

Fortschritte 1930—1932 auf dem Gebiete der freien Alkalimetalle. II*).

Von Dr. H. ALTERTHUM und Dr. R. ROMPE, Berlin.

(Eingeg. 23. Mai 1933)

In einem Abschnitt „Ergebnisse der reinen Forschung“ sollen jeweils die Ergebnisse der Forschung gebracht werden, die in der Praxis heute noch keine unmittelbare Anwendung gefunden haben, deren Kenntnis jedoch auch für weitere Kreise wünschenswert ist im Hinblick darauf, daß die Möglichkeit praktischer Anwendung jederzeit eintreten kann. Es sei in diesem Zusammenhang auf die Bedeutung der Atomphysik hingewiesen, deren Ergebnisse heute jeder zur unmittelbaren Verfügung haben muß, der sich mit Gasentladungen, sei es für Leuchztzwecke oder für die Zwecke der chemischen Synthese, beschäftigt; das klassische Beispiel für derartige Anwendungsmöglichkeiten sind die photoelektrischen Eigenschaften dünner Schichten, die bis vor gar nicht allzu langer Zeit auf Laboratoriums- oder Vorlesungsversuche beschränkt waren und deren Einführung in technische Einrichtungen, wie Tonfilm und Fernsehen, sich heute vollzieht. Mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum ist die Darstellung dieses Abschnittes so knapp wie möglich gehalten, meist unter Verzicht auf eine Erklärung der dem Nichtphysiker weniger geläufigen Dinge.

d) Kalium.

1. Ergebnisse der reinen Forschung.

Kerneigenschaften.

Der wahrscheinlichste Wert für das Atomgewicht ist $K = 39,104$ (Na 55).

Isotopen (53). $K^{40} < \frac{1}{300} K^{39}$; $K^{43} < \frac{1}{1500} K^{39}$ aus massenspektrographischen Werten (4).

Kernmoment (51). Das Spektrum des K zeigt keine Hyperfeinstruktur (5, 5a). Trotzdem hat der K-Kern mechanisches Moment, wie aus dem Intensitätswechsel der Rotationslinien der Banden hervorgeht (6).

Kernzerfall. Zertrümmerung (Li 13). Außerdem ist bei K radioaktiver Zerfall beobachtet worden, und zwar weist K β -Zerfall auf, der auf K^{41} zurückgehen soll (56). Es ist dabei die Zahl der β -Strahlen pro Gramm und Sekunde 23, die Zerfallskonstante $1,5 \cdot 10^{-21}$, die Halbwertzeit $1,5 \cdot 10^{13}$ Jahre, vergleichsweise für Ur: β -Zahl pro Gramm und Sekunde 12 000, Zerfallskonstante $4,8 \cdot 10^{-18}$, Halbwertzeit $4,5 \cdot 10^9$ Jahre (7). Andere Messungen der Reichweite lieferten für die Halbwertzeit $5 \cdot 10^{12}$ (8); zwei verschieden harte β -Strahlungen (14). Die theoretische Vorstellung des Zerfalls ist, daß ein K^{41} durch β -Emission in ein (nicht bekanntes) Ca^{41} übergeht. Bezeichnet man mit „ a “ die α -Teilchen im Kern, ω die Neutronen, π Protonen, β Elektronen, so setzt sich der K^{39} -Kern zusammen aus (K^{39}) $= (a^{\omega^2}\pi)$, (K^{41}) $= (a^{\omega}\beta)$, welches unter Emission des β -Teilchens in Ca^{41} übergeht. Dieses Ca^{41} soll selbst wieder nicht stabil sein, sondern unter Emission eines Neutrons in Ca^{40} übergehen (9). Unter der Voraussetzung, daß in einem K-haltigen Mineral das Ca^{41} sich aus dem K^{41} gebildet hat, sollte für Ca ein Atomgewicht resultieren von 40,30. Experimentell ermittelt wurde 40,22 (10), doch wurde die Zuverlässigkeit dieser Ermittlung angezweifelt (11, 12). Neuerdings wurde magnetooptisch ein Ca gefunden, dessen Atomgewicht zwischen 40 und 44 liegen muß (13). Außerdem wurde noch eine durchdringende Strahlung beobachtet von der doppelten Durchdringungsfähigkeit wie die γ -Strahlung des RaC und etwa $5 \cdot 10^{11}$ mal schwächer als diese (15, 16).

Atomeigenschaften.

Eine Untersuchung des Spektrums (52) des K III ist gemacht worden (14), des K II im Vakuum U. V. (18), Theorie

*) Teil I vgl. diese Ztschr. 46, 303 [1933].

der Resonanzenaufspaltung (30). Die Präionisation der höheren Glieder der Hauptserie ist in Absorption bei definierten Feldern in einem Plattenkondensator untersucht worden (19). Bei höherem Druck tritt ein kontinuierlicher Untergrund in Absorption auf (28). Eine theoretische Untersuchung der Photoionisation lieferte einen Wert für den Absorptionskoeffizienten $\alpha = 2 \cdot 10^{-20}$ an der Seriengrenze (20). Beobachtet wurde das Grenzkontinuum in Absorption (21). Verteilung der ausgelösten Elektronen (32). Der transversale Zeeman-Effekt der S-D-Kombination beweist den Quadrupolcharakter dieser Linien (29).

Moleküleigenschaften.

Dissociationsarbeit V_D des K_2 nach einer Molekularstrahlmethode (57), nach der Methode der Magnetorevolution aus den roten (${}^1\Sigma - {}^1\Pi$) Banden zu $V_D = 0,51 \pm 0,02$ V (22). Die Molekülkonstanten $B_o'' = 0,05611$; $r_o'' = 3,91 \cdot 10^{-8}$ cm; $a'' = 0,000219$; $B_o' = 0,04812$; $r_o' = 4,22 \cdot 10^{-8}$; $a' = 0,000235$ (23¹). Die Analyse der Rotationsstruktur der roten Banden ergibt eine ${}^1\Sigma - {}^1\Pi$ -Kombination; der Intensitätswechsel spricht für Kernmoment $\neq 0$. K_2 -Banden im Ultrarot, die den roten Banden des Na_2 und Li_2 entsprechen, sind analysiert worden (24). Intensitätsverteilung in den Banden des K_2 (Na 52); von Polarisationsmolekülen herrührende Banden an den Hauptserienlinien werden sowohl in Absorption wie in Emission beobachtet. Außer unsymmetrischen, meist nach rot hin abschatteten Verbreiterungen der Linien ergeben sie kurzwellige Begleitbanden (25) (ähnlich den Alkali-Edelgas-Molekülen) (A 25). Ein Zusammenwirken von Strahlung und Stoß bei Stößen des Atoms mit Molekülen wie bei Na (Na 45).

Eigenschaften extremer Zustände.

Es wurde die Ausbeute der Ionisation durch Elektronenstoß untersucht. Nach dem Verfahren der gekreuzten Atom- und Elektronenstrahlen ergab sich eine Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Elektronen ähnlich wie bei Na (Na 37). Gegenfeldmessungen liefern 3 Maxima bei 40, 81, 122 V, wobei die absolute Ausbeute bei der optimalen Geschwindigkeit etwa 20mal größer war als in Ar derselben Dichte (26). Ferner wurde ein Ultraionisierungspotential bei 1 V oberhalb der Ionisierungsspannung gefunden (27). Theoretische Untersuchung der Elektronenstreuung (31). Bei Untersuchung der Beweglichkeit von K^+ Ionen in Hg-Dampf wurde oberhalb einer Geschwindigkeit von 250 V Ionisation des Hg gefunden (33).

Massenspektrographische Untersuchung der Ionenarten des K bei Ionisation durch Licht (K^+), Elektronenstoß ($K^+; K^-; K_2^+; K_3^+; \dots$), K^+ Ionen (K_2^+) (34).

