



М. Павлів.

## Про абсорбцію газів підчас електричних розряджень.

### Вступ.

Завданням сеї праці була квестія дослідження умов, при яких твориться в ртутнім луку азоток ртуті (сполука ртуті з азотом). Як звісно, заходить при електричних виладованнях самочинних і несамочинних явище зникання газу, прозване в науковій літературі „Clean up“. Хоча досвідний матеріал з сеї ділянки так багатий, то однак не можна подати вдоволяючого висвітлення сего явища як цілоти, бо на сю цілість складається ряд подрібних явищ. Тому також висліди праць різних дослідників були неоднакові, залежно від того, котрі з подрібних явищ переважали. Заким отже прийду до обговорення своєї праці, хочу коротко сказати про висліди дослідів над сим питанням, обмежуючись тільки до тих, котрі безпосередно вяжуться з моєю працею.

### Дотеперішний стан досвідів над абсорбцією газів.

§ 1. Першим, що завважив явище абсорбції газів, був Plücker (1). Свої спостереження описує ось як: „Деякі гази (кисень, пари хльору, броду й йоду) лучаться більше або менше повільно з платиною відємної електроди, а повсталі сполуки осідають на окружуючих стінках начиня. Якщо при тім гази є чисті, то зближаємося до абсолютної порожнечі“. Отже вже в тій першій праці виступає залежність абсорбції від розпилювання катоди. чинника, котрий, як побачимо, буде відігравати важну роль в явищі абсорбції.

Сим питанням занялися опісля дуже живо. Появилось багато праць, пороблено багато спостережень, на котрих старалися пояснити се явище. По Plücker'і треба згадати про Crookes'a (2), Gassiot'a (3), Warburga (4), Wächter'a (5), котрі посунули справу вперед. Очевидно повстали теорії, котрі опираючись на досвідах



старалися пояснити явище абсорбції газів. І так Newman (6) в першій своїй в тім напрямі праці ствердивши, що абсорбція росте зі спадом тиснення, коли катода є стопом металю Na зглядно K (при чім зміна напрямку тока спричинює зміну величини абсорбції), пояснює явище здібністю катода абсорбовання додатних лучів.

Замість сього вияснення, що далеко не вистарчало та було незрозуміле, появилися вкоротці спроби, що зміряли до ясного, теоретичного зібрання обсервованих процесів абсорбції газів. При тім виринули три погляди на суть тих явищ. Коли одні вважали абсорбцію явищем чисто механічним, то другі бачили в нім наслідок хемічних процесів; були врешті такі, що держалися посередньої дороги.

§ 2. Не можу тут обговорювати всіх праць зі сеї області; впрочім зміст їх можна найти в статті E. Pietscha в *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* Bd. V. з р. 1926. стор. 213. і в „*Grundlagen der Hochvakuumtechnik*“ S. Dushman'a, де подано докладно й вичерпуючо літературу з даного обсягу. Поминаючи отже праці, котрі для вияснення сути річи мають менше значіння, обмежуся тільки до згадки про найважніші праці особливо з углядженням останніх часів. На згадку заслуговує в першій мірі I. Lagnmuir (7). Він думає, що зникання газу (азоту) підчас електричних виладовань в рівночасній присутності нагрітих вольфрамових дротиків дозволяє ствердити три процеси, а іменно: глибоке проникання частинок газу в стінки начиння (процес механічний), сполуки хемічні й електрохемічні. Коли поглищування газів при високих тисненнях є природи хемічної й електрохемічної, при чім повстає  $WN_2$ , то при малих тисненнях (а більших різниціх потенціалів) є воно правдоподібно природи чисто механічної, названої Langmuir'ом електричним поглищенням (*elektrische Aufzehrung*). В тім останнім случаю газ (азот) увязнений в стінках начиння дається з поворотом увільнити через нагрівання начиння.

Willows (8) завважив, що абсорбція газів залежить від якості ужитого скла. Після його думки абсорбція є явищем хемічного получения газу зі скляними стінками начиння. Зі сим поглядом погоджується рівнож і Hill (9). Подібно й Kaye (10) думає, що може акцію побуджує якийсь рід електролізу скла, котру викликають на його поверхні електричні виладовання під високою напругою.

На підставі експериментальних вислідів Mey'a (11), як також



на підставі власних праць твердить Sehlhoff (12), що в обговорюваних процесах маємо до діла з хемічною сполукою пар металю з газовою рештою в активнім стані. Про відміну активного газу, спеціально азоту, інформують праці Strutt'a (13): Азот, котрий в звичайних обставинах є нечинний, а тільки деколи лучиться з иншими первнями в спеціальних обставинах (н. пр. в високих температурах або високім тисненню), перемінюється на визначно активний, коли в його атмосфері наступить електричне виладованне під незначним тисненнем. Вже висше згаданий Newman (14) творячи осади ріжних металів (K, Na, Hg, Cd, Sb, Mg, Ca, Zn і Sn) на катоді, досліджує абсорбцію газів ( $N_2$ ,  $H_2$ ) підчас електричних розряджень в рурках Geissler'a і на підставі досвідів приймає, що згадане явище поглотування полягає на хемічній реакції між парами металю катоди а газами, які підчас електричних розряджень стають активними. Найменше тисненне, при яким обсервував явище абсорбції, вагалось між 0,1 а 1,0 mm Hg. З його толкованнем не погоджується Goucher (15), бо не добачує у Newman'a ясных доказів на хемічне поясненне явища. Противно навіть опираючись на працях виконаних дещо скорше у „Research Laboratory of the General Electric Company“ головну причину абсорбції бачить у адгезії до стін начиня. Сій адгезії сприяє дуже нагромадження цїпкої верстви иншої субстанції — а такою субстанцією може бути металъ, що походить з катоди — понад газом, котрий підлягає адгезії. Однак пізнійше виказує Newman при помочи хемічної аналізи, що при первнях, котрі осідають на катоді, творяться наслідком абсорбції азотки соду, потасу, магнезу, цини а також сполуки водня зі содом, потасом і сіркою<sup>1</sup>).

