

# Die Grundlagen der Hochvakuumtechnik

Von

**Dr. Saul Dushman**

Versuchs-Laboratorium der General Electric  
Company, Schenectady, N. Y.

Deutsch von

Dr. phil. **R. G. Berthold** und Dipl.-Ing. **E. Reimann**

Mit 110 Abbildungen im Text  
und 52 Tabellen



**Berlin**

Verlag von **Julius Springer**

1926

Alle Rechte vorbehalten.

ISBN-13: 978-3-642-89253-0

e-ISBN-13: 978-3-642-91109-5

DOI: 10.1007/978-3-642-91109-5

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1926

## Vorwort zur amerikanischen Ausgabe.

Das vorliegende Buch ist eine durchgesehene und erweiterte Zusammenfassung einer Reihe von Aufsätzen, die in der General Electric Review in den Jahren 1920 und 1921 veröffentlicht wurden. Die Hochvakuumherzeugung hat in der Wissenschaft und Technik eine derartige Bedeutung erlangt, daß es kaum nötig erscheint, für den Versuch einer geschlossenen Darstellung dieses Wissensgebietes eine Rechtfertigung zu unternehmen.

Der Verfasser hat sehr oft auf die zahlreichen Experimente Bezug genommen, welche im Laboratorium der General Electric Company, Schenectady von Dr. Langmuir und seinen Mitarbeitern ausgeführt worden sind, und möchte daher auch besonders Herrn Dr. Langmuir aufrichtigen Dank für seine beständige freundliche Hilfe aussprechen.

Ebenso ist er Herrn Dr. Whitney sehr verbunden, welcher der Arbeit großes Interesse entgegenbrachte und ihm alle Mittel des Laboratoriums für rein wissenschaftliche Arbeiten zur Verfügung stellte.

Der Verfasser hat sich bemüht, nach Möglichkeit seine sämtlichen Mitarbeiter auf dem Gebiete der Hochvakuumuntersuchungen zu erwähnen, und möchte ihnen an dieser Stelle seinen Dank für ihre beständige Mitarbeit auf einem Gebiet aussprechen, auf dem Enttäuschungen und Fehlschläge so häufig vorkommen.

Die einzelnen Kapitel sind ursprünglich als getrennte Aufsätze geschrieben worden. Um sie in Buchform veröffentlichen zu können, mußten einzelne Teile vollkommen umgearbeitet werden, und der Leser wird deshalb vielleicht finden, daß oft wesentliche Dinge ausgelassen oder unwesentliche hinzugefügt sind. Der Verfasser würde für Hinweise auf solche Fehler sehr dankbar sein.

Research Laboratory, General Electric Company.

Schenectady, N. Y., 1. Sept. 1922.

## Vorwort zur deutschen Ausgabe.

Das Buch von S. Dushman „Production and Measurement of High Vacuum“ ist den Übersetzern ein wertvolles Hilfsmittel bei vakuumtechnischen Arbeiten gewesen. Die ausführliche Mitteilung der amerikanischen Erfahrungen ersparte die Mühe, sie aus der Originalliteratur zusammenzusuchen oder sie noch einmal machen zu müssen.

Die technische Verwertung der Gasentladungsvorgänge befindet sich noch im Anfangsstadium, und ihre Erfolge sind von der Sicherheit abhängig, mit der man im besonderen die gaskinetischen und elektrochemischen Vorgänge beherrscht. Deshalb erscheint uns die weite Fassung, die Dushman seiner Arbeit gegeben hat, wohl wert, dem deutschen Leser mitgeteilt zu werden. Außerdem hoffen wir, durch die Herausgabe der deutschen Übersetzung dazu beizutragen, den Zusammenhang der europäischen und amerikanischen Arbeiten auf diesem noch verhältnismäßig neuen Gebiet der technischen Physik wiederherzustellen.

Der Verfasser hatte die Liebenswürdigkeit, uns Zusätze und Verbesserungen zur Verfügung zu stellen. Gleichzeitig hat er uns erlaubt, Ergänzungen und Abänderungen nach eigenem Ermessen vorzunehmen, wofür wir ihm sehr zu Dank verpflichtet sind.

Das II. Kapitel, das sich im Original auf I. Langmuirs Veröffentlichung: „The Condensation Pump,, General Electric Review 1916, stützt, ist unter anderem nach der Arbeit von W. Gaede: „Die Entwicklung der Diffusionspumpe“, Zeitschrift für technische Physik 1923, ergänzt. Im III. Kapitel ist auf einige in Deutschland entstandene Manometer, sowie auf die Quarzfaden- und Ionisationsmanometer näher eingegangen. Für Kapitel V sind neben dem Original die Veröffentlichungen von N. R. Campbell und seinen Mitarbeitern, Philosophical Magazine 1920—24, herangezogen.



Wir haben für die freundliche Überlassung von Angaben und Abbildungen den Firmen Leybold, Köln, Pfeiffer, Wetzlar, Hanff & Buest, Berlin und den Siemens-Schuckert-Werken sowie Frau Dr. M. A. Schirmann, Wien zu danken. Auch möchten wir an dieser Stelle dem Verleger unseren Dank für die Mühe aussprechen, die er auf die Ausstattung des Buches verwendet hat.

Berlin-Siemensstadt, Januar 1926.

**R. G. Berthold. E. Reimann.**

## Inhaltsübersicht.

|   | Seite     |
|---|-----------|
| Einleitung . . . . .  | 1         |
| <b>I. Kinetische Gastheorie</b> . . . . .   | <b>5</b>  |
| Ergebnisse der kinetischen Gastheorie . . . . .   | 5         |
| 1. Die Gesetze von Boyle und Gay Lussac . . . . .   | 5         |
| 2. Die Geschwindigkeit der Gasmoleküle . . . . .  | 6         |
| 3. Das Maxwellsche Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung . . . . .  | 9         |
| 4. Die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit . . . . .  | 11        |
| 5. Über die Anzahl der Moleküle, die auf eine Fläche treffen . . . . .                                      | 12        |
| 6. Die mittlere freie Weglänge der Moleküle . . . . .   | 13        |
| 7. Die Beziehung zwischen dem Koeffizienten der inneren Reibung und der mittleren freien Weglänge . . . . . | 15        |
| 8. Die Häufigkeit der Zusammenstöße . . . . .   | 21        |
| 9. Die direkte Bestimmung der mittleren freien Weglänge . . . . .   | 21        |
| 10. Der Zusammenhang zwischen der inneren Reibung, der Wärmeleitfähigkeit und der Diffusion . . . . .       | 22        |
| 11. Die Beziehungen zwischen dem Moleküldurchmesser und der mittleren freien Weglänge . . . . .             | 24        |
| 12. Der Zusammenhang zwischen dem Moleküldurchmesser und der Van der Waalschen Konstanten $b$ . . . . .     | 27        |
| Allgemeine Betrachtungen über Gase bei geringen Drucken . . . . .   | 30        |
| 1. Die geradlinige Bewegung der Gasmoleküle im Rezipienten . . . . .  | 30        |
| 2. Die Gesetze der Molekularströmung . . . . .  | 33        |
| 3. Die Strömungsgesetze bei höherem Druck . . . . .   | 36        |
| 4. Die thermische Molekularströmung . . . . .   | 39        |
| <b>II. Hochvakuum pumpen</b> . . . . .  | <b>40</b> |
| Allgemeine Überlegungen über die Leistung von Hochvakuum pumpen . . . . .                                   | 40        |
| 1. Außendruck oder Gegendruck . . . . .   | 40        |
| 2. Grenzdruck . . . . .   | 40        |
| 3. Pumpgeschwindigkeit . . . . .  | 41        |

|   |            |
|---|------------|
| Mechanische Pumpen mit hin und her gehendem Kolben. . . . .   | 45         |
| 1. Die Geryk-Ölpumpe . . . . .  | 45         |
| 2. Die Kolbenpumpe von Gaede . . . . .  | 49         |
| Mechanische Pumpen mit rotierenden Kolben   | 49         |
| 1. Die rotierende Kapselpumpe von Gaede . . . . .   | 49         |
| 2. Technische Pumpen mit rotierendem Kolbenkörper   | 50         |
| Pumpen mit Flüssigkeitskolben . . . . .   | 54         |
| 1. Die Pumpe von Geißler-Töpler . . . . .   | 54         |
| 2. Die Quecksilber-Rotationspumpe von Gaede . . . . .   | 56         |
| Die Molekularpumpe von Gaede . . . . .  | 59         |
| Dampfstrahlpumpen . . . . .   | 64         |
| 1. Die physikalischen Vorgänge in der Dampfstrahlpumpe: Strahlwirkung, Diffusion, Kondensation, Kompression . . . . . | 64         |
| 2. Die Diffusionspumpe von Gaede . . . . .  | 66         |
| 3. Die Kondensationspumpe von Langmuir . . . . .  | 70         |
| 4. Andere Formen von Quecksilberdampf-pumpen . . . . .  | 75         |
| Allgemeine Bemerkungen über Evakuierungsprozesse . . . . .  | 89         |
| <b>III. Manometer für geringe Gasdrücke . . . . .</b>   | <b>97</b>  |
| Quecksilbermanometer . . . . .  | 98         |
| 1. Manometer von Rayleigh und Scheel u. Heuse . . . . .   | 98         |
| 2. MacLeod Manometer . . . . .  | 103        |
| Mechanische Manometer . . . . .   | 110        |
| Reibungsmanometer . . . . .   | 111        |
| 1. Theorie . . . . .  | 111        |
| 2. Das Dämpfungsmanometer . . . . .   | 114        |
| 3. Das Quarzfadenmanometer . . . . .  | 116        |
| 4. Das Molekularmanometer . . . . .   | 122        |
| Manometer nach dem Radiometerprinzip . . . . .  | 125        |
| 1. Das Radiometer von Crookes . . . . .   | 125        |
| 2. Das Manometer von Knudsen . . . . .  | 126        |
| 3. Das Manometer von Woodrow . . . . .  | 130        |
| 4. Das Manometer von Shrader u. Sherwood . . . . .  | 133        |
| 5. Das Manometer von Riegger . . . . .  | 136        |
| Widerstandsmanometer . . . . .  | 137        |
| 1. Manometer nach v. Pirani und Hale . . . . .  | 138        |
| Das Ionisationsmanometer . . . . .  | 143        |
| <b>IV. Sorption von Gasen bei geringen Drücken . . . . .</b>  | <b>154</b> |
| Adsorption, Absorption, Okklusion . . . . .   | 155        |
| Adsorption von Gasen auf Holzkohle . . . . .  | 155        |

|  | Seite      |
|--|------------|
| 1. Allgemeine Untersuchungen . . . . .   | 155        |
| 2. Verwendung von Holzkohle bei Vakuumunter-<br>suchungen . . . . .  | 165        |
| 3. Die aktivierte Holzkohle . . . . .  | 168        |
| Absorption von Wasserstoff durch Palladium-<br>schwamm . . . . .   | 175        |
| 1. Absorptionsbeziehungen . . . . .  | 175        |
| 2. Vorbereitung von Palladiumschwamm . . . . .   | 177        |
| 3. Versuche zur Erzeugung hoher Vakua mit Hilfe von<br>Palladiumschwamm . . . . .  | 178        |
| Sorption von Gasen durch Glas, Metall und<br>andere Substanzen . . . . .   | 180        |
| 1. Allgemeine Bemerkungen über Sorption von Gasen  | 180        |
| 2. Sorption von Gasen durch Metalle . . . . .  | 182        |
| 3. Adsorption von Wasserdampf . . . . .  | 189        |
| 4. Über die Gase und Dämpfe, die bei sehr geringen<br>Drucken von Glas und Metall abgegeben werden   | 191        |
| <b>V. Chemische und elektrochemische Aufzehrung von Gasen bei<br/>geringen Drucken . . . . .</b>   | <b>201</b> |
| Aufzehrung von Gasen in Glühlampen . . . . .   | 201        |
| Allgemeine Übersicht über die „clean-up“<br>Vorgänge . . . . .   | 206        |
| Die Aufzehrung von Gasen durch Kalzium . . . . .   | 209        |
| Chemische Beseitigung von Restgasen durch<br>glühende Wolframfäden . . . . .   | 212        |
| 1. Beseitigung von Sauerstoff durch Wolframfäden . . . . .   | 212        |
| 2. Aufzehrung von Stickstoff durch Wolframfäden . . . . .  | 214        |
| 3. Druckerniedrigung von Kohlenoxyd durch glühendes<br>Wolfram . . . . .   | 215        |
| 4. Aufzehrung von Wasserstoff durch erhitzte Wolfram-<br>fäden . . . . .   | 215        |
| 5. Über das Vakuum, das durch Erhitzen von Wolfram<br>zu erhalten ist . . . . .  | 216        |
| Die elektrische Aufzehrung von Gasen bei<br>höheren Drucken . . . . .  | 218        |
| Die elektrische Aufzehrung von Gasen bei ge-<br>ringen Drucken . . . . .   | 225        |
| 1. Ionisationseffekte . . . . .  | 227        |
| 2. Gasaufzehrung und Glühpotential . . . . .   | 236        |
| 3. Das Glühpotential . . . . .   | 238        |
| 4. Chemische Wirkung der Glühpotentialentladung in:<br>Kohlenmonoxyd S. 240, Wasserstoff S. 243, Stick-<br>stoff S. 243, Argon S. 244, Quecksilber S. 244,<br>Phosphor S. 245. | 240        |

|   |            |
|---|------------|
| 5. Das Verschwinden von Gas in Gegenwart von Phosphor . . . . .   | 247        |
| 6. Das Wiedererscheinen der aufgezehrten Gase . . . . .   | 248        |
| 7. Versuch einer Erklärung des Gettereffektes . . . . .   | 249        |
| 8. Ionisation und Adsorption . . . . .  | 251        |
| 9. Getterwirkung von Verbindungen . . . . .   | 255        |
| <b>VI. Theorie der Adsorption bei geringen Drucken . . . . .</b>  | <b>256</b> |
| 1. Die Oberflächenschicht fester Körper . . . . .   | 256        |
| 2. Kondensation und Verdampfung . . . . .   | 259        |
| 3. Adsorption . . . . .   | 260        |
| 4. Adsorptionsgleichungen . . . . .   | 269        |
| Zusammenhänge der Adsorptionstheorie mit anderen Forschungsergebnissen . . . . .  | 275        |
| 1. Die Adsorptionstheorie und chemische Reaktionen bei geringen Drucken . . . . .                                       | 276        |
| 2. Die Adsorptionstheorie und der Einfluß, den Gas und Thorium auf die Elektronenemission von Wolfram ausüben . . . . . | 278        |
| 3. Die Adsorptionstheorie und die Reibungserscheinungen bei geringen Drucken . . . . .                                  | 281        |
| 4. Der Temperaturfall an einer Oberfläche in Gasen bei geringen Drucken . . . . .                                       | 284        |
| 5. Der Dichtesprung an einer Oberfläche . . . . .   | 287        |
| 6. Die Bedeutung von $\epsilon$ und seine Beziehung zum Akkommodationskoeffizienten . . . . .                           | 288        |
| Anhang mit Tabellen . . . . .   | 291        |

**Tabellen.**

|  |    |
|--|----|
| 1. Molekulargeschwindigkeiten . . . . .  | 9  |
| 2. Verteilung der Molekulargeschwindigkeiten nach Maxwell . . . . .  | 10 |
| 3. Koeffizient der inneren Reibung und mittlere freie Weglänge bei normalen Drucken . . . . .                | 19 |
| 4. Freie Weglängen in Abhängigkeit vom Druck nach Franck und Hertz. . . . .                                  | 22 |
| 5. Koeffizient der Wärmeleitfähigkeit und der inneren Reibung . . . . .                                      | 24 |
| 6. Moleküldurchmesser . . . . .  | 29 |
| 7. Durchflüßmengen von Luft und Wasserstoff bei geringen Drucken und 20° C. . . . .                          | 36 |
| 8. Durchflüßmengen von Luft in Abhängigkeit vom Druck . . . . .  | 38 |
| 9. Sauggeschwindigkeit der Toepler-Pumpe . . . . .   | 55 |
| 10. Sauggeschwindigkeit der rotierenden Quecksilbertrommel-pumpe . . . . .                                   | 58 |
| 11. Erreichbares Vakuum in Abhängigkeit von der Umlaufgeschwindigkeit der Molekularpumpe von Gaede . . . . . | 62 |

|   | Seite |
|---|-------|
| 12. Der Einfluß des Quecksilberdampfdruckes auf die Sauggeschwindigkeit der ersten Gaedeschen Diffusionspumpe       | 69    |
| 13. Der Einfluß der Spaltbreite auf die Sauggeschwindigkeit der ersten Gaedeschen Diffusionspumpe . . . . .         | 69    |
| 14. Evakuierungsgeschwindigkeiten der neuen Diffusionspumpe aus Glas nach Gaede (Ebert) . . . . .                   | 70    |
| 15. Sauggeschwindigkeit der Kondensationspumpe von Langmuir . . . . .   | 73    |
| 16. Evakuierungsgeschwindigkeit der Stufenstrahlhochvakuumpumpe aus Quarz nach Volmer (Ebert) . . . . .             | 85    |
| 17. Evakuierungsgeschwindigkeit der Diffusionspumpe aus Stahl nach Gaede (Ebert) . . . . .                          | 89    |
| 18. Dampfdrucke nicht kondensierbarer Gase bei tiefen Temperaturen . . . . .  | 92    |
| 19. Dampfdrucke kondensierbarer Gase bei tiefen Temperaturen . . . . .  | 93    |
| 20. Erreichbares Vakuum in Abhängigkeit von der Heizleistung  | 96    |
| 21. Eichwerte für ein Quarzfadenmanometer von Haber . . . . .   | 120   |
| 22. Eichwerte für ein Quarzfadenmanometer von Huthsteiner   | 120   |
| 23. Konstante für das Ionisationsmanometer in Abhängigkeit von der Elektronenzahl im Molekül des untersuchten Gases | 153   |
| 24. Gasadsorption auf Holzkohle . . . . .   | 157   |
| 25. Relative Adsorption von Wasserstoff und Helium bei tiefen Temperaturen . . . . .                                | 157   |
| 26. Adsorption von Gasen auf Holzkohle (Claude) . . . . .   | 159   |
| 27. Adsorption von Gasen auf Holzkohle (Titoff) . . . . .   | 161   |
| 28. Adsorption verschiedener Gase bei $p = 100$ mm Hg (Titoff)  | 162   |
| 29. Adsorption von Helium nach Homfray . . . . .  | 163   |
| 30. Sorption von Wasserstoff auf Holzkohle bei der Temperatur der flüssigen Luft (Firth) . . . . .                  | 165   |
| 31. Adsorption auf Holzkohle bei tiefen Temperaturen . . . . .  | 165   |
| 32. Aufsaugung von Gasen durch Holzkohle in Abhängigkeit von der Zeit . . . . .                                     | 166   |
| 33. Beziehung zwischen Anfangs- und Enddruck bei Gasabsorption . . . . .  | 167   |
| 34. Aufsaugung von Wasserstoff durch aktivierte Holzkohle (M. Daly und S. Dushman) . . . . .                        | 167   |
| 35. Absorption von Wasserstoff durch Palladiumschwamm (Valentiner) . . . . .  | 177   |
| 36. Adsorption von Gasen auf verschiedenen Adsorbenten . . . . .  | 181   |
| 37. In Tantal gelöster Wasserstoff . . . . .  | 184   |
| 38. Dissoziationsdrucke von Kalium- und Natriumhydrid . . . . .   | 186   |
| 39. Dissoziationsdruck von Kaliumhydrid bei niedrigen Temperaturen . . . . .  | 186   |
| 40. Von Quarz adsorbierter Wasserdampf . . . . .  | 190   |
| 41. Einfluß der Wärmebehandlung auf das erreichbare Endvakuum . . . . .   | 197   |
| 42. In Fertiggäsern gelöste Gase . . . . .  | 198   |

## Inhaltsübersicht.

XI

|  | Seite |
|--|-------|
| 43. Sauerstoffaufzehrung in Abhängigkeit von der Wolframtemperatur . . . . .                                 | 214   |
| 44. Elektronenemission in Abhängigkeit von der Glühfadentemperatur . . . . .                                 | 225   |
| 45. Elektrische Aufzehrung von Argon . . . . .   | 232   |
| 46. Einfluß der Rekombination auf die Gasaufzehrung . . . . .  | 254   |
| 47. Absorbierter Wasserstoff in Abhängigkeit vom Druck bei Verwendung von Natriumfluorid als Getter. . . . . | 256   |
| 48. Aufsaugung von Sauerstoff . . . . .  | 276   |

## Formeln und Tabellen.

|   |     |
|---|-----|
| I. Formeln der kinetischen Gastheorie . . . . .           | 293 |
| II. Gesetze des Elektronenstromes im Hochvakuum . . . . . | 294 |
| III. Moleküldaten bei 25° C . . . . .                     | 295 |
| IV. Atomkonstanten . . . . .                              | 296 |

### Druckfehler und Ergänzungen.

Seite 10, Formel (4) für  $12900 \sqrt{\frac{\mu}{T}}$  ist zu setzen  $12900 \sqrt{\frac{T}{\mu}}$ .

Seite 11, letzte Zeile: für  $10^{19}$  ist zu setzen  $10^{18}$ .

Seite 38, Zeile 9: für  $a = 135,6$  ist zu setzen  $13,56$ ; für  $b = 10700$  ist zu setzen  $1070$ .

Seite 82: Vor kurzer Zeit ist von der Firma Leybold, Cöln, eine preiswerte einstufige Stahlpumpe herausgebracht, welche bei einem Vorvakuum von  $0,1$  mm Hg eine Sauggeschwindigkeit von  $3000 \text{ cm}^3/\text{sec}$ . hat.

Seite 93, Tabelle 19, Eis, in der ersten Zeile: für  $1025: 1024$ ; Tabelle 19, Hg, in der dritten Zeile: für  $+20: +10$ .

Seite 127, Formel (58) für  $\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1$  ist zu setzen  $\sqrt{\frac{T_2}{T_1}} - 1$ .

Seite 129, Zeile 16: für  $g \cdot \text{cm}/\text{sec}^2$  ist zu setzen  $g \cdot \text{cm} \cdot \text{sec}^2$ .

Seite 157, Tabelle 24 bezieht sich auf  $1 \text{ cm}^3$  Holzkohle.

Seite 184, Tabelle 37 bezieht sich auf  $100 \text{ g}$  Tantal.

Seite 193, Zeile 10: für  $4,8$  ist zu setzen  $48$ .

Seite 229, zu Abbildung 102: für  $0,001$  ist zu setzen  $0,01$ .

Seite 286 in Formel (96) ist im Nenner der Faktor  $2$  hinzuzufügen.



## Einleitung.

Der Begriff des „horror vacui“ umschließt die ganze Summe der Erkenntnis, welche die Alten auf einem Gebiet der Naturwissenschaft besaßen, in dem in den letzten Jahren Entdeckungen von außerordentlicher Bedeutung gemacht worden sind. 1643 zeigte Torricelli, ein Schüler Galileis, daß in der Natur ein völlig leerer Raum im allgemeinen nicht vorkommt. Der Ausdrück „Torricellische Leere“ für den Raum über der Quecksilbersäule im Barometerrohr erinnert an ihn als den Entdecker der Tatsache, daß die Atmosphäre einen Druck ausübt, der dem einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe entspricht.

Zweifellos stellte er sich gerade diesen Raum als ein „vollkommenes Vakuum“ vor. Wir wissen aber heute, daß sich in demselben Quecksilberdampf unter einem Druck befindet, der ein oder mehrere Millionstel einer Atmosphäre beträgt; wozu noch Spuren von Wasserdampf und Luft kommen, deren Druck gleichfalls bis zu einem oder mehreren Millionstel Atmosphären betragen kann.

Um 1654 erfand Otto v. Guericke die erste mechanische Luftpumpe, die später von Boyle, Hawksbee, Smeaton u. a. verbessert worden ist. Während der nächsten zweihundert Jahre bestand nur ein mehr oder weniger akademisches Interesse für die Vorgänge bei geringem Druck. Die Aussichten, die Newton, Laplace und Maxwell in der mathematischen Physik und Priestley, Lavoisier und Faraday in der experimentellen Wissenschaft gezeigt hatten, waren so bestechend, daß man für die Untersuchung „leerer Räume“ wenig oder gar kein Interesse mehr aufbrachte. Erst mit der Entwicklung der Kohlenfadenlampen und der Entdeckung der damals merkwürdigen elektrischen Erscheinungen in Gasen bei geringem Druck durch Hittorf, Geißler u. a. begannen eine Reihe von Untersuchungen auf diesem Gebiet, welche nicht nur unsere technischen Kenntnisse über die Herstellung extrem niedriger Drucke ungemein ver-

mehrt haben, sondern auch zu wissenschaftlichen Ergebnissen führten, die tief in unsere Anschauungen vom Wesen der Materie und der Energie eingriffen.

Als Crookes das Phänomen der Kathodenstrahlen beobachtete, glaubte er, einen vierten, strahlenden Zustand der Materie entdeckt zu haben. Die weitere Untersuchung dieser Erscheinung durch J. J. Thomson führte jedoch, wie bekannt, zu dem Ergebnis, daß beim Durchgang der Elektrizität durch Gase bei geringem Druck die negative Elektrizität, die sogenannten Kathodenstrahlen, von kleinen Korpuskeln, den Elektronen, getragen wird, deren Masse etwa  $\frac{1}{2000}$  derjenigen des Wasserstoffatoms ist, während ihre Ladung entgegengesetzt gleich der eines Wasserstoffions bei der Elektrolyse ist. Diese Elektronen hauptsächlich sind Träger der Elektrizität bei der Leitung in Gasen unter geringem Druck. Man konnte ferner beobachten, daß Metalle unter dem Einfluß des Lichtes Elektronen aussenden, und Richardson zeigte, daß auch glühende Metalle Elektronen aussenden. Aus alledem zog man den Schluß, daß die Elektronen in den Atomen aller Elemente vorhanden sind; eine Ansicht, die sehr bald durch die Beobachtungen an radioaktiven Stoffen bestätigt wurde.

Mit der Entdeckung der Röntgenstrahlen trat das Studium der Erscheinungen im Vakuumrohr in eine neue Phase, und man gewann nicht nur neue Kenntnisse über die Struktur der Materie und das Wesen der Röntgenstrahlen, sondern erreichte auch erhebliche Verbesserungen der Methoden zur Erzeugung dieser Strahlen und ihrer Anwendung in der medizinischen Diagnostik und Therapie.

Es gibt wohl kaum ein besseres Beispiel für die Wechselwirkung zwischen der rein wissenschaftlichen Entdeckung und den Fortschritten der Technik, als die Entwicklungsgeschichte der Hochvakuum-Glühkathodenröhren, welche augenblicklich in der Anwendung der Röntgenstrahlen und in der drahtlosen Telephonie eine so große Rolle spielen. Die Geschichte dieser Entwicklung ist so eng verknüpft mit den Fortschritten, die man in den letzten zehn Jahren auf dem Gebiet der hohen Vakua gemacht hat, daß einige Bemerkungen über diesen Gegenstand hier wohl angebracht erscheinen.

Es ist bereits erwähnt worden, daß von Oberflächen weißglühender Metalle Elektronen emittiert werden. Eine sorgfältige

Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Anzahl der pro Flächeneinheit emittierten Elektronen und der Temperatur führte Richardson zu dem Schluß, daß die Elektronenemission bei Metallen dem Prozeß der normalen Verdampfung vollkommen ähnlich ist. Die mathematischen Beziehungen sind in beiden Fällen die gleichen, und ebenso wie bei der normalen Verdampfung kann man auch hier die Verdampfungswärme der Elektronen für verschiedenartige Oberflächen berechnen.