K reagiert mit Graphit (Cs 23) unter Bildung eines braunen Graphitkaliums C_8K mit den Gitterkonstanten $a = 4,94$ und $c = 21,34$ Å, aus dem bei höherer Temperatur unter Fortdestillieren jeder zweiten K-Ebene aus dem Gitter das Graphitkaliumschwarz $C_{10}K$ mit $a = 4,94$ und $c = 17,48$ Å entsteht. Angesichts der lockeren Bindung der Basisebene im Graphit ist es offenbar, daß die K-Atome sich zwischen den Basisebenen eingelagert haben und diese selbst unverändert lassen, so daß die

¹) Die mit " bezeichneten Größen beziehen sich auf den Grundzustand ${}^1\Sigma$, die mit ' bezeichneten auf den angeregten ${}^1\Pi$, $B_o = \frac{h}{8\pi^2 c J_o}$, wobei J_o das Trägheitsmoment des Moleküls im Zustand kleinsten Rotation ist, r_o der Gleichgewichtsabstand der Kerne, a der Koeffizient des quadratischen Gliedes der Kantenzformel.

Struktur der Verbindung C_8K als Schichtgitter mit abwechselnden Graphit- und K-Ebenen aufzufassen ist, wobei a dem Abstand der K-Atome in einer Ebene bei voller Besetzung entspricht. Mit dem neuerdings hergestellten J-7-Fluorid reagiert K ebenso wie übrigens auch Na sehr heftig und fängt sofort Feuer (36), während andere Metalle sich mit einer die Reaktion hemmenden Kruste bedecken.

Bei der Reaktion von K-Dampf, der 7 Mol-% Na enthält, mit Br_2 oder Cl_2 in der hoch verdünnten Flammme (37) überwiegt für das Auge der Lichteindruck der D-Linien. Die Untersuchung der übrigen Faktoren ergibt, daß die Lichtaussendung wie bei Na (Na 63) auf die Zersetzung eines Alkalimetallmoleküls zurückzuführen ist, dessen Dissoziationswärme sich zu 12,5 kcal berechnen läßt; daraus folgt, daß es sich um K_2 - oder KNa -Moleküle handelt, keinesfalls aber um Na_2 -Moleküle. Mit in der Glimmentladung aktiviertem Stickstoff bildet sich (Na 61) zunächst KN_3 , so schnell, daß die Zwischenstufe K_3N überhaupt nicht zu fassen ist, und erst von 100° ab merkliche Mengen des Nitrides, bei 200° nur noch dieses.

Die Gleichgewichte zwischen K, Na und ihren Jodiden bzw. Fluoriden sind bereits bei Na behandelt (Na 64).

Das Verhalten von in flüssigem NH_3 gelöstem K (Na 60) weicht von dem des Na insofern ab, als mit steigender Temperatur die Löslichkeit zunimmt, entspricht ihm aber in der Hinsicht, daß aus dem Molekulargewicht ebenfalls auf Dissoziation zu schließen ist; dafür spricht auch die bei der Auflösung beider Metalle zu beobachtende Volumenvergrößerung, die für Sättigung etwa 25% beträgt. Da eine solche Vergrößerung bei der Auflösung von Salzen nicht auftritt, so muß sie der Umhüllung der freien Elektronen mit NH_3 -Molekülen zugeschrieben werden.

Von hochdispersen Systemen sind diejenigen von K in Äther und Xylol (Na 65) sowie von K in Äthyläther, Propyl- und Äthylamin (Na 66) nach der Molekularstrahlmethode hergestellt und auf die wichtigsten Eigenschaften hin untersucht worden. Sie verhalten sich fast genau so wie die entsprechenden Organosole des Na. Versuche (Na 71), K in Stein-salz durch Eindiffundierenlassen hochdispers zu verteilen, führten lediglich zu einer Na-Abscheidung, an dessen Stelle das K tritt; ebenso verhält sich übrigens Li. Andererseits gelingt es, in KCl metallisches K unmittelbar einwandern zu lassen (Na 72).

Eigenschaften des massiven Metalles.

Von elektrischen Eigenschaften ist der elektrische Widerstand bei hohen Drucken gemessen worden (Cs 37), wobei sich für 23 500 kg ein ganz ausgesprochen tiefes Minimum ergibt, in dem der Widerstand auf ungefähr den sechsten Teil des Wertes bei Atmosphärendruck abgesunken ist. Der elektrische Widerstand ist wie bei den übrigen Alkalimetallen (Li 49) bei tiefen Temperaturen neu gemessen worden. Ebenso ist die latente Schmelzwärme wie bei den anderen Alkalimetallen berechnet worden (Li 46), wobei der größere Anteil durch die Rotationsenergie der Atome bedingt erscheint.

2. Technische Untersuchungen und Anwendungen.

Neue Darstellungsweisen für den Großbetrieb gehen von KF aus, das mit Mg reduziert gute Ausbeuten an reinem K geben soll (1). Die Reduktion von Feldspat gleichzeitig mit $Ca_3(PO_4)_2$ zu K und P soll durch Koks im Schachtofen bei 1200 — 1400° unter Zugabe von

Feinkohle vorgenommen werden können (2). Aus geschmolzenem KOH soll durch Einwirkung von Na-Dämpfen auf die in mehreren, durch Fallrohre verbundenen Behältern angeordnete Schmelze im Gegenstrom K in Dampfform gemeinsam mit dem nicht umgesetzten Anteil an Na-Dampf abdestilliert und von diesem fraktioniert oder auf gemeinsame Legierungen verarbeitet werden (3). Als Reinigungsverfahren wird wie bei Na (Na 4) das Umschmelzen mit schützenden Pulvern empfohlen. Neu ist auch das bei Cs im Prinzip beschriebene Verfahren (Cs 3) der Reduktion von K-Verbindungen mit Zr, von denen hier fast alle in Frage kommenden eingehend untersucht worden sind.

Sulfat reagiert mit Zr 1:4 „explosiv“ bei etwa 725° mit einem Produkt von 20% Metall, 20% Oxyd und 20% Metall, 1:10 gleichfalls explosiv mit 50% Metall; K-Bichromat, Chromat, Permanganat, Molybdat und Wolframat reagieren je nach dem Mischungsverhältnis explosiv oder ruhig mit weit besseren Ausbeuten, für niedrige Temperaturen (380°) ist Bichromat mit Zr 1:10 am günstigsten, für höhere Chromat 1:2 oder 1:4, das von 800° an ruhig oxydfreies Metall entwickelt, wobei Wolframat und Molybdat 1:4 zwischen 500 und 600° dasselbe Verhalten zeigen.

Technische Verwendung im Großbetrieb hat K schon seines hohen Preises wegen nicht gewonnen, zumal ihm Na für alle diese Zwecke meist ebenbürtig ist. Es soll sich jedoch vorzüglich als Hydrierungskatalysator für Naphthalin und dergl. eignen (43), allerdings nur in Legierung mit Na, von dem der Zusatz einer Menge von 10% neben 2% Mg empfohlen wird. Seine Handhabung kann durch die beim Na erwähnten Mittel (Na 96) erleichtert werden.

In Entladungsrohren wird K in den einschlägigen Patentschriften häufig als Äquivalent der anderen Alkalimetalle erwähnt, da es ebenfalls den Kathodenfall stark herabsetzt. Für Glühkathoden in Leuchtröhren ist es ebenfalls in Vorschlag gebracht worden (44). Um es als Fangstoff für Gase in Entladungsrohren einzubringen, wird empfohlen (45), es aus einem Gemisch eines K-Salzes mit Ce durch Elektronenbombardement frei zu machen und auf der Glaswand niederzuschlagen. Ebenso ist es in Photozellen äußerst wirksam, wenn es in Form einer auf Ni niedergeschlagenen Schicht mit SeO_2 oder P behandelt wird (46). Zur Verminderung des für bestimmte Zwecke sehr störenden Dunkelstroms kann man die Kathode mit CO_2 schnell kühlen, wobei der Dunkelstrom auf 30% seines Wertes herabgesetzt wird und so sehr kleine Ströme meßbar werden (47).

