6. Über das Kathodengefälle der Alkalimetalle; von K. Mey.

(Gekürzte Inaugural-Dissertation, Berlin 1902.)

I. Einleitung.

Eine gelegentliche Beobachtung von Prof. Warburg¹⁾ schien darauf hinzuweisen, daß die Alkalimetalle ein besonders kleines Kathodengefälle besäßen. Aus dieser Veranlassung habe ich die normalen Kathodengefälle an reinen Oberflächen der Alkalimetalle in Stickstoff, Wasserstoff und Helium bestimmt.

II. Herstellung der Entladungsröhren. Apparat.

Es wurden meist zylindrische Röhren von 2,5—5,5 cm Durchmesser und 14—18 cm Länge benutzt (Fig. 1).

Fig. 1.

Die Elektroden, meist aus Aluminium bestehend, waren mittels Platindrähten in das Glas eingeschmolzen, ebenso die zur Messung des Kathodengefälles dienende Sonde *S* aus dünnem Platindraht. Letztere war außerdem bis auf eine Strecke von 5 mm an der Spitze zur Isolation mit Glas überzogen. In der Kugel *K* befand sich das zu untersuchende Metall. Es

¹⁾ E. Warburg, Wied. Ann. 40. p. 10. 1890.

konnte durch Drehen des ganzen Gefäßes in dem horizontal-liegenden Schliffe *A* nach Bedürfnis in die Entladungsröhre übergeschüttet werden, wobei der Trichter ¹⁾ *T* oberflächliche Verunreinigungen zurückhielt, und ebenso konnte man es wieder zurückfließen lassen. War verunreinigtes Metall im Entladungsgefäß geblieben, so konnte nach dem Erkalten desselben durch Übergießen frischen Metalles aus *K* stets wieder eine blanke Oberfläche hergestellt werden.

Um richtige und konstante Werte des Kathodengefälles zu erzielen, wurden die Gefäße gut gereinigt und getrocknet, vor allem aber durch stundenlange Anwendung eines Induktionsstromes und starkes Erhitzen Glaswände und Elektroden möglichst gasfrei gemacht. Trotzdem stieg bei manchen Röhren das Kathodengefälle stetig, wenn Strom durchgelassen wurde. Es wurde dann das Gas immer wieder ausgepumpt und frisches zugelassen, bis Konstanz eintrat.

Große Sorgfalt mußte auf die Behandlung von Kalium und Natrium verwandt werden. ²⁾ Die käuflichen Stücke, besonders Kalium, enthielten stets in feinen Poren Petroleum. Es genügte nicht, diese Stücke zu einem größeren zusammenzuschmelzen und dieses dann mit blanker Oberfläche in die Kugel zu bringen: im Vakuum, besonders beim Schmelzen gaben die Metalle dann doch noch reichliche Mengen von Kohlenwasserstoffen ab, die auch durch häufiges Auspumpen und Ausspülen mit Stickstoff nicht ganz beseitigt werden konnten. Es wurde deshalb folgendermaßen verfahren:

Das Metall wurde oberflächlich gereinigt und in eine weite Glasröhre *A* gebracht, die in eine engere mit eingeschmolzenem Trichter auslief (Fig. 2). Die weite Röhre wurde dann bei *d*

Fig. 2.

zugeschmolzen, bei *c* an die Wasserstrahlpumpe angesetzt, auf 1 cm evakuiert und kräftig erwärmt. Dabei wurde das Metall

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 41. p. 161. 1890.

2) Vgl. E. B. Hagen, Wied. Ann. 19. p. 444. 1883.

weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt und gab viel Gas ab. Alsdann wurde wieder Luft zugelassen, bei *c* eine neue entsprechende Röhre *B* angeblasen und nach erneutem Auspumpen das geschmolzene Metall durch den Trichter nach *B* übergossen und die Röhre *A* bei *f* abgeschmolzen. Das Metall in *B* wurde wieder erhitzt etc. Nachdem es noch in einer dritten Röhre ebenso behandelt war, wurde diese Röhre mit dem Metall an die Kugel *K* angeblasen, unter Erwärmen des ganzen Rohres mit der Quecksilberpumpe möglichst weit ausgepumpt und nach dem Übergießen des Metalles in die Kugel die Röhre abgeschmolzen. Das Metall hatte dann eine völlig blanke Oberfläche und gab bei erneutem Erwärmen im Vakuum weder Kohlenwasserstoffe noch andere Gase mehr ab.

Außer den reinen Metallen wurden auch Legierungen von Kalium und Natrium untersucht, die bei Zimmertemperatur flüssig sind. Sie wurden hergestellt durch Zusammenschmelzen von Kalium und Natrium im Verhältnis der Molekulargewichte und ebenso behandelt, wie die festen reinen Metalle.

Der elektrische Strom wurde geliefert von einer Hochspannungsakkumulatorenbatterie von 1200 Volt, ging durch einen veränderlichen Widerstand von Jodkadmiumlösung in Amylalkohol, das Entladungsrohr, Galvanometer und Telephon zur Erde.

Die Potentialdifferenzen wurden mit dem von Graham¹⁾ beschriebenen Thomsonschen Quadrantelektrometer gemessen.