З того, що я доси навів, слїдувало б, що абсорбція газів є природи хемічної. Однак Soddy і Mackenzie (18) постерегли при своїх обсерваціях, що зниканне газу може бути рівнож і нехемічної природи. Найшли вони передовсім, що чистий гель і чистий неон однаково підлягають абсорбції (в начинях, що служать до електричних розряджень), при чім алюмінієві електроди були сильно розпилені, а стінки на протів електрод вкривалися грубою верствою дрібно розпиленого металю. Після їх думки поглотуванне газу спричинювали головно розпилені на катоді частинки металю.

Про механічний процес абсорбції заключають Soddy і Macken-

<sup>1</sup>) Buch Andersen (17) одержав в своїх досвідах з катодною лампою сполуки азоту й водня і пояснює повстанне тої сполуки побудженнем частинок азоту.



зіє зі сего, що поглищений в описанім процесі газ можна назад одержати. Залежність абсорбції від степеня розпилення ствердили Hodgson (19) а також Brodetsky і Hodgson (20) спостерігаючи впрочім зріст поглищування газів зі зростаючим катодним спадом. Рівнож Vegard потверджує висше згадані обсервації, додаючи ще й те, що абсорбція газів є доти мала, доки катодний спад находиться низше якоїсь граничної вартости. Після нього абсорбція відбувається на катоді, а спричинена скорими додатними йонами, що виступають в якийсь незнаний ближше спосіб. Тут намагається він прямо найти компроміс між хемічним а механічним поглядом.

§ 3. Звернім особливу увагу на те, що останно згадані дослідники постерігають тісну звязь між абсорбцією газів а розпилюваннем катодним металів. Се спостереження, хоч вони його не справджували, має основне значінне, як се я у відповіднім місци викажу. Тут додам ще, що квестію катодного розпилювання досліджували Kohlschütter разом з Müller'ом (22), Wächter (5), Wiedemann (23), Hittorf (24), Stark і богато інших, а з поміж них останній Hippel (26) з р. 1926.

Kohlschütter (23) досліджуючи розпилюванне металів Au, Ag, Pt, Pd, Cu, Ni, Fe, Al, котрих ужив за катоду в атмосфері газів Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He і O<sub>2</sub>, стверджує, що розпилюванне є пропорціональне до натуги тока як і до напруги, зростає з катодним спадом (при чім граничний спад є ріжний для ріжних металів). Отже після Kohlschütter'а заходять саме при розпилюванню металів хемічні получения, при чім рід газу дуже впливає на процес розпилювання. Критичні роздумування Stark'а (25) над обсерваціями Kohlschütter'а ведуть до відмінного погляду на питанне у тім зміслі, що розпилюванне полягає на механічнім відірванню частинок катоди, в чім то також ріжниться від Wächter'а, Wiedemann'а та Hittorf'а, котрі зі своєї сторони уважали розпилюванне за рід паровання сильно оґрітого матеріялу катоди. Вкінці в. Hippel (25) розважаючи питанне катодного розпилювання приходить до заключення, основаного на досвідах при ужиттю ріжних метод, що розпилювані частинки металів є в першій хвилі по відірванню від катоди ненарядженими атомами і се всі або що найменше величезна більшість.

Котрі з висше поданих фактів і поглядів і в якій мірі справджуються в моїй праці, те покажеться з її перебігу й осягів, що їх саме тепер хочу подати.



### Метода помірів і уложенне апаратів.

§ 4. Коли проф. Cz. Reczyński (27) працюючи з ртутьним луком отримав в нім азоток ртути, впринула kwestія дослідження умов, при яких ся сполука твориться. Як знаємо, лук електрич-

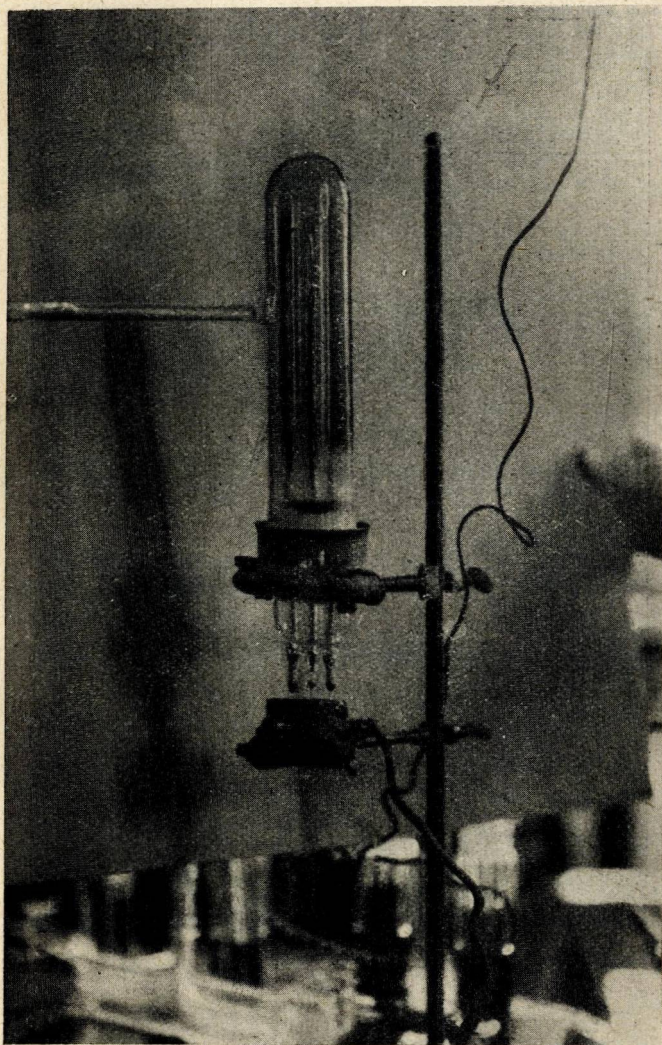


Рис. 1. Лямпа катодна в нечиннім стані.

ний є явищем доволі зложеним, бо відбуваються тут явища тепляні, термойонні та фотохімічні.