Es können auf diese Weise noch Strahlungsintensitäten von 10^{-10} erg/cm². sec. im Strahlungsbereich von 4400 bis 5400 Å gemessen werden, womit die bisher erreichbare unterste Grenze um eine Zehnerpotenz unterboten ist. Für längere Lichtreize ist die Anordnung sogar dem menschlichen Auge überlegen. Auch können durch α -Strahlen ausgelöste Szintillationen lichtoptisch gemessen werden, jedoch gelang noch nicht die Registrierung einzelner α -Teilchen. Sehr empfindliche Zellen werden auch erhalten durch Niederschlagen von K auf Ag-Unterlage bei Kühlung mit flüssiger Luft (48). Man erhält dann monoatomare Schichten mit einer Besetzung von etwa $3 \cdot 10^{15}$ Atomen/cm². Die maximale Emission liegt bei 5 Atomlagen, oberhalb 12 Atomlagen ändert sich die Empfindlichkeit nicht mehr. — Beim Springen einer K-Zelle wurde gelegentlich beobachtet (49), daß die Oxydation der Schicht nicht gleichmäßig verlief, sondern in Form scharf begrenzter Ringe, die nach beendeter Oxydation deutlich weiß gefärbt waren, während der Untergrund schwach gelb war. Es ist auch möglich (50), auf den Kathoden von K- und auch von Na-Zellen negative oder positive Bilder der einwirkenden Lichtquelle herzustellen und zu fixieren, wozu Luft, O_2 , H_2 -Gemisch, S, HF oder Br_2 benutzt werden (vgl. 35). Während der Entwicklung sinkt die Photo-

empfindlichkeit der Zelle und geht nach dem Fixieren wieder auf ihren früheren Wert heraus.

Zahlreich sind die photoelektrischen Untersuchungen an dünnen K-Schichten, von denen zunächst an möglichst reinen Oberflächen ausgeführte (38) für die Zahl der pro absorbiertes Lichtquant ausgesandten Elektronen als Funktion von Temperatur und Wellenlänge mit der Theorie übereinstimmende Werte ergeben.

Der Einfluß der Unterlage ist ganz dem bei Cs und Rb gefundenen (Cs 32) entsprechend, wobei sich außer dem Maximum der Empfindlichkeit bei 3300—3700 Å noch ein solches bei etwa 5000 Å findet. K-Photozellen zeigen Photoströme von $29 \mu \text{A/Lm}$ und wären mit geeigneten Filtern ideale Photometer. Auch der Marx-Effekt konnte neuerdings wieder am K bestätigt werden (Cs 30); daß der Effekt andererseits auf eine Lichtempfindlichkeit von mit K bedeckten Anoden zurückgeführt wird, ist bereits erwähnt worden (Na 74). Der selektive Photoeffekt tritt wie bei den übrigen Alkalimetallen auch bei K nur an dünnen Schichten hervor, wenn gröbere Anteile völlig fehlen (Na 75). Kennzeichnender für K ist aber die bereits bekannte Beeinflussung seiner photoelektrischen Eigenschaften durch weiter aufgedampfte Fremdstoffe, von denen NO (39) und H (40) besonders eingehend untersucht worden sind.

Ersteres wirkt zunächst ungünstig und erniedrigt die maximale spektrale Empfindlichkeit auf den fünfzehnten Teil, wobei ein selektives Maximum bei 3340 Å angedeutet ist, während es an freier Oberfläche bei 4070 Å liegt; läßt man die mit NO beladene Schicht aber 24 Stunden im Hochvakuum, so wird die Ultraviolettempfindlichkeit außerordentlich gesteigert mit einem Maximum bei 3650 Å, während die langwellige Grenze ins ultrarote Gebiet abwandert. Pumpt man eingelassenen H₂ von einer, auf einer gut entgasten Pt-Folie niedergeschlagenen K-Schicht ab, so findet man sowohl nach 15 Minuten Einwirkung als auch nach 24 Stunden eine wahrscheinlich auf einer Übersättigung mit H₂ beruhende starke Abnahme der Empfindlichkeit; die bei abermaligem Aufdampfen von K beobachteten Erscheinungen deuten darauf hin, daß eine Art Sensibilisierung der K-Schicht durch molekularen H₂ stattfindet. Von anderer Seite ausgeführte Untersuchungen (41, 42) zeigen aber, daß vielleicht doch Schichtbildungen im Sinne von H-K-H-K eine Rolle spielen und wesentlich aktiver sind als reine K-Oberflächen, während Schichtenabwechselungen gleicher Art, aber mit K an der Oberfläche weit weniger wirksam sind als reines K.

Eine Verstärkung des Photoeffektes kann übrigens nicht nur durch die erwähnten Belegungen der Schicht, sondern auch durch viele andere Nichtleiter bewirkt werden (35), z. B. durch O₂, H₂O, S, SO₂, H₂S, Luft, Na₂S, CS₂, Methylalkohol, Essigsäure, Benzol, Nitrobenzol, Aceton sowie durch viele organische Farbstoffe. Diese Verstärkbarkeit ist außer bei K auch bei allen anderen Alkalimetallen vorhanden und führt z. B. für Na zu einer Empfindlichkeit von $7 \mu \text{A/Lm}$. Die erhöhte Empfindlichkeit ist besonders merkbar im roten und ultraroten Spektralgebiet.

Schließlich sei noch erwähnt, daß durch Aufdampfen auf Glas stärkere, grün und purpurrot gefärbte Schichten erhalten werden können (Li 42), die optische Selektivitäten im Ultrarot aufweisen.

L iter aturstellen.

1. I. G. Farben, D. R. P. 500 331, Schwz. Pat. 137 265. —
2. E. Urbain, Franz. Pat. 684 927. — 3. Baker Perkins Inc., Amer. Pat. 1 872 611. — 4. K. T. Bainbridge, Physical Rev. (2) 37, 1706 [1931]; Journ. Franklin Inst. 212, 317 [1931]. — 5. H. Schüler u. H. Brück, Ztschr. Physik 55, 575 [1929]; 58, 735 [1929]. — 5 a. S. Frisch, Phys. Z. Sowjetunion 1, 302 [1932]. —
6. F. Loomis u. R. W. Wood, Physical Rev. (2) 38, 854 [1931]. — 7. W. Mühlhoff, Ann. Physik 7, 205 [1930]. —
8. G. Orbán, Wien. Ber. 140 (2a) 121 [1931]. — 9. P. Auger, Compt. rend. Acad. Sciences 194, 1346 [1932]. — 10. A. V. Frost u. O. Frost, Nature 125, 48 [1930]. — 11. A. Holmes u. R. W. Lawson, ebenda 125, 48 [1930]. — 12. O. Höninghschmidt, ebenda 125, 91 [1930]. — 13. F. Allison u. R. Goslin, Physical Rev. (2) 40, 1015 [1932]. — 14. D. Boccardielli, Lincei, Rend. (6) 15, 686 [1932]. — 15. F. Běhounek, Nature 126, 243 [1930]. —
16. O. Kohlhofer, Ztschr. Geophysik 6, 341 [1930]. — 17. T. L. de Bruin, Science (N. S.) 69, 47 [1929]; Ztschr. Physik 53, 658 [1929]. — 18. E. Ekefors, Ztschr. Physik 71, 53 [1931]. —
19. H. Kuhn, ebenda 61, 805 [1930]. — 20. M. Phillips, Physical Rev. (2) 39, 552, 905 [1932]. — 21. R. W. Ditchburn, Proceed. Roy. Soc. London (A) 117, 486 [1928]. — 22. F. W. Loomis u. R. E. Nussbaum, Physical Rev. (2) 39, 89, 179 [1932]. — 23. F. W. Loomis, ebenda (2) 39, 189 [1932]. — 24. W. O. Crane u. A. Christy, ebenda (2) 36, 421 [1930]. — 25. H. Kuhn, Ztschr. Physik 76, 782 [1932]; Naturwiss. 18, 332 [1930]. — 26. I. Kunz u. A. Hummel, Physical Rev. (2) 35, 123 [1930]. — 27. A. L. Hughes u. C. M. van Atta, ebenda 36, 214 [1930]. — 28. S. Datta u. S. N. Rog, Indian Journ. Physics 5, 365 [1930]. — 29. E. Segré, Nature 126, 882 [1930]. — 30. O. Laporte u. D. R. Inglis, Physical Rev. (2) 35, 1337 [1930]. — 31. E. C. Bullard u. H. S. W. Hassey, Proceed. Cambridge philos. Soc. 26, 556 [1930]. — 32. M. A. Chaffee, Physical Rev. (2) 37, 1233 [1931]. — 33. C. Frische, ebenda (2) 40, 1050 [1932]. — 34. R. Ditchburn u. W. Arnott, Proceed. Roy. So. London (A) 123, 516 [1929]. — 35. A. R. Olpin, Physical Rev. (2) 34, 544 [1929]; 36, 251 [1930]. — 36. O. Ruff u. R. Keim, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 193, 176 [1930]. —
37. H. Ootuka, Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 422 [1930]. —
38. R. H. Fowler, Physical Rev. (2) 38, 45 [1931]. — R. Fleischer, Physikal. Ztschr. 32, 217 [1931]. — A. K. Brewer, Physical Rev. (2) 35, 1360 [1930]. — 39. R. Fleischer u. H. Teichmann, Ztschr. Physik 60, 317 [1930]. — 40. R. Fleischer u. H. Teichmann, ebenda 61, 227 [1930]; ferner W. Kluge u. E. Rupp, Physikal. Ztschr. 32, 163 [1931]. — 41. S. Rijanoff, Ztschr. Physik 71, 325 [1931]. — 42. P. J. Lukirsky u. S. Rijanoff, ebenda 75, 249 [1932]. —
43. Guyot, Moniteur Produits chim. 12, 9 [1929]. — 44. Claude Neon Lights Inc., Franz. Pat. 699 533. — 45. R. E. Miessie, Amer. Pat. 1 822 361. — 46. Allgem. Elektr.-Ges., Franz. Pat. 705 085. —
47. G. A. Teves, Ann. Physik 14, 57 [1932]. — 48. I. I. Brady, Physical Rev. (2) 37, 230 [1931]. — 49. W. T. Gibson, Nature 127, 13 [1931]. — 50. A. R. Olpin u. G. R. Stilwell, Physical Rev. (2) 37, 473 [1931]. — 51. H. Kopfermann, Ztschr. angew. Chem. 44, 686 [1931]. — 52. M. Siegbahn, ebenda 44, 764 [1931]. —
53. J. Aston, ebenda 45, 90 [1932]. — 54. R. Suhrmann u. A. Schallamach, Ztschr. Physik 79, 153 [1932]. — 55. Vgl. J. Eggert, Lehrb. d. physik. Chem., 2. Aufl., S. 308 [1929]. —
56. G. v. Hevesy, W. Seith, M. Pahl, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband 1931, S. 309. — 57. L. C. Lewis, Ztschr. Physik 69, 786 [1931].