Alle Glasteile des Apparates waren entweder zusammengeschmolzen oder durch Schliffe verbunden, die ebenso wie die Glashähne gefettet waren. Auch die Anwesenheit von Quecksilberdampf in den Entladungsröhren war nicht vermieden. Zum Auspumpen diente eine Sprengelsche Quecksilberluftpumpe. Der Druck des Gases wurde mit einem Bambergischen Kathetometer an einem Quecksilbermanometer von 12 mm Schenkelweite gemessen.

III. Messungen in Stickstoff.

Der Stickstoff wurde dargestellt durch Erwärmen einer wässerigen Lösung von Ammoniumchlorid und Natriumnitrit,

1) W. P. Graham, Wied. Ann. **64**, p. 50. 1898.

durch Schwefelsäure, Kalilauge, über Phosphorpentoxyd und glühendes Kupfer geleitet. Letzteres nimmt auch das Stickoxyd fort, von dem sich nach Lord Rayleighs Beobachtungen bei dieser Reaktion, wie überhaupt bei den meisten, wo Stickstoff in größerer Menge in Freiheit gesetzt wird, etwas bildet. Das Kupfer wurde zuvor im Vakuum geglüht, bis es keinen Wasserstoff mehr abgab, alsdann der Gasstrom langsam darüber geleitet und ein Glasballon von ca. 1,5 Liter Inhalt damit bis zu Atmosphärendruck gefüllt. Ehe das Gas von hier in die Entladungsröhren gelassen wurde, ging es noch durch eine Röhre, in welche elektrolytisch Natrium entwickelt wurde. Nach Warburg ¹⁾ ist hierbei das Auftreten von gelbem Licht an der Anode ein Zeichen, daß aller Sauerstoff und Wasserdampf vom Natrium aufgezehrt sind. Dieses gelbe Natriumlicht trat oft schon nach einer halben Minute Stromdurchgang auf, ein Zeichen, daß der Stickstoff von jenen Gasen fast frei war. Das Spektrum des Stickstoffs in den Entladungsröhren wurde verglichen mit den Zeichnungen, die Lecocq ²⁾ von demselben gibt; es konnten keine fremden Linien gefunden werden.

Bei den im folgenden beschriebenen Messungen sind eine große Anzahl Röhren von verschiedenen Dimensionen bei starken Veränderungen des Druckes und der Stromstärke untersucht worden. Das Kathodengefälle wurde jedoch, wie zu erwarten war, hiervon gar nicht beeinflusst, und ich unterlasse es daher, über diese Größen ausführliche Angaben zu machen. Im allgemeinen wurde der Druck zwischen 0,3 und 2,5 mm, die Stromstärke zwischen 0,1 und $2 \cdot 10^{-3}$ Amp. verändert.

1. Natriumamalgam.

Die benutzten Amalgame enthielten Natrium nur in solchen Mengen, daß sie bei Zimmertemperatur noch flüssig waren. Sobald der Strom einige Minuten durch das Entladungsrohr gegangen war, bemerkte man eine leichte Trübung der Metallfläche, soweit das negative Glimmlicht reichte, und mit der Zeit bildete sich eine dünne feste Kruste, während der Gasdruck sank.

1) E. Warburg, Wied. Ann. 40. p. 1. 1890.

2) Lecocq de Boisbaudran, Spectres lumineux.

In die Risse der festen Kruste trat aber immer wieder frisches Amalgam, und das scheint der Grund zu sein, weshalb das Kathodengefälle sich mit der Bildung jener Schicht nicht wesentlich änderte, es stieg nur um wenige Volt. Schon bei diesen Versuchen, wie auch bei allen späteren, zeigte es sich, daß eine geringe Veränderung der Kathodenoberfläche das Kathodengefälle viel weniger in die Höhe treibt, als die geringsten Beimengungen fremder Gase, die z. B. unter dem Einfluß der Entladungen sich noch von der Glaswand und den Elektroden ablösen. Es wurde an einer frisch hergestellten Röhre beobachtet:

Druck	Stromstärke	Kathodengefälle
1,34 mm	$1,2 \cdot 10^{-3}$ Amp.	194 Volt
0,95 „	$0,88 \cdot 10^{-3}$ „	195 „ (Oberfläche getrübt)
0,63 „	$0,4 \cdot 10^{-3}$ „	197 „

Nachdem das Rohr wiederholt neu mit Gas gefüllt und eine blanke Oberfläche durch Zurückgießen des Metalles in die Kugel hergestellt war, ging das Kathodengefälle auf 184 Volt zurück. Nach 10 stündigem Stromdurchgang, wobei die Oberfläche sich mit einer dünnen Kruste bedeckt hatte, war es auf 187 Volt gestiegen. Ähnlich waren die Messungen an anderen Röhren, das geringste beobachtete Gefälle betrug 180 Volt, das Mittel der Messungen 185 Volt. Eine beiläufige Messung ergab das Kathodengefälle an Quecksilber in Stickstoff zu 226 Volt. Es tritt also, wie erwartet, durch den Natriumzusatz eine bedeutende Erniedrigung ein.

Im Kathodenlicht an Natriumamalgam war auch bei geringen Stromstärken ($0,4 \cdot 10^{-3}$ Amp.) die gelbe Natriumlinie zu erkennen. Es schien, als ob dieses Natriumlicht nur in der ersten, direkt an der Kathode liegenden Schicht des Glimmlichtes aufträte, nicht auch in der äußeren blauen.

Die durch Stickstoffaufnahme gebildete Oberflächenschicht wurde durch Stromumkehren gar nicht, durch Erhitzen nur wenig merklich wieder zersetzt.

