Über das Verhalten der Wasserhaut des Glases unter dem Einfluß von Elektronen.

Von M. Pirani in Berlin.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1922.)

Bei der Ausführung physikalischer Beobachtungen, bei denen die Konstanthaltung eines hohen Vakuums lange Zeit hindurch Bedingung ist, finden wir in der Wasserhaut der Gefäße eine Fehlerquelle, mit der wir stets rechnen müssen.

Die Beobachtung, daß die vollständige Entgasung jener festhaftenden Schicht, die besonders die Gase Wasserdampf, Kohlensäure und Stickstoff gelöst enthält, selbst bei stärkster Wärmebehandlung des Glases nicht vollständig gelingt, hat bereits Bunsen¹⁾ gemacht.

Von wissenschaftlicher und technischer Seite sind seitdem unzählige Versuche gemacht worden, die Wasserhaut, wenn nicht zu beseitigen, so doch auf möglichst lange Zeit hinaus unschädlich zu machen.

In neuester Zeit hat Langmuir²⁾ sich nochmals eingehend der Frage der Gasabgabe von Gläsern im Vakuum bei verschiedenen Temperaturen gewidmet und unter anderem in Übereinstimmung mit den älteren Beobachtern nachgewiesen, daß jeder Erhitzungstemperatur eine gewisse begrenzte abgebbare Gasmenge entspricht, daß aber bei immer höherer Erhitzung immer neue Gasmengen bis zum Schmelzpunkt des Glases

entwickelt werden, so daß es den Anschein hat, als ob schließlich eine chemische Zersetzung des Glases stattfände.

Die aus dem erwähnten Bericht in der General Electric Review entnommene Fig. 1 zeigt eine von Langmuir an normalem Bleiglas aufgenommene Gasentbindungskurve. Die an der Ordinate vermerkten Zahlen geben die mm³ verschiedener Gase an, die von einer Glasfläche von 350 cm² bei verschiedenen Temperaturen abgegeben wurden.

Fig. 1.

¹⁾ Wied. Ann. **20**, 545, 1883; **24**, 321, 1885.

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2283, 1916. Zusammenfassung von S. Dushman, Gen. El. Rev. **24**, 247 ff., 1921.

Die Kurve 1 gibt die gesamte Gasabgabe, Kurve 2 die Wasserdampf-abgabe, Kurve 3 die Kohlensäureabgabe und Kurve 4 die Stickstoff-abgabe an.

Wie man sieht, ist die Gasentbindung von einer Glasfläche ein recht unübersichtlicher Vorgang, vor allem, wenn man berücksichtigt, daß für jede Glassorte die Kurven verschiedene Charakteristiken haben.

Noch komplizierter werden die an der Glaswand eintretenden Vorgänge, wenn sich während der Erhitzung in dem Gefäß elektrische Einflüsse geltend machen, insbesondere solche, die mit Elektronen-emission verbunden sind, wie z. B. das Glühen des Leuchtdrahtes einer Glühlampe.

Daß man im allgemeinen von dieser Wirkung der Elektronen nicht viel merkt, liegt daran, daß sich die Glaswand des Gefäßes durch die Elektronen sofort negativ auflädt und dadurch den Elektronen den Zutritt verlegt.

Wird jedoch durch irgendwelche Mittel, z. B. positive Ionisierung des Gasrestes oder Leitendwerden des Glases diese Ladung aufgehoben, so beginnen die auftreffenden Elektronen sofort auf die Wasserhaut eine zersetzende Wirkung auszuüben und es werden Gase frei¹⁾.

Man kann sich diese Zusammenhänge in einfacher Weise durch folgende Versuche vor Augen führen:

In einem Gefäß von 200 ccm Inhalt, wie es etwa der Kugel einer 25kerzigen Vakuum-Glühlampe entspricht, sei Wolframdraht von 0,03 mm Dicke und 450 mm Länge zickzackförmig, glatt oder spiralig über einem Gestell aufgewunden. Die Kugel werde unter äußerer Erhitzung auf 350 bis 400° mit einer Diffusionspumpe bis zum höchsten Vakuum ausgepumpt und der Draht durch Glühen bis auf 2000°C entgast. Der Vorgang möge etwa eine Stunde dauern. Hierauf wird das Gefäß abgeschmolzen. Hierdurch wird eine, wenn auch sehr geringe Verschlechterung des Vakuums eintreten, weil die der Abschmelzstelle benachbarten Teile des Glases im Augenblick der Abschmelzung stärker erhitzt werden als vorher und dadurch etwas Gas abgeben²⁾. Diese Verschlechterung ist hier vernachlässigt, da sie im Verhältnis zu der später zu beschreibenden geringfügig ist.