e) Rubidium.

Wegen der nahen Verwandtschaft zum Caesium sind die an Rubidium ausgeführten Untersuchungen meist gleichzeitig mit denen an Cs vorgenommen worden und werden im Zusammenhang mit diesem Metall weiter unten zum Teil ausführlicher behandelt.

1. Ergebnisse der reinen Forschung.

Kerneigenschaften.

I s o t o p e : Rb⁸⁵, Rb⁸⁷. — K e r n m o m e n t aus Hyperfeinstruktur (K 5) wahrscheinlich $\frac{3}{2}$ (1). — R a d i o a k t i v i t ä t : β -Emission etwa $350 \text{ g}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; Zerfallskonstante $Z 5 \cdot 10^{-20}$, Halbwertzeit H: $4,3 \cdot 10^{11}$ Jahre; vergleichsweise für U: $12\,000 \text{ g}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; Z = $4,8 \cdot 10^{-18}$; H = $4,5 \cdot 10^9$ (K 7). Aus Reichweitemessungen $H_{Rb} = 1,6 \cdot 10^{11}$ (K 8).

Atomeigenschaften.

Interferometrische Bestimmung der Wellenlängen der Linien der Neben- und Bergmannserie (2). Analyse des Spektrums des Rb II (3), die Ionisierungsarbeit des Rb⁺ ist 27,3 V (4). Eine Reihe bisher nicht bekannter Linien wurde bei unterbrochenem Betrieb des Bogens gefunden (5). Absorption der Hauptserienlinien bis zum 28. Glied und 3 (S—D) Linien (6).

Moleküleigenschaften.

Über das Rubidummolekül Rb₂ finden sich einige Angaben (Allgem. 10, Cs 16). Eine Analyse steht noch aus. Polarisationsmoleküle sind beobachtet worden (A 8). Rb-

Edelgasbanden (A 25). Ebenso wie bei Na und K sind an den Hauptserienlinien Begleiter im Abstand der Kernschwingungen gefunden worden mit entsprechender Deutung (Na 45).

Eigenschaften extremer Zustände.

Eine Entladung in Rubidium-Edelgas-Gemisch liefert bei kleinen Dampf- und Stromdichten Emission der Hauptserie, bei Erhöhung des Dampfdruckes und der Stromdichte erhält man Emission höherer Serienglieder und des Grenzkontinuums (Allgem. 8) ähnlich wie Cs.

Bei der Einwirkung von metallischem Rb auf Graphit ergeben sich ebenso wie bei K (Cs 23) schwarze und braune Anlagerungsprodukte. Die Gitterkonstanten des Graphit-Rubidiumbrauns C_8Rb sind $a = 4,94$, $c = 22,73 \text{ \AA}$, die des schwarzen $C_{16}Rb$ $a = 4,94$, $c = 17,95 \text{ \AA}$. Mit durch Glimmentladung angeregtem Stickstoff bildet Rb ähnlich wie K (Na 61) bei tieferen Temperaturen nur RbN_3 und von 100° ab erst nachweisbare Mengen Rb_3N . Durchsichtige gefärbte Schichten lassen sich durch Aufsublimieren auf Glasplatten herstellen (Li 42), wenn für weitgehende Entgasung Sorge getragen wird. Die Farbe der Schichten schwankt von zart Violettrot bis zum reinen Blau. Absorptionsmessungen ergeben Selektivitäten der Durchlässigkeit im kurzweligen Ultrarot, über deren Zusammenhang mit Teilchenbeschaffenheit und sonstigen Eigenschaften der Schichten noch nichts feststeht.

Eigenschaften des massiven Metalls.

Thermische Eigenschaften sind nicht neu bestimmt worden, von den elektrischen ist die Leitfähigkeit (Li 49) bis zu tiefsten Temperaturen hinunter gemessen worden. Dabei tritt noch im Gebiet des flüssigen He ein ziemlich starker Widerstandsabfall auf, der vielleicht auf beginnenden Abfall zur Supraleitfähigkeit hindeutet. Der aus den Messungen berechnete Wert für die charakteristische Temperatur $\Theta = 85$ ist höher als aus anderen, rein thermischen Messungen erhaltene Werte. Der elektrische Widerstand bei hohem Druck hat ein Minimum bei $17\,800 \text{ kg}$, wobei der Widerstand auf das 0,31fache seines Wertes bei Atmosphärendruck sinkt (Cs 37). Die magnetische Suszeptibilität von Rb (7) ist an zweimal im Vakuum sublimiertem Metall zwischen Feldstärken von 9 bis 25 Kilogaß mit einer Genauigkeit von 2–3% gemessen worden, wobei aus dem Fortfall merklicher Schwankungen auf Abwesenheit ferromagnetischer Verunreinigungen geschlossen werden kann; der mittlere Wert der Massensuszeptibilität beträgt $0,21 \cdot 10^{-6}$ bei 20° ; dieser Wert weicht im Gegensatz zu denen der anderen Alkalimetalle von dem nach der Theorie des Paramagnetismus (Cs 38) berechneten ab.

2. Technische Untersuchungen und Anwendungen.

Die bisher übliche kontinuierliche Darstellung des freien Metalls auf elektrochemischem Wege ist ergänzt durch ein Verfahren, im Laboratorium selbst geringe Mengen des Metalls herzustellen, und zwar durch Reduktion von Rb-Verbindungen mit Zr im Vakuum (Cs 3). Rubidiumchromat reagiert mit 4 Gewichtsteilen Zr von 700° an mit praktisch quantitativer Ausbeute, Rubidumbichromat mit 10 Teilen Zr bereits von 370° an bei Ausbeuten von 80–90% Metall, das frei von Oxyd ist.

Die photoelektrischen Eigenschaften extrem dünner Schichten sind vielfach zugleich mit denen der anderen Alkalimetalle untersucht worden. Der Marx-Effekt tritt (Cs 30) ebenso wie bei den anderen Alkalimetallen auch bei Rb auf (vgl. aber Na 74).