2. Kalium und Natrium.

Die Metalle Kalium und Natrium zeigten nach dem Übergießen stets eine konvexe, blanke Oberfläche und hafteten nicht am Glase. Sie behielten die glänzende Oberfläche auch

bei wiederholtem Schmelzen in Stickstoff. Sobald aber Strom durchgeleitet wurde, trat Bindung von Stickstoff ein, die Oberfläche nahm dabei, soweit das Glimmlicht reichte, eine bläuliche, immer dunkler werdende Farbe an und war nach einigen Minuten ganz von einer dunkeln Haut bedeckt. Wenn dies geschehen war, nahm der Gasdruck nicht mehr ab.

Es trat bisweilen auch ein, daß bei unverändertem weiteren Stromdurchgang diese Oberflächenschicht sich wieder auflöste, das Metall wieder matt zum Vorschein kam und der Druck auf den anfänglichen Wert stieg; oder die Bindung von Stickstoff trat ein, sobald Natrium Anode war, und sobald der Strom umgekehrt wurde, wurde der Stickstoff wieder frei.

In allen diesen Erscheinungen aber eine sichere Regelmäßigkeit, vielleicht eine Abhängigkeit von Stromstärke oder Gasdruck zu finden, ist mir nicht gelungen.

Die Erscheinungen waren an Kalium und Natrium gleich, auch die verschiedenen Röhren mit demselben Metall zeigten keine wesentlichen Unterschiede. Ich beschreibe daher nur das Verhalten einer Röhre mit Natrium genauer.

Das Kathodengefälle betrug gleich nach Stromschluß über 200 Volt, ging sehr rasch auf 185 Volt herab und stellte sich auch nach einer Erneuerung des Stickstoffs wieder auf diesen Wert ein. Der Strom betrug $1,5 \cdot 10^{-3}$ Amp. Die Oberfläche des Metalles lief etwas dunkel an, dann verschwand diese Färbung wieder und das Natrium blieb mit mattem Metallglanz zurück. Alsdann: Druck 1,28 mm. Es wird 60 Min. lang ein Strom von $1,9 \cdot 10^{-3}$ Amp. durchgeschickt, die Oberfläche bleibt unverändert, das Kathodengefälle schwankt während dieser Zeit zwischen 185 und 180 Volt. Am Ende der Stunde ist der Gasdruck 1,26 mm. Am nächsten Tage: Kathodengefälle 176 Volt. 45 Min. lang $2,1 \cdot 10^{-3}$ Amp. durchgeschickt, keine Druckerniedrigung. Darauf 15 Min. Strom eines Induktionsapparates, keine Druckerniedrigung. Gas ausgepumpt, das Kathodengefälle geht auf 178 Volt herab, Oberfläche bleibt blank. Darauf wurde neuer Stickstoff zugelassen, Druck 0,92 mm. Zunächst war das Kathodengefälle 200 Volt, es sank rasch auf 182, die Oberfläche blieb blank. Nach einigen Minuten trat plötzlich dunkle Färbung der Oberfläche ein, der Gasdruck sank in 8 Min. auf 0,44 mm und blieb

dann unverändert. Das Kathodengefälle stieg über 200 Volt und war nicht mehr von der Stromstärke unabhängig, sondern nahm mit steigendem Strome zu. Am nächsten Tage löste sich der Überzug wieder auf, während derselbe Strom von $1,9 \cdot 10^{-3}$ Amp. durchging, die metallische Oberfläche kam wieder zum Vorschein und das Kathodengefälle sank von 230 auf 194 Volt. Nachdem jetzt bei derselben Gasfüllung durch Schmelzen und Zurückschütten des Metalles eine blanke Oberfläche wiederhergestellt war, betrug das Kathodengefälle bei 0,91 mm Druck 175—178 Volt, der Strom wurde dabei zwischen 0,47 und $1,4 \cdot 10^{-3}$ Amp. verändert. Nach einiger Zeit lief die Oberfläche wieder dunkel an und das Kathodengefälle stieg von neuem.

Im Mittel ist das Kathodengefälle an einer blanken oder nur wenig getrübten Oberfläche von Natrium in Stickstoff 178 Volt, der niedrigste beobachtete Wert war 171. Das Kathodengefälle an metallischem Natrium ist demnach etwas, wenn auch nicht viel, kleiner als an Natriumamalgam. An Kalium war es noch kleiner, nämlich 170 Volt im Mittel, der kleinste von mir beobachtete Wert 162 Volt.

Wenn die Kathode durch Bindung von Stickstoff dunkel anlief, so stieg das Kathodengefälle bis über 230 Volt und war dann meist nicht mehr von der Stromstärke unabhängig, sondern nahm mit wachsendem Strome zu, auch wenn das Glimmlicht die Kathode nur teilweise bedeckte. Kehrete man aber jetzt den Strom eine kurze Zeit, etwa eine halbe Minute um, sodaß Natrium Anode wurde, und ließ ihn dann wieder in der ursprünglichen Richtung gehen, so stellte sich jetzt zunächst das normale Kathodengefälle von ca. 178 Volt ein, um bald von neuem anzusteigen. Diese Erscheinung wurde an verschiedenen Röhren ganz regelmäßig beobachtet. Sie spricht dafür, daß die an der Kathode gebildete Verbindung durch Stromumkehren wieder etwas zersetzt wird, sodaß das frei werdende Natrium zunächst ein normales Kathodengefälle zeigen kann; indessen habe ich nie eine merkliche Zersetzung und Druckzunahme wirklich beobachtet, wenn Natrium Anode wurde.