Die Ansicht von der Existenz einer eigentlichen Elektronenemission fand vorerst viele Gegner, welche behaupteten, daß die beobachtete Emission nur ein sekundärer Effekt sei, eine Folge von chemischen Reaktionen an der Oberfläche der Metalle zwischen diesen und den Gasrückständen im Gefäß. Da Richardson seine Versuche nicht im Vakuum ausgeführt hatte, war diese Ansicht möglich, und man vertrat die Meinung, daß in einem „vollkommenen Vakuum“ die Elektronenemission verschwinden würde.

Ähnliche Ansichten bestanden auch über den photoelektrischen Effekt, bei dem Elektronen unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht und gewöhnlicher sichtbarer Strahlung emittiert werden.

Um diese Fragen zu klären, stellten Langmuir in Amerika und Schottky in Deutschland eine Reihe von Experimenten über Elektronenemission an, wobei besonderer Wert darauf gelegt wurde, äußerst niedrige Drucke zu erhalten. Die Untersuchungen zeigten, daß nicht nur die Elektronenemission bei dem besten erreichbaren Vakuum erhalten bleibt, sondern auch, daß die Stärke der Emission bei jeder beliebigen Temperatur eine spezifische Eigenschaft des Metalles ist, und daß die Austrittsarbeit der Elektronen durch kleine Spuren verschiedener Gase sehr verringert wird, was auch selbst noch bei sehr niedrigen Drucken der Fall ist. Indessen ist die rein thermische Elektronenemission bei hinreichend gutem Vakuum durchaus reproduzierbar und konstant, so daß eine weitere Verbesserung des Vakuums keine Erhöhung der Emission verursacht.

Man bemerkte ferner, daß bei diesen niedrigen Drucken der Elektronenstrom Raumladungswirkungen zeigt, d. h.: die wechselseitige Abstoßung zwischen den Elektronen, die von der heißen Oberfläche ausgesandt werden, beschränkt die weitere Emission, so daß der Elektronenstrom zur Anode dann von der Anodenspannung abhängig ist. Eine solche Wirkung kann nur unter der

Bedingung eintreten, daß die Anzahl der positiven Ionen, welche durch die Zusammenstöße der Elektronen mit Gasmolekülen entstehen, außerordentlich klein ist, oder mit anderen Worten, bei sehr geringem Gasdruck, woraus zu erklären ist, daß diese Erscheinung von den früheren Beobachtern nicht bemerkt wurde.

Die genannten Entdeckungen bereiteten unmittelbar die Entwicklung der Glühkathoden-Röntgenröhre durch Coolidge vor, und ebenso auch die Entwicklung anderer Glühkathodenanordnungen, deren Anwendungen vorerst in der drahtlosen Telegraphie und Telephonie von großer Wichtigkeit geworden sind. Gleichzeitig hat die Notwendigkeit, hohe Vakua für diese Anordnungen zu schaffen und zu erhalten, zu zahlreichen Verbesserungen der Pumpmethoden geführt.

Während so die Erscheinungen der elektrischen Leitung in Gasen bei sehr niedrigem Druck großes Interesse für die Hochvakuumherzeugung hervorriefen, diente eine Reihe von Untersuchungen auf anderen Gebieten der Physik und Chemie dazu, daselbe noch zu vermehren. Die Arbeiten von Knudsen, Smoluchowsky, Gaede u. a. über die Anwendung der kinetischen Gastheorie auf niedrige Drucke und die überraschenden Resultate der Langmuirschen Untersuchungen über chemische Reaktionen bei tiefem Druck führten zu neuen Ansichten über die Art der chemischen und physikalischen Kräfte zwischen den Atomen; und nachdem diese Einsichten gewonnen sind, kann man daran gehen, Fragen der Physik und Chemie zu lösen, die bisher mit die meisten Schwierigkeiten bereiteten.

Gleichzeitig mit der Verbesserung der Hochvakuumtechnik mußte notwendig auch eine Entwicklung der Methoden zur Messung hoher Vakua in Angriff genommen werden. In der letzten Zeit ist eine ausgedehnte Literatur über diese Fragen entstanden, und allmählich hat man weitgehende Kenntnisse über die Erzeugung und Messung hoher Vakua gesammelt. Da von weiteren Untersuchungen dieser Probleme noch wichtige Resultate zu erwarten sind, erscheint es nicht unangebracht, in den folgenden Kapiteln die Methoden zu beschreiben, die uns heute zur Erzeugung und Messung hoher Vakua zur Verfügung stehen, und auch auf die wichtigeren Ergebnisse einzugehen, welche die verschiedenen Forscher bei der Untersuchung der physikalischen und chemischen Vorgänge in Gasen bei niedrigem Druck erhalten haben.

# I. Kinetische Gastheorie<sup>1)</sup>.

Die kinetische Theorie der Gase und auch diejenige der festen Körper beruht auf den folgenden grundlegenden Voraussetzungen: Die Materie ist aus extrem kleinen Partikeln, Atomen und Molekülen, zusammengesetzt. Die Bausteine einer chemischen Substanz sind genau gleich in bezug auf Größe, Gestalt und Masse. Außerdem befinden sie sich in ständiger Bewegung, die in definierter Beziehung zur Temperatur steht. Bei festen Stoffen, wenigstens bei den kristallinen, ist ganz besonders durch die Untersuchungen mit Röntgenstrahlen von v. Laue, Bragg u. a. gezeigt worden, daß die Atome im Raume fest und regelmäßig angeordnet sind. In diesem Fall besteht der Einfluß der Temperatur darin, daß die Atome mit wachsender Temperatur stärkere Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage ausführen. Bei Gasen drückt sich dagegen der Effekt der wachsenden Temperatur in zunehmender kinetischer Energie der Moleküle aus, und eine verhältnismäßig einfache Rechnung, die auf diese Annahmen gegründet ist, ergibt die Molekulargeschwindigkeit als Funktion der Temperatur.

## Ergebnisse der kinetischen Gastheorie.

### 1. Die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac.

Der Zustand eines Gases wird durch das Volumen definiert, welches eine gegebene Masse bei gegebener Temperatur und ge-

---

<sup>1)</sup> Der Leser findet eine ausführliche Darstellung der kinetischen Gastheorie an folgenden Stellen: Meyer, O. E.: Kinetische Theorie der Gase. — Boltzmann, L.: Vorlesungen über Gastheorie. — Jeans, J.H.: The Dynamical Theory of Gases, 1916. — Jellinek, K.:

gebenem Druck einnimmt. Der Inhalt der Gesetze von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro erscheint in der bekannten Beziehung:

$$p \cdot V = n \cdot \bar{R} \cdot T \quad (1a)$$

Darin bedeutet  $p$  den Druck,  $V$  das Volumen einer beliebigen Masse,  $T$  die absolute Temperatur und  $n$  die Anzahl Mole (Molekulargewichte in dem betrachteten Volumen = Masse in Gramm dividiert durch Molekulargewicht);  $\bar{R}$  ist für alle Gase eine Konstante. Der Wert derselben ist experimentell aus dem Molvolumen idealer Gase bei gegebenen Werten von  $p$  und  $T$  ermittelt.

Als Normaldruck soll der Druck von

$$p = 10^6 \text{ Dyn/cm}^2 = 10^6 \text{ Bar} = 1 \text{ Megabar}$$

gelten. Er entspricht angenähert dem Druck von 760 mm Quecksilbersäule bei  $0^\circ \text{C}$ ,  $45^\circ$  nördlicher Breite und Meeresniveau. Für  $T = 273,1$ ,  $p = 10^6 \text{ Dyn/cm}^2$  und  $V = 22708 \text{ cm}^3$  pro Mol ist  $\bar{R} = 83,15 \cdot 10^6 \text{ erg/grad}$ . Bezeichnet man das Gewicht einer Gasmenge mit  $M$  und das Molekulargewicht mit  $\mu$ , so läßt sich die Gleichung (1a) in der Form schreiben:

$$p \cdot V = 83,15 \cdot 10^6 M \frac{T}{\mu}, \quad (1b)$$

worin  $V$  in  $\text{cm}^3$  und  $p$  in  $\text{Dyn/cm}^2$  gemessen wird.

Der Druck, von dem im folgenden meist die Rede ist, liegt in der Größenordnung von 1 und  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Dyn/cm}^2$ . Bei diesen geringen Drucken ist das Volumen auch einer kleinen Menge eines Gases noch beträchtlich. Wendet man die obige Gleichung für Wasserstoff an ( $\mu = 2,016$ ), so findet man, daß das Volumen eines Milligramms dieses Gases bei  $20^\circ \text{C}$  und  $1 \text{ Dyn/cm}^2$  gleich  $1,209 \cdot 10^7 \text{ cm}^3$  ist, während das Volumen bei Normaldruck nur  $12,09 \text{ cm}^3$  beträgt.

## 2. Die Geschwindigkeit der Gasmoleküle.

Nach der kinetischen Theorie übt ein Gas auf die umgebenden Wände einen Druck aus, der durch die Stöße der aufprallenden

Lehrb. d. physik. Chemie I, 1, 1914. — Lewis, W. C. Mac: Kinetic Theory of Gases, 1915. — Dushman, S.: The Kinetic Theory of Gases, Gen. El. Rev. 15, 952, 1042, 1159, 1915.

Moleküle hervorgerufen wird. Da das Gas keinen Energieverlust durch den Druck auf die Wände erleidet, so folgt, daß jedes Molekül mit derselben Geschwindigkeit von den Wänden zurückgeworfen wird, mit der es aufprallt, d. h. die Stöße sind vollkommen elastisch. Nehmen wir ein Molekül von der Masse  $m$  an, welches die Wand mit der Geschwindigkeit  $\bar{c}$  erreicht. Da die Moleküle mit derselben Geschwindigkeit zurückfliegen, ist der Unterschied der Bewegungsgröße für jeden Zusammenstoß  $2m\bar{c}$ . Wenn  $n_0$  Moleküle in der Zeiteinheit die Oberfläche mit der mittleren Geschwindigkeit  $\bar{c}$  treffen, so beträgt der ausgeübte Impuls auf die Flächen- in der Zeiteinheit  $2mn_0\bar{c}$ . Der Druck ist gleich dem Impuls pro  $\text{cm}^2$ ; es folgt also:

$$2mn_0\bar{c} = p. \quad (2a)$$

Es bleibt jetzt  $n_0$  zu berechnen.  $n$  bezeichne die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit. Es ist einleuchtend, daß man sich für einen Augenblick die Moleküle in sechs Richtungen, senkrecht zu den sechs Seitenflächen eines Würfels, bewegt denken kann. Ist die Geschwindigkeit der Moleküle  $\bar{c}$ , so folgt, daß im Durchschnitt  $n/6\bar{c}$  Moleküle die Flächeneinheit in der Zeiteinheit treffen. Gleichung (2a) wird daher:

$$p = \frac{1}{3} mn \cdot \bar{c}^2. \quad (2b)$$

Aus dieser Gleichung kann man nun die drei im Anfang erwähnten Gasgesetze herleiten.

Das Produkt  $mn$  entspricht der Dichte. Es folgt also aus (2b), daß der Druck bei konstanter Temperatur proportional der Dichte oder umgekehrt proportional dem spezifischen Volumen  $v$  eines Gases ist. Dies ist das Boylesche Gesetz.

Ferner sieht man, daß die kinetische Energie ( $n \cdot \frac{1}{2} m \bar{c}^2$ ) der Moleküle in einem Volumen  $V$  ist:

$$\frac{1}{2} mn \bar{c}^2 \cdot V = \frac{3}{2} pV. \quad (3a)$$

Werden zwei verschiedene Gase gleicher Temperatur gemischt, so gibt es keine Temperaturänderung. Da dies für sämtliche Temperaturen gilt, folgt, daß die mittlere kinetische Energie der Moleküle ( $n \cdot \frac{1}{2} m \bar{c}^2$ ) bei gleicher Temperatur für alle Gase dieselbe sein und sich auch in gleichem Maße abhängig von der Temperatur ändern muß. Wir können

daher die Temperatur wie folgt durch die kinetische Energie des Gases ausdrücken:

$$\frac{1}{2} m n \bar{c}^2 \cdot V = C \cdot T, \quad (3b)$$

worin  $C$  eine Konstante ist. Es folgt dann unmittelbar aus den Gleichungen (3a) und (3b) das Gesetz von Gay-Lussac:

$$pV = CT.$$

Endlich kann man zwei gleiche Volumina verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur betrachten. Da  $p$  und  $V$  für beide Gase dieselben sind und auch  $\frac{1}{2} m \bar{c}^2$  bei gleicher Temperatur dasselbe ist, so folgt, daß  $n$  für beide Gase dieselbe Größe hat. Das heißt: „Gleiche Volumina aller Gase enthalten bei gleichen Temperaturen und gleichem Druck die gleiche Anzahl Moleküle.“ Dieser Satz wurde schon 1811 von Avogadro gefunden, seine Bedeutung aber erst fünfzig Jahre später von den Chemikern erkannt.

Bezeichnet  $\bar{v}$  das Volumen einer Masse von der Größe des Molekulargewichtes, so ist der Wert der Konstanten  $C$  der durch Gleichung (1a) definierte. An Stelle von  $m n \bar{v}$  können wir dann  $\mu$ , das Molekulargewicht, schreiben, so daß (3b) übergeht in:

$$\frac{1}{2} \mu \bar{c}^2 = \frac{3}{2} \bar{R} T. \quad (3c)$$

Gleichung (3c) ermöglicht es, die sog. mittlere Geschwindigkeit  $\bar{c}$  der Moleküle, die Wurzel aus dem durchschnittlichen Geschwindigkeitsquadrat, zu berechnen. Führt man für  $\bar{R}$  den Wert  $83,15 \cdot 10^6$  erg/grad ein, so kann (3c) in folgender Form geschrieben werden:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{3 \bar{R} T}{\mu}} = 15800 \sqrt{\frac{T}{\mu}} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}. \quad (3d)$$

Tabelle 1 gibt die Werte der mittleren Geschwindigkeiten einiger Gase bei  $0^\circ$  und  $20^\circ$  C wieder.

Aus obiger Gleichung folgt direkt, daß bei konstanter Temperatur die Durchflußmenge verschiedener Gase durch enge Öffnungen umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Molekulargewicht ist. Dies Ergebnis ist für die Vakuumtechnik von Wichtigkeit, da es zeigt, daß schwerere Gase bedeutend schwieriger als leichtere fortzupumpen sind.



Tabelle 1. Molekulargeschwindigkeiten.

| Gas              | $u$    | Mittlere Geschwindigkeit<br>$\bar{c} \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ |        | Durchschnittliche<br>Geschwindigkeit<br>$\bar{c} \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ |
|------------------|--------|--|--------|--|
|                  |        | 0° C   | 20° C  | 20° C  |
| H <sub>2</sub>   | 2,016  | 1,838  | 1,904  | 1,755  |
| O <sub>2</sub>   | 32,00  | 0,4613   | 0,4778 | 0,440  |
| N <sub>2</sub>   | 28,02  | 0,4928   | 0,5106 | 0,471  |
| Luft             | 28,96  | 0,4849   | 0,5023 | 0,463  |
| Hg               | 200,6  | 0,1842   | 0,1908 | 0,176  |
| CO <sub>2</sub>  | 44,0   | 0,3933   | 0,4076 | 0,376  |
| H <sub>2</sub> O | 18,016 | 0,6148   | 0,6368 | 0,587  |
| Ar               | 39,88  | 0,4133   | 0,4282 | 0,395  |
| NH <sub>3</sub>  | 17,02  | 0,6328   | 0,6554 | 0,604  |
| CO               | 28,00  | 0,4933   | 0,5109 | 0,471  |

### 3. Das Maxwell'sche Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung.

Es ist einleuchtend, daß selbst, wenn alle Moleküle in einem gegebenen Volumen in irgend einem Augenblick dieselbe Anfangsgeschwindigkeit haben würden, die dauernd erfolgenden Zusammenstöße diese gleichmäßige Verteilung der Geschwindigkeit zerstören und eine ungleichmäßige an ihre Stelle tritt. Mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist es Maxwell gelungen, die Geschwindig-

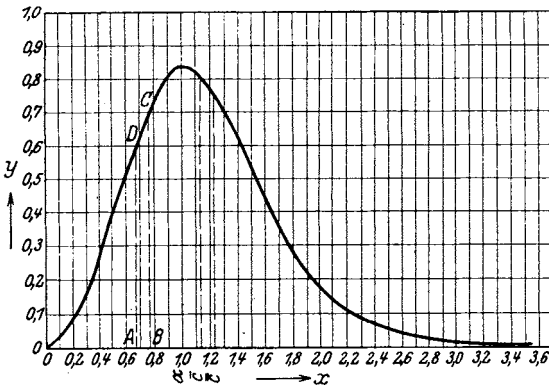


Abb. 1. Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung.

keitsverteilung der Moleküle bei irgend einer Temperatur zu berechnen. Die Kurve in Abb. 1 stellt die Verteilung der Geschwindigkeit bei irgend einer Temperatur dar, und zwar gemessen an der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit  $\alpha$ , die als Einheit angenommen ist.

Die Gleichung dieser Kurve ist:

$$y = \frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2 \cdot e^{-x^2},$$

worin  $y$  die Wahrscheinlichkeit einer Geschwindigkeit der Größe  $x \cdot \alpha$  ist.

Die Bedeutung dieser Kurve versteht man am besten mit Hilfe der Tabelle 2. Unter  $\Delta x$  ist der Bereich der Geschwindigkeiten und unter  $\Delta y$  der Bruchteil der Gesamtzahl derjenigen Moleküle verstanden, deren Geschwindigkeiten in  $\Delta x$  liegen. So haben 16,1% von allen Molekülen Geschwindigkeiten, die zwischen dem 0,9- und 1,1fachen der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit  $\alpha$  bei einer bestimmten Temperatur liegen. Ebenso haben z. B. 68,4% der Moleküle Geschwindigkeiten zwischen dem 0,5- und 1,5fachen der wahrscheinlichsten, während nur 3,1% solche der Größe der 2,5fachen wahrscheinlichsten haben.

Tabelle 2. Verteilung der Molekulargeschwindigkeiten nach Maxwell (vgl. Abb. 1).

| $\Delta x$ | $\Delta y$ | $\Delta x$ | $\Delta y$ |
|------------|------------|------------|------------|
| 0 — 0,1    | 0,001      | 1,3 — 1,5  | 0,112      |
| 0,1 — 0,3  | 0,021      | 1,5 — 1,7  | 0,078      |
| 0,3 — 0,5  | 0,063      | 1,7 — 1,9  | 0,058      |
| 0,5 — 0,7  | 0,112      | 1,9 — 2,1  | 0,034      |
| 0,7 — 0,9  | 0,149      | 2,1 — 2,5  | 0,030      |
| 0,9 — 1,1  | 0,161      | 2,5 — 3,0  | 0,008      |
| 1,1 — 1,3  | 0,150      |            |            |
| 0,5 — 1,5  | 0,684      | 0 — 2,5    | 0,969      |

Wie Abb. 1 zeigt, ist die wahrscheinlichste Geschwindigkeit  $\alpha$  von der mittleren  $\bar{c}$  verschieden. Die Beziehung zwischen diesen beiden Werten ist durch folgenden Ausdruck gegeben, der aus der Gleichung für die Kurve des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes hergeleitet worden ist:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \bar{c} = \sqrt{\frac{2 \bar{R} T}{\mu}} = 12900 \sqrt{\frac{\mu}{T}}. \quad (4)$$

Zweckmäßig fügt man hier mit Rücksicht auf vielfachen Gebrauch die Definition des arithmetischen Mittelwertes der Geschwindigkeiten, die durchschnittliche, hinzu.

Sie ist:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \cdot \bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\mu \cdot \pi}} = 14551 \cdot \sqrt{\frac{T}{\mu}}. \quad (5)$$

Die Werte der durchschnittlichen Geschwindigkeiten einiger Gase bei 20° C sind in der letzten Spalte von Tabelle 1 angeführt.

#### 4. Die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit.

Nach dem Gesetz von Avogadro soll die Anzahl der Moleküle pro Grammolekül für alle Gase die gleiche sein. Die exakte Bestimmung des Wertes dieser Konstanten, die mit  $N$  bezeichnet werden soll, hat Veranlassung zu vielen Experimenten gegeben<sup>1)</sup>. Die Brownsche Molekularbewegung, die genaue Bestimmung der Ladung eines Elektrons, die Zählung der Alphateilchen in 1 g Radium und endlich das Studium der Gesetze der schwarzen Strahlung haben alle näherungsweise denselben Wert für  $N$  erbracht. Nach Millikan, dessen Bestimmung von  $N$  ohne Zweifel die exakteste ist, hat die Konstante  $N$  den Wert  $6,062 \cdot 10^{23}$ . Mit Hilfe desselben kann man die Anzahl der Moleküle eines idealen Gases bei einem Druck von  $10^6$  Dyn/cm<sup>2</sup> und 0° C in der Raumeinheit berechnen; sie ist  $N = 2,67 \cdot 10^{19}$ .

Die Größe dieser Zahl läßt sich durch folgende Betrachtung veranschaulichen: Das höchste zur Zeit sicher erreichbare Vakuum liegt in der Größenordnung von  $10^{-4}$  Dyn/cm<sup>2</sup> ( $10^{-7}$  mm Hg). Sogar bei diesem außerordentlich geringen Druck, bei dem man fast von einem absoluten Vakuum sprechen kann, beträgt die Anzahl der Moleküle im Kubikzentimeter bei 0° C immer noch  $2,67 \cdot 10^9$ , eine Zahl, die von der Größenordnung der gesamten Bevölkerung der Erde ist.

Aus der obigen Betrachtung folgt, daß bei der Temperatur  $T$  (abs.) und dem Druck  $p$  die Anzahl der Moleküle pro Raumeinheit durch die Beziehung gegeben ist:

$$\begin{aligned} n &= \frac{Np}{RT} = 7,29 \cdot 10^{15} \cdot \frac{p}{T} \quad (\text{Druck in Dyn/cm}^2) \quad (6) \\ &= 9,71 \cdot 10^{19} \cdot \frac{p}{T} \quad (\text{Druck in mm Hg}). \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Genaue Beschreibungen der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Avogadroschen Zahl  $N$  findet man bei: Perrin, J.: Les Atomes. — Dushman, S.: Gen. El. Rev. 18, 1159, 1915.

### 5. Über die Anzahl der Moleküle, die auf eine Fläche treffen.

O. E. Meyer hat nachgewiesen, daß die Anzahl der Moleküle in einem abgeschlossenen Gasvolumen, welche die Einheit der Oberfläche in der Zeiteinheit treffen,  $\frac{1}{4} n \cdot \bar{c}$  ist.

Wenn man für  $n$  und  $\bar{c}$  die vorhin gefundenen Werte einführt, so ergibt sich:

$$z = \frac{1}{4} n \bar{c} = 2,653 \cdot 10^{19} \frac{p}{\sqrt{\mu T}} \quad (\text{Druck in Dyn/cm}^2). \quad (7a)$$

Für Luft bei 20° C und 10<sup>6</sup> Dyn/cm<sup>2</sup> beträgt demnach die Anzahl der Moleküle, die 1 cm<sup>2</sup> pro sec treffen, 2,88 · 10<sup>23</sup>.

Man kann in Gleichung (7a) auch die Gasmasse  $w$  einführen, die 1 cm<sup>2</sup> pro sec trifft. Bezeichnet man mit  $\rho$  die Dichte des Gases und mit  $m$  die Masse eines Moleküls, so ist:

$$\rho = \frac{\mu \cdot p}{RT}$$

und

$$w = \frac{1}{4} n \cdot m \bar{c} = \frac{1}{4} \rho \cdot \bar{c} = 43,74 \cdot 10^{-6} p \sqrt{\frac{\mu}{T}} \cdot g \cdot \text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}. \quad (7b)$$

Für Luft bei 20° C und 10<sup>6</sup> Dyn/cm<sup>2</sup> ist  $w = 13,8 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec}$ .

Langmuir benutzte die Gleichung (7a) zur Berechnung des Dampfdruckes von Metallen, die im Hochvakuum verdampfen. Da dieser Gegenstand in einem späteren Kapitel ausführlicher behandelt wird, mag es hier genügen, ein Zitat aus Langmuirs Arbeit: „Der Dampfdruck von metallischem Wolfram“ anzuführen<sup>1)</sup>:

„Wir wollen eine metallische Oberfläche betrachten, die sich mit ihrem gesättigten Dampfe im Gleichgewicht befindet. Gemäß der kinetischen Theorie fassen wir diesen Zustand als ein Gleichgewicht zwischen Verdampfung und Kondensation auf; d. h. wir nehmen an, daß diese beiden Vorgänge gleichzeitig verlaufen und von gleicher Intensität sind.“

„Bei Temperaturen, die so niedrig sind, daß der Dampfdruck geringer als 1 mmHg ist, können wir annehmen, daß die Intensität

<sup>1)</sup> Langmuir, J.: The Vapor Pressure of Metallic Tungsten, Phys. Rev. 2, 329, 1913.

der Verdampfung einer Substanz unabhängig von der Anwesenheit des sie umgebenden Dampfes ist; d. h. der Betrag der Verdampfung im Hochvakuum ist der gleiche wie bei Gegenwart von gesättigtem Dampf.

Es ist also nach Langmuir möglich, Gleichung (7) zur Berechnung des Dampfdruckes eines Metalles, z. B. Wolfram, zu benutzen, indem man die Verdampfung im Vakuum, d. h. den Gewichtsverlust bei konstanter Temperatur mißt<sup>1)</sup>.

So betrug bei einer Temperatur von 2800° abs. der beobachtete Wert von  $w$ , der Gewichtsverlust eines Wolframfadens,  $0,43 \cdot 10^{-6}/g$  pro  $cm^2$  und sec. Führen wir diese Werte in Gleichung (7b) ein, so finden wir für  $p$  den Wert  $28,6 \cdot 10^{-6}$  mm Hg oder  $38,1 \cdot 10^{-3}$  Dyn/cm<sup>2</sup>. Auf dieselbe Weise haben Langmuir und Mackay<sup>2)</sup> die Dampfdruckkurven der Metalle Wolfram, Molybdän und Platin für einen großen Temperaturbereich ermittelt.

## 6. Die mittlere freie Weglänge der Moleküle.

Während die Moleküle eines ruhenden Gases sehr hohe ungeordnete Geschwindigkeiten haben, ist allgemein beobachtet worden, daß Gase dennoch sehr langsam ineinander diffundieren. Dies ist vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie aus dadurch zu erklären, daß die Moleküle sich nicht in langen geraden Bahnen bewegen, sondern sehr viele Zusammenstöße und damit Richtungswechsel erleiden. Der Ausdruck „Zusammenstoß“ führt notwendig auf den Begriff der freien Weglänge. Diese wird vorerst als diejenige Entfernung definiert, die ein Molekül zwischen zwei Zusammenstößen mit anderen Molekülen durchläuft. Da die Größe dieser Entfernung eine Funktion der Geschwindigkeit der Moleküle ist, kommt man weiterhin in Analogie zur Geschwindigkeit zu dem Begriff der „mittleren freien Weglänge“  $\bar{L}$ , welche als die mittlere Entfernung definiert ist, die ein Molekül zwischen zwei Zusammenstößen durchläuft.

1) Nach: Goetz, A.: Phys. Z. 23, 136–142, 1922, werden glühende Wolframdrähte jedoch auch häufig durch aus ihrem Innern heraus plötzlich frei werdende Gaseinschlüsse rein mechanisch zerstäubt.

2) Langmuir und Mackay: Phys. Rev. 4, 377, 1914.