Die spektrale photoelektrische Empfindlichkeit von durch Molekularstrahlen erzeugten Schichten hat einen maximalen Schwellenwert von etwa 6200 \AA bei 1,5 Moleküllagen ent-

sprechend $7,3 \cdot 10^{14} \text{ Atom/cm}^2$. Die maximale Photoemission tritt bei 5,0 Moleküllagen auf; von 12 Moleküllagen an ändern sich die photoelektrischen Eigenschaften nicht mehr, der langwellige Grenzwert für dickere Schichten bleibt dann bei etwa 5900 \AA konstant. Für auf Ag niedergeschlagene Rb-Schichten der Reihenfolge Rb—Ag— Rb_2O —Ag sind zwei Maxima der Empfindlichkeitskurve in Abhängigkeit von der Wellenlänge festgestellt worden, von denen das eine zwischen 3300 und 3700 \AA gelegene mit denen der anderen Alkalimetalle (Cs 32) übereinstimmt, während ein zweites Maximum bei 5500 \AA vorhanden ist. Rb-Zellen derartiger Zusammensetzung haben eine Photoempfindlichkeit von 10 bis $15 \mu \text{ A/Lin.}$

Ein hochdisperses Organosol von Rb in Äther ist nach der Molekularstrahlmethode hergestellt worden (Na 65), es ist blau bei einer Konzentration von ungefähr 0,05%, hat aber eine Stabilität von nur 10 – 20 min.

Rb wird häufig in Patentschriften neben Cs erwähnt (Cs 41, 42), dem es bezüglich der Erniedrigung des Kathodenfalls und anderer Eigenschaften gleichwertig sein soll. Hervorragend geeignet ist es bei elektrischer Anregung des Dampfes in einer Leuchtröhre zur Herstellung einer Weißlichtquelle, jedoch nur bei entsprechend hohen Temperaturen und Dampfdrucken, während es bei niedrigeren Temperaturen eine unansehnliche Strahlung aussendet (Allgem. 8). Sonst ist Neues über seine Anwendung nicht bekanntgeworden.

Literaturstellen.

1. D. A. Jackson, Nature 127, 924 [1931]; 128, 34 [1931]. —
2. R. Ramb, Ann. Physik (5) 10, 311 [1931]. — 3. O. Laporte u. G. R. Miller, Physical Rev. (2) 37, 1703 [1931]. — 4. G. R. Miller, O. Laporte, R. A. Sawyer, ebenda (2) 37, 219 [1931]; 38, 843 [1931]. — 5. F. W. Newman, Philos. Magazine (A) 3, 229 [1927]. — 6. S. Datta u. H. S. Maitra, Ztschr. Physik 70, 548 [1931]. — 7. C. T. Lane, Physical Rev. (2) 35, 977 [1930].

f) Caesium.

1. Ergebnisse der reinen Forschung.

Kerneigenschaften.

Atomgewicht. Es wurden massenspektrographisch (48) das Atomgewicht des Cs ($O^{16} = 16$) zu $132,933$ gefunden und hieraus unter Berücksichtigung des Naudéschen Faktors das chemische Atomgewicht zu $132,91 \pm 0,02$ berechnet (4).

Kernmoment. Aus der Hyperfeinstruktur (K 5) wurde das Kernmoment $J \approx \frac{7}{2}$ ermittelt (5, 6) sowie das magnetische Moment $\mu_0 \approx \frac{\mu \text{ Bohr}}{104}$ (5). Radioaktivität ist nicht beobachtet (K 8).

Atomeigenschaften.

Eine Untersuchung des Cs II-Spektrums im Vakuuni-Ultraviolett ergab für die Resonanzlinien eine Anregungsspannung von $13,32$ bzw. $13,70 \text{ V}$ (7) und für die Ionisierungsspannung $23,4 \text{ V}$ (Rb 3,4). Einordnung einer Anzahl von Linien (10). Eine Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit liegt vor für die Cs I-Linie 4555 \AA (8). Für diese Linie ist auch die Breite bestimmt worden (12). Das relative Intensitätsverhältnis des Resonanzdubletts des Cs I zu dem 2. Glied der Hauptserie ist zu $64 : 10$ bestimmt worden (9). Eine Bestimmung des relativen Intensitätsverhältnisses ist für die Hauptserie durchgeführt worden (11). Der Absorptionskoeffizient für Photoionisation von Cs an der Seriengrenze ist zu $\sim 10^{-10}$ bestimmt worden (13), Rekombinationswahrscheinlichkeit (14, 15). Photoionisation durch Linienabsorption (49).

Moleküleigenschaften.

Angaben über Cs_2 -Moleküle finden sich (Allgem. 10). Weitere Banden sowie eine Analyse einiger Banden bei 6300 \AA (16). Polarisationsmoleküle sind beobachtet worden (16) (A 8) (K 25). Wegen seiner hohen Polarisierbarkeit neigt das Cs von allen Alkalimetallen am meisten zur Bildung derartiger Moleküle.

Es wurde eine Ionisation des Cs-Dampfes beobachtet bei monochromatischer Einstrahlung von einer Frequenz zwischen den Serienlinien. Dieser Effekt wurde erklärt als

Ionisation von Molekülen (17). Bei Absorption einer Hauptserienlinie kann Ionisation eintreten durch Bildung eines ionisierten Cs₂-Moleküls aus einem angeregten und einem unangeregten Cs-Atom (18). Der Einfluß von Fremdgasen auf diesen Effekt, der bei H₂ und N₂ in einer Schwächung der Ionisation besteht, ist ebenfalls untersucht worden (19).

Eigenschaften extremer Zustände.

Die positive Säule einer Entladung in einem Cs-Edelgasmisch ist Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen geworden. Spektroskopisch verhält sie sich wie der der übrigen Alkalimetalle, bei kleiner Strom- und Dampfdichte Emission der Hauptserie des Bogenspektrums und der Funkenlinien, letztere wohl hauptsächlich durch sensibilisierte Fluorescenz mit dem Edelgas, am besten He. Cs-Linien, die um mehr als 0,18 V von den He-Linien abweichen, werden nicht angeregt (20). Bei hohen Strom- und Dampfdichten intensive stufenweise Anregung und Rekombinationspektrum mit Begleiterscheinungen (Al 10). Aus einer Messung der absoluten Ausbeute des Resonanzdubletts wird der Anregungsquerschnitt dieser Linien für Elektronen einer Maxwell-Verteilung der Temperatur 1 V berechnet zu $5,4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^{-2}$, ferner die Elektronentemperaturen gemessen in Abhängigkeit von der Stromdichte (14, 21). Die Bestimmung der Energiebilanz ergab ein analoges Verhalten der positiven Säule in Cs-Dampf wie in Na-Dampf (21, Na 44a). Die Beweglichkeit der Cs⁺-Ionen in H₂ und He sind im Bereich von 3—600 V untersucht (22).

Die hohe Reaktionsfähigkeit des Cs äußert sich in seiner Einwirkung auf Graphit, mit dem es wie auch K und Rb dunkel gefärbte Anlagerungsprodukte ergibt (23); es existiert ein Graphit-Caesium-Braun C₉Cs mit den Gitterkonstanten $a = 4,94$, $c = 23,76 \text{ \AA}$, und ein Graphit-Caesium-Schwarz C₁₆Cs mit $a = 4,94$, $c = 18,51 \text{ \AA}$. Ein Organosol von Cs in Äther wurde hergestellt (Na 65, 66), das braungrüne Farbe mit blauer Schattierung besitzt, eine Konzentration von 0,05% und eine Stabilität von nur etwa 20 Min. hat. Interessanter sind jedoch die hochdispersen Zustände des Cs, soweit sie einphasiger Natur sind, weil sie für die Auffassung über den Zusammenhang zwischen Elektronenaustritt aus Metallen und sonstigen Schichtegenschaften richtunggebend geworden sind, obgleich die klassischen Untersuchungen darüber bereits bei Beginn der Berichtszeit abgeschlossen waren (24). Im Lichte dieser Anschauungen kann man die Beeinflussung der Austrittsarbeit der Elektronen durch Cs-Dampf aus W zur Bestimmung von adsorbierten O-Atomen verwenden (25), weil diese Cs bei noch höheren Temperaturen festhalten, als es eine reine W-Oberfläche tut. Aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorption kann man die Verdampfungswärme von an W adsorbierten O-Atomen zu 162 kcal/g Atom O berechnen, einem Wert, der das Zweieinhalfache der Dissoziationswärme des O₂-Moleküls beträgt. Der Einfluß der Schichtdicke des, ohne Zwischenlage von O-Atomen, adsorbierten Cs-Films auf die Elektronenemission des W (26) liegt in der Richtung, daß die Emission mit steigender Bedeckung bis zu monoatomarer Schicht steigt, um dann wieder zu fallen und bei Schichtdicken von mehreren Atomen den Wert für den massiven Zustand des adsorbierten Metalls anzunehmen. Diese Herabsetzung der Austrittsarbeit aus W durch monoatomare Besetzung mit Cs von 4,5 auf 1,6 V ist erklärbar durch die Annahme, daß die Cs-Atome auf der W-Oberfläche als eine Art positiven Gitters angeordnet sind, das die Raumladung vermindert.