Das Schmelzen der Metalle hatte keinen Einfluß auf das Kathodengefälle.

Kalium und Natrium zerstäubten nur sehr wenig, wenigstens bei den von mir angewandten Drucken und Stromstärken. Der Beschlag an der Glaswand war schwarz und zeigte keine metallische Spiegelung.

3. Kalium-Natriumlegierung. K_3N und Na_3N .

Die Legierung haftete zunächst nicht an der Glaswand und bildete eine konvexe Oberfläche. Sobald jedoch längere Zeit Strom durch das Rohr gegangen und dadurch etwas Metall an die Glaswand zerstäubt war, haftete die Legierung rings am Glase und stieg an diesem etwas in die Höhe.

Ähnlich wie bei dem Natriumamalgam, aber viel rascher, trat bei der Legierung nach Stromschluß Trübung der metallischen Oberfläche ein, soweit das Glimmlicht reichte. Auf das Kathodengefälle hatte das Entstehen der festen Stickstoffverbindung wenig Einfluß; denn durch die Risse und Poren der Kruste drang immer wieder frisches Metall. Das ist wohl auch der Grund, weshalb die Messungen an der Legierung eine viel bessere Übereinstimmung untereinander zeigten, als an den festen Metallen. Hier war nahezu immer dieselbe Oberflächenbeschaffenheit vorhanden, an den festen Metallen änderte sie sich dagegen sehr häufig.

Das Mittel der Beobachtungen ergab für das normale Kathodengefälle an der Kalium-Natriumlegierung 125 Volt. Es wurden z. B. an einer Röhre gemessen: Druck 1,5 mm, Strom $1,8 \cdot 10^{-3}$ Amp., Kathodengefälle 135 Volt; Gas ausgepumpt, neues zugelassen, Kathodengefälle 128 Volt, nach einigen Minuten auf 125, dann auf 122 Volt zurückgehend. Dieser Wert stellte sich dann dauernd wieder ein, wenn neues Gas zugelassen wurde: Druck 1,6 mm, Strom $1,8 \cdot 10^{-3}$ Amp., Kathodengefälle 122 Volt; nach 20 Min. war durch Stickstoffbindung der Druck auf 0,6 mm zurückgegangen, das Kathodengefälle aber ungeändert geblieben. Neuer Stickstoff wurde zugelassen: 3,83 mm Druck, Strom $1,35 \cdot 10^{-3}$ Amp., nach 50 Min. war der Druck auf 2,13 mm zurückgegangen, das Kathodengefälle blieb währenddessen unverändert 123 Volt etc. Eine andere Röhre zeigte konstant ein Gefälle von 126 Volt. Es wurde auch einmal ein Entladungsgefäß mit atmosphärischem Stick-

stoff gefüllt, der also etwas Argon enthielt: Das Kathodengefälle war unverändert 125 Volt.

Während an den festen Metallen die Bindung von Stickstoff sehr unregelmäßig war, nahm die Legierung stets Gas auf, solange Strom durch das Rohr geleitet wurde. Es ist bereits mehrfach beobachtet worden, daß unter dem Einfluß des elektrischen Stromes der Stickstoff mit den Metallen in Verbindung tritt. So fand Salet¹⁾, daß in Geisslerschen Röhren der Stickstoff rasch verschwindet, wenn bei Gegenwart von etwas Natrium Strom durchgeschickt wird, und Zehnder²⁾ fand, daß die Bindung von Stickstoff viel lebhafter ist, wenn das Natrium Kathode, als wenn es Anode ist. Er vermutet, die entstehende Verbindung sei Na_3N . An einer Röhre, die ungefähr 3 g Legierung enthielt, habe ich einige Messungen über das Entstehen dieser Verbindungen gemacht. Es wurde andauernd Strom durch das Rohr geschickt und nach Bedürfnis neuer Stickstoff zugelassen. Als nun an verschiedenen Tagen die während einer gemessenen Zeit bei einem bestimmten Strome eintretende Druckerniedrigung beobachtet wurde, ergab sich, daß die Stickstoffaufnahme regelmäßig proportional der durchgeschickten Elektrizitätsmenge war, wie die Tabelle zeigt.

Dauer	Stromstärke	Druck anfangs	Druck am Ende	Druck- abnahme	Druckabnahme Zeit $\times$ Stromstärke
Min.	Ampère	mm	mm	mm	
20	$1,81 \cdot 10^{-3}$	1,55	0,62	0,93	25,6
15	$1,60 \cdot 10^{-3}$	1,60	1,03	0,57	23,8
44	$0,53 \cdot 10^{-3}$	0,97	0,38	0,59	25,3
50	$1,35 \cdot 10^{-3}$	3,83	2,13	1,70	25,2
15	$1,32 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,50	25,2
30	$1,27 \cdot 10^{-3}$	1,66	0,72	0,94	24,7

Es wurde stets durch ein Milliampère in einer Minute 0,000033 g Stickstoff zur Bindung gebracht.

Wenn die Legierung zur Anode gemacht wurde, wurde die gebildete Verbindung nicht wieder zersetzt, sondern weiter

1) G. Salet, Pogg. Ann. 158. p. 332. 1876.

2) L. Zehnder, Wied. Ann. 52. p. 56. 1894.

Stickstoff aufgenommen, aber nur ungefähr der zehnte Teil, nämlich durch ein Milliampère in einer Minute 0,000003 g.