Diese Definition hat jedoch zur Voraussetzung, daß die Moleküle wirklich wie Billardkugeln zusammenstoßen, d. h. sie werden als starre elastische Kugeln angesehen, die wohldefinierte Ausdehnung besitzen und keine anziehenden und abstoßenden Kräfte aufeinander ausüben. Man hat aber allen Grund anzunehmen, daß der Bau der Moleküle und Atome außerordentlich verwickelt ist und daß die Moleküle ohne Zweifel auch Kräfte aufeinander ausüben, die komplizierte Funktionen der Entfernung sind, und zwar insbesondere dann, wenn ihre Entfernung voneinander der Größenordnung nach vergleichbar mit den Moleküldimensionen wird. Solche Annahmen erfordern schon die Erscheinungen der Oberflächenspannung und die Abweichungen vom Boyleschen Gesetz. Man kann also die Moleküle nicht einfach als starre Kugeln auffassen und muß demnach auch die freie Weglänge auf andere Weise zu definieren versuchen.

Unabhängig von jeder Vorstellung über die Gestalt der Moleküle kann man den Begriff der freien Weglänge folgendermaßen deutlich machen: Angenommen, es sei möglich, eine kinematographische Aufnahme von den Molekülen in einem gegebenen Raumelement zu machen. Betrachtet man deren Geschwindigkeitskomponenten in einer gegebenen Richtung, so findet man, daß in einer gewissen Entfernung  $L$  der Mittelwert der Geschwindigkeit in dieser Richtung geringer geworden ist; mit anderen Worten, die mittlere Anzahl der Moleküle, die in der gegebenen Richtung fliegen, ist geringer geworden, nachdem sie die Entfernung  $L$  passiert haben. In dieser Form hat der Ausdruck „mittlere freie Weglänge“ eine physikalische Bedeutung, auch ohne daß man eine bestimmte Vorstellung über die Gestalt der Moleküle einführt.

Ein anderer Weg, um dieselbe Schwierigkeit zu überwinden, besteht darin, daß man die Beziehungen zwischen der freien Weglänge und den übrigen Eigenschaften eines Gases untersucht, indem man starre kugelförmige Moleküle mit oder ohne Anziehungskraft voraussetzt. Das wirkliche Gas wird dann durch zahlenmäßige Beziehung zu den Werten dieses hypothetischen Gases charakterisiert.

Augenscheinlich muß die mittlere freie Weglänge von dem Moleküldurchmesser abhängen, und einfache Überlegungen zeigen, daß die Größe der mittleren freien Weglänge der totalen Quer-

schnittssumme der Moleküle pro Volumeinheit umgekehrt proportional sein muß. Ferner muß die Größe der Koeffizienten der inneren Reibung, der Wärmeleitfähigkeit und der Diffusion der Gase mit der freien Weglänge verknüpft sein. Ob es sich dabei um die Übertragung von Bewegungsgrößen von einer Schicht zur anderen handelt, wie bei der inneren Reibung, oder um die Übertragung von kinetischer Energie der Moleküle, wie bei der Wärmeleitung, immer hängt diese Übertragung von der Anzahl der Zusammenstöße ab, welche jedes Molekül auf seinem Wege erfährt. Aus dieser Abhängigkeit erhält man Beziehungen zwischen der mittleren freien Weglänge, dem Koeffizienten der inneren Reibung und der Wärmeleitfähigkeit einerseits und den Gleichungen, welche die mittlere freie Weglänge mit dem Moleküldurchmesser verbinden, anderseits.

## 7. Die Beziehung zwischen dem Koeffizienten der inneren Reibung und der mittleren freien Weglänge.

Ein Gas, welches durch ein enges Rohr fließt, erleidet einen Strömungswiderstand, so daß die Geschwindigkeit dieser Strömung von der Achse nach außen abnimmt, bis sie an den Wänden den Wert Null erreicht. Jede Gas-schicht, die sich parallel zur Strömungsrichtung bewegt, übt eine Tangentialkraft auf die anliegende im Sinne eines Ausgleichs der Geschwindigkeiten aus. Diese Erscheinung ist unter dem Namen „innere Reibung“ bekannt.

Als einfache Arbeitshypothese kann man nach Newton annehmen, daß die innere Reibung dem Geschwindigkeitsgradienten zwischen den Gas-schichten ebenso wie bei der Reibung

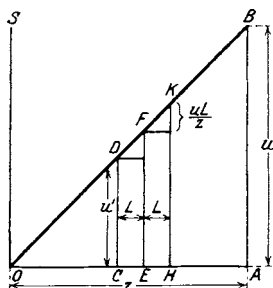


Abb. 2.

fester Körper direkt proportional ist. Weiterhin muß die Reibung von der Natur der Flüssigkeit abhängen, so daß sie bei einer zäheren zwischen benachbarten Schichten bei gegebenem Geschwindigkeitsgradienten größer ist als bei weniger zähen. Man kommt so zu folgender Definition des Reibungskoeffizienten:

Der Reibungskoeffizient wird als diejenige Tangentialkraft pro Flächeneinheit definiert, die bei der Einheit des Geschwindigkeitsgradienten zwischen den Schichten auftritt.

Mit dieser Definition ist man imstande, eine angenäherte Beziehung zwischen dem Reibungskoeffizienten und der freien Weglänge herzuleiten.

Die Strömungsgeschwindigkeit eines Gases in einer Entfernung  $z$  von einer ruhenden Oberfläche sei  $u$ . Im Falle stationärer Bewegung entlang dieser ruhenden Oberfläche wird die Geschwindigkeit stetig abnehmen, wenn man sich der Oberfläche nähert und in der Grenzschicht an der Oberfläche ganz verschwinden. Man kann darum, wie in Abb. 2, die Geschwindigkeit im Abstand  $OA = z$  durch die Ordinate  $AB = u$  darstellen und Geschwindigkeiten in dazwischenliegenden Abständen durch die entsprechenden Ordinaten unter der Linie  $OB$  abgreifen.

Darauf denkt man sich das Gas in Schichten parallel zur Oberfläche geteilt, deren Dicke gleich der freien Weglänge  $L$  ist.

Die Tangentialkraft pro Flächeneinheit zwischen benachbarten Schichten sei  $B$ . Gemäß der obigen Definition ist dann:

$$B = \eta \cdot \frac{du}{dz} \quad (8a)$$

und bei unserer vereinfachenden Annahme:

$$B = \eta \cdot \frac{u}{z}. \quad (8b)$$

Darin ist  $\eta$  der Koeffizient der inneren Reibung. Nach der kinetischen Theorie wird aber die Tangentialkraft pro Flächeneinheit durch den Teil der Bewegungsgröße der Moleküle erzeugt, der zwischen benachbarten Schichten pro Flächeneinheit übergeht<sup>1)</sup>.

Infolge der relativen Bewegung der Schichten besitzen die Moleküle, die sich aus einer Schicht größerer zu einer von geringerer Geschwindigkeit bewegen, eine größere Bewegungsgröße in Richtung der Strömung als diejenigen, welche sich entgegengesetzt bewegen.

<sup>1)</sup> Vgl. Maxwell: Phil. Mag. 4, 19, 1860. — Kundt und Warburg: Ann. Phys. 156, 1875.



Man betrachte in Abb. 2 eine Schicht  $CE$  oder  $EH$  von der Dicke  $L$ , wobei dieser besondere Wert für die Schichtdicke gewählt wird, damit man die Annahme machen kann, daß die Moleküle, wenn sie von der Ebene  $CD$  oder  $EF$  ausgehen, die gegenüberliegende Fläche erreichen, ohne Zusammenstöße zu erleiden, d. h. also, daß sie ohne Impulsänderungen die Schicht durchfliegen.

Für ein Molekül, welches von der Ebene  $CD$  ausgeht und  $EF$  erreicht, ist die Bewegungsgröße parallel zur Oberfläche  $m(u' + \bar{c})$ , worin  $u'$  die Strömungsgeschwindigkeit in der Ebene  $CD$  und  $\bar{c}$  die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle selbst bedeutet. Die Bewegungsgröße parallel zur Oberfläche, herrührend von einem Molekül, welches die Ebene  $EF$  aus der Ebene  $HK$  erreicht, ist:

$$m \left( u' + \bar{c} + 2 \frac{uL}{z} \right).$$

In einem ruhenden Gase beträgt die Anzahl Moleküle, welche die Flächeneinheit in der Zeiteinheit in einer beliebigen Richtung treffen,  $\frac{1}{6} n \bar{c}$ ; dies muß auch für diejenigen Moleküle gelten, die in senkrechter Richtung zur Ebene  $EF$  fliegen, denn es wird vorausgesetzt, daß die Strömungsgeschwindigkeit klein ist und daß die Dichte sich von einer Schicht zur anderen nicht ändern soll. Daher ist der wirkliche Anteil der Bewegungsgröße pro Flächeneinheit der Ebene  $EF$  gleich:

$$B = \frac{1}{3} m n \bar{c} \frac{uL}{z}. \quad (9)$$

Aus den Gleichungen (8) und (9) folgt alsdann:

$$\eta = \frac{1}{3} m n \bar{c} L = \frac{1}{3} \rho \bar{c} L. \quad (10)$$

Bei der Ableitung dieser Beziehung ist angenommen, daß die Moleküle sämtlich die gleiche Geschwindigkeit, und zwar die des Mittelwertes  $\bar{c}$  und die gleiche freie Weglänge  $L$  besitzen. Es ist darum einleuchtend, daß die so entwickelte Gleichung nicht genau gültig sein kann. Durch Einführung des Maxwell'schen Gesetzes der Geschwindigkeitsverteilung hat Boltzmann die Gleichung abgeleitet:

$$\eta = 0,3502 \rho \bar{c} \bar{L}^1, \quad (11)$$

worin  $\bar{c}$  die durchschnittliche Geschwindigkeit:

$$14551 \sqrt{\frac{T}{\mu}} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

bedeutet und  $\bar{L}$  als die mittlere freie Weglänge definiert ist.

O. E. Meyer hat in seiner „Kinetischen Theorie der Gase“ eine andere Methode der Berechnung angewandt und folgende Beziehung abgeleitet:

$$\eta = 0,3097 \rho \bar{c} L'. \quad (12)$$

Diese Beziehung wird in den Lehrbüchern der Physik allgemein angeführt. In den neueren Veröffentlichungen, z. B. G. Jaeger<sup>1)</sup>, Millikan und Fletcher<sup>2)</sup> u. a. wird jedoch die Boltzmannsche Formel vorgezogen. Wir folgen den letzteren und verwenden in den folgenden Berechnungen Gleichung (11) zur Bestimmung der sog. mittleren freien Weglänge<sup>3)</sup>.

Aus den vorhergehenden Gleichungen kann man für die Abhängigkeit der inneren Reibung vom Druck einen bemerkenswerten Schluß ziehen. Wie erwähnt, ist  $L$  der Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit, also der Dichte, umgekehrt proportional. Folglich ist das Produkt  $\rho L$  konstant und unabhängig vom Druck. Die Geschwindigkeit  $\bar{c}$  hängt nur von der Temperatur und dem Molekulargewicht ab. Daraus folgt, daß für jedes ideale Gas bei konstanter Temperatur die innere Reibung unabhängig vom Druck ist und proportional der Temperatur wächst. Die Bestätigung dieser zwei Schlußfolgerungen ist mit Recht als einer der größten Triumphe der kinetischen Gastheorie betrachtet worden.

Wie allgemein bekannt, verringert sich die Viskosität aller normalen Flüssigkeiten mit steigender Temperatur. Daß die innere Reibung der Gase mit steigender Temperatur wachsen muß, wurde darum als eine wichtige Folgerung betrachtet.

Bei extrem niedrigem und extrem hohem Druck ist der Schluß, daß die innere Reibung unabhängig von demselben ist, mit

<sup>1)</sup> Jaeger: Fortschritte der kinetischen Gastheorie.

<sup>2)</sup> Millikan und Fletcher: Phys. Rev. 4, 440, 1914.

<sup>3)</sup> Die mittlere freie Weglänge  $\bar{L}$  ist der arithmetische Mittelwert aller vorkommenden freien Weglängen. Die mittlere freie Weglänge  $L'$  nach O. E. Meyer verhält sich zu der mittleren freien Weglänge  $\bar{L}$  nach Boltzmann wie:  $L' \text{ Meyer} = 1,131 \bar{L} \text{ Boltzmann}$ .

den Beobachtungen nicht mehr in Übereinstimmung. Dies erklärt sich daraus, daß die oben gebrauchte Herleitung für jene Gebiete, in denen entweder Anziehungskräfte zwischen den Molekülen in Frage kommen oder der Druck so gering ist, daß ein Molekül die ganze Entfernung zwischen den einschließenden Wänden durchfliegen kann, ohne Zusammenstöße zu erleiden, nicht mehr gültig ist<sup>1)</sup>.

Tabelle 3.

Koeffizient der inneren Reibung und mittlere freie Weglänge bei normalen Drucken ( $10^6$  Dyn/cm<sup>2</sup>)

$$\bar{L} = \frac{\eta}{0,3502 \cdot \rho \cdot \bar{c}} \text{ nach Boltzmann} \quad \bar{L}' = 1,131 \bar{L} \text{ nach O. E. Meyer}$$

| Gas              | $\eta \cdot 10^7$<br>0° C | $C$       | $\eta \cdot 10^7$<br>20° C | $\rho \cdot 10^6$<br>0° C | $\bar{L} \cdot 10^6$<br>0° C | $\bar{L} \cdot 10^6$<br>20° C | $\frac{\bar{c}}{\bar{L}} \cdot 10^{-6}$<br>20° C |
|------------------|---------------------------|-----------|----------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|--|
| Luft             | 1711 (a)                  |           | 1809                       | 1277                      | 8,560                        | 9,376                         | 4940   |
| H <sub>2</sub>   | 843 (b)                   | 76,5 (c)  | 886                        | 88,72                     | 16,00                        | 17,44                         | 10060  |
| He               | 1870 (d)                  | 75,8 (e)  | 1964                       | 175,7                     | 25,25                        | 27,45                         | 4545   |
| NH <sub>3</sub>  | 919 (f)                   | 352 (g)   | 999                        | 760,8                     | 5,916                        | 6,600                         | 9152   |
| H <sub>2</sub> O | 904 (h)                   | 548 (k)   | [1320 (m)]                 | [606,0]                   |                              | [9,40]                        |  |
| CO               | 1660 (n)                  | 102 (p)   | 1752                       | 1234                      | 8,459                        | 9,232                         | 5101   |
| N <sub>2</sub>   | 1670 (q)                  | 111 (r)   | 1764                       | 1234                      | 8,500                        | 9,287                         | 5072   |
| O <sub>2</sub>   | 1905 (s)                  | 130,3 (t) | 2018                       | 1414                      | 9,046                        | 9,931                         | 4432   |
| Ar               | 2107 (u)                  | 162 (v)   | 2239                       | 1758                      | 8,982                        | 9,879                         | 3998   |
| CO <sub>2</sub>  | 1375 (w)                  | 249 (x)   | 1472                       | 1951                      | 5,560                        | 6,148                         | 6115   |
| Hg               | 1620 (y)                  |           | [5320 (z)]                 | [4200]                    |                              | [14,67]                       |  |

Mit Hilfe der vorhergehenden Gleichungen ist es möglich,  $\bar{L}$  für ein Gas unter gegebenen Bedingungen aus den Werten der inneren Reibung zu berechnen. In Tabelle 3 sind die Werte für

$$\bar{L} = \frac{\eta}{0,3502 \rho \bar{c}} \text{ angegeben; sie sind für verschiedene Gase bei}$$

$10^6$  Dyn/cm<sup>2</sup>, 0° und 20° C berechnet. Die Werte von  $\rho$  sind aus den Molekulargewichten berechnet, während die von  $\bar{c}$  aus der Tabelle 1 entnommen sind.

Bei der Wahl von  $\eta_0$  (innere Reibung bei 0° C) ist versucht worden, aus der großen Menge von verfügbaren Werten in der Literatur die neuesten und genauesten zu benutzen<sup>2)</sup>. Der Ur-

<sup>1)</sup> Untersuchungen über die innere Reibung bei niedrigen Drucken werden im letzten Teil dieses Kapitels und im Kapitel VI mitgeteilt.

<sup>2)</sup> Literaturangaben über die Bestimmung der inneren Reibung  $\eta$ : Die Literatur über dieses Gebiet ist sehr ausgedehnt. Glücklicherweise sind die meisten Angaben zusammengefaßt durch

sprung der verschiedenen Werte ist in der Fußnote angegeben. Für die innere Reibung  $\eta_{20}$  bei 20° C sind für Luft die experimentell beobachteten Werte angeführt, während in allen anderen Fällen die Gleichung von Sutherland<sup>1)</sup>:

$$\eta_{20} = \eta_0 \left( \frac{273,1 + C}{293,1 + C} \right) \left( \frac{293,1}{273,1} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (13a)$$

verwandt ist, in der  $C$  eine Konstante für das jeweilige Gas bedeutet.

Fisher: Phys. Rev. 24, 385, 1904. — Chapman: Phil. Trans. A 211, 433, 1911. — Gilchrist: Phys. Rev. 1, 124, 1913. — In Deutschland findet man eine vollständige Aufzählung der Forschungsarbeiten und der gefundenen Zahlwerte für „die Zähigkeit“ im Tabellenwerk von Landolt-Börnstein-Scheel-Roth: 1, 188 bzw. 126. — Millikan hat bei seinen Präzisionsmessungen der Ladung des Ions die Bestimmung von Gilchrist benutzt. Nach Millikan ist der beste Wert für den Koeffizienten der inneren Reibung der Luft:  $\eta_t = 0,00018240 - 0,000000493(23 - t)$ ,  $23 > t > 12$ ; danach ist  $\eta_{20} = 0,0001809$ , wie in Ann. Physik 41, 759, 1913 angegeben. Für  $\eta_0$  nimmt Millikan das Mittel aus den weiter unten unter (a) angegebenen Werten: 0,0001711. Diesen Wert haben wir als wahrscheinlich genauesten auch benutzt. — Vogel: Ann. Physik 43, 1235, 1914, hat ähnliche Messungen für andere Gase durchgeführt. Da er für Luft  $\eta_0 = 1724 \cdot 10^{-7}$  angibt, haben wir unsererseits seine Werte umgerechnet, um sie mit den anderen angegebenen Werten in Übereinstimmung zu bringen. Im folgenden sind sie als „Vogels korrigierte Werte“ zitiert. Folgende Autoren haben noch Werte mitgeteilt: Kaye und Laby: Tables of Constants; Jellinek, Phys. Chemie 1, 1, 305–307; Markowski: Ann. Physik 14, 742; Rankine, A. O.: Proc. Roy. Soc. 86, 162, 1911; 88, 575, 1913; 91, 201, 1915; 100, 429, 1922; Phil. Mag. 38, 582, 1919. — In der Tabelle 3 bezeichnen die kleinen Buchstaben die Mittelwerte für  $\eta_0 \cdot 10^7$  folgender Autoren: (a) Breitenbach 1708,7, Fisher 1709,2, Holman 1715,7; (b) Vogel 844, Chapman 854, Markowski 841; (c) Fisher; (d) Vogel 1862, Chapman 1885; (e) Fisher 76,2, Chapman 75,3; (f) Vogel; (g) Vogel; (h) Jellinek; (k) Vogel; (m) Kaye u. Laby, die in eckigen Klammern angeführten Zahlwerte gelten für 100° C; (n) Vogel; (p) Fisher; (q) Vogel 1666, Chapman 1672, Markowski 1674; (r) Fisher 110,4, Chapman 111,7, Vogel 110,6; (s) Vogel 1905, Chapman 1900; (t) Chapman 130,3, Fisher 131,1, Vogel 133; (u) Chapman 2107, Vogel 2100; (v) Chapman; (w) Vogel 1370, Fisher 1387; (x) Chapman 249, Vogel 277, Kaye 240 und Laby; (y) Kaye und Laby; (z) Kaye und Laby; die in eckigen Klammern angeführten Werte gelten für 300° C.

<sup>1)</sup> Die Ableitung dieser Gleichung wird auf S. 127 erklärt.

### 8. Die Häufigkeit der Zusammenstöße.

Aus den Werten von  $\bar{L}$  und  $\bar{c}$  erhält man die Frequenz der Zusammenstöße:  $\frac{\bar{c}}{\bar{L}}$ , d. h. die Durchschnittszahl pro Sekunde. Sie ist in der letzten Spalte der Tabelle 3 angegeben. Aus ihr ersieht man, daß ein Stickstoffmolekül unter normalen Bedingungen in der Zeiteinheit mehr als 5 Milliarden Zusammenstöße erleidet. Es ist darum nicht überraschend, daß Gase verhältnismäßig langsam diffundieren.

### 9. Die direkte Bestimmung der mittleren freien Weglänge.

Der Betrag der mittleren freien Weglänge ist unter normalen Verhältnissen außerordentlich klein. Wie man aus der Tabelle 3 sieht, beträgt sie ungefähr  $10^{-5}$  cm, wächst aber mit sinkendem Druck. Bei 1 Dyn/cm<sup>2</sup>, einem Druck, den man im allgemeinen beim Evakuieren von Glühlampen erreicht, liegt die mittlere freie Weglänge für die meisten Gase zwischen 5 und 10 cm. Ein Wolframmolekül, das von einem glühenden Faden emittiert wird, erleidet dann sehr wenig oder gar keine Zusammenstöße auf seinem Wege zu der Kolbenwand, wie man aus den scharf begrenzten, geschwärzten Stellen auf den Wänden, die bei lange gebrauchten Glühlampen auftreten, schließen muß.

Direkte Bestimmungen der freien Weglänge sind von Lenard<sup>1)</sup>, Robinson<sup>2)</sup> und Franck und Hertz<sup>3)</sup> ausgeführt. Sie bestimmten den durchschnittlichen Weg, den ein Gasion zwischen zwei Zusammenstößen durcheilte. Ein geladenes Molekül (Ion) von genügend hoher Geschwindigkeit ist imstande, durch Stoß weitere Ionen zu erzeugen. Es ist daher möglich, die minimale Entfernung zu messen, die zwei Ebenen in einem Gas haben müssen, damit Ionen, die von einer Ebene zur anderen gehen, gerade noch Stoßionisation bewirken können. Dieser Ebenenabstand ist aber fast gleich der mittleren freien Weglänge. Franck und Hertz erhielten die folgenden Resultate:

<sup>1)</sup> Lenard: Ann. Physik 12, 714, 1903.

<sup>2)</sup> Robinson: Phys. Z. 11, 11, 1910.

<sup>3)</sup> Franck und Hertz: Verh. d. Deutsch Phys. Ges. 14, 596, 1912; 15, 373, 1913.

Tabelle 4.

Freie Weglängen in Abhängigkeit vom Druck nach Franck und Hertz.

| Gas            | Druck<br>Dyn/cm <sup>2</sup> | $\bar{L}$<br>cm | $\bar{L}$ berechnet für 20° C |          |
|----------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|----------|
|                |                              |                 | O. E. Meyer                   | Boltzman |
| H <sub>2</sub> | 45                           | 0,436           | 0,438                         | 0,388    |
| H <sub>2</sub> | 81                           | 0,256           | 0,243                         | 0,215    |
| H <sub>2</sub> | 152                          | 0,146           | 0,130                         | 0,115    |
| H <sub>2</sub> | 1670                         | 0,014           | 0,012                         | 0,011    |
| He             | 124                          | 0,256           | 0,250                         | 0,221    |

Die beobachteten Werte von  $\bar{L}$  scheinen besser mit den nach der Gleichung (12) von Meyer berechneten (Spalte 4) übereinzustimmen. Der experimentelle Nachweis ist jedoch nicht ausreichend, um eine Entscheidung für eine der beiden Gleichungen mit Sicherheit zu treffen.

Man muß in diesem Zusammenhang bemerken, daß für ein unendlich kleines Teilchen in einem Gase die mittlere freie Weglänge nach Maxwell  $4\sqrt{2}L$  ist, worin  $L$  die freie Weglänge für das Gasmolekül selbst ist. Diese Beziehung ist zur Berechnung der freien Weglänge von Elektronen in Gasen verwandt worden. Es gibt aber zur Zeit wenig oder gar keinen experimentellen Beweis für die Berechtigung dieser Annahme. Einige mit dem Ionisationsmanometer ausgeführte Versuche von C. G. Found und dem Verfasser haben dagegen gezeigt, daß die so erhaltenen Werte für die mittleren freien Weglängen viel größer als die erwarteten sind<sup>1)</sup>. Partzsch<sup>2)</sup> hat ebenfalls gefunden, daß beim Zusammenstoß von photoelektrisch ausgelösten Elektronen mit Gasmolekülen die wirklich beobachteten Werte der mittleren freien Weglänge ungefähr doppelt so groß sind wie die nach der Maxwellschen Formel berechneten.

## 10. Der Zusammenhang zwischen der inneren Reibung, der Wärmeleitfähigkeit und der Diffusion.

Es war ein großer Erfolg der kinetischen Theorie der Gase, als sie den Schluß erlaubte, daß die innere Reibung unabhängig

<sup>1)</sup> Die neuesten Untersuchungen von H. Sponer: Z. f. Ph. 18, 249—257, 1923, zeigen, daß eine Abhängigkeit der freien Weglängen langsamer Elektronen in Edelgasen von der Geschwindigkeit besteht.

<sup>2)</sup> Partzsch: Ann. Physik 44, 556, 1914.

vom Druck ist. Sie führte jedoch noch zu weiteren wichtigen Resultaten, indem sie die Existenz einfacher Beziehungen zwischen den Koeffizienten der inneren Reibung, der Wärmeleitfähigkeit und der Diffusionsgeschwindigkeit voraussagte.

Wie bei der inneren Reibung betrachte man zwei Schichten  $CE$ ,  $EH$  (Abb. 2) von der Dicke  $L$ , die zwischen zwei Begrenzungsebenen mit den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  liegen.  $c_v$  bezeichne die spezifische Wärme. Der relative Temperaturabfall zwischen den Ebenen  $CD$  und  $HK$  ist gleich:

$$2(T_1 - T_2) \frac{L}{z}$$

Daher ist die übertragene Wärmemenge pro Flächeneinheit:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{6} n \bar{c} \cdot 2m c_v \frac{T_1 - T_2 \cdot L}{z} \\ &= \frac{1}{3} \rho \bar{c} c_v \cdot L \frac{(T_1 - T_2)}{z} \end{aligned}$$

und der Koeffizient der Wärmeleitfähigkeit:

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{c} c_v L. \quad (14)$$

Aus Gleichung (10) und (14) folgt dann:

$$\kappa = \eta c_v. \quad (15a)$$

Eine genauere Berechnung der Wärmeleitfähigkeit zeigt, daß diese Gleichung nicht exakt genug ist und besser in der Form geschrieben wird:

$$\kappa = A \cdot \eta \cdot c_v, \quad (15b)$$

worin  $A$  eine Konstante größer als 1 ist. Der Wert von  $A$  hängt von der Natur der Kräfte, die zwischen den Molekülen herrschen und von dem Bau der Moleküle selbst ab.

Chapman<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß der Wert der Konstanten  $A$  für einatomige Gase mit sehr großer Annäherung 2,5, für zweiatomige 1,9 und für mehratomige weniger als 1,9 betragen muß, was experimentell durch Eucken<sup>2)</sup> bestätigt worden ist.

<sup>1)</sup> Chapman, S.: Phil. Trans. A. 211, 433, 1911.

<sup>2)</sup> Eucken: Phys. Z. 14, 324, 1914. Vgl. außerdem Jeans: S. 317.

Tabelle 5, die Euckens Arbeit entnommen ist, gibt die experimentellen Werte von  $\alpha$  nach Eucken, von  $\eta$  nach Vogel und von  $c_v$ , dazu die beobachteten Werte von  $A$  bei  $T = 273^0$  wieder. Korrekturen wurden an den Werten der Tabelle 5 nicht vorgenommen, da nur beabsichtigt ist, die Abhängigkeit von  $A$  zu zeigen.