Зайнявся я отже тим питанням і заложивши, що кінцевою умовою творення азотку ртуті є повільне діланне електронів, приступив я до дослідів спершу методом самочинних розряджень в газах, а лишив на пізніше досліди при помочи термоелект-

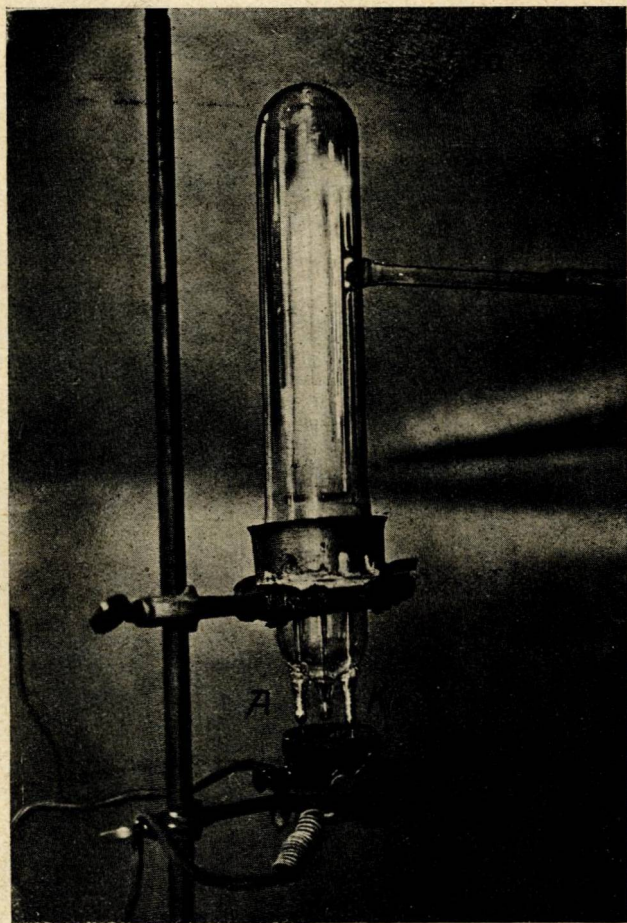


Рис. 1 а. Лямпа катодна в чиннім стані.

тронних токів, бо тут стрінувся з деякими труднощами технічної натури.

§ 5. Апаратуру творила катодна двоелектродна лямпа, в котрій катодом був тонкий вольфрамовий дротик, а анодом залізний валець о промірі 30 mm (рис. 1. і 1 а.).



Та лампа служила первісно до дослідів над абсорбцією газів при термоелектронних токах. До прикріплення як катоди так і аноди служив залізний дріт. На дні лампи знаходиться ртуть.

По випомпуванню лампи при помочи агрегату дифузійних помп Volmer'a—Langmuir'a (рис. 1 б.) аж до найвисшої порожнечі (до т. зв. Klebevacuum) і по її „виплеканню“, впровадив

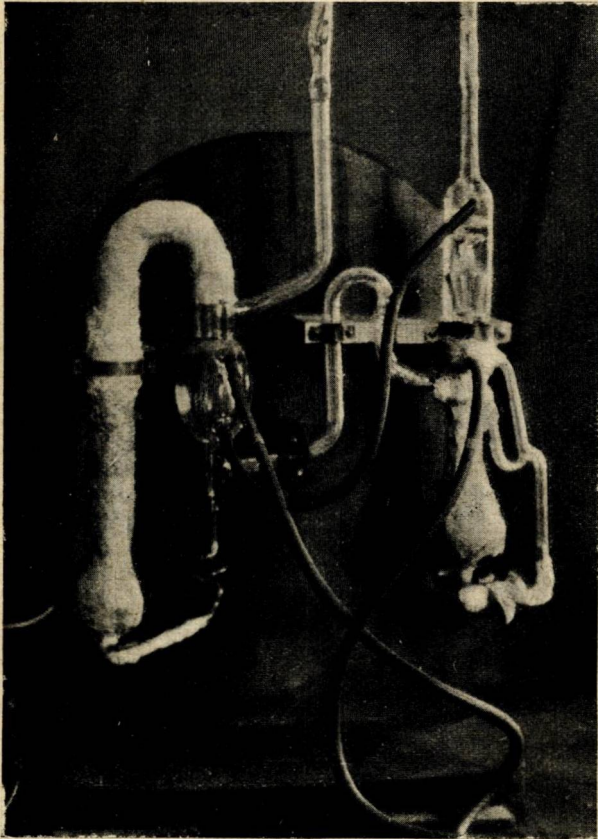


Рис. 1 б.

я азот, висушений попередно при помочи  $H_2SO_4$  та  $P_2O_5$ , а очищений від домішок кисня при помочи мішанини лугу (KOH) й алькалічного розчину пірогаллюлю. Тиснення в лампі мірив я манометром Mac—Leoda (рис. 1 в.). Розрядження одержав я з батерії акумуляторів о напрузі, що доходила до 1200 V.

§ 6. Тиснення азоту мірив я що 5 минут. Показалося, що



тиснення обнижалося з бігом часу, отже азот зуживався. Обниження тиснення представляють нам криві I. II. і III. на рис. 2., при чім вісь відрізняє подає час в хвилини, а вісь рядних тиснення в mm Hg. Кільця означають поодинокі відчитки на манометрі.

З кривої I. бачимо, що протягом близько 4 годин тиснення обнижалося з 0,5 mm до 0,2 mm Hg. На початку напруга на

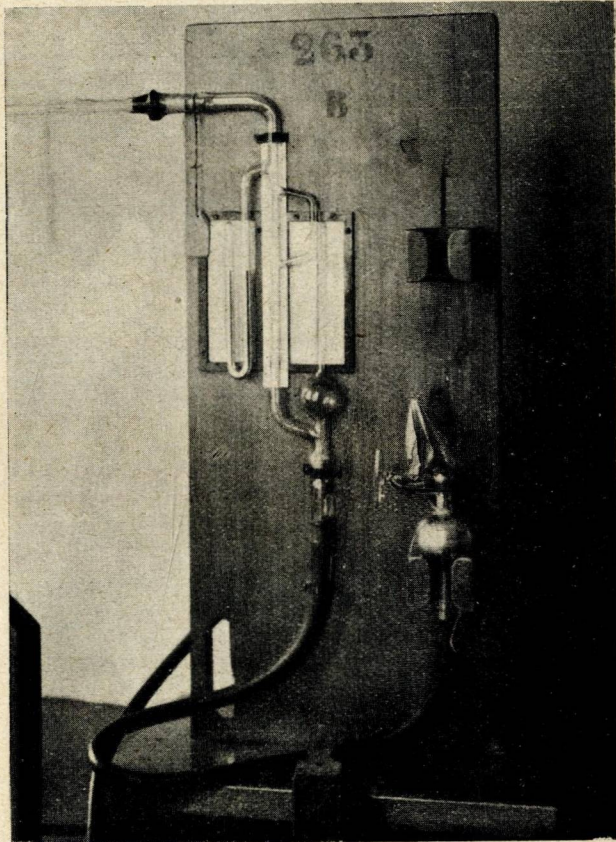


Рис. 1 в.