Hiermit steht Zehnders Beobachtung in Einklang, daß Natrium als Kathode viel mehr Stickstoff bindet, denn als Anode.

Bei dem gewöhnlich herrschenden Gasdruck von mehreren Millimetern ging die Entladung nur von einer kleinen Fläche seitlich an der Glaswand aus. Von hier wuchs nun im Laufe mehrerer Wochen gleichsam ein Baum, aus der festen Verbindung bestehend empor. An der Spitze der amorphen, grünlich grauen Masse war das Glimmlicht. Dort wurde die Verbindung gebildet, und die Legierung stieg immer von neuem in den Poren des schwammigen Gebildes nach oben (vgl. Fig. 3). Als schließlich kein Stickstoff mehr aufgenommen

Fig. 3.

wurde, war auch alle Legierung aus dem unteren Teil des Rohres verschwunden.

Hr. Dr. Hinrichsen hatte die Freundlichkeit, im zweiten chemischen Institut der Universität die entstandene Verbindung zu untersuchen. Er konnte mit Leichtigkeit feststellen, daß die grünschwärze, amorphe Masse teils Kaliumnitrid K_3N , teils Natriumnitrid Na_3N war. Während das Kaliumnitrid eine wohlbekannte Verbindung ist, scheint das Natriumnitrid noch nicht dargestellt worden zu sein.

IV. Versuche in Wasserstoff.

Der Wasserstoff wurde in einem Kippschen Apparat durch Einwirkung verdünnter reiner Schwefelsäure auf chemisch reines Zink dargestellt. Er ging durch eine Lösung von Kaliumpermanganat, über Natronkalk und Phosphorpentoxyd. Bei einigen Versuchen wurde auch elektrolytisch entwickelter Wasserstoff benutzt, die Resultate wichen von den übrigen nicht ab.

Die Erscheinungen an den Alkalikathoden in Wasserstoff entsprachen ganz denjenigen in Stickstoff. In den meisten Fällen lief die Kathode nach Stromschluß dunkel an, und es

trat Erniedrigung des Gadruckes ein ¹⁾; bei Natrium war die Färbung bräunlich, bei Kalium dunkelblau. Wurde dann durch Übergießen frischen Metalles aus der Kugel *K* wieder eine blanke Oberfläche hergestellt, so trat auch jetzt in den meisten Fällen Bindung von Wasserstoff ein; bisweilen aber ging der Strom auch einige Zeit durch das Rohr, ohne die Oberfläche sichtbar zu ändern. Es bleibt hier, ebenso wie bei Stickstoff, unentschieden, von welchen Umständen das Entstehen einer Verbindung von Gas und Metall abhängt.

Wenn dagegen die Legierung als Kathode benutzt wurde, so wurde stets Wasserstoff gebunden, und allmählich entstand eine feste, fast farblose Schicht an der Oberfläche. Welcher Art diese Natriumwasserstoffverbindung ist ²⁾, habe ich nicht weiter untersucht. Hr. Moissan ³⁾ hat kürzlich ein Natrium- und ein Kaliumhydrür beschrieben, die durch Erhitzen der Metalle in Wasserstoff erhalten werden. Von diesen Körpern ist besonders das NaH in geschmolzenem Natrium löslich; im Vakuum können beide Verbindungen durch Erwärmen wieder zersetzt werden.

Einige Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß unter dem Einfluß der elektrischen Entladung dieselben Körper entstehen. War nämlich nach längerem Stromdurchgang an der Legierung eine feste Schicht entstanden, so wurde das übrige flüssige Metall in die Kugel abgegossen und nun das Rohr mit einem Bunsenbrenner erhitzt. Dann zersetzte sich die feste Schicht vollständig, und es blieb nur reines flüssiges Metall zurück. Da aber der Gasdruck hierbei nie wieder auf den anfänglichen Wert stieg, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß die fehlende Menge Wasserstoff in Form von NaH sich in der Legierung gelöst hatte und so gebunden blieb.

Ähnlich wie bei den Versuchen in Stickstoff wurde das Kathodengefälle durch eine leichte Trübung der Oberfläche nicht geändert; schritt aber die Bindung von Wasserstoff weiter fort, so stieg es beträchtlich, besonders an den festen Metallen. An Natrium war der höchste beobachtete Wert 198 Volt. Durch häufiges Ausspülen der Röhre mit frischem Gase und

1) Vgl. E. Warburg, Wied. Ann. **40**. p. 4. 1890.

2) E. Warburg, l. c.

3) H. Moissan, Compt. rend. **134**. p. 18 u. 71. 1902.

Herstellen einer blanken Oberfläche konnte das Gefälle auf 185 Volt heruntergebracht werden, und dieser Wert wurde auch gefunden, wenn die Oberfläche beim Stromdurchgang nicht sichtlich verändert wurde. An Kalium wurden z. B. folgende Werte beobachtet: Gleich nach Füllung 177 Volt, nach einigen Minuten Stromdurchgang, Oberfläche etwas angelaufen, 174, Kathodengefälle steigt bei weiterer Trübung auf 182; frische Oberfläche hergestellt: 173, nach weiterem Stromdurchgang, Oberfläche blank, 171, Kathodengefälle fällt auf 161 Volt und steigt rasch wieder auf 172, wobei die Oberfläche nur wenig getrübt ist. Als Mittel ergab sich für Kalium ein Kathodengefälle von 172 Volt.