Die Qualität des Vakuums werde dadurch kontrolliert, daß man die Zuleitung des Leuchtdrahtes mit dem einen Pol eines Hoch-

¹⁾ Vielleicht besteht eine gewisse Verwandtschaft dieses Vorganges mit dem der Zersetzung von Wasser durch die β -Strahlung des Radiums. S. O. Lind, The chemical effects of α particles and electrons. Chemical Catalog Co, New York 1914, S. 114.

²⁾ Shrader, Phys. Rev. **13**, 434, 1919.

spannungs-Hochfrequenz-Induktors von etwa 100000 Perioden und 1 cm Schlagweite verbindet (nutzbare Energie 1 bis 5 Watt), während der andere Pol an eine Außenbelegung, wie z. B. ein um das Gefäß gelegtes Drahtnetz, gelegt wird. Es darf sich dann nur eine häufig aussetzende, ganz schwache Fluoreszenz der Glaswand zeigen.

Erhitzt man das abgeschmolzene Gefäß eine halbe Stunde auf eine Temperatur von 300° , so darf sich nach dem Wiederabkühlen keine Verschlechterung des Vakuums bemerkbar machen.

Wiederholt man den Erhitzungsversuch, während man den Leucht-draht auf eine Temperatur von etwa 1600°C bringt, so zeigt sich beim Prüfen nach dem Erkalten eine erhebliche Vakuumverschlechterung, die in einzelnen Fällen so weit geht, daß die Kugel beim Prüfen mit dem Induktor mit weißlichem Licht erfüllt scheint (Kohlensäure und Wasserdampf).

Es ist also durch den Aufprall der Elektronen (die Wandladung ist infolge der Leitfähigkeit des Glases bei 300° aufgehoben) ein Teil der Wasserhaut zerstört und dadurch Gas frei geworden. Die auf das Glas auftreffende Elektronenmenge ist nicht groß; sie beträgt sicher nur einen Bruchteil der Sättigungsstromstärke, die bei der betreffenden Temperatur vom Draht emittiert wird und sich in unserem Fall zu rund 1,50 mA berechnet¹⁾.

Wiederholt man den Versuch bei höherer Glüh-temperatur des Drahtes, so findet sich meist eine geringere Vakuumverschlechterung, dafür aber eine Schwärzung der Glasglocke, da die freiwerdenden Gase unter dem Einfluß der zur Erzeugung der höheren Temperatur angelegten höheren Spannung mit dem Wolframdraht in Reaktion treten und dadurch Zerstäubungserscheinungen hervorgerufen werden. Die Zerstäubungsprodukte binden dann die Gasreste.

Den gleichen Erfolg wie beim ersten Versuch, nämlich eine Vakuumverschlechterung, erhält man auch, wenn man nach dem Abschmelzen den Glühdraht längere Zeit, ähnlich wie vorher, mit dem einen Pol eines Hochfrequenz-Hochspannung-Induktors verbindet, während die Glaskugel auf 300° erhitzt wird.

Der Glühdraht wird hierbei allerhöchstens schwach dunkelrot glühend.

Zu erklären ist diese Vakuumverschlechterung ebenso wie die vorige, d. h. durch Aufprall der hier auf andere Art erzeugten Elektronen werden Gase freigemacht.

¹⁾ Robert Jaeger: Über Kennlinienaufnahmen von Elektronenröhren. Jahrb. d. drahtl. Tel. 14, 368, 1919.