електродах виносила 790 V, а напруга тока 6 mA. Опісля змінив я напрям тока. Тоді напруга тока виносила тільки 300 V, а напруга тока 10 mA. (Напруга зменшилася наслідком того, що поверхня катоди була тепер значно більша ніж попередно). Перебіг досвіду зі зміненими електродами показує горішня частина кривої



II. (рис. 2.), що відповідає одноденному перебігу обсервації. З рисунку видно, що протягом цілої години тиснення незмінюється. Як тільки привернено первісний напрям тока, тиснення знова почало обнижуватись; його перебіг показує друга частина кривої II. (рис. 2.).

Постійне тиснення при відверненні напрямку тока пояснюється невисхідною напругою на лампі; бо до сього, щоб явище відбулося, треба, як се пізніше покажеться,

більшій різниці потенціалів. Коли криві I. і II. на рис. 2. подають перебіг зужиття азоту в кімнатній температурі (са.  $20^{\circ}\text{C}$ ), то крива III. на тім самім рисунку представляє спад тиснення тоді, коли цілу лампу нагрівають при помочі термостату, якого температура виносилася  $70-80^{\circ}\text{C}$ . В самій лампі температура була вища, близько  $100-110^{\circ}\text{C}$ .

Розпрямність пари ртуті при тій температурі виноситься  $0,3-0,5\text{ mm Hg}$ . Помимо різниць тиснень викликаних зміною температури (для кімнатної температури тиснення пари ртуті виноситься  $10^{-3}\text{ mm Hg}$ ) крива III. не різниться від двох попередніх кривих при тій самій напрузі.

Наслідком зросту внутрішнього опору в лампі (присутність більшої кількості пари Hg) напруга тока обнижилася сим разом до половини, як се зазначено на рис. 2.

На рис. 3. криві IV—X. виказують зужиття азоту в обсягу тиснення від  $1,0$  до  $0,2\text{ mm Hg}$ .

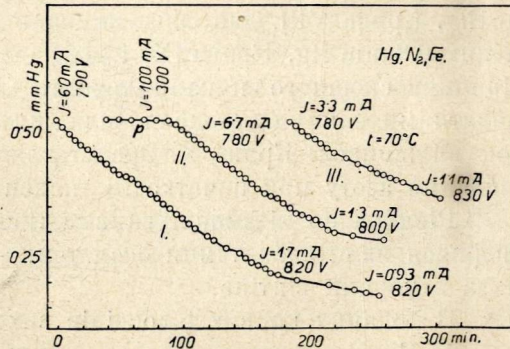


Рис. 2.

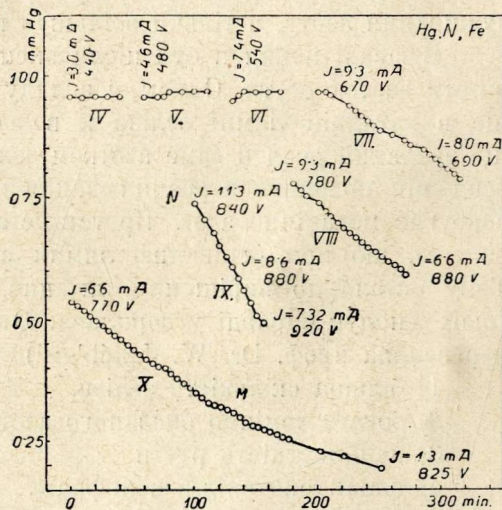


Рис. 3.



З кривих IV. V. VI. VII. бачимо, що при різницях потенціалів 440 V, 480 V і 540 V нема спаду тиснення. Щойно при напрузі коло 600 V дається завважити велике обниження тиснення. Крива VIII. дає образ зникання азоту при початковім тисненню 0,8 mm Hg. Крива IX. представляє скорше зникання азоту. Причина скоршого зникання лежить у тім, що від бомбардування додатними йонами катода почала сильно жаріти, наслідком чого ток збільшився. Крива X. представляє аналогічний перебіг зуживання азоту при початковім тисненню рівнім 0,5 mm Hg.

Рівночасно зі зменшуванням тиснення підчас тих досвідів творився на стінках лямпи осад темно-брунатної краски, що впадала в чорний відтінь.

З поданих кривих і досвідів виходилоб слідує:

1) При самочинних електричних розрядженнях в азоті зуживається азот а рівночасно твориться на стінках начиня осад темно-брунатної краски.

2) Зникання азоту відбуваєть щойно висше якоїсь напруги (к. 600 V).

3) При збільшуванню натуги тока о тій самій напрузі збільшається процес зникання азоту.

4) Зріст розпряжності пари ртуті в лямпі не прискорює зуживання азоту, а тільки збільшує внутрішній опір лямпи.

В засаді повинен був після висше поданого заложення повстати азоток ртуті. Однак зі згляду на те, що крім ртуті були ще в катодній лямпі залізо й вольфрам, не було виключене, що згаданий осад є саме азотком заліза або вольфраму; врешті осад міг походити з розпилювання катода, котрий опісля заабсорбував механічно азот. Против останного здогаду промовляло вже те, що при огріванню лямпи азот не увільнявся з осаду. Тому остало до вирішення питання, котра з висше згаданих трьох сполук справді утворилася. Отже хемічна аналіза осаду, переведена проф. Dr. W. Jakób'ом<sup>1)</sup>, дала такі висліди:

- 1) більша скількість заліза,
- 2) багато хемічно звязаного азоту,
- 3) неприсутність ртуті,
- 4) ненайдено слідів вольфраму.

Так отже мимо присутности азоту й ртуті, котрі находилися в стані побудження, повстав в лямпі азоток заліза, а не ртуті. На те, що азот і пари ртуті находилися в побудженім

<sup>1)</sup> За те йому ще раз дякую на тім місци.