Die Legierung hatte fast dasselbe Gefälle. Es wurden gemessen: 171, 172, 169, 168, 166, 166, 171 Volt, das Mittel ist 169 Volt.

Während also an den festen Metallen in Stickstoff und Wasserstoff ungefähr dasselbe Kathodengefälle herrscht, hat die Legierung in Stickstoff ein viel niedrigeres Gefälle als in Wasserstoff, doch liegt auch in Wasserstoff das Gefälle der Legierung noch etwas unterhalb der Werte für die festen Metalle.

V. Versuche in Helium.

1. Darstellung des Heliums. Reinigungsmethode.

Das Helium wurde in bekannter Weise durch Erhitzen von Cleveit dargestellt. Es ging über Natronkalk, Phosphor-pentoxyd, glühendes Kupferoxyd, Kupfer und Magnesium, und wurde mit einer Töplerschen Quecksilberpumpe in eine Glas-kugel gepumpt und dort unter Abschluß einer Quecksilber-säule aufbewahrt. Es konnte in einem Kreislauf aus dieser Kugel herausgepreßt, über die Reinigungsmittel getrieben und wieder zurückgepumpt werden. Doch gelang es auch durch häufiges Überleiten des Gases nicht, das Spektrum frei von fremden Bestandteilen zu bekommen. Das lag wohl zum Teil daran, daß das Helium beim Überleiten nur einen Druck von 20 cm Hg hatte, bei vermindertem Drucke aber kann Wasserstoff durch glühendes Kupferoxyd nicht vollständig verbrannt werden.

Zur völligen Reinigung des Heliums wurde mit Vorteil die bei Wasserstoff und Stickstoff erhaltene Erfahrung benutzt, daß diese Gase durch Kalium-Natriumlegierung beim Strom-

durchgang gebunden werden. Es wurde dazu in den Kreislauf ein Entladungsrohr eingesetzt, welches als Kathode Kalium-Natriumlegierung enthielt und von dem übrigen Röhrensystem durch zwei Hähne abgeschlossen werden konnte. Ließ man in dieses nun durch den einen Hahn Helium bis zu einem Drucke von einigen Zentimetern eintreten, schloß ab und ließ Entladungen eines Induktoriums übergehen, so war nach einigen Minuten das Spektrum des Heliums rein. So gelang es durch eine einzige Operation, das Helium von den gewöhnlichen Gasen O_2 , N_2 , H_2 , H_2O zu befreien.

Da schon sehr geringe Beimengungen von Stickstoff und Wasserstoff im Heliumspektrum¹⁾ deutlich hervortreten, so war die Reinheit des Spektrums wirklich ein Zeichen für die Reinheit des Gases.

Aus dem Reinigungsrohr konnte das Helium entweder in die zur Aufbewahrung dienende Kugel gepumpt oder in die zu den Messungen benutzten Entladungsröhren geleitet werden.

Zur genaueren Beobachtung des Heliumspektrums diente ein Geisslersches Rohr mit gerader Durchsicht. Von dieser Röhre war Quecksilberdampf durch vorgelegtes Blattgold abgehalten. Ein Spektrometer mit Rutherfordschem Prisma diente zur Messung der Linien. Das Spektrum war von ausgezeichneter Helligkeit, insbesondere fielen die violetten Linien durch ihre Stärke im Vergleich zu anderen Gasspektren auf. Bei Drucken bis zu 6 mm wurden nur die folgenden Linien beobachtet, die sämtlich dem Helium zugehören: 706,5, 668, 587,6, 504, 501, 492, 471, 447, 443, 438, 416, 414, 412, 402,5, 396 $\mu\mu$. Herrschte aber ein höherer Gasdruck im Geisslerschen Rohr, so traten noch mehr Linien auf, besonders im Grün, und es zeigte sich, daß diese alle dem Argon zugehörten. Die Argonlinien sind in Helium leicht sichtbar. Da sie hier erst bei höheren Drucken auftraten, so war jedenfalls die Beimengung an Argon gering.

2. Das Kathodengefälle.

Wenn das Helium gut von Stickstoff und Wasserstoff befreit war, so blieben die Alkalimetalle auch bei längerem Stromdurchgang völlig unverändert, die Messungen des Kathoden-

1) Collie u. Ramsay, Proc. Roy. Soc. **59**. p. 257. 1896.

gefälles stimmten miteinander sehr gut überein, viel besser als es bei Stickstoff und Wasserstoff erreicht werden konnte. Es ergab sich für Natrium ein Gefälle von 80 Volt, für die Legierung von 78,5 und für Kalium von 69 Volt.

Das positive Glimmlicht bestand bei der Weite der Röhren nur aus einer Lichthaut an der Anode. Erst bei sehr starken Strömen wurden noch einige Schichten sichtbar. Befand sich aber noch etwas Stickstoff im Helium, so war eine schwach rote positive Lichtsäule vorhanden. Das Kathodengefälle betrug dann 100—130 Volt. Mit der Bindung des Stickstoffs an der Alkalikathode verschwand das rote positive Licht und das Kathodengefälle ging auf seinen normalen Wert zurück. Das gesamte Entladungspotential der Röhren betrug dann 120—150 Volt. Wurde eine Platinanode ungefähr 2 cm vor der Kathode angebracht, so gelang es schon mit der Spannung der städtischen Zentrale, 110 Volt, eine Glimmentladung hervorzubringen.

