Evakuieren mit der Öl- bzw. Quecksilberpumpe so weit erhitzt wurde, daß das Metall zum Schmelzen kam. Alsdann wurde, nachdem das Metall durch Neigung der Röhre nach *b* übergeführt war, *a* abgeschmolzen und in *b* unter fortwährendem Pumpen nach Möglichkeit eine Destillation mit Rückflußkühlung ausgeführt, wie sie sich beim Cäsium und Rubidium infolge guter Benetzung des Glases leicht erzielen läßt. Diese beiden Metalle wurden wegen ihrer

Fig. 2.

leichten Oxydierbarkeit nicht an der Luft getrocknet, sondern nach dem ausgiebigem Schütteln mit heißem Benzin in ein kurzes Probierröhrchen gebracht und dieses dann in das Rohr *a* eingeführt, das am vorderen Ende etwas ausgezogen und zum Abschmelzen vorbereitet war. Dann wurde mit einer Wasserstrahlpumpe Luft unter mäßigem Erwärmen durchgesaugt, bis das Metall trocken wurde. Bald darauf erscheint dann die ganze, in kleine und kleinste Teilchen zerteilte schmutzig aussehende Metallmenge metallisch blank, weil das Metall die trockenen Oxyde wohl infolge einer gewissen gegenseitigen Löslichkeit benetzt. Sofort wird zugeschmolzen, die Gaedepumpe angeschlossen und das Metall nach *b* destilliert. Läßt sich bei der Destillation kein kontinuierliches Zurückfließen des im Halse *c* kondensierten Metalles erzielen, so wird es in *b* mehrmals hin- und herdestilliert und schließlich bei *d* von der Pumpe abgeschmolzen. Durch Destillation läßt sich das Metall ins Rohr *c* bringen.

Ist das System mit angekitteter Kugel für dicht befunden, so wird der Ansatz *d* der Kugel durch Absprengen geöffnet, das enge Rohr *c* der Patrone von *b* getrennt und in den

Ansatz eingeführt, der durch Abziehen sofort zugeschmolzen wird. Dann wird das Metall unter ständigem Pumpen langsam in die Kugel, von da in deren Hals destilliert und *d* abgezogen. Um das Metall mehrmals zwecks Austreibung der Gasreste destillieren zu können, wird es im Halse in größeren Tropfen gesammelt und in die Kugel zurückbefördert. Dazu wird die Erniedrigung der Kapillarkonstante durch Temperatursteigerung benutzt. Erhitzt man nämlich einen flüssigen Tropfen an der einen Seite stärker, so flacht er sich daselbst ab und nimmt an der entgegengesetzten Seite stärkere Krümmung an. Wird die Wandung gut benetzt, wie bei Rubidium und Cäsium, dann genügt die einseitige Erwärmung, um das Metall mit höchstens 10 Proz. Verlust in der gewünschten Richtung zu befördern, was im abwärts gerichteten Teile des Halses sehr rasch vor sich geht. Bei schlechter Benetzung erzeugt man durch eine geringfügige Destillation einen dichten Beschlag und kann dann durch Erschütterungen des Gefäßes den einseitig erhitzten Tropfen weiter befördern.

Dieser Kunstgriff ermöglicht es auch, mit einer geringen Menge Metall mehrere Beobachtungsreihen durchzuführen, was in der Weise geschieht, daß nach Beendigung der ersten Reihe der Ofen bis über den horizontalen Teil des Halses der Kugel geschoben wird. Man evakuiert mit der Gaedepumpe und hält den Ofen 4—6 Stunden lang auf 450—500° C., wodurch sämtliches Metall in den horizontalen Teil des Halses destilliert wird und eine Messungsreihe vorbereitet ist.

Eine solche wird in der Weise durchgeführt, daß man nach dem Füllen mit Stickstoff Konstanz der Ofentemperatur abwartet, das Differentialmanometer durch Neigung mit der Schraube *S* auf Kontakt einstellt und den Barometerverschluß *V* betätigt. Dann wird die Ofentemperatur schrittweise erhöht und jedesmal die eintretende Druckänderung durch eine entsprechende Einstellung der Bürette *B* aufgehoben.