Tabelle 5.  
Koeffizienten der Wärmeleitfähigkeit und der inneren Reibung.

| Gas              | $\alpha \cdot 10^7$ | $\eta \cdot 10^7$ | $c_v$  | A<br>beobachtet | A<br>berechnet |
|------------------|---------------------|-------------------|--------|-----------------|----------------|
| He               | 3360                | 1876              | 0,746  | 2,40            | } 2,50         |
| Ar               | 390                 | 2102              | 0,0745 | 2,49            |                |
| H <sub>2</sub>   | 3970                | 850               | 2,38   | 1,965           | } 1,90         |
| N <sub>2</sub>   | 566                 | 1676              | 0,177  | 1,905           |                |
| O <sub>2</sub>   | 570                 | 1922              | 0,155  | 1,913           |                |
| CO               | 542,5               | 1672              | 0,177  | 1,835           |                |
| NO               | 555                 | 1794              | 0,1655 | 1,870           |                |
| CO <sub>2</sub>  | 337                 | 1380              | 0,1500 | 1,628           |                |
| H <sub>2</sub> O | (429)               | 1006              | 0,342  | 1,25            |                |
| NH <sub>3</sub>  | 513,5               | 926               | 0,388  | 1,43            |                |

Ähnlich kann gezeigt werden, daß die Diffusionskonstante zwischen zwei Gasen proportional dem Koeffizienten der inneren Reibung ist. Diese Beziehungen sind jedoch sehr kompliziert.

## 11. Die Beziehungen zwischen dem Moleküldurchmesser und der mittleren freien Weglänge.

Die Untersuchungen über die Struktur der Atome haben gezeigt, daß man es durchaus nicht mit harten elastischen Kugeln zu tun hat, wie sie die kinetische Gastheorie ursprünglich voraussetzt. — Nach den gegenwärtigen Vorstellungen über die Struktur des Atoms besteht dasselbe aus einem positiv geladenen Kern, der von einem oder mehreren Elektronen umlaufen wird. Der Durchmesser des Kernes ist außerordentlich klein im Vergleich zu dem Durchmesser der Elektronenbahnen, so daß es z. B. für die Alphateilchen, welche dieselbe Masse wie ein Heliumatom haben, möglich ist, durch das Atom eines Schwermetalles, wie etwa Gold, hindurch zu gelangen. Es ist darum anzunehmen, daß im



Fall chemischer Kombinationen die Atome sich bei der Molekülbildung durchdringen. (Der Nachweis der Kompressibilität der Atome ist durch T. W. Richards erbracht worden.) Dennoch ist man berechtigt, vom Durchmesser eines Moleküls zu sprechen, wenn man ihn sich als die kleinste Entfernung vorstellt, bis auf die sich die Mittelpunkte zweier Moleküle nähern können. Zwar ist durch diese Definition nicht alles bestimmt, aber man kann sie doch als physikalische Grundlage für mathematische Betrachtungen verwenden.

Indem Clausius die Moleküle als kugelförmig und von gleicher mittlerer Geschwindigkeit  $\bar{c}$  annahm<sup>1)</sup>, zeigte er, daß für diesen Fall die freie Weglänge ist:

$$L = \frac{3}{4\pi n \sigma^2}. \quad (16)$$

$\sigma$  ist der doppelte Radius der kugelförmig gedachten Moleküle.

Wenn man bedenkt, daß die Molekulargeschwindigkeiten sich nach dem Maxwell'schen Gesetz verteilen, so kann man zeigen, daß die mittlere freie Weglänge wird:

$$\bar{L} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n \sigma^2}. \quad (17)$$

Jeans hat jedoch darauf hingewiesen, daß diese Gleichung nicht streng gültig sein kann, da sie keine Rücksicht auf die Tendenz zur Erhaltung der Geschwindigkeiten nach den Zusammenstößen nimmt<sup>2)</sup>. „Im Durchschnitt kann keine bloße Umkehrung des Vorzeichens der Geschwindigkeit oder ihr Abfall auf Null auftreten, sondern es herrscht eine Tendenz vor, die ursprüngliche Geschwindigkeitsrichtung beizubehalten.“ Jeans zeigte für den Zusammenstoß zweier ähnlicher Moleküle, deren relative Geschwindigkeiten zwischen Null und Unendlich liegen, daß der durchschnittliche Wert der Richtungserhaltung nahezu zwei Fünftel von dem Wert ist, den sie bei gleichen Geschwindigkeiten haben würden. Das heißt: im Durchschnitt werden die Moleküle, die in einer gegebenen Richtung fliegen, nach dem Zusammenstoß drei Fünftel

<sup>1)</sup> Vgl. Jellinek: S. 287–292. — Meyer, O. E.: S. 161–163.

<sup>2)</sup> Jeans: S. 276ff.

ihrer Geschwindigkeitskomponente in dieser Richtung verloren haben. Daher muß nach Jeans die Gleichung geschrieben werden:

$$\bar{L} = \frac{1,319}{\sqrt{2} \pi n \sigma^2}. \quad (18)$$

Diese Definition der freien Weglänge kann auch auf den Fall ausgedehnt werden, daß die Moleküle irgendeinem anderen Kraftgesetz gehorchen und daß keine Zusammenstöße stattfinden. Es ist früher (S. 14) erwähnt worden, daß man  $\bar{L}$  aus dem Zahlenverhältnis der Moleküle definieren kann, die in einer bestimmten Richtung zu einem Punkte hinfliegen, zu der Anzahl derjenigen, welche in derselben Richtung einen weiter entfernten Punkt erreichen. Jeans Vorstellung von der Erhaltung der Geschwindigkeiten führt daher zu der folgenden Definition der mittleren freien Weglänge, die für alle Fälle gleichartiger Moleküle gelten muß: Man kann die mittlere freie Weglänge als die doppelte Entfernung definieren, welche die Moleküle, die in irgendeinem Augenblick in einer gegebenen Richtung fliegen, durchheilen, bevor sie 60% ihrer Geschwindigkeitskomponente in dieser Richtung verloren haben.

Diese Definition ist dem Verfasser durch Dr. I. Langmuir mitgeteilt worden. Sie weicht von der üblichen ab, hat aber den Vorteil größerer Anschaulichkeit.

Nach Chapman ist auch Jeans' Formel nicht ganz genau. Er hat gezeigt, daß für harte elastische Kugeln ohne Anziehungskräfte

$$\eta = \frac{0,4909}{\sqrt{2} \pi n \sigma^2} \rho \bar{c} \quad (19)$$

ist. Vergleicht man Gleichung (19) mit (11), so sieht man, daß nach Chapman

$$\begin{aligned} \bar{L} &= \frac{0,4909}{0,3502 \sqrt{2} \pi n \sigma^2} \\ \bar{L} &= \frac{1,402}{\sqrt{2} \pi n \sigma^2} \end{aligned} \quad (20)$$

ist<sup>1)</sup>. Die Formel (20) ist aber nur für harte elastische Kugeln bei

<sup>1)</sup> Vgl. auch: Z. f. Phys. 12, 24, 1923; Phil. Mag. 42, 601, 1921; Proc. Roy. Soc. 98, 360, 1921.

Abwesenheit von Anziehungskräften richtig. Setzt man diese voraus, so muß natürlich die mittlere freie Weglänge verkürzt werden, und in Übereinstimmung mit Sutherland<sup>1)</sup> müßte man für Gleichung (20) schreiben:

$$\bar{L} = \frac{1,402}{\sqrt{2} \pi n \sigma^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right)} \quad (21)$$

worin  $C$  eine Konstante für jedes Gas ist, deren Wert aus dem Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung bestimmt werden kann.

Diese Gleichung, kombiniert mit Gleichung (19) und (11), führt zu folgendem Ausdruck für die Abhängigkeit des Koeffizienten der inneren Reibung von der Temperatur:

$$\eta_T = \eta_{273} \left( \frac{273,1 + C}{T + C} \right) \left( \frac{T}{273,1} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (13b)$$

Man hat gefunden, daß die Gleichung von Sutherland sehr gut mit dem Experiment übereinstimmt. Deshalb erscheint es auch gerechtfertigt, die Moleküle für gastheoretische Untersuchungen angenähert als harte, elastische Kugeln zu betrachten, in deren Umgebung Kraftfelder auftreten.

Mit Hilfe von Gleichung (21) und (11) kann man, wenn  $n$  bekannt ist, den Moleküldurchmesser aus dem Koeffizienten der inneren Reibung berechnen.

## 12. Der Zusammenhang zwischen dem Moleküldurchmesser und der van der Waalsschen Konstanten $b$ .

Das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz  $p \cdot \bar{v} = \bar{R} T$  hat bei hohen Drucken oder so niedrigen Temperaturen, bei welchen die Gase kondensieren, keine Gültigkeit mehr.

Van der Waals fand, daß das Verhalten der Gase in der Umgebung der „Kritischen Temperatur“ und des „Kritischen Druckes“<sup>2)</sup> quantitativ durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann:

$$\left( p + \frac{a}{\bar{v}^2} \right) (\bar{v} - b) = \bar{R} T. \quad (22)$$

<sup>1)</sup> Sutherland: Phil. Mag. 36, 507, 1893.

<sup>2)</sup> Dushman, S.: „The absolute Zero“, Gen. El. Rev., Febr. u. April 1915.

In dieser Gleichung stellt  $\frac{a}{v^2}$  eine Korrektur für  $p$  dar, welche die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen berücksichtigt<sup>1)</sup>. Die Konstante  $b$  ist gleich dem vierfachen Volumen der Moleküle, also

$$\frac{b}{4} = N \frac{\pi}{6} \cdot \sigma^3,$$

woraus folgt:

$$\sigma^3 = \frac{3b}{2N\pi}, \quad (23)$$

$N = 6,062 \cdot 10^{23}$  ist die Avogadro'sche Zahl.

Der Wert dieser Konstanten  $b$  kann für jedes Gas aus der kritischen Temperatur ( $T_c$ ) und dem kritischen Druck ( $p_c$ ) mit Hilfe der Beziehung

$$b = \frac{\bar{R} T_c}{8 p_c} \quad (24)$$

gefunden werden. In dieser Gleichung ist  $b$  das Volumen in Kubikzentimeter pro Molekulargewicht. Gewöhnlich wird aber diese Konstante in Bruchteilen des Gesamtvolumens bei 0° C und 1 Atm Druck angegeben ( $b_t$ ). Dann kann man für  $b$  schreiben:  $b = b_t \cdot 22412$ .

Jeans<sup>2)</sup> hat darauf nachgewiesen, daß der Wert von  $b$ , der mit Hilfe von Gleichung (24) berechnet ist, nicht genau gültig sein kann, weil  $b$  und  $a$  in der van der Waalsschen Gleichung nicht bis zum Gebiete der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes konstant sind. Er empfiehlt darum,  $b$  aus den beobachteten Abweichungen vom Boyleschen Gesetz [Gleichung (22)] zu berechnen.

Es gibt noch eine dritte Methode zur Berechnung des Moleküldurchmessers. Nach Clausius und Mossotti kann man nämlich das von den Molekülen wirklich eingenommene Volumen aus der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$ , oder dem Brechungsindex  $\sqrt{\epsilon}$  mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnen:

$$n \frac{\pi}{6} \sigma^3 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}. \quad (25)$$

<sup>1)</sup> Über die Berechnung der Kräfte vgl. Debye, P.: Die Van der Waalsschen Kohäsionskräfte, Ph. Z. 21, 178—187, 1920.

<sup>2)</sup> Jeans: S. 174ff.

Tabelle 6. Moleküldurchmesser.

| Gas              | I<br>· 10 <sup>-8</sup> cm | II<br>· 10 <sup>-8</sup> cm | III<br>· 10 <sup>-8</sup> cm | IV<br>· 10 <sup>-8</sup> cm | V<br>· 10 <sup>-8</sup> cm |
|------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| H <sub>2</sub>   | 2,403                      | 2,38                        | 2,52                         | 2,341                       | 1,91                       |
| N <sub>2</sub>   | 3,146                      | 3,13                        | 3,08                         | 3,146                       | 2,41                       |
| O <sub>2</sub>   | 2,975                      | 2,96                        | 2,89                         | 2,919                       | 2,32                       |
| He               | 1,905                      | 1,91                        | 1,96                         | 2,646                       | 1,18                       |
| Ne               |                            | 2,35                        |                              |                             |                            |
| Ar               | 2,876                      | 2,87                        | 2,85                         | 2,939                       | 2,36                       |
| Kr               |                            | 3,19                        | 3,14                         |                             |                            |
| Xe               |                            | 3,51                        | 3,42                         |                             |                            |
| Cl <sub>2</sub>  |                            |                             |                              |                             | 3,33                       |
| Br <sub>2</sub>  |                            |                             |                              |                             | 3,88                       |
| I <sub>2</sub>   |                            |                             |                              |                             | 4,56                       |
| Hg               |                            |                             |                              | 3,013                       |                            |
| H <sub>2</sub> O |                            |                             |                              | 2,887                       | 2,28                       |
| CO               | 3,190                      |                             |                              | 3,121                       | 2,52                       |
| CO <sub>2</sub>  | 3,335                      | 3,30                        | 3,40                         | 3,231                       | 2,78                       |
| NH <sub>3</sub>  | 2,967                      |                             |                              | 3,080                       |                            |

In Tabelle 6 sind die nach den verschiedenen Methoden berechneten Werte der Moleküldurchmesser für mehrere Gase angegeben. Die erste Spalte gibt die Werte von  $\sigma$  an, die aus der mittleren freien Weglänge  $\bar{L}$  nach der Gleichung (21) berechnet sind. Die Werte von  $C$  und  $\bar{L}$  sind aus der Tafel 3 entnommen. In der Spalte II sind die kürzlich von S. Chapman<sup>1)</sup> und A. O. Rankine<sup>2)</sup> mit Hilfe der etwas umgeänderten Gleichung (21) erhaltenen Werte angegeben. Spalte III enthält die von Chapman mit Hilfe von Gleichung (23) berechneten Werte;  $b$  erhielt er aus der beobachteten Abweichung vom Boyleschen Gesetz. Spalte IV gibt die Werte, die aus der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck mit Hilfe von Gleichung (24) berechnet sind. Als „Kritische Temperatur“ und „Kritischer Druck“ wurden die Werte von Jellinek<sup>3)</sup> verwandt. Spalte V enthält die von Sackur<sup>4)</sup> aus dem Berechnungsindex der  $D$ -Linie berechneten Werte von  $\sigma$ . Diese sind wegen des Unterschiedes zwischen den Werten von  $N$ , die von Sackur und vom Verfasser verwandt wurden, korrigiert. Fernerhin sind noch Berech-

<sup>1)</sup> Chapman: Phil. Trans. Roy. Soc. A. 216, 279, 1916.

<sup>2)</sup> Rankine, A. O.: Proc. Roy. Soc. 98, 360, 1920.

<sup>3)</sup> Jellinek: I, 1, 444, 445.

<sup>4)</sup> Sackur, O.: Ann. Physik 40, 87, 1913.

nungen über die Größe des Moleküldurchmessers von J. L. Jeans<sup>1)</sup>, R. Eucken<sup>2)</sup> und A. Heydweiller<sup>3)</sup> ausgeführt.

Die Übereinstimmung zwischen den Werten in den ersten drei Spalten ist sehr gut. Im Hinblick auf Jeans' eben erwähnte Kritik ist es klar, daß die Werte in Spalte IV nicht als so genau wie diejenigen in Spalte III angesehen werden können. Diejenigen in Spalte V zeigen, daß die Methode, nach der sie berechnet sind, nur Näherungsergebnisse liefern kann.

Wie durch Rankine hervorgehoben wurde, gründen sich alle obenerwähnten Berechnungen auf die Annahme kugelförmiger Moleküle. Er schreibt<sup>4)</sup>: „Will man zum Beispiel zweiatomige Moleküle, etwa Chlor, betrachten, so stößt man auf die Schwierigkeit, daß man nicht mehr berechtigt ist, die Moleküle als kugelförmig anzusehen. Bisher war es notwendig, sie so zu betrachten, um durch die Formeln, die streng nur für einige bestimmte Atome anwendbar sind, einen mittleren Atomdurchmesser zu bekommen. Alle Formeln der inneren Reibung ermöglichen nur, einen Mittelwert von  $\pi\sigma^2$  zu berechnen, welcher die wirksame Oberfläche darstellt, die ein Molekül den übrigen, die aus allen möglichen Richtungen darauf treffen, bietet.“ Rankine hat darum versucht, die wirkliche Anordnung der Atome in einem Molekül ( $O_2$ ) auf der Grundlage der Lewis-Langmuirschen Theorie der Atomstruktur zu berechnen, und zwar unter Benutzung der von W. L. Bragg gemessenen Atomabstände in Kristallverbänden<sup>5)</sup>. Es ergab sich als Modell für ein derartiges zweiatomiges Molekül ein Rotationsellipsoid, dessen große Achse in der Verbindungslinie der Mittelpunkte der beiden Atome liegt.

## Allgemeine Betrachtungen über Gase bei geringen Drucken.

### 1. Die geradlinige Bewegung der Gasmoleküle im Rezipienten.

Wie bereits erwähnt, ist der Druck, der bei Hochvakuumerscheinungen in Frage kommt, im allgemeinen geringer als

1) Jeans: S. 341.

2) Eucken, R.: Phys. Z. 14, 324, 1913.

3) Heydweiller, A.: Ann. Physik 42, 1273, 1913.

4) Rankine, A. O.: Proc. Roy. Soc. 98, 360, 1920.

5) Bragg, W. L.: Phil. Mag. 40, 169, 1920.

1 Dyn/cm<sup>2</sup> = 0,00075 mm Hg-Säule. Bei demselben ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle mindestens von derselben Größenordnung wie die Dimensionen der Gefäße, die beim Experimentieren verwandt werden. So beträgt nach Tabelle 3 die mittlere freie Weglänge bei dem genannten Druck für die meisten Gase ungefähr 10 cm. Daraus folgt, daß die Mehrzahl der Moleküle sich im Rezipienten in geraden Bahnen bewegen und daß die Zahl der Zusammenstöße von Molekülen, verglichen mit der Anzahl der Molekülstöße auf die Gefäßwände, sehr klein wird. Die folgenden Betrachtungen sollen dies noch näher erläutern.

Es sei ein Würfel vom Volumen  $D^3$  cm<sup>3</sup> gegeben; die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit sei  $n$ . Dann ist die Anzahl der Zusammenstöße zwischen den Gasmolekülen pro Sekunde gleich:

$$Z = nD^3 \frac{\bar{c}}{\bar{L}}$$

Die Gesamtzahl der Molekülstöße auf die Wände des Würfels ist in jeder Sekunde:

$$A = 6D^2 n \frac{\bar{c}'}{4},$$

d. h.: das Verhältnis zwischen der Anzahl der Moleküle, die auf die Wände treffen und derjenigen, die untereinander kollidieren, ist durch das Verhältnis der mittleren freien Weglänge zu der Länge einer Seite des Würfels gegeben. Man kann leicht zeigen, daß die Form des Gefäßes keinen Einfluß auf dieses Verhältnis hat.

Der Quotient  $\frac{A}{Z}$  ist proportional  $\frac{\bar{L}}{D}$ , wobei  $D$  die Entfernung zwischen den Wänden ist. Ist  $D$  von der Größenordnung 10 cm, so ist  $A$  größer als  $Z$ , wenn  $\bar{L}$  größer als 10 cm ist, d. h. wenn der Druck geringer ist als 0,00075 mm Hg. Folglich muß man erwarten, daß bei Drucken von 0,00075 mm Hg und darunter die Moleküle sich in geraden Bahnen auf die Gefäßwände zu bewegen.

Eine bekannte Erläuterung dieser Tatsache ist die Erzeugung von scharfen Schatten in Glühlampen mit weißglühendem Faden (Halbwattlampen). Wie die Untersuchungen von Langmuir und Mackay<sup>1)</sup> gezeigt haben, rührt die Schwärzung der Gefäßwände bei

<sup>1)</sup> Langmuir und Mackay: Am. Inst. Electr. Eng. Trans. 32, 1921, 1913.

gewöhnlichen Lampen mit Wolframfäden von der Verdampfung des Fadens her. Der Druck in diesen Lampentypen ist unter normaler Belastung geringer als  $0,01 \text{ Dyn/cm}^2$ <sup>1)</sup>, so daß die mittlere freie Weglänge der Wolframotope in der Größenordnung von mehreren 100 cm liegt. Folglich sind auch die Zusammenstöße zwischen diesen Atomen und den Molekülen der Restgase sehr

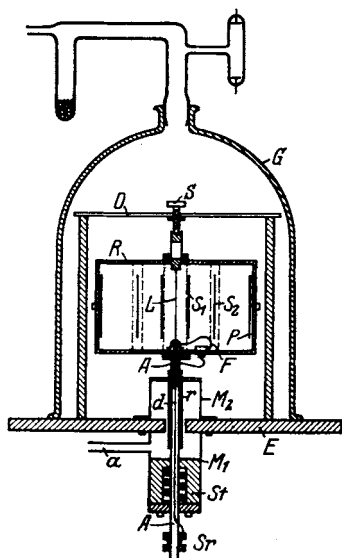


Abb. 3.

seltener, und die Wolframotope fliegen direkt auf die Gefäßwände, an denen sie sofort kondensiert werden. Bringt man zwischen Heizfäden und Glaswand irgendwelche Gegenstände, so kann man auf den Wänden scharfe Schatten derselben erhalten, wenn das Vakuum gut ist, dagegen sind die Schatten sehr viel weniger scharf, wenn in dem Glaskolben noch Drucke von einigen  $\text{Dyn/cm}^2$  selbst inaktiver Gase wie Argon herrschen. Ähnliche Erscheinungen sind bei der Verdampfung anderer Metalle, wie Quecksilber und Natrium, beobachtet worden<sup>2)</sup>.

Die Tatsache, daß man bei sehr tiefen Drucken durch die Verdampfung des Metalles wohl-

definierte Schatten erhalten kann, ist kürzlich von O. Stern<sup>3)</sup> zur direkten Messung der Translationsgeschwindigkeit der Moleküle verwandt worden. Das Prinzip der Sternschen Methode ist folgendes:

Der Dampf wird durch Verdampfung eines metallischen

<sup>1)</sup> Dushman, S.: Phys. Rev. 5, 223, 1915.

<sup>2)</sup> Dunoyer, L.: „Les Idées modernes sur la Constitution de la Matière“, S. 215, 1913, gibt eine interessante Diskussion der Erscheinungen bei tiefen Drucken, insbesondere mit Rücksicht auf Knudsens Arbeit (vgl. S. 34).

<sup>3)</sup> Stern, O.: Z. f. Phys. 2, 49; 3, 417, 1920. — Sc. Abst. 24, 12, 544, 1921.



Glühfadens in einem guten Vakuum erzeugt ( $10^{-4}$  mm Hg). Die Dampfmoleküle fliegen durch zwei Spalte  $S_1$  und  $S_2$  auf eine Platte  $P$  und bilden dort einen scharf abgegrenzten Niederschlag. Wenn jetzt die Spalte mitsamt der Auffangplatte um die Achse  $L$  senkrecht zur Bahn der Moleküle rotieren, so ist der auf der Platte gebildete Niederschlag entgegen der Rotationsrichtung um die Größe  $s$  versetzt, welche wie folgt berechnet werden kann:

Ist  $l$  die Entfernung zwischen der Achse  $L$ , in welcher sich der glühende Draht befindet, und der Auffangplatte  $P$ ,  $\nu$  die Rotationsfrequenz des Systems  $R$ , so ist es klar, daß in der Zeit  $\tau$ , in welcher die Moleküle von  $L$  nach  $P$  fliegen, die Platte sich um eine Strecke  $s$  vorwärts bewegt hat,

$$s = 2\pi l \cdot \nu \tau.$$

Die Geschwindigkeit  $c$  der Moleküle ist aber  $= \frac{l}{\tau}$ ; es wird mithin:

$$s = 2\pi \nu \frac{l^2}{c}.$$

Auf diese Weise kann man durch Messung von  $s$  die Geschwindigkeit der Moleküle direkt bestimmen.

Das Experiment wurde mit einem silberbedeckten Platindraht ausgeführt und ergab Geschwindigkeitswerte der verdampfenden Silberatome, welche mit großer Annäherung den mit Hilfe von Gleichung (5) berechneten entsprachen (etwa 600 m/sec). Es ist zu beachten, daß in der genannten Gleichung die Geschwindigkeit vom Molekulargewicht abhängt. Stern hat deshalb darauf hingewiesen, daß die obige Methode auch zur Bestimmung der Molekulargewichte im Gaszustande verwandt werden kann.

## 2. Die Gesetze der Molekularströmung.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen erhellt, daß die Durchflußmenge von Gasen durch Röhren oder enge Öffnungen bei sehr geringen Drucken einzig und allein durch die Häufigkeit begrenzt ist, mit der die Moleküle, welche die Wände der Röhre treffen, durch Reflexion in die Einfallrichtung zurückgelangen.

Bei höheren Drucken wird die Durchflußmenge durch enge Röhren durch das Poiseuillesche Gesetz gegeben:

$$Q_1 = \frac{D^4 (p_b - p_a) p}{128 \eta l} \cdot \pi, \quad (26)$$

worin  $Q_1$  die durchfließende Gasmenge ist, gemessen in  $p \cdot V$ ,  $D$  der Durchmesser und  $l$  die Länge des Rohres.  $\eta$  ist der Koeffizient der inneren Reibung,  $p$  der Druck, bei welchem  $Q_1$  gemessen ist, und  $p_b - p_a$  das Druckgefälle längs des Rohres. Bei normalen Drucken muß die durchfließende Gasmenge von der Häufigkeit der Molekülzusammenstöße abhängen, so daß in der Gleichung der Koeffizient der inneren Reibung erscheint. Bei sehr tiefen Drucken aber, bei denen die freie Weglänge bedeutend größer ist als der Durchmesser des Rohres, kann man nicht mehr von einem Koeffizienten der inneren Reibung sprechen und muß deshalb Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz erwarten. — Eine ähnliche Unstimmigkeit ist ebenfalls für die Gesetze der Wärmeströmung in Gasen bei tiefen und hohen Drucken beobachtet. — Als Ausgangspunkt für die Behandlung dieser Probleme und für die Ableitung von Beziehungen, die für die Gasströmung bei geringen Drucken gelten, wird auf die theoretischen und experimentellen Untersuchungen von M. Smoluchowsky<sup>1)</sup>, M. Knudsen<sup>2)</sup> und W. Gaede<sup>3)</sup> hingewiesen, welche seit 1908 eine große Anzahl von Arbeiten über diesen Gegenstand veröffentlicht haben<sup>4)</sup>.

Der Ausdruck „Molekularströmung“ stammt von Knudsen<sup>5)</sup>. Er wollte damit anzeigen, daß  $\bar{L}$  bei diesen Drucken viel größer als  $D$  ist, daß also Zusammenstöße der Moleküle untereinander nicht mehr in Frage kommen. Knudsen nimmt weiter an, daß eine Oberfläche, auch wenn sie völlig glatt erscheint, submikroskopische Erhöhungen und Vertiefungen aufweist, die vermutlich durch eine mehr oder weniger starke Anhäufung von Atomen entstehen, also molekulare Dimensionen haben und un-

<sup>1)</sup> Smoluchowsky, M.: Ann. Physik 33, 1559, 1910.

<sup>2)</sup> Knudsen, M.: Ann. Physik 28, 75, 1909.

<sup>3)</sup> Gaede, W.: Ann. Physik 41, 289, 1913.

<sup>4)</sup> Ausführlichere Behandlung dieses Gegenstandes im Kap. VI.

<sup>5)</sup> Knudsen: Ann. Physik 28, 75 u. 28, 999, 1908. Abh. Bunsen-Gesellschaft 3, 109, 1914. Außerdem: Dunoyer, a. a. O.

regelmäßig über die Oberfläche verteilt sind. Infolgedessen wird ein Gasmolekül, welches die Oberfläche trifft, in einer Richtung zurückgeworfen, die völlig unabhängig von der Einfallrichtung ist. Die Verteilung der Bahnrichtungen eines Molekülstromes, der an einer Oberfläche reflektiert wird, folgt dem Lambert'schen Gesetz für die Reflexion von Licht an einem glühenden Körper.