Die Zahl der adsorbierten Cs-Atome läßt sich dadurch bestimmen (27), daß man die auf einen W-Draht aufgebrachten

Atome verdampfen und auf einen zweiten, hoherhitzten W-Draht auftreffen läßt, an dem sie ionisiert werden. Auf diese Weise wird die Zahl der aktivierte Stellen zu 0,5% der gesamten W-Oberfläche, die Adsorptionswärme der Cs-Atome an diesen Stellen zu 80 kcal und an der gesamten Oberfläche zu 63,5 kcal bestimmt.

Aber auch längs der W-Oberfläche findet Diffusion von adsorbierten Cs-Atomen statt, wie aus Versuchen an partiell Cs-freien Drähten bei abs. Temperaturen von 654, 702, 746, 812 und 967° gefolgt werden muß (28). Diese als Oberflächediffusion aufzufassende Wanderung ist in hohem Maße von der Konzentration der Cs-Atome an der W-Oberfläche abhängig, die offenbar an bestimmten Stellen des W-Gitters zunächst festgehalten werden. Überschreitet ihre thermische Energie 0,61 V, so gelangen sie zu benachbarten, bisher freien Stellen.

Eigenschaften des massiven Metalls.

Von den thermischen Eigenschaften sind latente Schmelzwärme (Li 46), Schmelzpunkt und Sättigungsdruckkurve, von elektrischen Eigenschaften die elektrische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen, bei hohen Drucken und die magnetische Suszeptibilität bestimmt bzw. neu berechnet worden. Der Schmelzpunkt sehr reinen, nach der eingangs erwähnten (3) Methode aus Bichromat und Zr hergestellten Cs ergab sich zu 28,6°. Die Sättigungsdrücke sind gelegentlich spektroskopischer Untersuchungen (36) von Cs-Dampf neu ermittelt worden, es gilt die Formel $\log p = -\frac{3977}{T} + 11,11$ zwischen 455 und 589°. Der elektrische Widerstand ist ebenso wie bei Li bis zu tiefsten Temperaturen untersucht worden (Li 49), der Verlauf der Widerstandskurve bei Cs ist jedoch so anormal, insbesondere wegen eines zwischen 4° und 20° abs. auftretenden Sprunges im Widerstandsverlauf, daß keinerlei Schlüsse zu ziehen, sondern noch weitere Untersuchungen abzuwarten sind. Die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes vom Druck ergibt (37) ein Sinken des Widerstandes bei Atmosphärendruck R_{at} mit ansteigendem Druck durch ein Minimum R_{min} mit darauffolgendem Aufstieg, und zwar liegt das Minimum bei 4200 kg und einem Verhältnis von $\frac{R_{\min}}{R_{at}} = 0,71$. Die für die magnetische Suszeptibilität gemessenen Werte (38) sind anders wie die für Rb gefundenen (Rb 7) mit der Theorie des Paramagnetismus vereinbar.

2. Technische Untersuchungen und Anwendungen.

Die Darstellung des freien Metalls ist prinzipiell auf denselben Wege möglich wie die der übrigen Alkalimetalle, d. h. elektrolytisch; es wird jedoch für viele Zwecke, schon um die Oxydation zu vermeiden, erst an Ort und Stelle hergestellt, auch weil es meist nur in kleinen Mengen benötigt wird, die andererseits extrem rein sein müssen. Bequemer als die früher (1) übliche Zersetzung der Azide oder die Umsetzung des Chlorids (2) mit aus Ba₂N, sich bildendem Ba ist die Reduktion von Cs-Verbindungen mit Zr-Metall (3), das sehr stabile, schwer reduzierbare Verbindungen gibt. Ungeeignet allerdings ist die Verwendung von Cs-Halogeniden für diesen Zweck, die zwar nach der Gleichung $Zr + 4CsCl \rightarrow ZrCl_4 + 4Cs$ aufeinander einwirken, aber die beiden flüchtigen Reaktionsprodukte reagieren an den kälteren Stellen der Apparatur wieder im umgekehrten Sinne. Es kommen vorzugsweise die Sulfate und Chromate sowie die beiden entsprechenden sauren Salze zur Anwendung, die mit Zirkonmetall in Pulverform zu Stäbchen gepreßt und im Hochvakuum erhitzt werden.

Die Untersuchung ergab bei Bisulfat mit fünffachem Zr-Zusatz bei etwa 550° eine explosionsartige Reaktion unter Bildung eines schönen Cs-Spiegels, wobei die Ausbeute zwischen

70 und 97% schwankte. Neutrales Cs_2SO_4 reagiert bei Zr-Zusätzen bis zum Vierfachen ebenso, bei 10- und 25fachem Zr-Zusatz erfolgt eine ruhige Entwicklung von Cs zwischen 500 und 600°, das im Gegensatz zu den vorgenannten Mischungen auch frei von Oxyd oder Sulfid ist. Mischungen mit Bichromat reagieren schon bei 320° unter ganz entsprechender Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von dem Mischungsverhältnis wie bei Sulfat. Bei Mischungsverhältnissen 1 : 20 und 1 : 40 tritt niemals eine Oxydbildung auf, die sich sonst in schwacher Gelbfärbung des Metalls zeigt. Die Reaktion mit neutralem Chromat erfolgte erst bei wesentlich höheren Temperaturen und mußte daher in Quarzröhren untersucht werden. Bei einem Mischungsverhältnis mit der doppelten Menge Zr tritt bei 725° zwar keine Explosion, aber doch eine deutliche Feuererscheinung auf, wobei sich 50% Metall und 10% Oxyd bildeten. Bei Mischungen von 1 : 4 tritt bei derselben Temperatur eine ruhige Entwicklung von Metall ein, wobei die Erhitzung bis auf 1000° gesteigert werden kann. Die Ausbeute an oxydfreiem Metall beträgt 90 bis 96%. Dieses Verfahren eignet sich also hervorragend zur Herstellung reiner Niederschläge in aller Art von Hochvakuumapparaturen, Photozellen und dgl.

Die Thermionenemission des Cs wird nur wenig ausgenutzt, da wirksamere und vor allen Dingen weniger temperaturempfindliche Elektronenquellen der Technik zur Verfügung stehen.

Das eigenste Anwendungsgebiet des Cs ist nach wie vor dasjenige der Photozellen, wobei neuerdings die lichtempfindliche Cs-Schicht auf eine Ag- oder AgO-Schicht aufgebracht wird. Die Herstellung einer solchen Zelle erfolgt beispielsweise (40) in der Weise, daß zunächst ein Ag-Blech in elektrolytisch hergestelltem O₂ durch eine Glimmentladung oberflächlich oxydiert und darauf eine Cs-Schicht erzeugt wird; diese kann z. B. durch Erhitzung des eingangs erwähnten (3) Gemisches von Cs-Chromat mit Zr oder auch mit Al-Pulver aluminothermisch aufgebracht werden, wobei im letzteren Falle zur Reaktionsverlangsamung Cr₂O₃ zugesetzt wird. Auf der AgO-Oberfläche bildet sich dann wahrscheinlich ein monoatomarer Film freier Cs-Atome, die vermittels einer Zwischenlage von Caesiumoxyd auf dem Ag adsorbiert sind und dort besonders gut haften (32).