Die beiden folgenden Tabellen geben die Messungen an einer Röhre mit der Legierung als Kathode und an einer Röhre, die festes Kalium enthielt.

Kathodengefälle an Kalium-Natriumlegierung in Helium.

Druck	Abstand der Sonde von der Kathode	Strom	Kathoden- gefälle	
mm	mm	Ampère	Volt	
6,6	4	$1 \cdot 10^{-3}$	78,4	
5	8	—	79	
7	8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	78	Neues Gas und neue Oberfläche
7	8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	78,5	Nachdem 20 Stunden lang Strom durchgegangen.
10,5	10	$8 \cdot 10^{-3}$	79,5	Gas zugelassen.
10,5	5	$8 \cdot 10^{-3}$	78,5	
19,3	5	$1,5-8 \cdot 10^{-3}$	78,3	Gas zugelassen.
19,3	5	$8 \cdot 10^{-3}$	78,3	
26,0	5	$8 \cdot 10^{-3}$	78,8	Gas zugelassen.
26,0	5	bis $20 \cdot 10^{-3}$	78,4	
37,0	5	$35 \cdot 10^{-3}$	78,5	Gas zugelassen.

Kathodengefälle an Kalium in Helium.

Röhrenlänge 14 cm, Weite 4 cm.

Druck mm	Stromstärke Ampère	Kathoden- gefälle Volt	
4	$1,2 \cdot 10^{-3}$	70	
4	$4 \cdot 10^{-3}$	69,6	Neues Gas zugelassen. Kathode durch N_2 -Bindung etwas anlaufend.
5,3	$1,2 \cdot 10^{-3}$	72	Blanke Oberfläche hergestellt.
5,3	$1,2 \cdot 10^{-3}$	68,8	
5,3	$3,4 \cdot 10^{-3}$	69	
5,3	$8,4 \cdot 10^{-3}$	69,2	
5,3	$11,7 \cdot 10^{-3}$	69	Ganz ausgepumpt und neues, reines Gas zugelassen.
9	$8,5 \cdot 10^{-3}$	69,4	Nach $\frac{1}{3}$ Stunde Strom.
9	$8,5 \cdot 10^{-3}$	68,8	Oberfläche bleibt ganz rein. Gas zugelassen.
15,8	$5 \cdot 10^{-3}$	69	
15,8	$17 \cdot 10^{-3}$	69	Gas zugelassen.
23	$12 \cdot 10^{-3}$	68,9	Gas zugelassen.
32	bis zu $30 \cdot 10^{-3}$	69	

Die Tabellen bestätigen von neuem, daß das normale Kathodengefälle von Stromstärke und Gasdruck gar nicht beeinflusst wird.

Bei der Betrachtung der Glimmentladung fiel sofort die geringe Dicke des negativen Glimmlichtes in die Augen. Es hatte, soweit der Druck von mir verändert wurde, nie eine größere Dicke als ungefähr 2 mm. Das steht mit der bekannten Erscheinung in Einklang, daß das Glimmlicht an einem Metall um so dünner ist, je geringer das Kathodengefälle des Metalles ist.

3. Das Anodengefälle der Legierung.

Es wurden auch einige Messungen des Anodengefälles an der Kalium-Natriumlegierung in Helium angestellt. Hr. Skinner¹⁾

1) C. A. Skinner, Wied. Ann. 68. p. 752. 1899; Phil. Mag. 7. p. 2. 1901.

hat den Satz ausgesprochen, daß von zwei Metallen dasjenige, welches das größere Kathodengefälle besitzt, das geringere Anodengefälle hat. Da für andere Metalle noch keine Messungen des Anodengefalles in Helium gemacht worden sind, so kann aus meinen Messungen nichts Sicheres über jene Behauptung geschlossen werden. Ich fand an der Legierung bei 5 mm Druck ein Anodengefälle von 30 Volt, das bei einer Steigerung des Druckes auf 10,5 mm auf 32,5 Volt stieg. An Platin, das ein Kathodengefälle von 232 Volt hat, ist das Anodengefälle in Stickstoff bei 0,85 mm nur 17 Volt. Man erkennt, daß gegenüber dem niedrigen Kathodengefälle von 78,5 Volt in der Tat ein Anodengefälle von 30 Volt sehr hoch ist, und daß durch diese Beobachtung Skinners Behauptung gestützt wird.

Anodengefälle von Kalium-Natriumlegierung in Helium.

Druck mm	Sondenabstand mm	Strom Ampère	Anodengefälle Volt
5,2	4	$0,8 \cdot 10^{-3}$	30
—	8	bis $5 \cdot 10^{-3}$	30,2
6,6	3	$3,4 \cdot 10^{-3}$	31
10,5	5	$4 \cdot 10^{-3}$	32,8
10,5	5	$8 \cdot 10^{-3}$	32,1
10,5	5	$10 \cdot 10^{-3}$	32,5

Bei diesen Versuchen hatte die Anode eine Oberfläche von ungefähr 7 qcm (der Röhrendurchmesser war ca. 3 cm) und die Lichthaut an der Anode war so schwach, daß sie zumal bei geringerer Stromstärke nur im Dunkeln wahrgenommen werden konnte. Die Sonde stand bei diesen Messungen mehrere Millimeter von der Anode ab, doch kann dadurch kein wesentlicher Fehler begangen worden sein, denn eine positive Lichtsäule war nicht vorhanden und im dunkeln Raum ist der Potentialgradient nur sehr klein. Das zeigte sich auch darin, daß eine Änderung des Sondenabstandes von 8 auf 3 mm durch Zugießen von Metall das Kathodengefälle nur um 0,8 Volt änderte

VI. Zusammenstellung der bekannten Kathodengefälle.

Ergebnisse.