Führt man das Maxwell'sche Verteilungsgesetz ein und die Gleichung von O. E. Meyer für die Anzahl der Moleküle eines ruhenden Gases, welche die Oberfläche treffen, so gelangt man nach Knudsen zu der Beziehung:

$$Q_2 = \frac{p_b - p_a}{W \sqrt{\varrho_1}}, \quad (27)$$

worin  $Q_2$  die Gasmenge in  $p \cdot V$  ist, die bei der Druckdifferenz  $p_b - p_a$  in der Zeiteinheit durchströmt.  $W$  ist eine Konstante, die nur von den Dimensionen des Rohres abhängt. Setzt man z. B. ein zylindrisches Rohr mit dem Durchmesser  $D$  und der Länge  $l$  voraus, so ist:

$$W_1 = \frac{6l}{\sqrt{2\pi} D^3} = \frac{2,394 \cdot l}{D^3}. \quad (28)$$

$\varrho_1$  ist die Dichte des betreffenden Gases bei einem Druck von 1 Dyn/cm<sup>2</sup>.

Aus den Gasgesetzen folgt:

$$\varrho_1 = \frac{\mu}{83,15 \cdot 10^6 \cdot T}. \quad (29)$$

Gleichung (27) ist in der Form dem Ohm'schen Gesetz ähnlich; man kann daher den Ausdruck  $W\sqrt{\varrho_1}$  als den „Strömungswiderstand“ des Rohres bei der Temperatur  $T$  für ein gegebenes Gas bezeichnen, der für verschiedene Gase mit der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht variiert.

Selbst im Falle einer kreisförmigen Öffnung ist Gleichung (27) noch gültig; jedoch stellt sich alsdann der Wert von  $W$  in folgender Form dar:

$$W_2 = \frac{\sqrt{2\pi}}{A} = \frac{3,184}{D^2}. \quad (30)$$

Hierin ist  $A$  der Flächeninhalt der Öffnung und  $D$  ihr Durchmesser.

Hat man ein Rohr vom Durchmesser  $D$  und der Länge  $l$ , das zwei Gefäße mit geringem Druck miteinander verbindet, so ist der Gesamtströmungswiderstand dieses Systems:

$$W \sqrt{\varrho_1} = \left( \frac{2,394l}{D^3} + \frac{3,184}{D^2} \right) \sqrt{\varrho_1}. \quad (31)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man die Durchflußmenge eines Gases durch irgendein gegebenes Rohr oder eine bekannte Öffnung bei geringen Drucken berechnen. Der Wert von  $Q_2$  wird in  $p \cdot V$  erhalten, d. h. in  $\text{cm}^3$  bei einem gegebenen Druck  $p$ , gemessen in  $\text{Dyn/cm}^2$ .

Tabelle 7.

Durchflußmengen von Luft und Wasserstoff bei geringen Drucken und  $20^\circ \text{C}$ .

| $l$<br>cm | $D$<br>cm | $W$     | $\frac{Q_2}{p_b - p_a}$ (Luft) | $\frac{Q_2}{p_b - p_a}$ (Wasserstoff) |
|-----------|-----------|---------|--------------------------------|---------------------------------------|
| 1         | 1         | 5,578   | 5204,00                        | 19710,00                              |
| 10        | 1         | 27,124  | 1070,00                        | 4053,00                               |
| 1         | 0,1       | 2712,4  | 10,70                          | 40,53                                 |
| 10        | 0,1       | 24258,4 | 1,196                          | 3,60                                  |

Zur Erläuterung der obigen Gleichung gibt Tabelle 7 die Menge Luft oder Wasserstoff in  $\text{cm}^3$  an, die durch Röhren verschiedener Dimensionen bei einer Druckdifferenz von  $1 \text{ Dyn/cm}^2$  und Zimmertemperatur strömt. Die Dichte der Luft ist bei  $293^\circ \text{ abs.}$  ( $20^\circ \text{C}$ ) und  $1 \text{ Dyn/cm}^2$   $\varrho_1 = 1,189 \cdot 10^{-9} \text{ g/cm}^3$ , die Dichte von Wasserstoff unter denselben Verhältnissen  $\varrho_1 = 8,271 \cdot 10^{-11} \text{ g/cm}^3$ .

Aus Gleichung (31) und den Werten der Tabelle 7 geht hervor, daß die Endkorrektion für sehr enge, lange Rohre zu vernachlässigen ist.

Die Beispiele zeigen das Verhalten von engen Röhren beim Evakuieren, wonach also bei Experimenten mit geringem Druck und hoher Evakuierungsgeschwindigkeit möglichst großer Querschnitt und möglichst geringe Länge des Verbindungsrohres erforderlich ist.

### 3. Die Strömungsgesetze bei höherem Druck.

Die oben angegebenen Gleichungen gelten nur dann, wenn  $\frac{D}{L}$  sehr klein ist. Knudsen hat gefunden, daß die Gleichungen

bis zu Drucken, bei denen  $\frac{D}{\bar{L}} = 0,4$  ist, mit 5% Abweichung noch gelten. Für Luft bei Zimmertemperatur und  $10^6$  Dyn/cm<sup>2</sup> ist der Wert von  $\bar{L} = 9,4 \cdot 10^{-6}$  cm. Mißt man den Druck in Dyn/cm<sup>2</sup>, so ist  $\bar{L} = \frac{9,4}{p}$ . Bei einem Rohr von 1 cm Durchmesser würde also die Gleichung mit einer Genauigkeit von 5% bis herauf zu Drucken von 3,76 Dyn/cm<sup>2</sup> (= 0,00282 mm Hg) noch Gültigkeit haben.

Der Quotient  $\frac{Q_2}{p_b - p_a} = F$  ist nach dem oben Gesagten bei geringen Drucken bis zur genannten Grenze konstant. Wächst der Druck jedoch weiter, so nimmt  $F$  bis auf einen minimalen Wert ab, der etwa 5% unter dem genannten Wert liegt, um dann dauernd zuzunehmen, bis schließlich der Vorgang durch die Poiseuillesche Gleichung wiedergegeben werden kann. Aus einer großen Reihe von Versuchen mit verschiedenen Drucken und verschiedenen Gasen hat Knudsen folgende halb empirische Beziehung abgeleitet, die für alle Drucke gilt:

$$F = ap + b \frac{(1 + c_1 p)}{(1 + c_2 p)}. \quad (32)$$

Darin ist:

$$a = \frac{\pi D^4}{128 \eta l} \text{ die Poiseuillesche Konstante,}$$

$$b = \frac{1}{W \sqrt{q_1}} \text{ der Koeffizient der Molekularströmung,}$$

$$c_1 = \frac{\sqrt{q_1} \cdot D}{\eta}, \quad c_2 = \frac{1,24 \sqrt{q_1} \cdot D}{\eta}.$$

Für normale Drucke ergibt diese Gleichung dieselben Werte, wie Gleichung (26), die für das Poiseuillesche Gesetz angegeben war. Bei sehr tiefen Drucken geht sie in Gleichung (27) über<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Gaede, W.: hat Ann. Phys. 41, 289, 1913, eine eingehende Untersuchung der Knudsen'schen Gleichung durchgeführt.

Um die Anwendung der Gleichung (32), und zwar den Einfluß des Druckes auf die Durchflußmenge von Gasen, zu zeigen, ist es von Interesse, damit den Wert von  $F$  für Luft zu berechnen. Das Rohr sei 10 cm lang und habe einen lichten Durchmesser von 1 cm. Die Durchflußmengen dafür sind in Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8.  
Durchflußmenge von Luft in Abhängigkeit vom Druck

$$a = 135,6, \quad b = 10700, \quad c_1 = 0,19033, \quad c_2 = 0,2360$$

| $p$ Dyn/cm <sup>2</sup> | $F$ (Gl. 32)            | $F-1070$               |
|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| 10 <sup>6</sup>         | 13,56 · 10 <sup>6</sup> | 1356 · 10 <sup>6</sup> |
| 100                     | 2227                    | 1157                   |
| 50                      | 1555                    | 485                    |
| 20                      | 1160                    | 90                     |
| 10                      | 1058,1                  | -11,9                  |
| 5                       | 1025,7                  | -44,3                  |
| 4                       | 1023,6                  | -46,4                  |
| 3                       | 1025,2                  | -44,8                  |
| 1                       | 1043,6                  | -26,4                  |
| 0,1                     | 1065,4                  | -4,6                   |
| 0,01                    | 1069,6                  | -0,4                   |

Das Ergebnis ist graphisch in der Abb. 4 dargestellt. Man sieht, daß das Minimum für  $F$  bei ungefähr 4,5 Dyn/cm<sup>2</sup> liegt. Selbst bei diesem Druck ist die Differenz der aus Gleichung (32) gegen die aus den beiden anderen Gleichungen (27) und (31) berechneten Werte geringer als 5% des Wertes  $F = 1070$ .

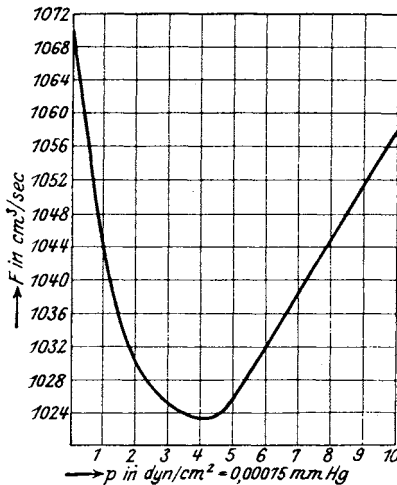


Abb. 4. Durchflußmenge von Luft in Abhängigkeit vom Druck.

Tabelle 8 zeigt auch, daß der Widerstand der Röhre bei extrem tiefen Drucken sehr viel größer ist als bei normalem Druck. In der Spalte III der Tabelle ist die Differenz der Werte für  $F$  nach Gleichung (32) gegenüber den Werten von  $F$  aus Gleichung (31) und (27) eingetragen.

#### 4. Die thermische Molekularströmung<sup>1)</sup>.

Man hat weiter festgestellt, daß bei niedrigen Drucken zwischen zwei Raumteilen ein Gasstrom fließt, falls sich diese auf verschiedenen Temperaturen befinden. Die Strömung geht alsdann vom kälteren zum wärmeren Raum, und ist von der Natur des Gases unabhängig. Für kleinere Temperaturdifferenzen ist die Druckdifferenz dem Druck direkt und der Temperatur umgekehrt proportional. Die Gleichgewichtsbedingung für den Druck in den beiden Räumen des Systems ist dann gegeben durch die Beziehung:

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \quad \text{oder} \quad \frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}. \quad (33)$$

Wächst der Druck, so wächst die Druckdifferenz weniger schnell und erreicht schließlich einen Grenzwert. Darüber hinaus fällt sie und ändert sich bei höheren Drucken umgekehrt mit dem Druck und ebenso umgekehrt mit der Dichte des Gases. Dann findet eine Gasströmung von dem kalten zum heißen Raum entlang der Wand und in umgekehrter Richtung im Inneren des Gefäßes statt. Die Gleichgewichtsbedingung ist bei normalen Drucken:

$$p_1 = p_2 \quad \text{oder} \quad \frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (34)$$

Gleichung (33) ist auf Versuche bei niedrigen Drucken anwendbar, wo verschiedene Teile eines Vakuumgefäßes auf verschiedener Temperatur gehalten werden. Kommt es doch zum Beispiel in der Vakuumtechnik häufig vor, daß ein am Ende geschlossener Arm des Rezipienten in flüssige Luft getaucht ist ( $T = 80^\circ \text{ abs.}$ ), während der Druck in dem Hauptgefäß durch ein empfindliches Manometer gemessen wird. Nimmt man an, daß Hauptgefäß und Manometer auf Zimmertemperatur ( $T = 298^\circ$ ) sind, so folgt, daß der Druck in dem gekühlten Ansatz:

$$\sqrt{\frac{80}{298}} = 0,52$$

von dem ist, den das Manometer anzeigt.

<sup>1)</sup> Knudsen, M.: Ann. Physik 31, 205; 33, 1435, 1910. — West, G. D.: Proc. Phys. Soc. 31, 278, 1919.

## II. Hochvakuumumpumpen.

### Allgemeine Überlegungen über die Leistung von Hochvakuumumpumpen.

Beim Vergleich von Hochvakuumumpumpen muß man folgende drei, für jede Pumpe charakteristische Kennzeichen angeben:

#### 1. Außendruck oder Gegendruck.

Der Außendruck oder Gegendruck ist der Druck, gegen den die Pumpe arbeiten soll. Die Pumpe muß jede Gasmenge, die sie aus dem Rezipienten entnimmt, durch ihre Kolbenbewegung mindestens auf diesen Außendruck bringen, damit eine Förderung vorhanden ist. Je höher das Vakuum ist, das eine Pumpe liefern soll, um so geringer sollte im allgemeinen der Außendruck, gegen den sie arbeitet, sein. Man schaltet deshalb häufig zwischen die Hochvakuumpumpe und die äußere Atmosphäre eine zweite Pumpe — Vorpumpe — ein, deren Aufgabe es ist, den Gegendruck zu erniedrigen, also die Belastung der ersten Pumpe geringer zu machen. Unter Umständen benutzt man zwei oder mehrere solcher Vorpumpen in Serie. Prinzipiell hat man die Möglichkeit, für jede Druckstufe eine besondere Pumpenart zu verwenden. Man wird weiter unten sehen, daß die Konstruktionen der leistungsfähigen Pumpen je nach der Dichte des Gases, das gefördert werden soll, verschieden sind.

#### 2. Grenzdruck.

Als Grenzdruck wird der geringste Druck bezeichnet, den man in dem an die Pumpe angeschlossenen Rezipienten überhaupt erreichen kann. Dieser Grenzdruck hängt von dem sog. „toten Raum“ der Pumpe und der Güte ihrer Abdichtung ab.



Die Beeinträchtigung durch den toten Raum ist quantitativ abhängig vom Außendruck, daher wird durch eine Serienschaltung mehrerer Pumpen der Grenzdruck der Feinpumpe bedeutend tiefer gebracht. Bei den Quecksilberdampfpumpen gibt es jedoch keine theoretische Grenze für den geringsten Druck; der periodisch wiederholte Pumpvorgang, den das An- und Ablegen des Pumpenzylinders und die Kompression in diesem darstellt, ist hier durch einen stetig verlaufenden Vorgang ersetzt. Es entfällt also auch der physikalisch anschauliche Begriff des toten Raumes.

### 3. Pumpgeschwindigkeit.

Aus der Konstruktion und Umlaufzahl einer Kolbenpumpe kann man eine „geometrische Pumpgeschwindigkeit“ definieren, welche gemessen wird durch die Summe der Zylindervolumina, die in der Zeiteinheit mit dem Rezipienten verbunden und wieder abgelegt werden.

Die „Sauggeschwindigkeit“ einer Pumpe ist die Anzahl der Kubikzentimeter des Gases, die aus dem Rezipienten unter dem jeweils herrschenden Druck in der Zeiteinheit entnommen werden.

Die „Saugleistung“ ist die gesamte Gasmenge, die in der Zeiteinheit von der Pumpe aus dem Rezipienten entnommen wird. Das ist das in der Zeiteinheit aus dem Rezipienten entnommene Gasvolumen multipliziert mit dem Druck, bei welchem es entnommen ist.

Das für den Pumpvorgang geltende Gesetz des Druckabfalles in einem mit einer Pumpe verbundenen geschlossenen Gefäß tritt auch bei vielen anderen physikalischen und chemischen Vorgängen auf<sup>1)</sup>:

Bezeichnet  $p_0$  den Grenzdruck, den die Pumpe erreichen kann, dann ist der Druckabfall  $dp$  in der Zeit  $dt$  proportional  $p - p_0$ ;  $p$  ist der Druck zu Beginn des betrachteten Zeitabschnittes. Es ist also:

$$-\frac{dp}{dt} = k(p - p_0). \quad (35a)$$

<sup>1)</sup> Vgl. Gaede, W.: Ann. Physik 4, 41, 337, 1913.

$k$  ist eine Konstante. Da der Druckabfall selbstverständlich dem Volumen  $V$  des zu evakuierenden Gefäßes umgekehrt proportional ist, so kann man schreiben:

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{S}{V} (p - p_0). \quad (35 \text{ b})$$

Es erscheint also hier statt  $k$   $S$  als vom Volumen unabhängige Konstante für das gegebene System (Pumpe, Anschlußleitung und Rezipient). Integriert man die Gleichung (35 b), so erhält man:

$$S = \frac{V}{t} \ln \frac{p_1 - p_0}{p_2 - p_0}, \quad (36)$$

worin  $t$  jetzt das Zeitintervall bedeutet, in welchem der Druck von  $p_1$  auf  $p_2$  gefallen ist.

Aus Gleichung (36) kann man ablesen: „Eine Pumpe mit der Sauggeschwindigkeit  $S$  cm<sup>3</sup>/sec kann in einem abgeschlossenen Volumen von der Größe  $S$  cm<sup>3</sup> den Druck in einer Sekunde auf 63,2% der überhaupt möglichen Druckerniedrigung reduzieren“; denn es ist dann:

$$\ln \frac{p_1 - p_0}{p_2 - p_0} = 1, \text{ d. h. } \frac{p_1 - p_0}{p_2 - p_0} = e, \quad p_2 - p_0 = 0,368 (p_1 - p_0).$$

Für den Fall, daß man  $p_0$  neben  $p_1$  und  $p_2$  vernachlässigen darf, also die Pumpe in weiter Entfernung von ihrem Grenzdruck arbeiten läßt, kann man schreiben:

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{S'}{V} \cdot p; \quad S' = \frac{V}{t} \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (37)$$

Dann ist  $S'$ , die Pumpgeschwindigkeit, als konstant anzusehen, denn das Verhältnis  $\frac{p_1}{p_2 \cdot t}$  ist z. B. bei Kolbenpumpen durch Zylindervolumen und Umlaufzeit der Pumpe festgelegt.

Sobald man  $p_0$  nicht mehr neben  $p_1$  und  $p_2$  vernachlässigen kann, ist die Sauggeschwindigkeit keine Konstante mehr.  $S$  wird immer kleiner, je näher man an  $p_0$  heranrückt. Dabei ist vorausgesetzt, daß das Druckgefälle zwischen Rezipient und Pumpenzylinder immer so groß bleibt, daß während des Anliegens desselben am Rezipienten ein vollständiger Druckausgleich stattfinden kann. Sollte das nicht der Fall sein, dann wird die

Sauggeschwindigkeit noch stärker mit abnehmendem Druck sinken, als es nach der vorangegangenen Überlegung notwendig erscheint.

Die wirkliche Evakuierungsgeschwindigkeit eines Systems hängt nicht nur von den Konstruktionsdaten von Pumpe und Rezipient ab, sondern auch von dem Querschnitt und der Länge der Verbindungsleitung. Das System Pumpe und Verbindungsleitung ist einer Pumpe geringerer Sauggeschwindigkeit äquivalent.

Aus den obenerwähnten Knudsenschen Untersuchungen über den Strömungswiderstand folgt, daß die Gasmenge, die durch eine enge Röhre strömt:

$$Q_2 = \frac{p_b - p_a}{W\sqrt{\varrho_1}} \quad (27)$$

ist. Darin ist  $W\sqrt{\varrho_1}$  der „Widerstand“,  $p_b - p_a$  die Druckdifferenz an den Enden des Rohres.

Im folgenden soll:

$$\frac{Q_2}{p_b - p_a} = \frac{1}{W\sqrt{\varrho_1}} = F \quad (38)$$

sein. Es sei das Volumen des Verbindungsrohres gegen das des Vakuumgefäßes klein, der Grenzdruck der Pumpe  $p_0$  sei gleich Null, weiter  $p_b$  der Druck im Rezipienten,  $p_a$  der am Eingang zur Pumpe (also  $p_b - p_a$  die Druckdifferenz an den Enden der Rohrleitung).  $S_1$  sei die Sauggeschwindigkeit der Pumpe allein,  $S_2$  die Geschwindigkeit von Pumpe und Verbindungsrohr. Da bei stationärer Strömung die gleiche Gasmenge, welche von der Pumpe gefördert wird, auch durch die Verbindungsleitung fließen muß, so ist:

$$Q_2 = F(p_b - p_a) = S_1 p_a = S_2 p_b;$$

eliminiert man daraus  $p_a$  und  $p_b$ , so erhält man:

$$\frac{1}{S_2} = \frac{1}{S_1} + \frac{1}{F}. \quad (39)$$

Diese Gleichung zeigt den Einfluß der Verbindungsleitung auf die Evakuierungsgeschwindigkeit. Man sieht, daß  $\frac{1}{S_2}$  die gleiche

Dimension hat wie  $W\sqrt{\varrho_1}$  oder  $\frac{1}{F}$ ; es kann also die reziproke Evakuierungsgeschwindigkeit als der Widerstand angesehen werden, den der Gasstrom auf seinem Wege erfährt. In Analogie zu den Begriffen der Elektrizitätslehre kann man  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $F$  als „Leitfähigkeit“ bezeichnen. Es muß aber beachtet werden, daß diese Größen keine Konstanten sind.

Bei Benutzung von Pumpen mit hoher Sauggeschwindigkeit ist es unbedingt erforderlich, den Querschnitt der Verbindungsrohre möglichst groß, ihre Länge möglichst klein zu halten, damit die Pumpe vollständig ausgenutzt werden kann. Zur Erläuterung des Einflusses von engen Röhren auf die effektive Sauggeschwindigkeit (die Evakuierungsgeschwindigkeit) betrachte man eine Röhre von 10 cm Länge und 1 cm Durchmesser, die mit einer Pumpe mit der Sauggeschwindigkeit  $S_1 = 1400 \text{ cm}^3/\text{sec}$  verbunden ist. (Dieser Wert entspricht der Normalleistung einer Gaedeschen Molekularpumpe.) Die Leitfähigkeit des Rohres ist im vorhergehenden Kapitel für Luft bei Zimmertemperatur zu  $F = 1070 \cdot \text{cm}^3/\text{sec}$  berechnet. Aus der Gleichung (39) folgt dann, daß  $S_2 = 606 \text{ cm}^3/\text{sec}$  ist, d. h. die Sauggeschwindigkeit des Systems beträgt also nur noch rund 43% der eigentlichen Pumpensauggeschwindigkeit.

Mit Pumpen, welche eine Sauggeschwindigkeit von  $4000 \text{ cm}^3/\text{sec}$  haben (solche Geschwindigkeiten sind mit Quecksilberdampf-pumpen leicht erreichbar), würde dasselbe Verbindungsrohr die Evakuierungsgeschwindigkeit auf  $844 \text{ cm}^3/\text{sec}$  vermindern. Um also den Vorteil der hohen Sauggeschwindigkeit dieser Pumpen zu behalten, muß man Verbindungsrohre von bedeutend größerem Durchmesser verwenden. Hat das Rohr z. B. einen Durchmesser von 3 cm bei 30 cm Länge (die Verwendung von Leitungen größeren Querschnittes und geringerer Länge ist selten möglich), so erhält man:

$$W\sqrt{\varrho_1} = 10^{-4} \cdot 1,04 \text{ cm}^3/\text{sec} \text{ für Luft bei } 20^\circ \text{ C,}$$

$$\frac{1}{S_1} = 10^{-4} \cdot 2,5 \text{ sec/cm}^3,$$

$$S_2 = 2825 \text{ cm}^3/\text{sec}.$$

Aus diesen Betrachtungen folgt auch, daß für den Fall der Verwendung von Pumpen mit geringen Sauggeschwindigkeiten der Widerstand des Rohres viel weniger wichtig ist, als bei Pumpen hoher Sauggeschwindigkeit.

### Mechanische Pumpen mit hin und her gehendem Kolben.

Die ersten Vakuumpumpen hatten hin und her gehende Kolben; sie sind seit langer Zeit von vollkommeneren Typen verdrängt worden, die nach anderen Prinzipien arbeiten. In der Hochvakuumtechnik werden solche Kolbenpumpen kaum noch benutzt. Man findet sie in allen älteren Lehrbüchern der Physik beschrieben, deshalb sollen sie hier übergangen werden. Als direkte Vorläufer der rotierenden Öl-pumpe mögen nur zwei Modelle erwähnt werden. Sie bedeuteten einen großen Fortschritt zur Zeit ihres Erscheinens durch die fast vollkommene Vermeidung des „toten Raumes“.

#### 1. Die Geryk-Ölpumpe<sup>1)</sup>.

Abb. 5 stellt den Zylinder der Geryk-Pumpe im Schnitt dar. Darin stellt *B*, die Zylinderöffnung, die Verbindung mit dem Rezipienten über den Mantel und das Saugrohr *A* her. Der Kolben ist mit einer Ledermanschette *C* versehen, welche durch das Öl

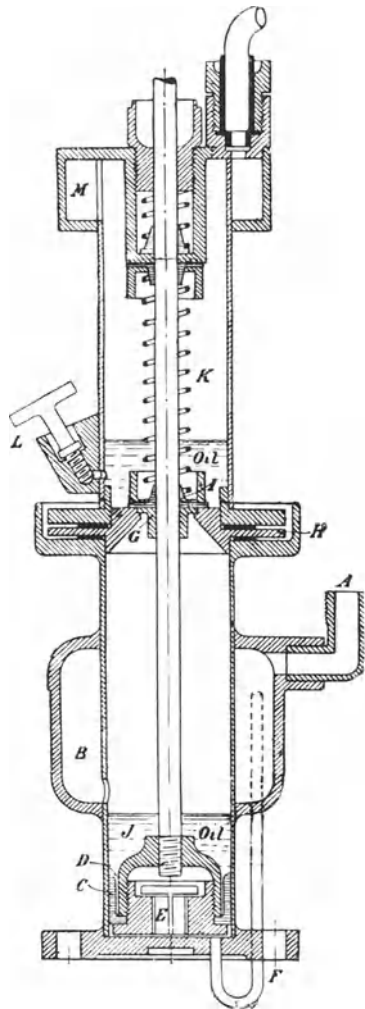


Abb. 5.  
Geryk-Ölpumpe. Schnittbild.

<sup>1)</sup> Poskes Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterr. 14, 286, 1901.

im ringförmigen Raum *D* abgedichtet wird. Bewegt sich der Kolben von unten nach oben, so wird zunächst ein Druckausgleich der Gasmenge über und unter dem Kolben durch das Ausgleichsrohr *F* erfolgen können. Sobald die Öffnung *B* zuerst durch das emporgehobene Öl, dann durch den Kolben selbst vom eigentlichen Zylindervolumen abgetrennt ist, wird der Zylinderinhalt durch das Ventil *G* und die darüber

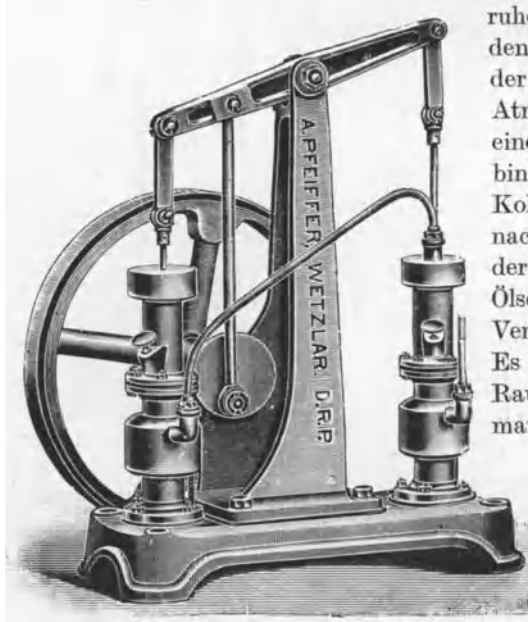


Abb. 6. Geryk-Ölpumpe.

ruhende Ölschicht in den Raum *K* gedrückt, der mit der äußeren Atmosphäre, oder auch einer Vorpumpe, in Verbindung steht. Der Kolben geht so weit nach oben, daß ein Teil der auf ihm ruhenden Ölschicht durch das Ventil *G* hindurchtritt. Es ist also kein toter Raum vorhanden (wenn man von in dem Öl enthaltenen Luftblasen absieht). Durch richtige Bemessung des unteren Stützens am Ventil *G* und des

Kolbens ist erreicht, daß sich

das Ventil beim Heruntergehen des Kolbens erst dann schließt, wenn eine Schicht von 6,5 mm Öl über dem Kolben steht. Der Druckausgleich zu beiden Seiten des Kolbens geschieht beim Abwärtsgehen durch das Ventil *E*. (In der Zeichnung fehlt die durch den Kolbenkörper gehende Verbindung.) Bei etwa 13 mm Hg-Druck im Rezipienten ist die entstehende Druckdifferenz oberhalb und unterhalb des Kolbens nicht mehr groß genug, um das Ventil in Tätigkeit zu setzen. Es ruht dann während des weiteren Pumpvorganges.