стані, вказувала дуговина. Однак те побудження не вистарчало до утворення азотку ртуті, бо не відбувалось рівночасно катодне розпилювання ртуті (Hg не було катодою). Замість сего розпилювання залізних прикріплень дало сполуку заліза з азотом.

На основі сего висліду роблю слідуюче заключення про умовини, в яких творяться азотки металів:

*Творення азотків металів є можливе тільки тоді, коли виступає катодне розпилювання металю, якого азоток хочемо одержати.*

§ 7. Треба було однак сей вислід справдити ще дальшими досвідами. В тій цілі повторив я досвід з попередно описаною лампою з тою ріжницею, що анодою був тепер короткий залізний дріт, а замість вольфрамового дротика як катоди ужив я рівнож залізний дріт. Ртуть усунуно з начиня зовсім.

Перебіг досвіду показують криві I. і II. на рис. 4. Части першої кривої означені через К—К відносяться до досвідів з короткою катодою, а части означені D—K до случая, коли за катоду служив довгий дріт. Крива II. на рис. 4. подає спад тиснення в обсягу тиснень від 1,25 до 0,35 mm Hg. З перебігу кривих бачимо, що для лампи, в котрій ми мали тільки азот і залізо виключаючи пари ртуті, їх перебіг має той самий характер, що й на рис. 2. і 3., де розпряжність пари ртуті доходила до 0,5 mm Hg. Бачимо також, що скорість зуживання азоту значно збільшилася, а то із сеї причини, що я збільшив

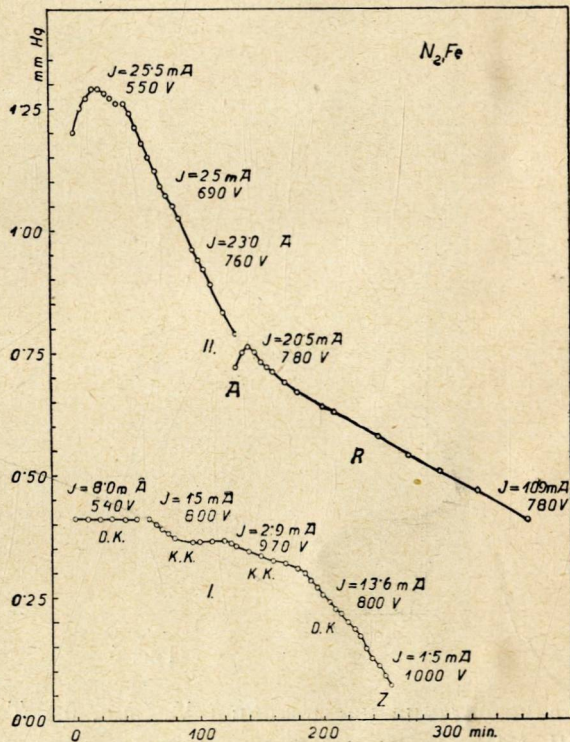


Рис. 4.

перебігу кривих бачимо, що для лампи, в котрій ми мали тільки азот і залізо виключаючи пари ртуті, їх перебіг має той самий характер, що й на рис. 2. і 3., де розпряжність пари ртуті доходила до 0,5 mm Hg. Бачимо також, що скорість зуживання азоту значно збільшилася, а то із сеї причини, що я збільшив



натугу тока. Збільшення тиснення на початку кривої II. (рис. 4.) спричинив зріст температури в лямпі при залученню електричного тока.

На рис. 5. криві III. IV. V. дають образ спаду тиснення в обсягу 1,25 до 0,1 mm Hg. Горішні часті кривої V. показують, як попередно, що при низших потенціалах реакція не виступає, а зачинається при висшій напрузі (коло 600 V). При сильнім збільшенню натуги тока азот зуживався дуже скоро, як се по-

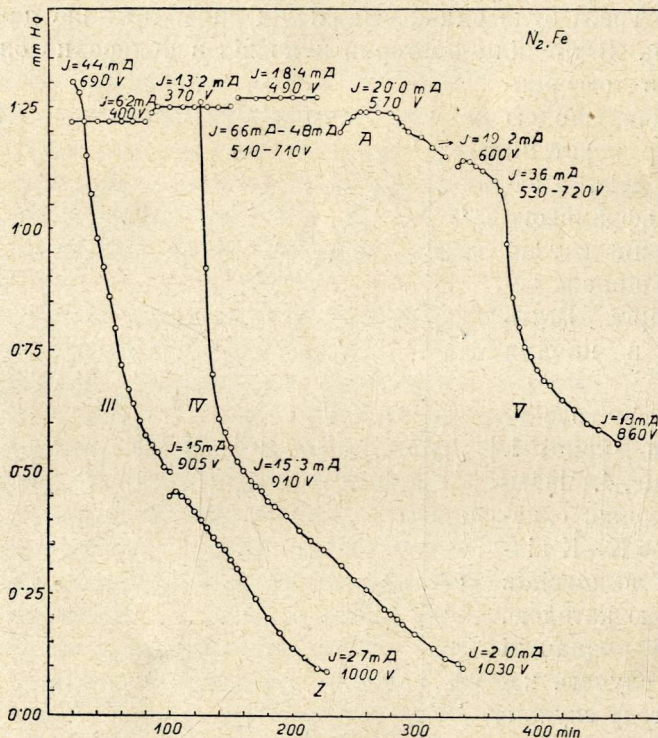


Рис. 5.

казу останна часть кривої V. (рис. 5.). Те саме видно з кривих III. і IV., що при більших натугах тока, а саме при 44 і 66 mA зникання азоту сильно збільшилося.

§ 8. При так змінених умовах (тільки залізо й атмосфера азоту) перебіг явища показався такий самий, як попередно, що виразно показують криві.

Отже висказане висше заключення про умовини творення азотків стверджується, якщо ходить про азоток заліза.



Його правдивість виказалось ще в иншій случаю, а саме в слідуєчих моїх досвідах з азотом і ртуттю.

До сих досвідів уживав я лампи, котрої електроди були ртутьні (рис. 6.).