Die Volumenzuwüchse, die man bei derselben Kugel bei gleichen Temperatursteigerungen erhält, sind unabhängig von den Stickstoffdrucken, die bei den verschiedenen Messungsreihen verschieden gewählt werden. Innerhalb der benutzten höchstens 100° C. umfassenden Temperaturintervalle werden sie in großer Annäherung durch eine Gerade dargestellt. Die

Neigung dieser thermometrischen Geraden läßt sich ziemlich genau ermitteln, da schließlich eine größere Zahl unabhängiger Bestimmungen zur Verfügung steht. So ergaben sich z. B. beim Cäsium auf eine Temperatursteigerung von 77°C . Volumenzunahmen von 18,3, 18,0, 17,7, 18,1, 18,2, 17,4 und 17,8 ccm.

Waren so zwei oder mehr Punkte der thermometrischen Kurve bestimmt, so wurde der Ofen von der Kugel weggezogen, das Metall aus dem Halse in die Kugel übergeführt, der Ofen wieder übergeschoben und sofort auf die höchste Temperatur erhitzt, bei welcher die Drucksteigerung eben noch durch die Volumvergrößerung der Bürette aufgehoben werden konnte. Dann wurde die Temperatur schrittweise erniedrigt und vor jeder Messung während 10 Min. auf etwa $\frac{1}{4}^{\circ}\text{C}$. konstant gehalten. Bei genügenden Metallmengen wurde die ganze Beobachtungsreihe nochmals bei fallender Temperatur wiederholt. Da bei einer solchen Doppelreihe im Maximum etwa Differenzen von 1 ccm beobachtet wurden, ist nachgewiesen, daß

der Stickstoff bei den benutzten Temperaturen nicht merklich mit den Alkalimetallen reagiert.

Die Volumenzuwüchse für die reine und die mit Dampf gesättigte Stickstofffüllung sind in der Fig. 3 für eine Beobachtungsreihe als Funktion der Temperatur eingetragen. Man sieht, daß sich die zweite, mit derselben Stickstofffüllung gemachte Versuchsreihe mit der ersten gut verträgt. Die Differenzen der beiden Kurven stellen die durch das Cäsium bewirkten Volumenzuwüchse dar.

Fig. 3.

Bei den folgenden Angaben, die fünf unabhängigen (mit verschiedenen Stickstoffdrücken aufgenommenen) Beobachtungsreihen entsprechen, sind die Werte der durch den Cäsiumdampf bewirkten Volumenzuwüchse graphischen Darstellungen entnommen und auf einen Stickstoffdruck von 7,09 mm Quecksilber umgerechnet.

° C.	I	II	III	IV	V	Mittelwert
249,5	7,3	7,2	6,0	7,1	—	6,9
259,0	11,4	12,4	9,0	10,4	—	10,8
268,8	16,4	17,2	14,0	15,4	—	15,8
278,4	21,2	22,0	20,5	20,8	21,6	21,2
288,0	27,6	27,7	26,5	27,9	28,3	27,6
297,5	35,7	36,1	34,6	35,5	35,5	35,5
307,5	44,8	46,6	44,1	45,0	45,8	45,2
317,3	58,3	56,8	55,0	53,5	57,4	56,2
327,2	—	—	68,1	69,6	71,0	69,6
336,9	—	—	85,2	84,7	85,9	85,2
346,5	—	—	—	—	101,9	101,9
356,0	—	—	—	—	122,5	122,5

Bei den kleinsten Werten kommen Abweichungen bis zu 30 Proz. vor, bei den mittleren von etwa 1 mm Dampfdruck an betragen sie nur noch 3—5 Proz. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Dampfdrucken des Kaliums, nur daß die Genauigkeit im günstigen Gebiete vermutlich wegen der größeren Diffusionsgeschwindigkeit nur etwa 6 Proz. beträgt. Die folgende Tabelle gibt die Dampfdrucke von Cs und K in mm Hg, wie sie sich aus der angegebenen Formel auf Grund der Mittelwerte berechnen. Die Temperaturmessungen wurden mit einem Präzisions-Millivoltmeter und einem Silber-Konstantanthermoelement gemacht, das vor der Untersuchung mit Sn und Cd und nach Abschluß der Arbeit nochmals mit den Schmelzpunkten von Zn, Cd und Sn und den Siedepunkten von S, Hg und $C_6H_5NH_2$ geeicht wurde.

Dampfdrucke.