Die lichtelektrische Quantenausbeute ist für auffallendes monochromatisches Licht der Wellenlänge 4920 Å zu 10,3% bestimmt worden (29). Der Marx-Effekt [vgl. dagegen Na 74] wurde an Cs-Photozellen von anderer Seite neuerdings quantitativ bestätigt (30) und die Konstanten in Übereinstimmung mit der theoretischen Auffassung gefunden.

Eingehend untersucht wurde die Verschiebung der langwelligen Grenze in Abhängigkeit von der Schichtdicke (31), für die sich ein Maximum von 6600 Å bei 1,5 Moleküllagen ergab, während die maximale Photoemission bei 5,4 Molekülschichten lag. Oberhalb 10 Molekülschichten ändert sich die Emission nicht mehr, die langwellige Grenze liegt für dickere Schichten bei etwa 6300 Å.

Wie nicht anders zu erwarten, ist auch die Photoemission weitgehend von der Art der Unterlage abhängig; am günstigsten verhalten sich wie bei den übrigen Alkalimetallen Schichten der Zusammensetzung Cs—Ag—Cs₂O—Ag (32), deren Empfindlichkeitskurve zwischen 3300 und 3700 Å das eine und zwischen 7000 bis 8000 Å das andere Maximum aufweist. Die photoelektrische Ausbeute beträgt 40 bis 50 μ A/Lm.

Von ganz anderen Anschauungen ausgehend, hat man neuerdings das Verhalten von Cs-Niederschlägen auf Salzschichten untersucht (33), die ebenfalls auf ihrer Unterlage aufsublimiert sind und infolgedessen eine extreme Oberflächenentwicklung aufweisen. Die Oberflächenionen solcher Salzschichten sind imstande, durch elektrische Polarisation Dipole in neutralen Gebilden zu induzieren, wodurch diese bis zu mehrmolekularen Schichten adsorbiert werden können. Durch Absorption von Licht wird dieses Verhalten stark beeinflußt, wie

man aus der blauen Färbung von auf CaF₂ niedergeschlagenem Cs erkennt, wobei sich mit zunehmender Schichtdicke die Absorption nach Violetts verschiebt. Für weißes Licht sind derartige Cs-Schichten empfindlich, und zwar über ein Maximum mit zunehmender Schichtdicke zu- und auf einen konstanten Wert abnehmend.

Durch Abdampfen der obersten Cs-Schichten kann die ebenfalls eintretende Violettsverschiebung der langwelligen Grenze rückgängig gemacht werden. Bei Cs auf Cs₂O tritt eine Rotverschiebung der langwelligen Grenze ein. Die Empfindlichkeit des reinen Cs beträgt 0,17 μ A/Lm, von Cs auf CaF₂ oder BaF₂, 1,6 μ A/Lm, von Cs auf Cs₂O bis zu 12 μ A/Lm, welch letzterer Wert einer recht guten Quantenausbeute von 1 Elektron auf 50 eingestrahlte Quanten entspricht. Eine noch weitere Steigerung der Empfindlichkeit wird durch Einbau von Alkaliatomen in die Salzschichten erreicht (34), z. B. durch Erhitzen der Salzschicht in Alkalidampf, was aber vorsichtig geschehen muß, damit die Salzoberfläche sich nicht verkleinert. Gegenüber einer Bedeckung mit Nichtleitern verhält sich die Cs-Schicht ähnlich wie K (K 35). Die Empfindlichkeitssteigerung durch O₂ soll auf der Bildung von Suboxyden beruhen (35), die die optimale Unterlage für eine dünne Caesiumschicht bilden.

Zu ganz anderen Zwecken wird es in der Technik der Entladungsrohren benutzt, nämlich zur Erhöhung der Elektronenemission von Hg-Elektroden (39), wobei es allerdings den Dampfdruck des Hg erniedrigt, oder als Fangstoff in Leuchtröhren (41), in die es in Form reduzierbarer Verbindungen im Gemisch mit Ca oder La eingebracht oder auf Ag, Ca oder Mischmetall niedergeschlagen und durch Hochfrequenzheizung in Freiheit gesetzt wird; es verhindert dann das lästige Beschlagen dieser Röhren. Auch für Glimmlampen wird es vielfach verwendet, weil es den Kathodenfall stark erniedrigt und so das Ansetzen der Glimmschicht bei den niedrigsten Spannungen bewirkt (42).

Man hat schon früher versucht, Cs-Dampf durch elektrische Anregung zum Leuchten zu bringen, dabei jedoch nur unansehnliche, blaue Färbungen mit geringer Lichtausbeute erhalten. Neuerdings ist es aber gelungen (Allgem. 8), durch Anwendung höherer Dampfdrucke als bisher eine tagslichtähnliche Lichtquelle hoher Lichtausbeute zu erhalten; die dieser unerwarteten spektralen Veränderung zugrunde liegenden Vorgänge der angeregten Cs-Dampfatome sind bereits früher (Allgem. 8, 25) besprochen. Zu erwähnen sind noch Sonden- und Strahlungsmessungen in der positiven Säule einer Cs-Entladung (43) bei Drucken von 0,001—0,024 mm Hg und Strömen zwischen 0,15 und 1 A. Aus dem Energieverbrauch kann geschlossen werden, daß fast alle Energie, die nicht durch die Ionendiffusion nach der Wand verlorenginge, für die Aussendung von Licht verbraucht wird. In Übereinstimmung mit den spektralen Untersuchungen ist der Verlust durch Rekombination bei schwachen Strömen zu vernachlässigen, bei starken spielt er aber die ausschlaggebende Rolle (44).

Angesichts der starken Reaktionsfähigkeit des metallischen Cs hat man neuerdings versucht, es als Katalysator zu verwenden. So soll die Oxydation von SO₂ zu SO₃ an Kontakt aus V und Cs bei 420° vorgenommen werden können (45), über die Erfolge hat man noch nichts gehört. Systematische Untersuchungen haben die katalytische Wirksamkeit von Cs in einigen Fällen bereits klargestellt (46): C₂H₆ wird schon bei Zimmertemperatur zu C₂H₄ reduziert, wobei sich das Cs mit einer weißen Kruste von CsH bedeckt. Die Einzelheiten der Versuche zeigen, daß nicht etwa dieses Hydrid für die Reduktion ein wesentliches Zwischenprodukt ist; diese erfolgt vielmehr ausschließlich durch adsorbierten H₂, das Hydrid wirkt rein mechanisch hemmend auf die Reduktion ein, weil es die wirksame Ober-

fläche an Cs verkleinert. Auch $\text{CO} + \text{H}_2$ reagieren über Cs, jedoch findet bei $\text{N}_2 + \text{H}_2$ keine NH_3 -Bildung statt.

Auch in die Metalltechnik hat Cs Eingang gefunden, und zwar dient es (47) wie Li mit Vorteil als Zusatz zu Bleilagermetallen, wobei es ebenso wie dieses nur in sehr kleinen Mengen, von weniger als $1/100\%$, zugesetzt zu werden braucht.

Literaturstellen.