Beim Erreichen des unteren Umkehrpunktes drückt der

Kolben die unter ihm befindliche Gasmenge, sowie die in-  
zwischen nach unten geflossene Ölmenge durch  $F$  in den Raum  
 $J$  zurück.

Die Geryk-Pumpe soll als Einzylinderpumpe ein Vakuum  
bis  $\frac{1}{4}$  mm Hg-Säule bequem liefern, das größte Modell (zwei  
Zylinder in Serie, Abb. 6) bei gleichzeitiger Benutzung von

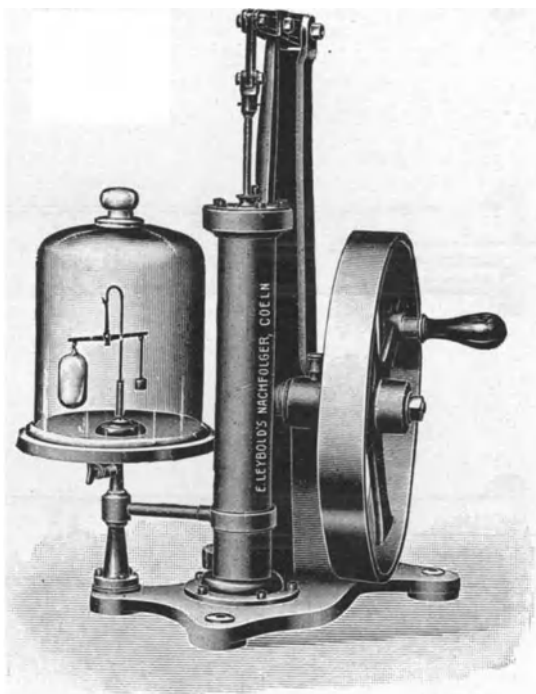


Abb. 7. Die Kolbenpumpe von Gaede.

Trocknungseinrichtungen eine Verdünnung bis 0,0002 mm Hg-  
Säule<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Da der Dampfdruck der normalen Pumpenöle in der Größen-  
ordnung 0,015 mm Hg liegt, müssen dabei entweder zwischen Pumpe  
und Meßgerät Absorptions- oder Kondensationseinrichtungen gelegen  
haben, oder die Sauggeschwindigkeit der Pumpe ist so groß gegen-  
über der Verdampfungsgeschwindigkeit des Öles gewesen, daß der  
Gleichgewichtszustand erst bei 0,0002 mm Hg erreicht wurde. Vgl.  
Fischer, K. T.: Ber. d. D. Phys. Ges., S. 383, 1905.

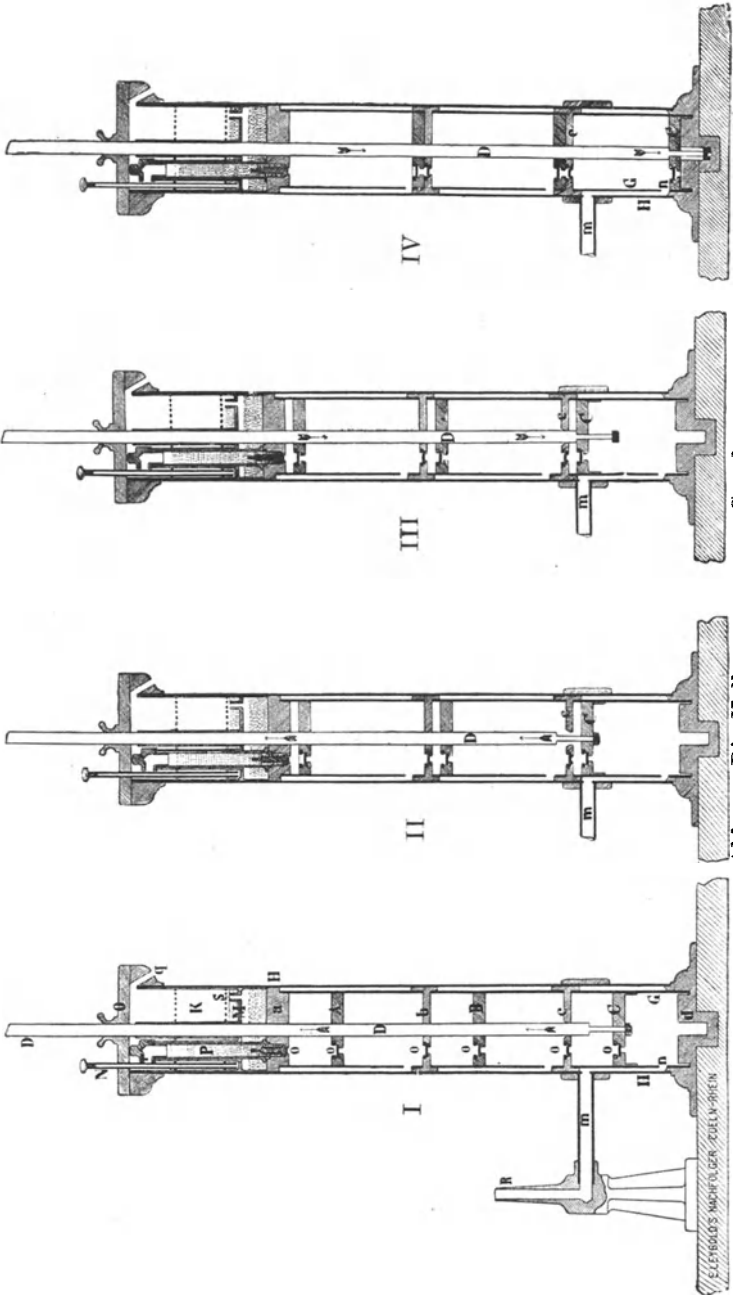


Abb. 8. Die Kolbenpumpe von Gaede.



## 2. Die Kolbenpumpe von Gaede<sup>1)</sup>.

Die gebräuchlichen Ölpumpen sind sehr empfindlich gegen Wasserdämpfe. Die mehrstufige Gaedesche Kolbenpumpe ist durch Einbau einer Regenerationseinrichtung ausgezeichnet, die automatisch das aufgenommene Wasser wieder abscheidet. Die Pumpe ist dreistufig ausgebildet; ohne Vorpumpe kann man damit Verdünnungen bis 0,00005 mm Hg erreichen.

Die Pumpe (Abb. 8, Außenansicht Abb. 7) enthält die drei Stufen in einem gemeinsamen äußeren Mantel. Bei  $q$  tritt die angesaugte Luft in die Atmosphäre, bei  $R$  wird der Rezipient an den Normalschliff angeschlossen. Auf einer gemeinsamen Kolbenstange  $D$  sind die drei Kolben  $A, B, C$  befestigt. Ihre zugehörigen Zylinderräume werden durch die Wände  $a, b, c$  begrenzt. Anfangs, bei hohem Kompressionsdruck, arbeiten die Rückschlagventile  $o$  normal, später, bei tieferem Kompressionsdruck, wird die Gasmenge neben einer Verjüngung am unteren Ende der Kolbenstange durchgeführt. Der Kolben  $C$  ist auf  $D$  beweglich, die Grenze für seine Bewegung gibt die Länge der Verjüngung. Beim Rückgang wird also erst der Boden  $c$  geschlossen, ehe  $C$  sich abwärts bewegt. Steht der Kolben  $C$  in seiner Tiefpunktlage, so tritt die Luft aus dem Rezipienten durch  $m$  und  $n$  ein. Die seitlichen Zwischenräume zwischen innerem und äußerem Mantel sind am unteren Ende jeder Kammer offen. Sie nehmen das Dichtungsöl auf und ermöglichen, ebenso wie der untere mit  $B$  verbundene Zylinderteil der Geryk-Pumpe, eine Herabsetzung des toten Raumes beim Abwärtsgang der Kolben. Die Regenerationseinrichtung befindet sich oberhalb von  $a$ , Einzelheiten derselben sollen hier übergangen werden.

## Mechanische Pumpen mit rotierendem Kolben.

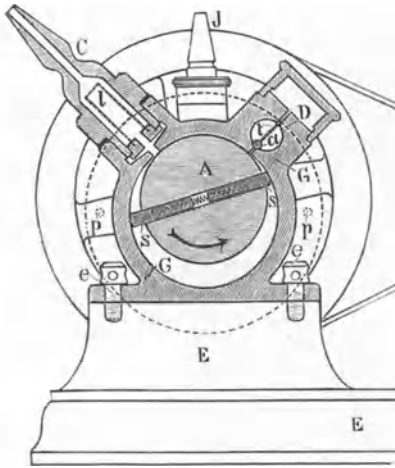
### 1. Die rotierende Kapselpumpe von Gaede<sup>2)</sup>.

Die Abb. 9 und 10 zeigen die Konstruktion der rotierenden Kapselpumpe, die Gaede zuerst als Vorvakuumpumpe für seine Quecksilberrotationspumpe verwandte. Die Pumpe besteht aus

<sup>1)</sup> Gaede, W.: Phys. Z. 14, 1238, 1913.

<sup>2)</sup> Meyer, G.: Verh. d. D. Phys. Ges. 10, 753, 1907.

einem Stahlkolben *A*, welcher exzentrisch in einem Gehäuse *G*



aus Stahl rotiert. Die Schieber *S* sind durch Federn dicht auf die innere Zylinderwand gedrückt, so daß die Luft beim Rotieren des Zylinders bei *C* angesaugt, durch das Ventil *D* in die Ölkammer *O* und von dort durch *J* in die Atmosphäre gedrückt wird. Das Öl läuft als Schmier- und Dichtungsmittel automatisch um und verhindert so, daß Luft durch Undichtigkeiten in das Hochvakuum dringt, da es durch den Ring *r* auf die Achse getragen wird, an ihr entlang in die Kapsel eintritt und so eine Schicht

Abb. 9. Gaedes rotierende Kapselpumpe.  
Querschnitt  $\frac{1}{6}$  natürliche Größe.

zwischen den rotierenden und den feststehenden Teilen bildet.

Die Pumpe erfordert etwa 100 Watt Antriebsleistung und hat eine geometrische Pumpgeschwindigkeit von  $110\text{cm}^3$  pro Umdrehung. Ihr Grenzvakuüm liegt etwa bei  $0,01\text{ mm Hg}$ .

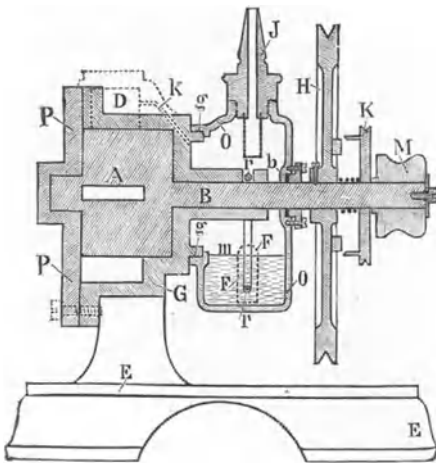


Abb. 10. Gaedes rotierende Kapselpumpe.  
Längsschnitt.

## 2. Technische Pumpen mit rotierendem Kolbenkörper.

Nach dem Erscheinen der Gaedeschen Pumpe sind technische Ausführungen für den Pumpbetrieb z. B. in Glühlampenfabriken hergestellt. Je nach dem erforderlichen Vakuum und der Pump-

stellt. Je nach dem erforderlichen Vakuum und der Pump-

leistung bestehen sie aus einer oder mehreren eigentlichen Pumpen, die nach Bedarf parallel oder in Serie geschaltet werden können und zur besseren Abdichtung in einem eventuell gemeinsamen Ölkessel montiert sind. „Der Mittelkörper (Abb. 11) enthält den eigentlichen Pumpenraum und die Öffnungen für Eintritt und Austritt der Luft. Der umlaufende Teil ist innerhalb des Gehäuses walzenförmig verdickt und so gelagert, daß diese Walze etwa an der

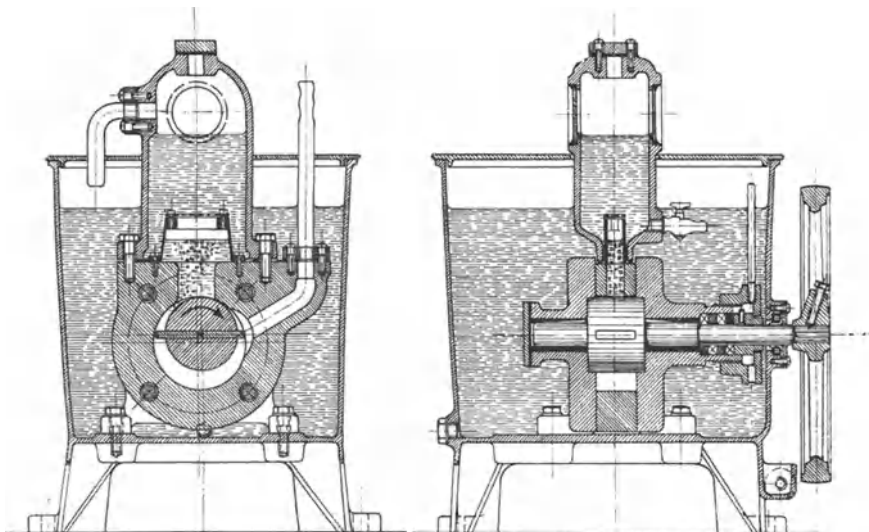


Abb. 11. Rotierende Ölpumpe der Siemens-Schuckert-Werke.

höchsten Stelle das Gehäuse berührt und dadurch Saug- und Drucköffnung voneinander trennt. Die Walze ist mit einem durchgehenden Schlitz zur Aufnahme der beiden Schieber versehen, die durch eine innen eingelegte Spiralfeder auseinandergedrückt und dadurch mit ihren Stirnflächen gegen die innere Wand des Gehäuses gepreßt werden. Bei der Drehung der Welle gleiten die Schieber, entsprechend ihrer exzentrischen Lage im Gehäuse, radial hin und her.

„Über der rechteckigen Austrittsöffnung im Gehäuse ist auf einem Bock eine Ventilplatte so angebracht, daß zwischen ihr und dem Pumpenraum ein größerer, mit Öl gefüllter Raum vor-

handen ist, dessen Inhalt zum Abdichten der bewegten Teile dient. Der Ventilbock ragt in einen kesselartigen Aufbau hinein, dessen unterer Teil gleichfalls Öl enthält. Am oberen Teil des Kessels sind Anschlüsse für das Auspuffrohr bzw. für die Verbindung mit der Vorpumpe vorgesehen. Die Leitung vom Rezipienten führt direkt in den Pumpenkörper. Ihre Anschlußstelle liegt unter Öl. Zwei Schaugläser dienen zum Nachprüfen des Ölstandes, auch läßt sich durch die Menge und Größe der aufsteigenden Luftblasen der Fortgang der Luftförderung beobachten. Zum Abdichten an

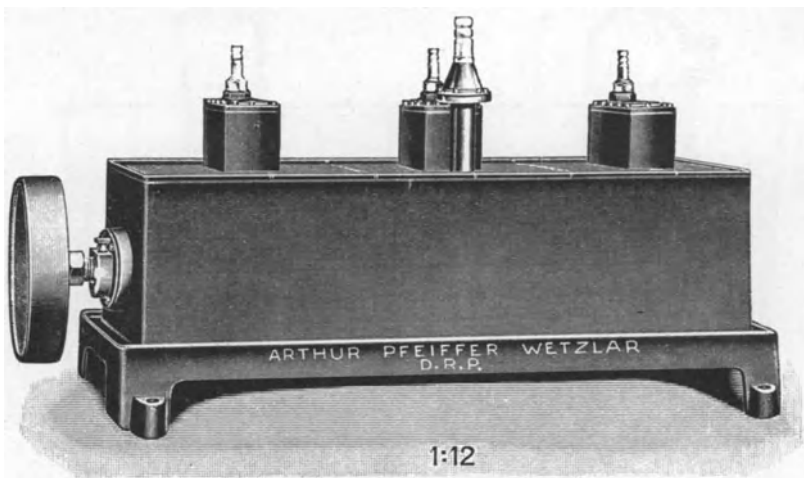


Abb. 12. Dreistufen-Ölpumpe von A. Pfeiffer.

den Anschlußflanschen dienen Blei- oder Lederscheiben; die Stopfbüchse an der Welle enthält eine Packung aus dachförmig gepreßten Bleischeiben. Zur Sicherung gegen Lufteintritt am Gehäuse steht die Pumpe in einem Kasten, der mit Öl gefüllt wird. Dieses übernimmt auch die Abführung der in der Pumpe entstehenden Kompressions- und Reibungswärme. Die Umlaufzahl ist etwa 500 in der Minute, der Kraftbedarf etwa 300 Watt <sup>1)</sup>.“

Die geometrische Pumpgeschwindigkeit ist 140 l/min, der Grenzdruck  $1 \cdot 10^{-2}$  mm Hg bei einer Stufe,  $1 \cdot 10^{-3}$  mm Hg bei zwei und mehr Stufen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Beschreibung der technischen Ölpumpen ist aus der Gebrauchsanweisung für Hochvakuum-Ölpumpen der Siemens-Schuckert-Werke übernommen. <sup>2)</sup> Vgl. S. 47, Fußnote 1.

Die Leistung einer technischen rotierenden Ölpumpe (Abb. 12), die aus drei einzelnen Pumpen in einem Ölgefäß besteht, ist im Diagramm Abb. 13 wiedergegeben<sup>1)</sup>.

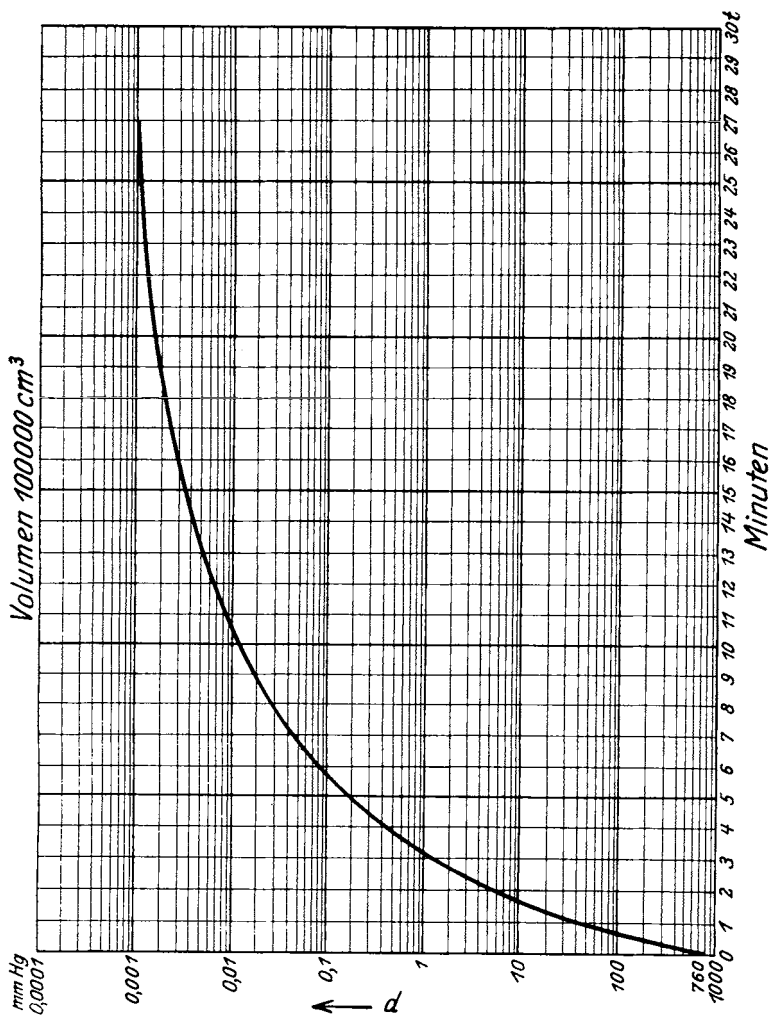


Abb. 13. Saugleistung der Dreistufen-Ölpumpe von Pfeiffer.

Beim Betrieb mit rotierenden Ölpumpen muß man sorgfältig darauf achten, daß Feuchtigkeit vom Öl ferngehalten werden

<sup>1)</sup> Aus Liste 59 der Fa. A. Pfeiffer, Wetzlar.

und daß das Öl sich beim Dauerbetrieb nicht zu sehr erwärmt, denn dann verschlechtert sich nicht nur das erreichbare Vakuum, sondern es diffundiert auch sehr viel Öl in den Rezipienten oder die Hochvakuumleitung.

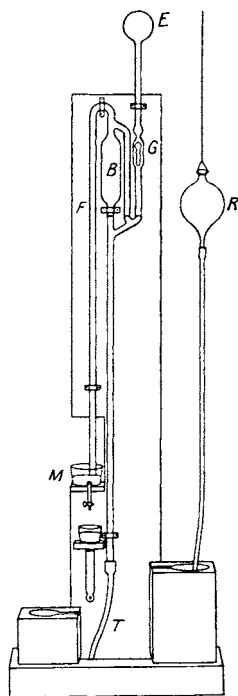


Abb. 14.  
Geißler-Toepler-  
Pumpe.

## Pumpen mit Flüssigkeits-Kolben.

### 1. Die Pumpe von Geißler-Toepler<sup>1)</sup>.

Schon Geißler-Toepler haben als Kolben statt eines festen Körpers Quecksilber verwendet, indem sie in einem Fallrohr abgegrenzte Mengen Quecksilber herabfallen ließen. Die ganze Pumpe besteht aus Glas (Abb. 14). Das den Kolben bildende Quecksilber öffnet und schließt Teile der Rohrverbindungen. Es ist also im Prinzip kein Ventil nötig. Das Glasventil *G* verhindert, daß Quecksilber in das zu evakuierende Gefäß *E* hereingeschleudert wird und kann bei genügend langem Verbindungsrohr entbehrt werden. Die Luft aus *E* wird durch abwechselndes Heben und Senken des Quecksilbergefäßes *R*, welches durch eine Röhre von Barometerhöhe mit *B* verbunden ist, entfernt. Bei jedem Aufwärtssteigen des Quecksilbers wird das Gas in *B* von *E* abgetrennt und durch die Röhre *F* bei *M* in die Atmosphäre gedrückt. Beim Abwärtsgang des Quecksilbers wird der Druck in *E* durch die Expansion der Gasmenge in *E* in den nun „leeren“ Raum *B* hinein verringert.

E. Bessel-Hagen, hat eine modifizierte Form der Toepler-Pumpe beschrieben<sup>2)</sup>, mit welcher er Vakua von  $10^{-5}$  mm Hg erreicht hat.

<sup>1)</sup> Winkelmanns Handb. d. Phys. I, 2, 1314–1332, gibt eine genaue Beschreibung der verschiedenen nach diesem Prinzip gebauten Pumpen.

<sup>2)</sup> Wiedemanns Ann. 12, 1881, 425.

Die Toepler-Pumpe hat bei Hochvakuumuntersuchungen große Dienste geleistet, und es unterliegt keinem Zweifel, daß man bei genügender Sorgfalt Drucke in der Größenordnung von  $10^{-5}$  mm Hg erhalten kann<sup>1)</sup>.

Diese Pumpe hat aber wesentliche Nachteile. Sie erfordert dauernde Bedienung beim Evakuierungsprozeß, und ihre Sauggeschwindigkeit ist sehr klein, da sie von der Zeit, die zum Heben und Senken des Quecksilbergefäßes nötig ist, abhängt.

Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, die Resultate von Scheel und Heuse<sup>2)</sup> über den Grad des Grenzvakuums verschiedener Pumpen zu erwähnen. Sie verwandten ein Gefäß von 6 l Inhalt und maßen die Evakuierungsgeschwindigkeiten mit

einem sehr empfindlichen MacLeod-Manometer. Bei ihren Experimenten mit einer Toepler-Pumpe dauerte jeder Hub zwei Minuten, und zwei weitere Minuten mußte man nach jedem Hub warten, damit die Drucke sich ausgleichen konnten. Tabelle 9 zeigt die Drucke in den verschiedenen Zeitintervallen; die letzte Reihe gibt die Sauggeschwindigkeit wieder, die nach Gleichung (37) berechnet ist. Der Ver-

Tabelle 9. Sauggeschwindigkeit der Toepler-Pumpe.

| $t$<br>min | $p$<br>mm Hg | $S' = \frac{2,3 V}{60 t} \log \frac{p_1}{p_2}$ |
|------------|--------------|--|
| 0          | 0,0645       | 0,40   |
| 12         | 0,0399       |  |
| 24         | 0,0254       | 0,38   |
| 48         | 0,0107       |  |
| 60         | 0,00709      | 0,35   |
| 108        | 0,00141      |  |
| 120        | 0,00093      | 0,35   |
| 180        | 0,00024      |  |
| 192        | 0,00015      | 0,39   |
| 240        | 0,000053     |  |
| 252        | 0,000038     | 0,28   |
| 264        | 0,000032     |  |
| 300        | 0,000025     | 0,06   |

gleich der Geschwindigkeiten aus Tabelle 9 mit denen der im folgenden beschriebenen Quecksilberrotationspumpe von Gaede oder einer gewöhnlichen Ölpumpe zeigt, daß diese außerordentlich gering sind. Bedenkt man ferner, daß praktisch der minimal erreichbare Druck durch das Verhältnis  $\frac{S}{q}$  gegeben ist, in welchem  $q$  die Gasabgabe der inneren Rezipientenoberfläche

<sup>1)</sup> Andere Formen der Toepler-Pumpe sind von Stock, A.: Ber. d. D. Chem. Ges. 38, 2182, 1905, und Grimsehl, E.: Phys. Z. 8, 762, 1907, beschrieben.

<sup>2)</sup> Z. Instrumentenk. 29, 47, 1909.

pro Zeiteinheit bedeutet, so sieht man, daß es sehr schwer ist, mit einer Toepler-Pumpe Drucke unter  $10^{-5}$  mm Hg zu erreichen.