° C.	Cs	K	° C.	Cs	K
249,5	0,31	0,05	336,0	4,49	0,95
259,0	0,51	0,07	346,5	5,45	1,17
268,8	0,74	0,11	355,5	6,65	1,51
278,4	1,01	0,15	364,0	—	1,86
288,0	1,34	0,21	373,0	—	2,30
297,5	1,75	0,31	381,5	—	2,84
307,5	2,26	0,43	390,2	—	3,39
317,3	2,86	0,57	398,6	—	4,01
327,2	3,61	0,73			

Leider war ich durch äußere Gründe veranlaßt, die Versuche vorzeitig abubrechen; es lassen sich aber die gemessenen Werte derart verwerten, daß man einen für viele Zwecke ausreichenden Überblick über die Dampfdrucke der Alkalimetalle bekommt.

Anwendung der Regel von Ramsay und Young.

Die Regel von Ramsay und Young, die besagt, daß bei verwandten Stoffen die Verhältnisse korrespondierender, d. h. gleichen Drucken entsprechender Temperaturen (absolut zu messen) konstant sind, gilt mit großer Genauigkeit für die gemessenen Drucke und erlaubt darum im Anschluß an die in größerem Umfange bekannte Dampfdruckkurve des Na und die Siedepunkte der Alkalimetalle die Extrapolation der Dampfdrucke über die gemessenen Gebiete hinaus. Derartige extrapolierte Werte sind in der Fig. 4 gestrichelt gezeichnet. In

Fig. 4.

dem Druckbereiche von 4 bis 1 mm erweisen sich die genannten Temperaturverhältnisse für K und Cs bis auf 1 Promille gleich¹⁾, unterhalb 1 mm Druck aber treten infolge der abnehmenden Meßgenauigkeit größere Abweichungen auf. Um

1) Vgl. W. Nernst, Theor. Chemie, 5. Aufl. p. 65. Demnach sind also die beiden Metalle chemisch ebenso nahe verwandt wie die Ester untereinander.

die wahrscheinlichsten Werte zu erhalten, wurde die Regel als auch in diesem Gebiete gültig angenommen und eine korrigierte Dampfdruckkurve für Cs und K aus Mittelwerten der betreffenden Temperaturverhältnisse berechnet.

Die Dampfdruckkurve des Na ist von Gebhardt von 1,2–80 mm Hg Druck bestimmt worden. Ihre hier in Betracht kommenden Temperaturverhältnisse stimmen zwischen 2 und 6 mm auf etwa 2 Promille¹⁾ mit den Werten für K und Cs überein, der Wert für 1,2 mm gibt aber eine Differenz von 2,5 Proz. Da die von Gebhardt angewendete dynamische Methode bei so kleinen Drucken unzuverlässig wird (Schwierigkeit, dynamische Überdrucke zu vermeiden und die Temperaturen der Dämpfe richtig zu bestimmen), läßt sich obige Regel zur Korrektur seiner Angaben für die kleinen Drücke verwenden (die gestrichelte Kurvenverlängerung gibt die korrigierten Werte). Da andererseits aber die Na-Kurve von Gebhardt für größere Drücke wohl richtig sein dürfte, können die Kurven für Cs und K bis zu 80 mm hinauf extrapoliert werden.

Auf Grund der obigen Regel lassen sich auch noch die Siedepunkte zum Vergleiche heranziehen.

In Abegg's Handbuch finden sich folgende Angaben:

	Ruff u. Johannsen	Carnelley u. Williams	Perman
Li	Über 1400°	—	—
Na	877—79	861—950	743—46
K	758—59	719—31	656—74
Rb	696—99	—	—
Cs	670	—	—

Die Werte von Ruff und Johannsen sind mit den meinen am besten verträglich.

Nimmt man den Siedepunkt des Cs als richtig an, so ergeben sich durch Extrapolationen mit Hilfe obiger Regel folgende Siedepunkte.

1) Diese größere Abweichung (bei K und Cs nur 1 Promille!) deutet die geringere Verwandtschaft des Na mit den genannten Metallen an.

	Ruff u. Johannsen	Extrapolation	Differenz
Cs	670	670	0
Rb	698	—	—
H	758	774	+16
Na	878	861	-17

Um zu zeigen, wie groß der Einfluß der Differenz der Siedepunkte von 17° ist, findet sich neben der Natriumkurve von Gebhardt in Fig. 4 noch eine punktierte Na', die dem Siedepunkte von Ruff und Johannsen entspricht.

Die relativ gute Übereinstimmung der Siedepunkte berechtigt zur Extrapolation der Dampfdruckkurve des Rb, die ebenfalls in Fig. 4 eingetragen ist.

Für das Li berechnen sich unter der Annahme, daß sein Siedepunkt bei 1500° liegt, folgende Werte.