1. R. Suhrmann u. K. Clusius, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 52 [1926]. — 2. J. H. de Boer, P. Clausing u. G. Zecher, ebenda 160, 128 [1927]. — 3. J. H. de Boer, J. Broos u. H. Emmens, ebenda 191, 113 [1930]. — 4. F. W. Aston, Nature 127, 813 [1931]. — 5. H. Kopfermann, Naturwiss. 19, 675 [1931]; Ztschr. Physik 73, 437 [1931]. — 6. D. A. Jackson, Nature 127, 924 [1931]. — 7. O. Laporte, G. R. Miller, R. A. Sawyer, Physical Rev. 37, 845 [1931]. — 8. R. Minkowsky u. W. Mühlensbruch, Ztschr. Physik 63, 198 [1930]. — 9. W. Mühlensbruch, Diss. Hamburg 1931, 17 S. — 10. O. Laporte, G. R. Miller, R. A. Sawyer, Physical Rev. (2) 39, 458 [1932]. — 11. Ch. Füchtbaur u. H. W. Wolff, Ann. Physik (5) 3, 359 [1929]. — 12. W. Schütz, Ztschr. Physik 64, 682 [1930]. — 13. F. W. Cooke, Physical Rev. (2) 38, 1351 [1931]. — 14. F. L. Mohler u. C. Boeckner, Bur. Stand. Res. Journ. 2, 489 [1929]. — 15. C. Boeckner, ebenda 6, 277 [1931]. — 16. R. Rompe, Ztschr. Physik 74, 175 [1932]. — 17. C. Boeckner u. F. L. Mohler, Bur. Stand. Res. Journ. 5, 831 [1930]. — 18. K. Freudenberg, Ztschr. Physik 67, 417 [1931]. — 19. F. L. Mohler u. C. Boeckner, Physical Rev. (2) 35, 664 [1930]. — 20. C. Boeckner, Bur. Stand. Res. Journ. 5, 13 [1930]. — 21. F. L. Mohler, Physical Rev. (2) 40, 122, 1042 [1932]; Bur. Stand. Res. Journ. 9, 25, 493 [1932]. — 22. J. S. Thompson, Physical Rev. (2) 35, 123, 1196 [1930]. — 23. A. Schleede u. M. Wellmann, Ztschr. physikal. Chem. (B) 18, 1 [1932]. — 24. J. Langmuir, Ind. Engin. Chem. 22, 390 [1930]; Ztschr. angew. Chem. 43, 296 [1930]. — 25. J. Langmuir u. D. S. Villars, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 486 [1931]. — 26. J. A. Becker, Traus. Faraday Soc. 28, 148 [1932]. — 27. J. Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 1252 [1932]. — 28. J. Langmuir u. J. B.

- Taylor, Physical Rev. (2) 40, 463 [1932]. — 29. R. Fleischer, Physikal. Ztschr. 32, 217 [1931]. — 30. A. E. H. Meyer, Ann. Physik 9, 787 [1931]. — 31. J. J. Brady, Physical Rev. (2) 39, 546 [1932]. — 32. S. Asao, Physics 2, 12 [1932]. — 33. J. H. de Boer u. M. C. Teves, Ztschr. Physik 65, 489 [1930]. — 34. J. H. de Boer u. M. C. Teves, ebenda 74, 604 [1932]. — 35. L. R. Koller, Physical Rev. (2) 36, 1639 [1930]. — 36. R. Minkowsky u. W. Mühlensbruck, Ztschr. Physik 63, 198 [1930]. — 37. P. W. Bridgman, Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 64, 75 [1930]. — 38. C. T. Lane u. E. S. Bieler, Proceed. Roy. Soc. Can. 22, 117 [1928]. C. T. Lane, Philos. Magazine 8, 354 [1929]. — 39. Siemens-Schuckertwerke, D. R. P. 549 625. — 40. C. H. Prescott jr. u. M. J. Kelly, Trans. electrochem. Soc. 62 [Sept. 1932]. — 41. Claude-Neon-Lights Inc., Franz. Pat. 697 862. Westinghouse Electric and Manuf. Co., Amer. Pat. 1 817 448. Comp. d. Lps., Franz. Pat. 717 682. — 42. Soc. d. Lps., Franz. Pat. 736 616. N. V. Philips, Franz. Pat. 710 937, Brit. Pat. 366 861. Brit. Thomson-Houston Cy., Brit. Pat. 378 076. — 43. F. L. Mohler, Physical Rev. (2) 40, 122 [1932]. — 44. F. L. Mohler, Bur. Stand. Res. Journ. 9, 25 [1932]. — 45. Calco Chem. Co. Inc., Franz. Pat. 695 504, 695 505. — 46. D. G. Hill u. G. B. Kistiakowsky, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 892 [1930]. — 47. J. Jeiteles, Jugoslaw. Pat. 5699. — 48. J. Mattauch, Angew. Chem. 45, 723 [1932]. — 49. F. L. Mohler u. C. Boeckner, Bur. Stand. Journ. Res. 5, 51 [1930].

[A. 46.]

Nachtrag zu b) Lithium.

7. Technische Untersuchungen und Anwendung.

Zur Metallraffination geeignete Li-Ca-Legierungen mit etwa 20% Li erhält man [H. Osborg, Amer. Pat. 1 869 493] durch Elektrolyse eines hälftigen Gemisches der geschmolzenen Chloride bei $400-500^\circ$ unter Verwendung von Graphitanoden und von Kathoden aus einem niedrig gekohlten Stahl; durch Benutzung von Blei als Kathodenstoff entstehen die entsprechenden Bleilegierungen, die als Lagermetall angewandt werden.

Fortschritte der Kartoffelchemie.

Von Dr. EGON TRÜMPENER, Berlin.

(Eingeg. 8. Juni 1933.)

Im Jahre 1905 lenkte O. Appel die Aufmerksamkeit auf eine Entartungsform der Kartoffelstaude, die bis dahin unbeachtet geblieben war: die Blattrollkrankheit. Sie wurde dann als eine Erscheinungsform der Abbaukrankheit erkannt, und man war seitdem bemüht, ein Verfahren zu finden, um den Abbau einer Sorte rechtzeitig zu erkennen und so Mißernten vorzubeugen.

Der Abbau besteht darin, daß die Lebenskraft von Staude und Knolle immer mehr abnimmt, bis die Keimkraft schließlich nahezu erlischt und der Ertrag so gering wird, daß der Anbau nicht mehr lohnt. Nach der in Deutschland herrschenden ökologischen Theorie von F. Merkenschlager ist er auf eine Störung des Gleichgewichts zwischen den Einflüssen von Boden und Klima zurückzuführen. Dieses wird bestimmt durch Wasser, Salze und Biokolloide. Ist die Wasserbilanz der Kartoffel, die eine Nebelpflanze ist und vulkanischen Boden liebt, in trockenem Klima und auf ungeeignetem Boden gestört, so leidet die Ableitung der Kohlenhydrate, und die Stärke bleibt unverzuckert liegen.

Der Abbau von Kartoffelsorten bewirkt in Deutschland alljährlich Millionenschäden durch Ernteausfälle. In jüngster Zeit sind nun endlich zwei Verfahren gefunden worden, die es möglich machen, den Pflanzgutwert äußerlich einwandfreier Knollen schon vor dem Auspflanzen zu bestimmen. Das ist um so wichtiger, als auch gesund aussende und daher anerkannte Felder oft genug Pflanzgut bringen, das im Nachbau versagt.

Das eine Verfahren beruht auf der Annahme, daß im gesunden Pflanzenkörper die Oxydations- und die

Reduktionsvorgänge in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Wird es gestört, so wird die Pflanze krank. Es handelt sich also darum, diese Vorgänge in der ruhenden Kartoffelknolle zu messen. Absolut ist das nicht möglich. Dagegen haben H. Wartenberg und A. Hey (Biologische Reichsanstalt) ein Verfahren entwickelt, mit dem das Verhältnis von Oxydation und Reduktion in der Knolle ermittelt werden kann. Das geschieht elektrometrisch mittels des Trénel-Apparates, wozu zwei Halbelemente gebildet und zu einem Vollelement vereinigt werden.

Das eine Halbelement ist eine Kalomelelektrode. Das andere Halbelement besteht aus dem Brei der Kartoffelknolle, die auf einer Glasreibe zerrieben wird. Er wird durch Umrühren mit einem Glasstab von aller Luft befreit (der Schaum wird abgeschöpft) und mit doppelt destilliertem Wasser verrührt. In diesen Preßsaft wird wieder eine Platinelektrode eingesenkt; sie muß aber mit dem Glas durch Bleiglas verbunden werden, damit genügender Schluß vorhanden ist. Diese Elektrode muß bei jedem Gebrauch mit Schwefelsäure gereinigt und dann mit destilliertem Wasser abgespült werden. Die beiden Halbelemente werden durch eine Chlorkaliumbrücke zum Vollelement verbunden.

Verbindet man nun die beiden Platinelektroden mit einem elektrometrischen Meßapparat, so zeigt das Kartoffel-Halbelement ganz verschiedene elektromotorische Kräfte, je nachdem die Kartoffeln gesunder oder kranker Herkunft sind. Die Spannung stellt sich erst nach einiger Zeit ein und nimmt dann einen festen Wert an. Und zwar ist das Kartoffel-Halbelement gegenüber dem Kalomel-Halbelement immer negativ. Dieses Redoxpotential