## 2. Die Quecksilber-Rotationspumpe von Gaede.

Eine automatisch arbeitende Form der Toepler-Pumpe ist schon von U. v. Reden<sup>1)</sup> beschrieben; er will damit in einem

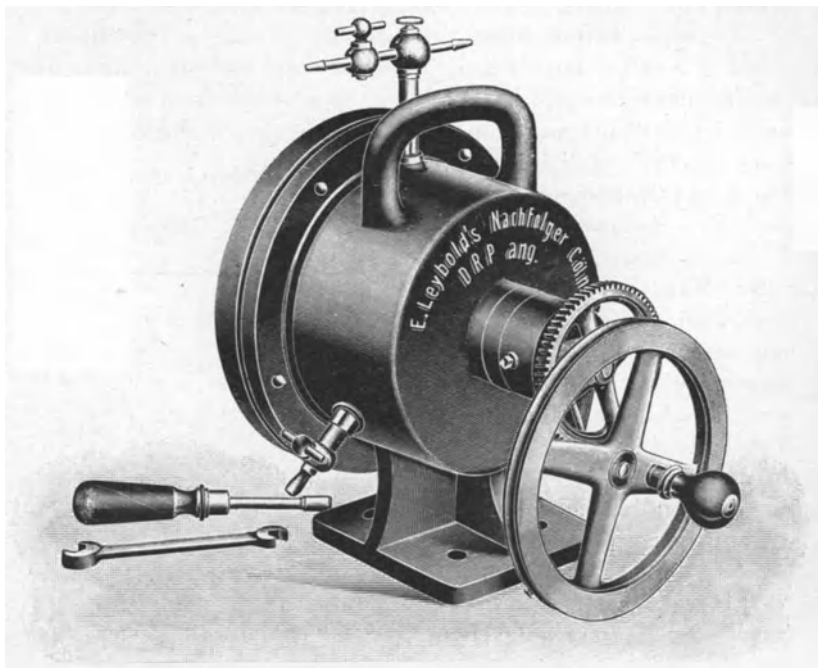


Abb. 15. Rotierende Quecksilberpumpe von Gaede (Ansicht).

Gefäß von  $500 \text{ cm}^3$  Inhalt in 13 Minuten einen Druck von  $10^{-5}$  mm Hg erreicht haben. Nach diesen Angaben würde die Evakuierungsgeschwindigkeit etwa  $20 \text{ cm}^3/\text{sec}$  gewesen sein.

1905 konstruierte W. Gaede<sup>2)</sup> eine rotierende Quecksilberpumpe, die industriell beim Evakuieren von Glühlampen und Röntgenröhren bis in die jüngste Zeit hinein sehr viel verwandt

<sup>1)</sup> Phys. Z. 10, 316, 1909.

<sup>2)</sup> Verh. d. D. Phys. Ges. 7, 287, 1905; Phys. Z. 6, 758—760, 1905.



worden ist. Die Pumpe ist in Abb. 15 in der Ansicht dargestellt. Abb. 16 zeigt eine Frontansicht der Pumpe, Abb. 17 einen Vertikalquerschnitt, Abb. 18 einen Vertikallängsschnitt. Sie besteht aus einem runden eisernen Gehäuse  $G$ , das bis  $q$  mit Quecksilber gefüllt und an der Stirnseite von einer Glasplatte  $B$  verschlossen ist. In diesem Gehäuse dreht sich

eine Trommel  $T$  aus Porzellan oder emailliertem Eisen, die drei Kammern enthält ( $w$ ), welche in der Achse miteinander unter Quecksilber kommunizieren und am Umfang getrennte Öffnungen haben, die um  $120^\circ$  gegeneinander versetzt sind. Durch die Umdrehung vergrößert sich das Volumen der an den Rezipienten angeschlossenen Kammer ( $w_1$  in Abb. 17). Die Verbindung zum Rezipienten erfolgt über die Öffnung  $f$  und das Rohr  $R$ , welches durch das Quecksilberniveau  $q$  hindurchgeführt ist. Während des weiteren Verlaufes der Rotation wird  $f$  vom Quecksilber bedeckt und das Gas wird aus der Kammer dadurch, daß

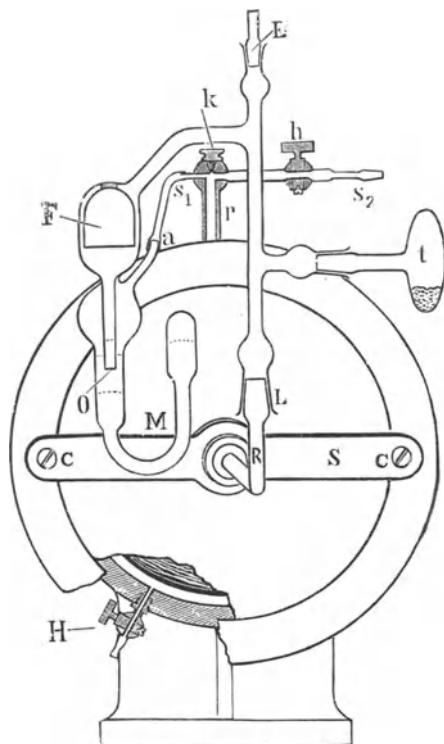


Abb. 16. Frontansicht der rotierenden Quecksilberpumpe von Gaede.

diese eintaucht, zwischen den Leitwänden  $z$  hindurch in den Vorvakuumraum gedrückt. Dieser wird durch den oberen, nicht mit Quecksilber gefüllten Teil des Gehäuses dargestellt. Während die eine Kammer in das Vorvakuum entleert wird, ist die nächstfolgende schon wieder durch ihre frei werdende Öffnung  $f$  an den Rezipienten angeschlossen. Die Pumpenkonstruktion erfordert, daß der Niveauunterschied der Quecksilberspiegel im

Vor- und Feinvakuum etwa 10 mm beträgt. Man muß also eine Vorpumpe (Wasserstrahlpumpe) davor legen, welche den Schritt vom Atmosphärendruck bis auf 10 mm Hg bewirkt.

Seitlich am Rezipientenanschluß ist ein Trockengefäß<sup>1)</sup> mit  $P_2O_5$  vorgesehen (Abb.16), damit Wasserdämpfe entfernt werden können ;

$F, M$  ist ein Manometerverschluß, der dazu dient, daß bei Beginn des Evakuierungsprozesses die Vorpumpe allein arbeitet. Ist das Vakuum auch im Rezipienten auf diesen Vorvakuumdruck gesunken, so hebt sich das Quecksilber in  $O$  und verschließt so automatisch die Verbindung zwischen Rezipienten und Vorpumpe.

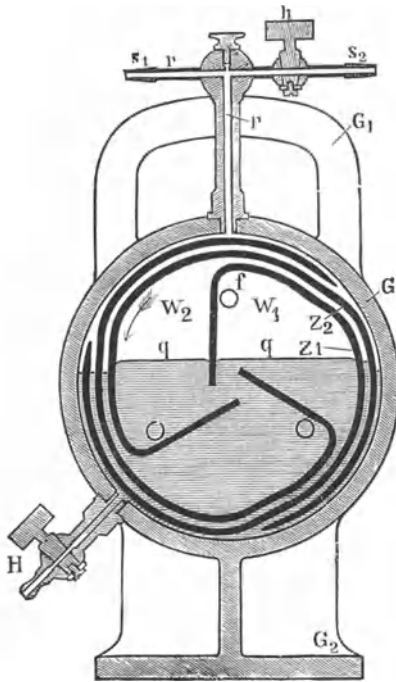


Abb. 17. Rotierende Quecksilberpumpe von Gaede. (Querschnitt.)

Tabelle 10.  
Sauggeschwindigkeit der rotierenden Quecksilbertrommelpumpe.

| $t$<br>min | $p$<br>mm Hg | $S' = \frac{2,3 V}{60 t} \log \frac{p_1}{p_2}$ |
|------------|--------------|--|
| 0          | 9,0          |  |
| 5          | 0,03         | 118,50   |
| 10         | 0,0018       | 58,50  |
| 15         | 0,00023      | 42,60  |
| 20         | 0,0001       | 17,25  |
| 25         | 0,00007      | 7,42   |
| 30         | 0,00007      | 0,00   |

Tabelle 10 gibt die Daten für die Evakuierungsgeschwindigkeit eines Gefäßes von  $6250 \text{ cm}^3$  dieser Quecksilberrotationspumpe von Gaede bei 20 Umläufen in der Minute wieder.

Die Sauggeschwindigkeit ist also anfangs ungefähr  $100 \text{ cm}^3/\text{sec}$ , während das Grenzvakuum in der Größenordnung  $7 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg-Säule}$  liegt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Weitere Verbesserungen dieser Pumpe findet man: Verh. d. D. Phys. Ges. 9, 639, 1907; Phys. Z. 8, 852, 1907.

## Die Molekular-Pumpe von Gaede.

Die Gaedesche Molekularpumpe bedeutete einen großen Fortschritt auf dem Gebiet der Hochvakuumtechnik. Der Unterschied zwischen dieser Pumpe und den bisher genannten Modellen

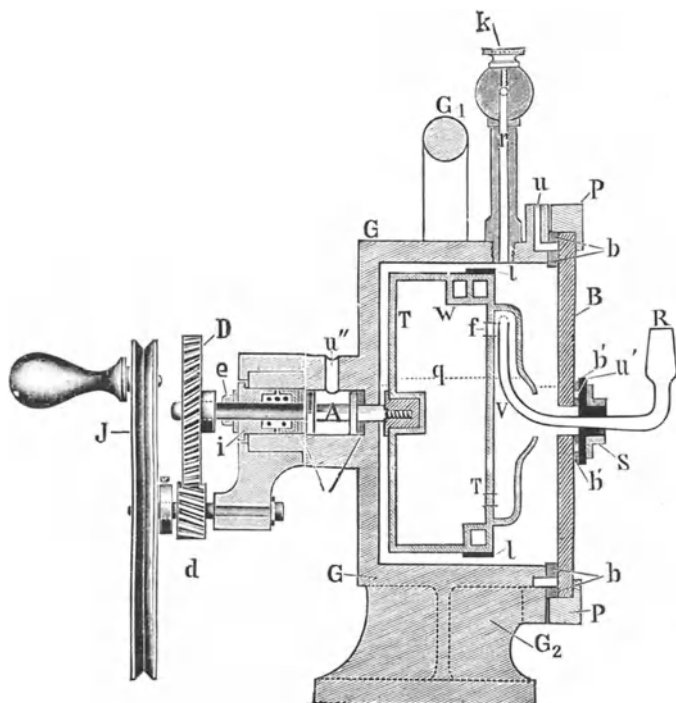


Abb. 18. Rotierende Quecksilberpumpe von Gaede. (Längsschnitt.)

ist von dem Erfinder im Jahre 1913 mit folgenden Worten beschrieben<sup>1)</sup>:

„Alle bis jetzt bekannten Luftpumpen für hohe Vakua bestehen aus einer Schöpfvorrichtung, welche nach dem von

<sup>1)</sup> Gaede, W.: Die Molekularluftpumpe, Ann. Physik 6, 41, 337–380, 1913. Diese Arbeit enthält eine vollständige Theorie und sämtliche Konstruktionsangaben der Pumpe. Kürzere Beschreibungen findet man bei: Gaede, W.: Phys. Z. 13, 864–870, 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 775–787, 1912. — Goes, K.: Phys. Z. 13, 1105, 1912; 14, 170–172, 1913.

Otto v. Guericke geschaffenen Vorbild eine bestimmte Gasmenge von dem zu evakuierenden Raum abtrennt und dem Vorvakuum oder der Atmosphäre zuführt. Eine möglichst vollkommene Absperrung zwischen Hochvakuum und Vorvakuum ist prinzipiell notwendig und wird bei den mechanischen Pumpen durch gut schließende Kolben und Schieber, bei den Quecksilber- und Ölluftpumpen durch Flüssigkeiten erzielt. Im Gegensatz

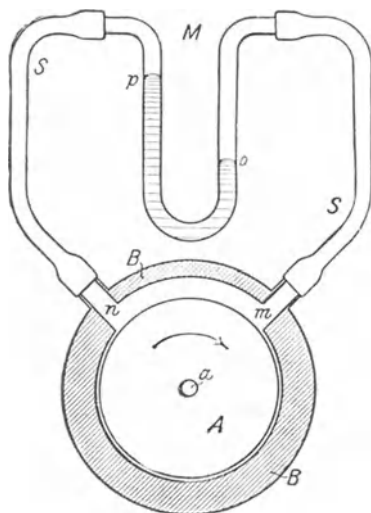


Abb. 19. Schema der Molekularpumpe von Gaede.

hierzu ist bei der Molekularluftpumpe keinerlei Absperrung, weder Kolben noch Sperrflüssigkeiten zwischen Hochvakuum und Vorvakuum vorhanden.“

Das Gas aus dem Rezipienten erhält durch „äußere Reibung“ an einem Körper, der mit sehr hoher Geschwindigkeit in einem hermetisch abgeschlossenen Gehäuse rotiert, die Bewegung zum Vorvakuum hin.

Die physikalische Wirkung der äußeren Reibung besteht in der Übertragung der Bewegungsgröße auf die den rotierenden Körper treffenden Gasmengen. Die Größe der auftretenden Druckdifferenz ist

jedoch, wie Gaede nachwies, von der äußeren Reibung fast unabhängig.

Die Pumpe stellt die logische Entwicklung und Anwendung der Gesetze der Gasströmung dar, wie sie für sehr niedrige Drucke von Knudsen, Smoluchowsky und Gaede selbst untersucht worden sind.

Das Grundprinzip mag durch Abb. 19 erläutert werden. Der Zylinder *A* rotiert um eine Achse *a* in der Pfeilrichtung in der luftdichten Kapsel *B* und zieht das Gas aus der Öffnung *n* gegen die Öffnung *m*, so daß sich eine Druckdifferenz einstellt, die das Manometer *M* anzeigt. Zwischen *n* und *m* ist eine Nut in dem Gehäuse angebracht, während an allen übrigen Punkten *A* und *B* mit möglichst geringem Abstand aneinander vorbeilaufen.

Da bei normalen Drucken die innere Reibung unabhängig vom Druck ist, konnte Gaede zeigen, daß die Druckdifferenz zwischen  $p$  und  $o$  in der Hauptsache nur von der Rotationsgeschwindigkeit  $u$  des Zylinders, dem Koeffizienten der inneren Reibung  $\eta$ , von der Länge  $l$  und von der radialen Tiefe  $h$  der Nut nach folgender Beziehung abhängt:

$$p_b - p_a = \frac{6lu\eta}{h^2}. \quad (40)$$

Bei geringen Gasdrucken wird die Anzahl der Zusammenstöße zwischen den Gasmolekülen relativ klein im Verhältnis zu den Stoßzahlen zwischen den Gasmolekülen und den Wänden. Dann haben die Moleküle die Tendenz, dieselbe Bewegungsrichtung wie die Oberfläche anzunehmen, von der sie zurückgeworfen werden.

An Stelle der Druckdifferenz bleibt bei konstanter Rotationsgeschwindigkeit das Verhältnis der Drucke konstant und unabhängig vom Druck im Vorräum. Gaede zeigte, daß bei sehr niedrigen Drucken auf Grund der Knudsen'schen Untersuchungen die Beziehung

$$\frac{p_b}{p_a} = K \cdot u \quad (41)$$

gilt, worin  $K$  eine Konstante ist, deren Wert von der Natur des Gases und den Dimensionen des Spaltes abhängt.

Bei konstanter Rotationsgeschwindigkeit  $u$  wird also das Druckverhältnis konstant.

Die Konstruktion der Pumpe zeigen die Abb. 20 und 21.

Der rotierende Zylinder  $A$  hat an seinem Umfang zwölf parallele Nuten, in welche Ringe, die vom inneren Umfang des Gehäuses nach innen stehen, hineinragen. Wenn  $A$  im Sinne des Uhrzeigers rotiert, ist der Druck bei  $m$  größer als bei  $n$ ; damit die entstehende Druckdifferenz groß wird, sind mehrere Abtei-

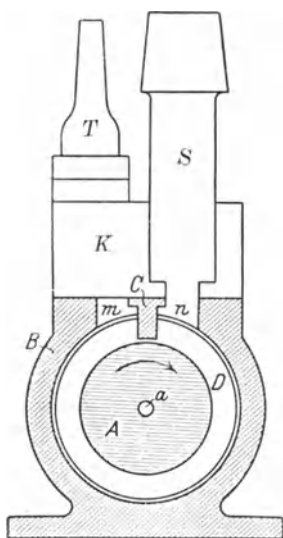


Abb. 20. Molekularpumpe von Gaede. (Längsschnitt.)

lungen in Serie geschaltet. Die Entfernung zwischen dem äußeren Umfang des Zylinders *A* und dem inneren des Gehäuses *B* ist kleiner als 0,01 cm. Der Radius von *A* ist 5 cm, die Tiefe der Spalte beträgt von 0,15 cm bei den äußeren bis zu 0,6 cm bei den inneren.

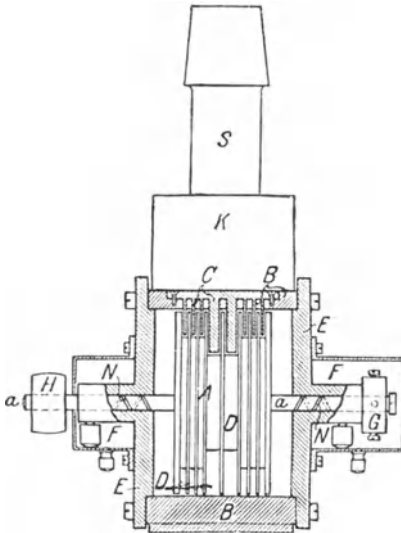


Abb. 21. Molekularpumpe von Gaede.  
(Querschnitt.)

Rotiert der Zylinder im Sinne des Uhrzeigers, wie es die Skizze 19 zeigt, so ist der Rezipient bei *S* angeschlossen, während die Öffnung *T* mit einer Vorpumpe verbunden wird, die einen Druck von 0,05 mm Hg oder weniger schaffen muß. Die Umdrehungszahl des Zylinders ist sehr hoch (ungefähr 8000 Umdrehungen pro Minute). Bei *F* ist Ölschmierung vorgesehen. Die Welle *N* ist so konstruiert, daß das Öl in spiralförmigen Vertiefungen durch die Zentrifugalkraft längs der Welle von innen nach außen geschleudert wird, entgegen

dem Druckgefälle. Die am Umfang des Zylinders verlaufende Spalte ist so angeordnet, daß der kleinste Druck in der Mitte herrscht und gleichförmig nach außen hin zunimmt, wo er gleich dem Druck des Vorvakuums ist.

Der Einfluß der Rotationsgeschwindigkeit und des Vorvakuumdruckes auf das erreichbare Vakuum ist in Tabelle 11 angegeben.

Der Druck auf der Hochvakuumseite wurde mit einem

Tabelle 11. Erreichbares Vakuum in Abhängigkeit von der Umlaufgeschwindigkeit der Molekularpumpe von Gaede.

| Umdrehungszahl<br>pro Min. | Vorvakuum<br>mm Hg | Feinvakuum<br>mm Hg |
|----------------------------|--------------------|---------------------|
| 12000                      | 0,05               | 0,0000003           |
| 12000                      | 1                  | 0,000005            |
| 12000                      | 10                 | 0,00003             |
| 12000                      | 20                 | 0,0003              |
| 6000                       | 0,05               | 0,00002             |
| 2500                       | 0,05               | 0,0003              |
| 8200                       | 0,1                | nicht meßbar        |
| 8200                       | 1                  | 0,00002             |
| 8200                       | 10                 | 0,0005              |
| 6200                       | 0,1                | 0,00001             |
| 6200                       | 1,0                | 0,00005             |
| 4000                       | 1,1                | 0,00003             |
| 4000                       | 1                  | 0,0003              |

sehr empfindlichen MacLeod-Manometer gemessen, mit Ausnahme des ersten Wertes, der geschätzt ist.

Des Verfassers eigene Experimente<sup>1)</sup> mit der Gaedeschen Molekularpumpe ergaben bei 8000 Umdrehungen pro Minute im Hochvakuum 0,0004 mm Hg bei einem Vorvakuum von 20 mm. Der Quotient der Drucke ist also 50000. Die Versuche bestätigen demnach die Angaben der Gaedeschen Kurve. Die Sauggeschwindigkeit nach Gleichung (37) hängt nach Gaede von der Höhe des Vorvakuumdruckes ab, wie Kurve A in Abb. 22 zeigt. Die maximale Geschwindigkeit beträgt bei einem Vorvakuum von 0,01 mm Hg ungefähr 1400 cm<sup>3</sup>/sec. Zum Vergleich mit seiner rotierenden Quecksilbertrommelpumpe gibt Gaede auch die Kurve B, aus der die maximale Pumpgeschwindigkeit zu 130 cm<sup>3</sup>/sec abzulesen ist.

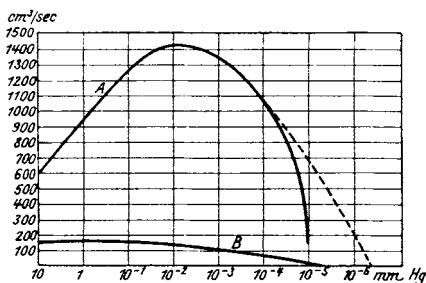


Abb. 22.

In neuerer Zeit hat Holweck<sup>2)</sup> eine Molekularluftpumpe konstruiert, bei der die Spalte in Gestalt zweier gegenläufiger Spiralen von der Mitte nach den Enden des rotierenden Körpers laufen. Die Tiefe dieser Spiralnuten nimmt nach den Enden hin ab, von 17 bis 0,5 mm. Das Gehäuse trägt keine Innennuten, sondern bildet einen glatten Hohlzylinder. Der rotierende Teil hat 15 cm Durchmesser; die Achse läuft in Kugellagern und trägt am einen Ende den Rotor eines Induktionsmotors. Dieser Rotor liegt mit im Vorvakuum, so daß also keine vakuumdichten Durchführungen der Welle notwendig sind. Der Stator des Motors liegt außerhalb des Vorvakuaums. Der Energiebedarf ist bei 4500 Umdrehungen pro Minute 10 Watt. Das Grenzvakuuum liegt bei nicht kondensierbaren Gasen etwa bei 10<sup>-6</sup> mm Hg. Die Sauggeschwindigkeit ist im Maximum doppelt so groß wie bei Gaedes Molekularpumpe.

Sauggeschwindigkeit der Molekularpumpe (A) und rotierenden N<sub>g</sub>-Pumpe (B) von Gaede in Abhängigkeit vom Vorvakuum.

<sup>1)</sup> Dushman, S.: Phys. Rev. 5, 224, 1915.

<sup>2)</sup> Comptes Rendus 177, 43, 1923.

## Dampfstrahl-Pumpen.

Die heutige Hochvakuumtechnik wird beherrscht von den Quecksilberdampfstrahl-Pumpen, deren Theorie und Technik W. Gaede zuerst entwickelt hat. Als ihren Vorläufer kann man die Quecksilberstrahlpumpe von Sprengel<sup>1)</sup> ansehen, welche nach dem Prinzip der allgemein bekannten Wasserstrahlluftpumpen arbeitet, und da der Dampfdruck des als Strahlflüssigkeit benutzten Quecksilbers bei Zimmertemperatur sehr viel tiefer als der des Wassers liegt, erreicht man mit derselben sehr viel bessere Verdünnungen.

G. W. A. Kahlbaum<sup>2)</sup> erreichte mit einer eigenen Konstruktion der Sprengel-Pumpe in einem Gefäß von 400 cm<sup>3</sup> in 30 Minuten einen Druck von  $3 \cdot 10^{-6}$  mm Hg. In einer späteren Beschreibung<sup>3)</sup> gibt er Daten der Evakuierungsgeschwindigkeiten für ein Gefäß von 500 cm<sup>3</sup>:

|                  |                 |
|------------------|-----------------|
| In 3 Minuten bis | 0,5 mm Hg,      |
| „ 15 „ „         | 0,000165 mm Hg, |
| „ 30 „ „         | 0,000069 mm Hg. |

und stellt fest, daß man bei besonderer Sorgfalt Drucke bis zu  $0,18 \cdot 10^{-5}$  mm Hg bekommen kann.

Dieser Druck rührt offenbar von Restgasen her und schließt den Druck des Quecksilberdampfes selbst nicht mit ein, der bei Zimmertemperatur in der Größenordnung von  $2 \cdot 10^{-3}$  mm Hg liegt.

### 1. Die physikalischen Vorgänge in der Dampfstrahlpumpe.

Die physikalischen Vorgänge in der Dampfstrahlpumpe sind folgende:

a) **Strahlwirkung.** Der Dampf bewegt sich mit möglichst großer Geschwindigkeit geradlinig fort. An einer Stelle befindet er sich in freier Verbindung mit dem Rezipienten. Dort treffen die in ungeordneter kinetischer Bewegung befindlichen Gasmoleküle auf den Dampfstrahl, bekommen eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung des Strahles und werden in das Vorvakuum getrieben. Eine gewisse Anzahl von Molekülen des Dampfstrahles

<sup>1)</sup> Winkelmanns Handb. I, 2, 1314–1332.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 53, 199, 1894.

<sup>3)</sup> Zehnder, L.: Ann. Physik 10, 623, 1903.



wird auch in den Hochvakuumraum hineingestreut. Diese können nur, wenn sie durch ihre ungeordnete Bewegung wieder mit dem Dampfstrahl zusammentreffen, herausgeführt werden.

**b) Diffusion.** In dem Strahl befinden sich keine Fremdgase, d. h. ihr Partialdruck ist im Innern des Strahles Null. Solange der Rezipient nicht vollständig evakuiert ist, ist der Partialdruck darin also höher. Infolgedessen diffundieren die Fremdgase aus dem Rezipienten in den Dampfstrahl, auch wenn dessen Dampf einen höheren Druck hat, denn der Diffusionsvorgang hängt von der Differenz der Partialdrucke des Gases ab. Der Dampf selbst wird aber nur so lange durch Diffusion hinweggeführt, wie sein Druck im Rezipienten größer ist als der Druck im Strahl selbst. Es ist deshalb zweckmäßig, mit möglichst geringen Dampfdrucken zu arbeiten.

**c) Kondensation.** Da durch die ungeordnete Bewegung immer eine Streuung der Dampfmo­leküle des Strahles vorhanden ist, wird immer ein gewisser Bruchteil in den Hochvakuumraum treten. Diesen Bruchteil kann man unschädlich machen durch Kühlflächen, die man den gestreuten Molekülen entgegenstellt.

**d) Kompression.** Die durch Strahlwirkung und Diffusion in den Kondensationsraum der Pumpe gebrachten Gasmoleküle müssen dort eine solche Geschwindigkeit haben, daß sie sich nach der Kondensation des Dampfes wieder unter höherem Druck befinden können, als im Rezipienten, damit noch eine Pumpenförderung vorhanden ist (Stauprinzip). Dieses gilt nur, wenn man annimmt, daß der Dampf des Strahles im Kondensationsraum vollständig kondensiert wird. Andernfalls werden die in den Dampfstrahl hineindiffundierten Gasmoleküle mit diesem gleichzeitig von der Vorpumpenpumpe fortgeschafft, d. h. ihr Partialdruck kann gering bleiben, wenn nur der Partialdruck des Dampfes so hoch bleibt, daß er von der Vorpumpe fortgeschafft wird.

Bei einer Untersuchung der Wirkungsweise des Ejektors nennt Langmuir als wesentlich zwei Vorgänge<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Langmuir, J.: Gen. El. Rev. 1060, 1916; J. Frankl. Inst. 182, 719, 1916; Phys. Rev. 8, 48, 1916. — Ausgezeichnete Beschreibungen der Quecksilberdampf­pumpen sind auch zu finden bei: Gehrts, A.: Naturwissensch. 7, 983, 1919; derselbe Z. techn. Phys. 1, 61—71, 1920. — Goetz, A.: Physik u. Technik des Hochvakuums, Braunschweig, Vieweg.

1. Die Aufnahme der Luft durch den Strahl,
2. den Transport der im Strahl aufgenommenen Luft in die Kondensationskammer.

Er führt aus: „Bei tiefen Drucken hört der Ejektor auf zu wirken, da der erste Vorgang aussetzt. Wenn man Luft bei geringen Drucken in den Strahl eintreten lassen könnte, und wenn man Gas, das aus dem Strahl kommt, am Eintritt in den Vakuumraum hindern könnte, dann würde die Konstruktion einer Strahlpumpe möglich sein, mit welcher man selbst bei den geringsten Drucken arbeiten könnte.“

Gaede und Langmuir richten ihr Hauptinteresse bei der Diskussion dieses Problems auf verschiedene Vorgänge. In den von beiden erdachten Pumpen trägt ein Quecksilberdampfstrahl das abzusaugende Gas in die Kondensationskammer. Gaede schreibt die Gasaufnahme durch den Dampfstrahl der Diffusion zu, Langmuir der Übertragung des Bewegungsmoments der schnell bewegten Quecksilbermoleküle auf die leichteren Gasmoleküle. Die Quecksilberatome selbst werden dann durch Kondensation an gekühlten Wänden schnell aus dem Strom der gemischten Gase entfernt.