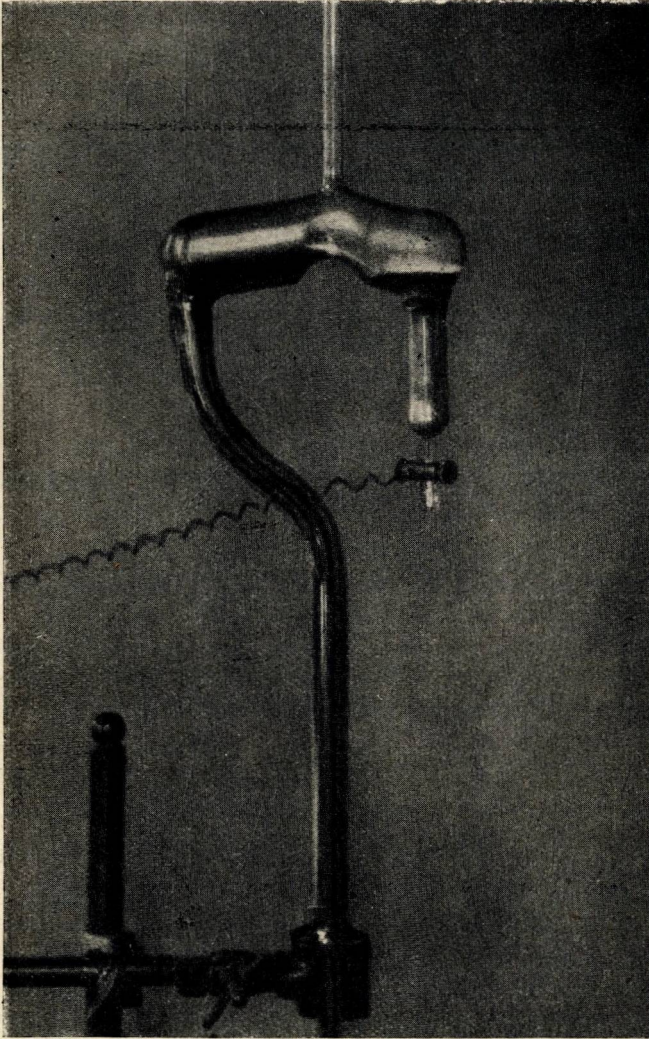


Рис. 6.

Отже в сій лампі не було инших тіл крім азоту і ртуті. І тут також, як в попередній лампі, виступало зуживанне азоту при рівночаснім творенню азотку ртуті. (Ртуть була катодою.)



Перебіг зуживання азоту в залежності від часу показують криві I—IV, на рис. 7.

Крива I. представляє спад тиснення від 0,25 до 0,05 mm Hg. Початкові електричні дані: 830 V і  $I = 2,7$  mA; кінцеві 840 V і 0,01 mA. Криві II, III, і IV, подають відповідно перебіг спаду тиснення, що доходять до 1,0 mm Hg.

Порівнюючи ті криві зі собою приходимо до висновку, що чим більше тиснення азоту, тим швидше зуживається він у по-

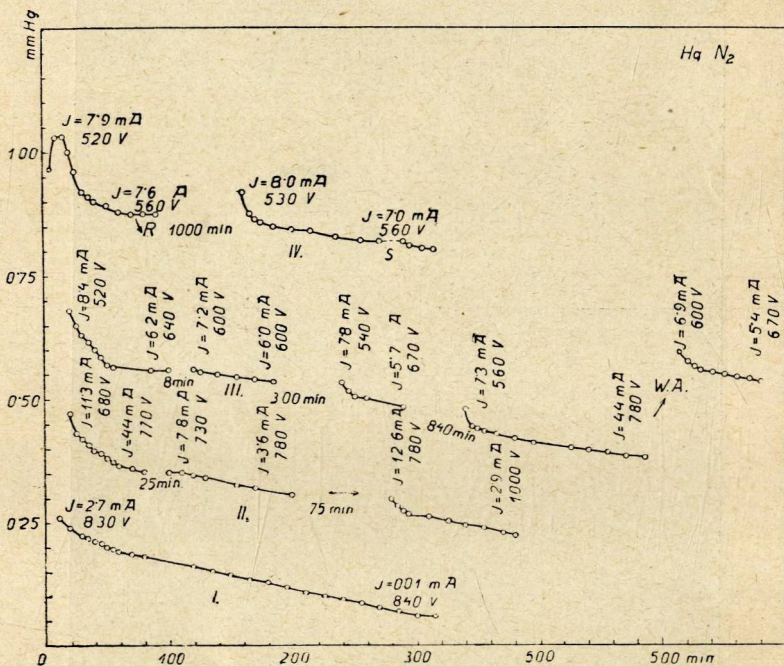


Рис. 7.

чатковій стадії досвіду; по якимсь часі скорість зуживання азоту значно меншає, а навіть зовсім устає.

Те устаннє зуживання азоту поясняв я тим, що при дов- шім паленні лампи творяться наслідком ogrівання катоди значні скількості ртутьної пари, котра перешкоджує в дальшій розпи- люванні катоди; без того останного, сказав я собі, не може від- буватися повстаннє азотку і тиснення перестав спадати. В та- кім разі треба було сподіватись поновлення реакції при змен- шенню скількості пари ртуті. Щоби се справдити, я переривав досвід і по якимсь часі знова поновлював.

Як видно з кривих II, III, і IV, (рис. 7.), одержав я повне



потвердження сего пояснення. Справді на кривій II. спостерігаємо поновлення реакції по 25-хвилинній перерві та ще більшу швидкість зуживання азоту по перерві 75 хвилинній. Те саме подають нам криві III. і IV. В частині R кривої IV. виказується розклад азотку ртуті, наслідком чого тиснення зросло.

До висновків з попередніх досвідів зі залізом долучується тепер ще один, а саме:

*До викликання хемічної реакції металъ мусить існувати в фазі цінкій або текучій, а не в газовій.*

Правдивість сего висновку стверджують слідуєчі факти:

1) К. Vonhoeffler (28) стверджує, що водняк ртуті (сполука ртуті з воднем) не повстає в парі ртуті, але до сего потрібна поверхня текучої ртуті. 2) Рівнож Janitzki і Laue (29) ствердили, що дуговина водняка ртуті повстає тільки в присутності текучої ртуті (або срібної поверхні).