$^{\circ}$ C.	Druck in mm Hg
1500	760
900	5,5
867	3,7
799	1,7
765	1,0
731	0,6
630	0,05

Um sie in der Zeichnung noch darstellen zu können, ist diese Dampfdruckkurve um einen Abszissenwert von 300° C. nach links verschoben.

Anhang.

Die Dampfdrucke des Natriums nach Gebhardt.

$^{\circ}$ C.	mm Hg	Korrigierte Werte	$^{\circ}$ C.	mm Hg
360	—	0,32	—	—
380	1,2?	0,70	480	6,1
390	1,3?	0,92	490	7,2
400	1,4?	1,2 ₀	500	8,6
410	1,7?	1,5 _s	510	10,3
420	2,0?	1,9	520	12,4
430	2,4	—	530	15,0
440	2,9	—	540	18,5
450	3,4	—	550	23,0
460	4,2	—	560	33,2
470	5,1	—	570	80,0

Kurz vor der Drucklegung der vorliegenden Arbeit erhielt ich Kenntnis von einer inzwischen erschienenen Publikation von L. Hackspill.¹⁾ Er benutzte ein U-Rohr, dessen vertikal stehende, 8 mm weite Schenkel zum Teil mit dem betreffenden Metalle gefüllt, durch eine enge horizontale Kapillare verbunden waren. Die Temperatur des einen Schenkels wurde dauernd etwas oberhalb des Schmelzpunktes gehalten, bei dem der Dampfdruck sehr klein ist, während der andere auf höhere Temperaturen gebracht wurde. Die Niveaudifferenz des Metalles in beiden Schenkeln wurde kathetometrisch gemessen und unter Berücksichtigung der Ausdehnungskoeffizienten zur Berechnung der Dampfdrucke verwendet. Die in Fig. 4 eingezeichneten Kreuzpunkte geben seine Einzelbeobachtungen an, deren Zahl so beschränkt ist, weil der Angriff des Glases bald die Beobachtung der Menisken unmöglich machte. Da die Oberflächenspannung der Alkalimetalle sehr groß (Na 25,8 mg/mm, K 37 mg/mm), ihr Randwinkel gegen das Glas infolge chemischer Einwirkung aber wohl stark veränderlich ist, so war eine bessere Übereinstimmung, als sie die Werte von Hackspill untereinander zeigen, wohl nicht zu erwarten. Der Vergleich seiner Werte mit den meinen gibt aber durchaus kein so einfaches Bild, daß die Unterschiede durch die Kapillarfehler allein erklärt werden könnten.

Hackspills Rb-Kurve ist praktisch identisch mit der aus dem Siedepunkte berechneten; ihre Meßfehler liegen aber nur nach *einer* Seite, wie auch die Werte für Cs und K zwischen 0,5 und 10 mm Druck sämtlich höher sind als die meinen. Da seine Cs-Kurve die meine etwa bei 14 mm Druck schneidet, stimmt sie nicht (nach der Regel von Ramsay und Young) mit seiner eigenen Rb- und der Na-Kurve von Gebhardt überein. (Für die Drucke 4,4 und 15,9 mm betragen die Verhältnisse der absoluten Temperaturen für Na 0,913 und für Cs 0,906.)

Seine Na-Werte²⁾ sind ganz unbrauchbar. Selbst wenn man die Messungen von Gebhardt beiseite lassen und nach der Regel von Ramsay und Young die Na-Kurve aus seinen

1) Sur la tension de vapeur des métaux alcalins entre 250° et 400° (Compt. rend. 154. p. 877. 1912).

2) Sie fallen in Fig. 4 zufällig auf die (verschobene!) Li-Kurve.

eigenen Kurven für Cs, Rb und K unter Verwendung der Siedepunkte berechnen wollte, würde man auch bei sehr großer Toleranz seine Kurve nicht erhalten können, wie ein Blick auf die Kurve Na' zeigt.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Leipzig auf Anregung von Hrn. Privatdozent Dr. Füchtbauer in Angriff genommen als eine schon länger vorbereitete Arbeit über die Dampfdrucke des Quecksilbers bei gewöhnlichen Temperaturen durch die Veröffentlichung von Knudsen (*Ann. d. Phys.* **29.** p. 179. 1909) zwecklos geworden war, und im Dezember 1911 beendet.

Zu besonderem Danke bin ich Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. Wiener verpflichtet, der mir allezeit in der entgegenkommendsten Weise die nötigen Mittel zur Verfügung gestellt hat.

Hanau, Dezember 1912.

(Eingegangen 19. Dezember 1912.)