Untersuchungen, ob es nicht möglich sei, einen Teil der Wasserschale, welcher bei dem soeben beschriebenen Versuch in Erscheinung tritt, schon während des Erhitzens zu beseitigen, führten auf das im folgenden beschriebene Verfahren¹⁾:

An das Gefäß *b*, welches den Glühfaden *c* enthält, ist ein etwa 5 mm weites Rohr *s* mit einer Kugel *a* angesetzt, dann folgt unter Zwischenschaltung eines Ventils *v* ein Rohr *r*, welches in das Kühlgefäß *d* mündet, das durch den Hahn *h* mit der Pumpe in Verbindung steht. In den unteren Teil *t* des Gefäßes *b* wird zu Beginn des Versuches $\frac{1}{2}$ bis 1 cm Quecksilber gegeben und durch mehrfache Destillation im Vakuum gereinigt. (Die Destillation kann in der gleichen Anordnung erfolgen; das Quecksilber wird einfach von *d* wieder nach *a* zurückgebracht.)

Fig. 2.

Nachdem der Glühfaden durch Ausglühen in hohem Vakuum entgast ist, wird *a* und *b* in einem Ofen auf 350° erhitzt und das Quecksilber nach *d* destilliert, welches auf Zimmertemperatur gehalten wird. Während der Destillation, die in etwa 2 Stunden beendet ist, wird der Glühdraht auf einer Temperatur von etwa 1800° gehalten (angelegte Spannung 50 bis 70 Volt). Hält man die Temperatur des Drahtes höher, so tritt Glimmlichtentladung und Lichtbogenbildung ein.

Nachdem die Destillation annähernd beendet ist, wird bei *n* abgeschmolzen. Hierauf wird die Kugel *a* und die Röhre *s* bis nahe an die zweite Abschmelzstelle *p* in flüssige Luft getaucht, während *b* auf 350° erhitzt und der Glühdraht allmählich bis zur höchsten Weißglut gebracht wird. Nach etwa einer Viertel-

stunde hat sich mit Sicherheit alles Quecksilber kondensiert, und es wird bei *p* abgeschmolzen. Nach dieser Behandlung kann man, ohne das Vakuum zu schädigen, *b* auf 350° erhitzen, während *c* auf 2000° gebracht wird, ein Beweis dafür, daß die obersten Teile der Wasserschale beseitigt sind.

Versucht man, mit anderen Gasen zu spülen als mit Quecksilberdampf, so zeigt sich kein Erfolg, offenbar deswegen, weil alle anderen Gase von der Glasoberfläche adsorbiert werden²⁾.

¹⁾ Die beschriebenen Versuche wurden zum Teil im Jahre 1915, zum Teil 1919 im Glühlampenwerk der Firma Siemens & Halske (jetzt Osram-Fabrik S) ausgeführt.

²⁾ Campbell, Phil. Mag. 40, 585, 1920; 41, 685, 1921.

Die Erklärung für die Wirksamkeit des Quecksilberdampfes ist offenbar folgende: Quecksilber als Edelgas läßt die Elektronen, da sie elastisch von ihm reflektiert werden, bis zur Glaswand wandern, und sie können daher die Wasserhaut in ähnlicher Weise beeinflussen wie im Vakuum (wenn sie auch infolge des höheren Druckes des verdampfenden Quecksilbers mehr Zusammenstöße erleiden und daher mit geringerer Wucht aufprallen).

Die freigemachten Gase werden vom Quecksilberdampfstrom fortgespült, und Quecksilber selbst wird nicht vom Glas adsorbiert. Außerdem werden durch die spätere Wärmebehandlung von *b* und gleichzeitige Abkühlung der Kugel *a* in flüssiger Luft alle eventuell in dem Gefäß befindlichen Quecksilberspuren ausgetrieben und in *a* kondensiert. Soweit eine Ionisierung des Quecksilbers stattfindet, ist es auch denkbar, daß die mehrfach geladenen Quecksilberatome neutrale Gasmoleküle an sich reißen und auf diese Weise die Ausspülung beschleunigen.

Es ist klar, daß der Versuch nur dann einwandfrei gelingt, wenn das verwendete Quecksilber vollständig von Feuchtigkeit und Oxyden befreit ist, und das Glas so sauber ist, daß nirgends auch nur das geringste Kleben und Ziehen des Quecksilbers stattfindet.

Zusammenfassung.

Es werden im Zusammenhang mit den Ergebnissen neuerer Untersuchungen anderer Autoren über die Wasserhaut des Glases einige Versuche über die Beeinflussung der Wasserhaut durch das Auftreffen von Elektronen besprochen.