На рис. 8. горішня частина кривої V. а також крива III. представляють нормальний перебіг повстання азотку ртуті, а друга частина кривої V. і крива VI. показують перебіг наглого зменшування тиснення, коли зі сильно розігрітої катоди видобулося кілька баньок вогкого повітря. Походять вони з огрітої аноди, коли її по зміні напрямку тока замінено в катоду. Зі сего заключаємо, що незначна домішка повітря т. зн. кисня причиняється до збільшення швидкості зуживання азоту при ртутьній катоді (рис. 8. криві V. і VI.).

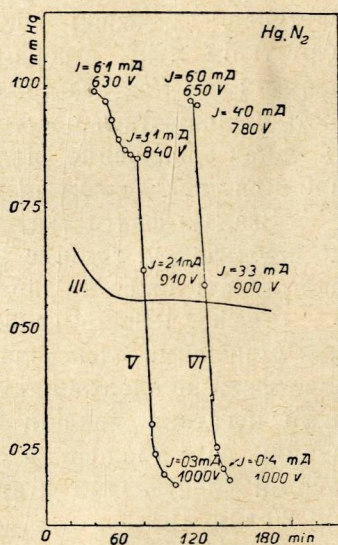


Рис. 8.

### Обговоренне вислідів праці й порівнянне їх з вислідами інших дослідників.

§ 9. Висліди декотрих праць наведених в §§ 1—2. вказують на те, що частинки газу в побудженім стані набувають здібности лучення з іншими частинками, з котрими в нормальнім стані при тих условинах в сполуки не входять. Так н. пр. водень лучиться з азотом при бомбардуванні термоелектронами (Buch-Andersen) або активний азот лучиться з парою ртуті й парами інших металів (Strutt, Langmuir, Newman). Якщо лученне газів



і пар металів під впливом побудження потвердилося також і при інших умовах досвіду, то булоб вистарчаючим для вияснення сорбції газів при електричних розрядженнях. Однак висліди моїх дослідів вказують на те, що стан побудження не вистарчає, щоби відбулася реакція. Потверджують то в своїх досвідах і інші дослідники. Вже Bonhoeffer (28) стверджує, що активний водень не лучиться безпосередно з парю ртуті, але що до виступлення реакції конечна є присутність текучої ртуті. Рівнож проф. Rezuński одержує в ртутнім луку азоток ртуті тільки тоді, коли віддалення між електродами виносить що найменше 3 см. Побільшення сего віддалення від 6—18 см не збільшує скорости реакції; при віддаленню низше 3 mm реакція вже зовсім не виступає. Dziedzicki досліджуючи повстання водняка ртуті в ртутнім луку, ствердив, що реакція не виступає при віддаленню 1 см між електродами; при 3 см виступає поволи; скорість збільшається поступенно, коли віддалення зростає до 6 см, та однак збільшення віддалення від 6—13 см майже зовсім не причиняється до збільшення скорости реакції.

Згадані факти вказують на те, що додатня зоря не є місцем, де відбувається хемічна реакція, хоч там находяться побуджені частинки. І знова на підставі моїх дослідів можна се пояснити.

Fischer і Schrötter (30) при дослідах над електричним луком між цинковими електродами в атмосфері азоту при тисненню пів атмосфери не одержали азотку цинку. Masłowski і Regulski ствердили негати́вні висліди Fischer'a і Schrötter'a при високих тисненнях, зате удалося їм одержати азоток цинку в луку між цинковими електродами в атмосфері азоту при тисненнях низших від 20 mm Hg.

В моїх досвідах ствердив я, що коли при різниці потенціалів 300 V і при натусі тока коло 10 mA розрядження відбувалися в мішанині пари ртуті й азоту поміж зелізними електродами, а дуговина сьва показувала лінії ртуті й смуги азоту, то сорбція зовсім не виступала. Не лучився азот з парю ртуті навіть тоді, коли різниця потенціалів доходила до 1200 V. Затє при різниці потенціалів више 600 V творився азоток зеліза.

Рівнож виступає реакція тоді, коли розрядження відбуваються безпосередно між ртутьними електродами. Азоток ртуті, що тоді твориться, осідає на стінках лампи близько катоди. На частях лампи, що відповідають додатній зорі, осад не повстав.

Отже катодні явища є тими, що сприяють реакції. Коло катоди маємо різницю потенціалів, що виражається в сотнях вольт



тоді, як коло аноди існує різниця потенціалів ледви кілька десятків вольт.

Але різниця потенціалів не є рішачою при повстанню хемічної реакції. Властиво в електричнім луку ртутьнім і цинковім виступає реакція при загальній різниці потенціалів коло 12 V між електродами.

Другим явищем, що відріжняє умовини електричних розряджень на катоді й аноді, є розпилювання матеріалу катоди, що виступає під діланнем бомбардування тяжкими додатними йонами. Вправді виступає розпилювання незначно й на аноді; є воно без порівняння слабше чим розпилювання катодне, бо викликане бомбардуванням легких електронів.

Після моїх дослідів явище катодного розпилювання є необхідною умовиною до виступлення хемічної реакції. Я ствердив, що при різниці потенціалів на залізних електродах висше 600 V, коли катодне розпилювання заліза є вже доволі значне, виступає сорбція азоту й повстає азоток заліза. Однак не виступає вона, коли різниця потенціалів є менша від 600 V. Те толкованне не є суперечне з вислідами в електричнім луку, бо, коли в моїх досвідах натуга тока виносить коло 10 mA при 600 V (6 Wat.), то в луку електричнім маємо коло 5 Amp. при 12—15 V (60—75 Wat.). Отже розпилювання катоди виступає в електричнім луку з причини високої температури катоди.

З сего бачимо, що рішачим чинником в повстанню азотків металів є катодне розпилювання, що виступає будьто в наслідок великих різниць потенціалів, будьто також в високих температурах при незначних різницях потенціалів. Далеко менша скількість енергії, уживаної при самочинних електричних виладоваваннях, в порівнянню зі скількістю енергії в електричнім луку, спричинює далеко повільніше зуживанне азоту. В подібний спосіб даються вияснити відемні висліди Fischer'a і Schrötter'a, як також Масловського й Реґульського, котрі не одержали хемічної реакції в луку при високім тисненню азоту наслідком того, що присутність сеї атмосфери унеможливила розпилювання металю. Обговорені висліди провадять нас до висновку, що катодне розпилювання є конечною умовиною на викликанне висше згаданих хемічних реакцій.