Ich gebe noch eine Zusammenstellung der bisher gemessenen normalen Kathodengefälle. Sie scheint die Behauptung

Normale Kathodengefälle.

	Platin	Kohle	Quecksilber	Silber	Kupfer	Eisen	Zink	Aluminium	Magnesium	Natrium	Kalium-Natrium	Kalium
Sauerstoff	369 C	—	—	—	—	—	—	—	310 W	—	—	—
Quecksilberdampf	—	—	340 W	—	—	389 H	—	—	—	—	—	—
Wasserstoff, schwach feucht	350 W	—	—	—	—	—	—	236 W	207 W	—	—	—
Wasserstoff, rein	300 W 298 C	—	—	295 W	300 ¹⁾ 280 W	290 290 W	280 213 W	190 W	168 W	185 M	169 M	172 M
Stickstoff, schwach feucht .	260 W	256 W	—	—	252 W	262 W	260 W	224 W	—	—	—	—
Stickstoff, rein	232 W	—	226 M	—	—	—	—	—	207 W	178 M	125 M	170 M
Helium	226 St	—	—	—	—	—	—	—	—	80 M	78,5 M	69 M
Argon	167 St	—	—	—	—	—	—	100 St	—	—	—	—
Wasserdampf	469 C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ammoniak	582 C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Stickoxyd	373 (?) C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
W = Warburg, Wied. Ann. 31. p. 545. 1887 40. p. 1. 1900.	C = Capstick, Proc. Roy. Soc. 63. p. 356. 1898.	St = Strutt, Phil. Mag. März 1900.	H = Heuse, Inaug.-Diss. Berlin 1901.	M = Mey.								

1) Die oberen Zahlen für gebrauchte, durch Zerstäubung gereinigte Metallflächen, die unteren für ungebrauchte.

tung zu bestätigen, daß im allgemeinen die Reihenfolge der Metalle nach abnehmendem Kathodengefälle in jedem Gase dieselbe ist. Platin hat stets das höchste, Aluminium ein niedrigeres, Magnesium noch ein geringeres Gefälle, dann folgt Natrium und mit dem kleinsten Gefälle Kalium. Dieselbe Reihe tritt auf, wenn man die Metalle nach ihren spezifischen Gewichten ordnet oder nach der Verwandtschaft zu Sauerstoff oder nach der Voltaschen Spannungsreihe. Der von Hrn. Heuse gefundene Wert 389 Volt für Stahl in Quecksilberdampf weicht davon ab, indessen bleibt in Quecksilberdampf eine Stahlkathode wohl kaum als solche rein erhalten. Das absonderliche Verhalten der Kalium-Natriumlegierung, die in Stickstoff und Wasserstoff ein niedrigeres Gefälle hat, als die reinen Metalle, hängt wohl mit dem Entstehen der chemischen Verbindungen zusammen. Wo eine chemische Reaktion nicht stattfindet, in Helium, liegt der Wert für die Legierung zwischen denen der reinen Metalle.

Ergebnisse.

1. Unter dem Einfluß der elektrischen Entladungen an Alkalikathoden entstehen in Stickstoff die Verbindungen NK_3 und NNa_3 , in Wasserstoff wahrscheinlich KH und NaH .

2. Die Bindung von Stickstoff ist an der Kathode reichlicher als an der Anode und bei der Legierung proportional dem durchgeschickten Strom.

3. Das Entstehen dieser Verbindungen gibt ein ausgezeichnetes Mittel, die seltenen Gase von Beimengungen der gewöhnlichen zu reinigen, indem man sie elektrischen Entladungen in einer Röhre mit Kalium-Natriumkathode aussetzt.

4. Das Anodengefälle an einer Kalium-Natriumlegierung in Helium ist verhältnismäßig hoch und bestätigt Skinners Behauptung, daß die Metalle mit niedrigem Kathodengefälle ein hohes Anodengefälle haben.

5. Die normalen Kathodengefälle betragen in Volt:

a) in Stickstoff: für Quecksilber 226, Natriumamalgam 185, Natrium 178, Kalium 170, Kalium-Natriumlegierung 125;

b) in Wasserstoff: für Natrium 185, Kalium 172, Kalium-Natriumlegierung 169;

c) in Helium: für Natrium 80, Kalium-Natriumlegierung 78,5, Kalium 69.

6. Demnach zeigen die Alkalimetalle in Helium, gegen welches sie chemisch indifferent sind, die niedrigsten bis jetzt konstant hergestellten Kathodengefälle.¹⁾

Vielleicht besteht ein Zusammenhang zwischen dieser Erscheinung und der von Elster und Geitel gefundenen großen lichtelektrischen Empfindlichkeit dieser Metalle.

Vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Hrn. Prof. Warburg habe ich für vielfache Anregung und Unterstützung bei dieser Untersuchung sehr zu danken.

1) Strutt fand (vgl. Tabelle) das Kathodengefälle an Platin in Helium ungefähr ebenso groß wie in Stickstoff. Dem Helium an sich kommt daher keineswegs ein besonders kleines Kathodengefälle zu.

(Eingegangen 27. Januar 1903.)