Повстає питання, чи те є рівнож вистарчаючою умовиною, себто, чи розпилений в атмосфері нормального азоту металю спричиняє творенне азотку, чи може для його творення конечні ще крім розпиленого металю побуджені частинки азоту.



До вирішення сего питання не маємо зараз достаточних даних. Досвіди Buch-Andersen'a промовляють за тим, що побуджені частинки мають більшу здібність до хемічного реаґовання. Але присутність розжареного дротика в його досвіді впроваджує чинник термохемічний, котрий комплікує умовини досвіду. Подібна комплікація може заходити в досвідах Campbell'a та його школи (31). Рівнож в декотрих інших дослідах над сорбцією газів заходить можливість пояснення повставання хемічної реакції не при помочи чинників термічних. Така можливість насувається при досліді металів K, Na, Al, Mg (Newman), котрі і в нормальних обставинах легко вступають в хемічну реакцію з газами, причім творять ціпке тіло о малій розпряжності пари.

На закінченне хочу звернути увагу на значінне дослідів над явищами сорбції газів так для науки, як і для техніки. Бо з одної сторони ці досліди причиняються до висвітлення механізму дуже складних явищ сорбції в тім змислі, що то є явища хемічні, а тіла, що повстають, є тілами ціпкими о дуже малій розпряжності пари. Також ці досвіди прояснюють дещо самі процеси хемічні, розширюють поняттє хемічної енергії та причиняються до висвітлення питання про будову матерії. Знова з другої сторони являється можливість використання сих явищ в ріжних областях техніки порожнечі н. пр.: при фабрикації катодних ламп, рур Röntgen'a, жарових ламп, випрямителів та багато інших порожневих апаратів. Бо хоч можна й при помочи самих помп розріджуючих осягнути високу порожнечу, то однак в практиці ізза великих коштів помпується тільки до якоїсь границі, а викінчення порожнечі доконується при помочи абсорбентів, котрі ділають через довший час та поліпшають порожнечу. В дальшій тягу проваджу досліди з іншими металами та іншими методами.

### Короткий огляд.

1) При електричних розрядженнях в лампі зі залізними електродами в атмосфері азоту при малих тисненнях виступає абсорбція азоту, о скільки ріжниця потенціалів переходить 600 V. При меншій ріжниці потенціалів абсорбція не виступає.

2) Причиною абсорбції азоту є творенне ціпкого азотку заліза на стінках лампи через полученне з азотом розпиленого з катода заліза. Низше 600 V розпилюванне катода не виступає.

3) При розрядженнях в лампі з ртутьними електродами виступає при тих самих умовинах творення азотку ртуті.

4) При розрядженню в лампі зі залізними електродами в ат-



мосфері азоту й пари ртуті не твориться азоток ртуті, хоч дуговина відємного сьєва вказує на присутність азоту й ртуті в побудженім стані. Зате, коли різниця переходить 600 V, твориться азоток заліза.

5) Творення азотків металів є можливе шойно тоді, коли виступить катодне розпилювання металю, котрого азоток хочемо одержати. До викликання розпилювання в досліджуваній лямпі треба різниці потенціалів коло 600 V.

6) До викликання хемічної реакції металю мусить істнувати в фазі цїпкій або пливкій, а не в газовій.

Свою працю виконав я в II. Фізичнім Заведенню Львівської Політехніки, котрого управителеви II. Проф. Речинському висловлюю як найсердечнішу подяку за уділення в тягу праці вказівок і рад.

### Література:

- 1) Plücker, Pogg. Ann. 105. 84, 1858. 2) Crookes, Proc. of Royal. Soc. 50, 88, 1891. 3) Gassiot, Report of Brit. Assoc. 161, 38. 4) Warburg, Wied. Ann. 40, 1, 1890. 5) Wächter, Wied. Ann. 17, 903, 1882. 6) Newman, Proc. of the Royal. Soc. A 90, 499, 1914. 7) Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 35, 931, 1913. 8) Willows, Phil. Mag. 6. 503, 1901. 9) Hill, Proc. Phys. Soc. London 25, 35, 1912. 10) Kaye, Dushmann, Hochvakuumtechnik 222, 1926. 11) Mey, Ann. d. Phys. 4, 11. 127, 1903. 12) Gehlhoff, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 13, 271, 1911. 13) Strutt, Proc. Royal. Soc. 85 A, 219, 1911. 14) Newman, Proc. of the Phys. Soc. London 32, 190. 1920; 33. 73, 1921; Engineering Jan. 14. 60, 1921. 15) Goucher, Engineering Jan. 14. 60, 1921. 16) Newman, Transact. of the Americ. el. Soc. 44, 77, 1923. 17) Buch Andersen, Z. f. Physik 10, 54, 1922. 18) Soddy i Makenzie, Proc. Royal. Soc. 80 A, 92. 1908. 19) Hodgson, Phys. Z. 13, 595, 1912. 20) Brodetsky i Hodgson, Phil. Mag. 31, 478, 1916. 21) Vegard, Ann. d. Phys. 50, 769, 1916. 22) Kohlschütter, Z. f. Elektrochem. 12, 896, 1906; 14, 417, 437, 681, 1908; 15, 316, 93, 1909; Kohlschütter i Goldschmidt, Z. f. Elektrochem. 14, 221, 1908; Kohlschütter i Müller, Z. f. Elektrochem. 12, 365, 1906. 23) Wiedemann, Wied. Ann. 20, 795, 1883. 24) Hittorf, Wied. Ann. 21. 126, 1884. 25) Stark, Z. f. Elektrochem. 15, 509, 1909. 26) Hippel, Ann. d. Phys. 80, 672, 1926. 27) Cz. Reczyński, Sprawozdania i prace P. T. F. Zesz. III, 18, 1925. 28) Bonhoeffer, Z. f. Phys, Chemie, 116, 391, 1925. 29) Janitzky i Laue, Ann. d. Phys. 71, 562, 1923. 30) Fischer i Schröter, B. 43 (1910) 1468. 31) Campbell, Phil. Mag. 40, 585, 1920; 41, 685, 1921; 42, 227, 1921; 43, 914, 1922; 48, 553, 1924.