## 2. Die Diffusionspumpe von Gaede<sup>1)</sup>.

Das Prinzip der Gaedeschen Diffusionspumpe kann am besten

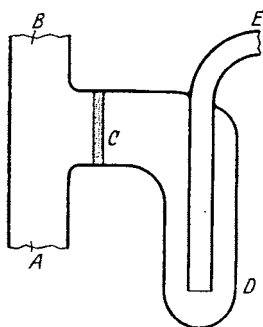


Abb. 23. Schema der Diffusionspumpe.

an Hand von Abb. 23 erläutert werden. Ein Dampfstrom wird durch die Röhre *AB* geblasen. In dieser ist seitlich ein poröses Diaphragma *C* angebracht. Der Rezipient ist bei *E* angeschlossen. Durch die Kapillaren des Diaphragmas hindurchdiffundierender Dampf wird in der Falle *D* durch ein Gefriermittel kondensiert, während die nicht kondensierbaren Gase aus *E* in der entgegengesetzten Richtung in die Röhre *AB* hindiffundieren. Dort werden sie durch den Dampfstrahl sehr schnell hinweggetragen, schließlich fällt der

Druck im Rezipienten auf einen sehr niedrigen Wert.

<sup>1)</sup> Gaede, W.: Ann. Physik 46, 357–392, 1915; auch: Molthan, W.: Phys. Z. 26, 713, 1925.

Das Studium der Diffusion von Gasen in Quecksilberdampf in engen Röhren führte Gaede zu dem Schluß, daß bei genügend kleinen Drucken, bei denen die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle in Quecksilberdampf von derselben Größenordnung wie der Radius  $r$  des Rohres ist, das Luftvolumen  $V$ , welches durch eine Röhre von der Länge  $l$  pro Zeiteinheit in den Dampf hindiffundiert, durch die Beziehung:

$$V = \frac{k \pi r^3}{l \vartheta_1} \quad (42)$$

gegeben ist, in welcher  $k$  eine Konstante,  $\vartheta_1$  die äußere Reibung des Gases ist. Die Sauggeschwindigkeit ist also unabhängig von dem Druck des Gases im Rezipienten, und der prozentuale Druckabfall pro Zeiteinheit bleibt bei sinkendem Druck konstant. Diese von Gaede experimentell erhaltenen Resultate sind offenbar in guter Übereinstimmung mit den von Knudsen abgeleiteten Beziehungen, welche im Kapitel I in Gleichung (27) und (28) bereits genannt wurden.

Die erste praktische Ausführung der Diffusionspumpe ist in Abb. 24 wiedergegeben. An Stelle des porösen Diaphragmas tritt ein enger Spalt in einem Stahlzylinder. Seine Größe kann mit Hilfe einer Schraube  $i$  geändert werden. Der Stahlzylinder

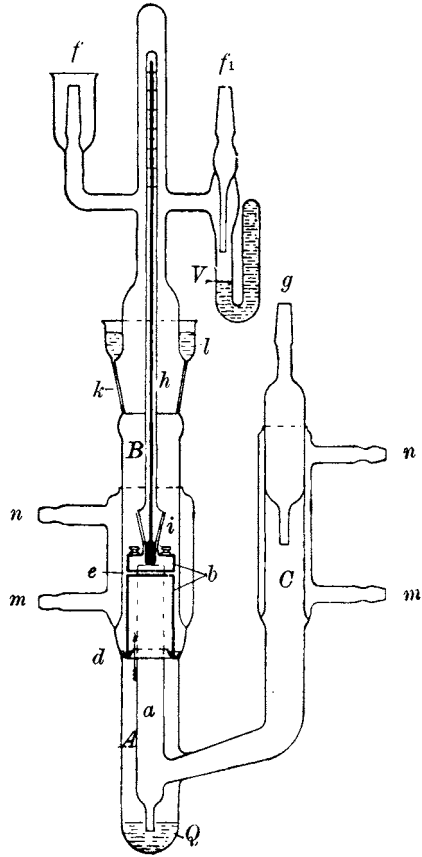


Abb. 24. Erste Gaedesche Diffusionspumpe mit verstellbarem Spalt.

ist in den Quecksilberring-Abschluß  $d$  gesetzt, welcher Vor- und Feinvakuum trennt.

Das Quecksilber wird bei  $Q$  erhitzt und der Dampfstrahl streicht über den Schlitz im Stahlzylinder in der durch den Pfeil angegebenen Richtung. Luft und andere Gase aus dem zu evakuierenden System, welches bei  $f$  angeschlossen ist, diffundieren bei  $e$  in den Quecksilberstrahl. Quecksilberdampfmoleküle, welche etwa durch den Spalt  $e$  treten, werden in dessen

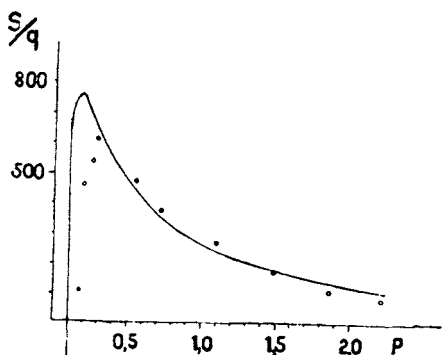


Abb. 25. Sauggeschwindigkeit der ersten Diffusionspumpe.

unmittelbarer Nähe an den Glaswänden durch die Kühlwirkung eines Wassermantels kondensiert. Die Öffnung  $f_1$ , welche mit der Vorvakuumpumpe verbunden ist, wird zur Evakuierung des Systems benutzt, bis der Druck gering genug geworden ist, damit die Diffusionspumpe arbeiten kann. Sobald dieser Zustand erreicht ist, schließt

das Quecksilber in dem Ansatz diese Öffnung automatisch, und die Diffusionspumpe übernimmt die Evakuierung.

Nach der Gaedeschen Theorie erhält man das Maximum der Sauggeschwindigkeit, wenn die Schlitzweite von derselben Größenordnung wie die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle im Schlitz ist und wenn der Dampfdruck des Quecksilberdampfstrahles nur wenig über dem Druck im Vorvakuum bei  $g$  liegt. Folglich muß die Temperatur des Quecksilberdampfes sehr konstant gehalten werden. Zur Temperaturüberwachung ist ein Thermometer  $h$  in der Röhre  $B$  angeordnet.

Der Einfluß der Temperatur des Dampfes, also auch seines Druckes, auf die Sauggeschwindigkeit ist von Gaede angegeben Tab. 12, und graphisch in Abb. 25 dargestellt. Diese Resultate wurden mit einer Spaltweite von 0,012 cm erhalten. Die maximale Geschwindigkeit von  $80 \text{ cm}^3/\text{sec}$  wurde bei einer Temperatur des Quecksilberdampfes von  $99^\circ \text{C}$  erhalten. Bei dieser beträgt der Druck des Quecksilberdampfes 0,27 mm,

Tabelle 12.

Der Einfluß des Quecksilberdampfdruckes auf die Sauggeschwindigkeit der ersten Gaedeschen Diffusionspumpe.

| $T$<br>° C | $p$<br>mm Hg | $S$<br>cm <sup>3</sup> /sec | $T$<br>° C | $p$<br>mm Hg | $S$<br>cm <sup>3</sup> /sec |
|------------|--------------|-----------------------------|------------|--------------|-----------------------------|
| 90         | 0,165        | 13,4                        | 118,5      | 0,72         | 51                          |
| 94         | 0,20         | 60                          | 127,5      | 1,10         | 38                          |
| 97         | 0,24         | 70                          | 134        | 1,51         | 23                          |
| 99         | 0,27         | 80                          | 139        | 1,84         | 15                          |
| 113        | 0,55         | 62                          | 143,5      | 2,2          | 11                          |

während die mittlere freie Weglänge für Luft in Quecksilberdampf bei diesem Druck nach der Gaedeschen Berechnung ungefähr 0,023 cm ist.

Tabelle 13.

Der Einfluß der Spaltbreite auf die Sauggeschwindigkeit der ersten Gaedeschen Diffusionspumpe.

| Spaltbreite 0,025 cm |                             | Spaltbreite 0,004 cm |                             |
|----------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|
| $p$<br>mm Hg         | $S$<br>cm <sup>3</sup> /sec | $p$<br>mm Hg         | $S$<br>cm <sup>3</sup> /sec |
| 0,025                | 77                          | 0,07                 | 52                          |
| 0,009                | 72                          | 0,028                | 48                          |
| 0,0025               | 67                          | 0,006                | 40                          |
| 0,0008               | 72                          | 0,0015               | 38                          |
| 0,0002               | 73                          | 0,0004               | 41                          |
| 0,00006              | 70                          | 0,00007              | 40                          |

Tabelle 13 zeigt den Einfluß der Spaltweite. Bemerkenswert ist, daß bei sinkendem Druck im Rezipienten tatsächlich die Sauggeschwindigkeit konstant bleibt, wie Gaede auf Grund theoretischer Überlegungen vorausgesagt hat.

Die Diffusionspumpen zeigen vor allen anderen bisher genannten Pumpen die Eigenschaft, daß sie theoretisch keine untere Grenze für das erreichbare Vakuum haben. Bei der Gaedeschen Rotationspumpe und allen anderen mechanischen Pumpen mit abgeschlossenen Kammern oder Zylindern nimmt die Sauggeschwindigkeit mit sinkendem Druck ab. Bei der Gaedeschen Molekularpumpe hängt das zu erreichende Vakuum auch vom Vorvakuumdruck ab, da das Verhältnis der Drucke vor und hinter dieser Pumpe konstant ist.

Das erste Modell der Gaedeschen Diffusionspumpe hat allerdings verhältnismäßig geringe Sauggeschwindigkeit und ziemlich starke Temperaturabhängigkeit. Die jetzige Ausführung der Pumpe zeigt Abb. 26 (Hersteller: Leybold, Köln). Deren Sauggeschwindigkeit ist mindestens  $250 \text{ cm}^3/\text{sec}$  bei einem Vorvakuum von  $0,1 \text{ mm Hg}$ . Tab. 14 gibt die Evakuierungsgeschwindigkeiten der Pumpe wieder.

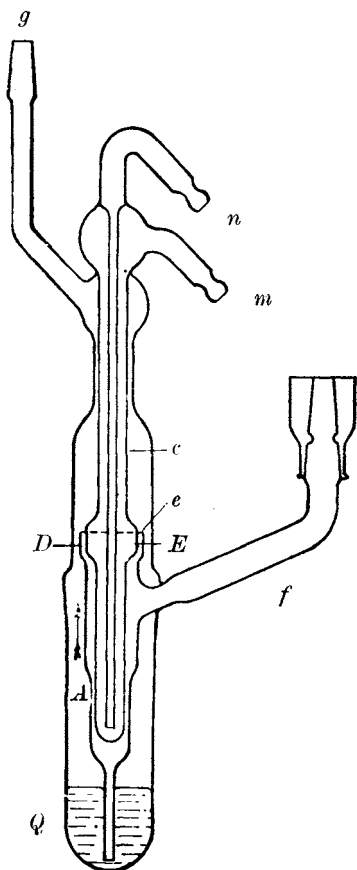


Abb. 26. Moderne Diffusionspumpe aus Glas von Gaede.

Tabelle 14. Evakuierungsgeschwindigkeiten der neuen Diffusionspumpe aus Glas nach Gaede (Ebert<sup>1</sup>).

Vorvakuum etwa  $10^{-3} \text{ mm Hg}$ ,  
Rezipient  $5200 \text{ cm}^3$ , Zuleitungs-  
rohre  $20 \text{ mm } \varnothing$

| $\bar{p} = \frac{p_1 + p_2}{2}$<br>mm Hg | S<br>cm <sup>3</sup> /sec |
|--|---------------------------|
| $3,4 \cdot 10^{-2}$                      | 240                       |
| $2,2 \cdot 10^{-3}$                      | 210                       |
| $2,0 \cdot 10^{-4}$                      | 160                       |
| $3,9 \cdot 10^{-5}$                      | 138                       |
| $7,0 \cdot 10^{-6}$                      | 132                       |

Es wurde nur bis  $7 \cdot 10^{-6} \text{ mm Hg}$  gemessen.

### 3. Die Kondensationspumpe von Langmuir.

Die verhältnismäßig geringe Sauggeschwindigkeit, sowie die Temperaturabhängigkeit der ersten Diffusionspumpe veran-

laßten Langmuir zur Konstruktion seiner Kondensationspumpe. Er kam zu der Auffassung, daß die Ejektorpumpe bei geringen Drucken unwirksam werden muß, da bei diesen in Übereinstimmung mit der kinetischen Theorie der Gase die Moleküle eines Dampfstrahles, der in einen Hochvakuumraum eintritt, eine seit-

<sup>1</sup>) Ebert, H.: Z. f. Physik 19, 206, 1925.

liche Streuung erfahren, so daß für die Moleküle, die schon unter geringem Druck stehen, keine Tendenz besteht, in solch einen Strahl einzudringen. Auch kondensieren die gestreuten Quecksilberatome an den Wänden in der Nähe des Eintrittspaltes und erhöhen vermöge ihrer latenten Verdampfungswärme die Temperatur der Wände, so daß die Kondensation aufhört und die Quecksilberatome von den Wänden in allen Richtungen reflektiert werden. Demnach ist für die Quecksilberatome die Tendenz zur Bewegung in das Feinvakuum geradeso groß als in der entgegengesetzten Richtung, wodurch die Luftmoleküle am Eintritt in den Quecksilberstrahl gleichfalls gehindert werden.

Diese Betrachtungen und die Resultate seiner früheren Untersuchungen über den Mechanismus der Kondensation von Gasmolekülen auf festen Oberflächen<sup>1)</sup> führten Langmuir zu dem Schluß, daß es leicht sein müsse, die Quecksilberatome an der Diffusion in der Richtung zum Hochvakuum zu verhindern, wenn man die Röhrenwände in der Nähe des Austritts des Quecksilberdampfes aus der Düse stark kühlt. Dann müssen die Quecksilberatome sich nämlich sofort kondensieren, wenn sie die Wände treffen. Gleichzeitig würden die Gasmoleküle, welche aus dem Rezipienten hereindiffundieren, mit den Quecksilberatomen des Strahles, der sehr hohe Geschwindigkeit hat, zusammenstoßen und dadurch von ihnen eine Geschwindigkeit erhalten, welche sie befähigt, sehr schnell das Gebiet um den Düsenauslaß zu verlassen. Das Hauptkennzeichen der nach diesem Prinzip konstruierten Pumpe besteht also darin, daß auch der in den Hochvakuumraum etwa eintretende Quecksilberdampf sehr schnell kondensiert wird, sobald er den Spalt passiert hat, und daß außerhalb des Strahles die Temperatur so niedrig gehalten wird, daß das Quecksilber nur in nicht mehr meßbarer Menge wieder verdampft.

Langmuir hat darum die Pumpen, die nach diesem Prinzip gebaut sind, „Kondensationspumpen“ genannt.

a) **Kondensationspumpen aus Glas.** Eine zweckentsprechende Form der Langmuirschen Kondensationspumpe aus Glas zeigt Abb. 27.

„Damit die Pumpe betriebssicher arbeitet, ist es wesentlich, daß das Ende der Düse *L* in einer Ebene unterhalb des Wasser-

---

<sup>1)</sup> Diese Untersuchungen werden im Kap. VI besprochen.

niveaus im Kühlmantel *I* liegt. Es muß also die Ablaufröhre *K* etwas höher angebracht sein als die Düsenausflußöffnung, wie es die Abbildung zeigt. Die übrigen Dimensionen der Pumpe sind verhältnismäßig unwichtig. Die Entfernung zwischen *L* und *D* muß genügend groß sein, damit kein Gas gegen den Quecksilberstrahl diffundieren kann, und der Wassermantel muß eine genügend große Kondensationsfläche geben.

Die Pumpe kann in beliebiger Größe hergestellt werden. Während bei einer Type das Quecksilberdampfrohr *B* und die Düse *L*

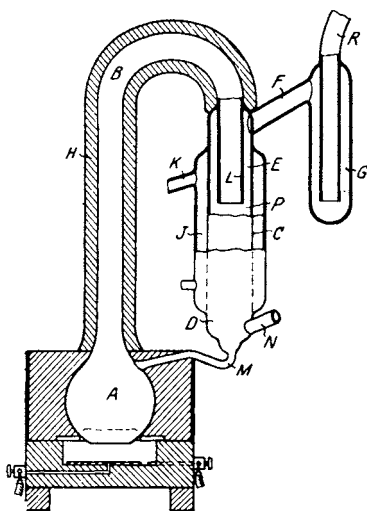


Abb. 27. Langmuirs  
Kondensationspumpe aus Glas.

einen Durchmesser von 31,5 mm hatten, sind auch Pumpen mit nur 6,5 mm Düsendurchmesser und 100 mm Gesamtlänge ausgeführt. Je größer die Pumpe, desto größer ist die Sauggeschwindigkeit.

Beim Ingangsetzen der Pumpe wird der mit Quecksilber gefüllte Kolben *A* durch eine Gasflamme oder elektrisch geheizt, so daß das Quecksilber ruhig verdampft. Ein an die Röhre *B* angelegtes Thermometer zeigt gewöhnlich 100 bis 120° C an, wenn die Pumpe befriedigend arbeitet. Dann verdampft das Quecksilber ganz ruhig an der Oberfläche;

es bilden sich keine Blasen, und eine Tendenz zum Stoßen besteht nicht. Die Pumpe ist nicht so abhängig von der Temperatur wie die erste Gaedesche Diffusionspumpe.

Eine elektrisch geheizte Pumpe (Düsendurchmesser 22 mm) begann befriedigend zu arbeiten, wenn die Heizleistung 220 Watt betrug. Die Sauggeschwindigkeit blieb praktisch unverändert, wenn die Heizleistung auf ungefähr 350 Watt anstieg. Der Gegendruck, gegen welchen die Pumpe arbeitet, hängt jedoch von der Größe und der Geschwindigkeit des Quecksilberstrahles ab, der aus der Düse austritt. So würde in dem oben zitierten Fall mit 220 Watt die Pumpe bei einem Vorvakuum von mehr



als  $3 \cdot 10^{-2}$  mm Hg nicht mehr arbeiten, während sie mit 500 Watt bei Drucken im Vorvakuum von mehr als 0,6 mm Hg noch ohne irgendwelche Schwierigkeiten arbeitet.“

Tabelle 15 gibt die Evakuierungsgeschwindigkeit der Pumpe bei einem Vorvakuum von 0,001 mm Hg wieder.

**b) Kondensationspumpen aus Metall.** Für technische Zwecke haben Glas-pumpen den Nachteil der leichten Zerbrechlichkeit. Man hat deshalb sehr bald nach denselben Prinzipien Metallpumpen konstruiert. Eine Pumpe, die sehr einfach in der Konstruktion und befriedigend in ihren Leistungen ist, wird in Abb. 28 schematisch wieder-gegeben. „Ein Metallzylinder *A* ist mit zwei Öffnungen *B* und *C* versehen, von welchen *B* mit der Vorvakuumpumpe und *C* mit dem Rezipienten verbunden ist. Im Innern des Zylinders befindet sich eine rauchfangförmige Röhre *F*, welche auf dem Boden des Zylinders steht. Über dem oberen Ende von *F* ist ein Deckel *E* mit der konkaven Seite nach unten angebracht. Ein Wasserkühlmantel *I* umgibt die Wände des Zylinders von der Einführungsstelle *B* bis zu einer Stelle, die etwas über der unteren Kante des Deckels *E* liegt. In dem Zylinder ist *D* das Quecksilber.

Erwärmt man den Boden des Zylinders, so beginnt das Quecksilber zu verdampfen. Der Dampf steigt in *F* auf und wird bei *P* nach unten geführt und nach außen gegen die wassergekühlten Wände von *A* geleitet. Das Gas tritt bei *C* ein, geht zwischen *A* und *E* herab, trifft bei *P* auf den Quecksilberdampfstrahl

Tabelle 15.  
Sauggeschwindigkeit der  
Kondensationspumpe von  
Langmuir.  
Vorvakuum  $10^{-3}$  mm Hg.

| $p$<br>mm Hg        | $S$<br>cm <sup>3</sup> /sec |
|---------------------|-----------------------------|
| $1,8 \cdot 10^{-2}$ | 145                         |
| $3,1 \cdot 10^{-3}$ | 120                         |
| $7,0 \cdot 10^{-4}$ | 115                         |
| $1,7 \cdot 10^{-4}$ | 107                         |
| $4,6 \cdot 10^{-5}$ | 97                          |
| $1,5 \cdot 10^{-5}$ | 88                          |
| $3,9 \cdot 10^{-6}$ | 83                          |
| $1,3 \cdot 10^{-6}$ | 83                          |

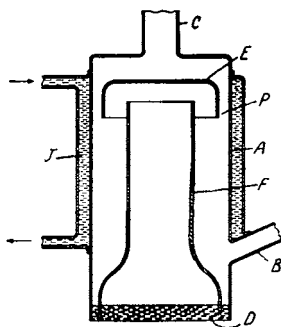


Abb. 28. Kondensationspumpe aus Metall.

und wird so auf die Wände von *A* gedrückt, dann durch die Röhre *B* nach außen geführt. Quecksilber, das an den Wänden von *A* kondensiert, fließt ab und kehrt durch schmale Öffnungen am Grunde des Zylinders nach *D* zurück. Eine mehr detaillierte Zeichnung der Pumpenkonstruktion zeigt Abb. 29.

Eine Pumpe, bei welcher der Trichter *F* 3 cm, der Zylinder *A* 7 cm Durchmesser hat, hat eine Evakuierungsgeschwindigkeit von ungefähr  $3000\text{--}4000\text{ cm}^3/\text{sec}$  für Luft. Sie arbeitet am

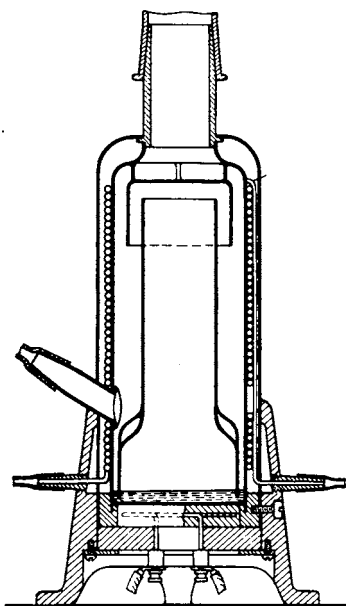


Abb. 29. Langmuirs Kondensationspumpe aus Metall.

besten bei einem Vorvakuumdruck von  $0,0075\text{ mm Hg}$  und erfordert ungefähr  $300\text{ Watt}$  Heizleistung“.

### c) Erreichbares Vakuum.

„Die Kondensationspumpen gleichen den Diffusionspumpen von Gaede darin, daß sie keine Grenze für das erreichbare Vakuum haben. Dies ist leicht aus der Arbeitsweise der Pumpe zu ersehen. Eine untere Grenze könnte nur durch Diffusion von Gas auf der Vorvakuumseite gegen den Quecksilberdampfstrahl, verursacht werden. Die mittlere freie Weglänge der Atome in diesem Strahl ist von der Größenordnung von  $1\text{ mm}$  oder weniger, und der Strahl bewegt sich mit einer Geschwindigkeit abwärts, die mindestens so groß ist wie

die durchschnittliche Molekulargeschwindigkeit. ( $100\text{ m/sec}$  für Quecksilber.) Dies ist wohl einleuchtend, wenn man bedenkt, daß sich niemals viele Moleküle unter dem Deckel *E* befinden. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Gasmolekül etwa die 4,6fache Entfernung der mittleren freien Weglänge ohne Zusammenstoß durchfliegt, ist nur  $0,01$ . Für die doppelte Entfernung beträgt die Wahrscheinlichkeit nur  $0,0001$  usw. Wenn die mittlere freie Weglänge  $1\text{ mm}$  wäre, so wäre die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül eine Entfernung von  $4,6\text{ cm}$  gegen den Strahl ohne

Zusammenstoß durchfliegt, nur:  $\frac{1}{10^{20}}$ , sie ist also vollständig zu vernachlässigen<sup>1)</sup>.“

Praktische Beobachtungen mit dem Ionisationsmanometer im Laboratorium der General Electric Co., Schenectady haben gezeigt, daß es mit der Langmuirschen Kondensationspumpe möglich ist, Drucke von  $7,5 \cdot 10^{-8}$  mm Hg und weniger zu erreichen.

Die fortwährende Gasabgabe der Glas- oder Metallwände setzt dem erreichbaren Vakuum jedoch praktisch eine Grenze und macht es außerordentlich schwierig, Vakua noch höherer Größenordnung zu erreichen. Die notwendigen Maßregeln für die Benutzung dieser und ähnlicher Pumpen werden weiter unten angegeben.

#### 4. Andere Formen von Quecksilberdampfpumpen.

Abb. 30 zeigt eine Dampfstrahl-Vakuumpumpe nach Volmer, die mit Sicherheit bei einem Vorvakuum von 10 mm Hg ein Vakuum von  $\frac{1}{10} - \frac{1}{100}$  mm Hg-Säule liefert. Da diese Pumpe aus Schottischem Hartglas angefertigt wird, ist sie auch gegen starke Temperaturschwankungen sehr widerstandsfähig, und besonders als Vorpumpe für Diffusionspumpen sehr geeignet.

Ebenfalls von Volmer stammt die Hochvakuumpumpe der Abb. 31. Sie ist als Dampfstrahlpumpe nach Art

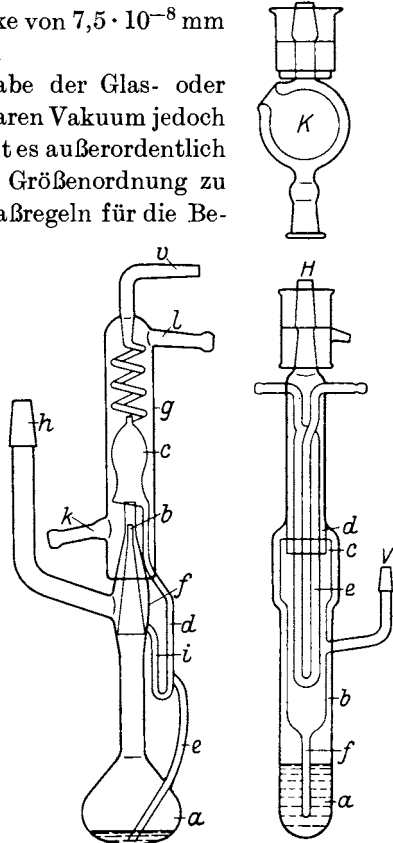


Abb. 30.  
Dampfstrahlpumpe  
von Volmer.

Abb. 31.  
K-Pumpe  
von Volmer.

<sup>1)</sup> Langmuir, J.: Gen. El. Rev. 1060, 1916; J. Frankl. Inst. 182, 719, 1916; Phys. Rev. 8, 48, 1916.

der Langmuirschen Kondensationspumpe gebaut und liefert ein Vakuum bis zu  $10^{-8}$  mm Hg<sup>1)</sup>.

Abb. 32 zeigt eine Pumpe Williams<sup>2)</sup>. Der Quecksilberdampf strömt aus dem Siedegefäß an *e* vorbei in den Kondensraum. *f* führt zum Rezipienten, *m* und *n* sind die Kühlwasserzuführungen am Spalt, welcher von den beiden konzentrischen Röhren *E* und *F* gebildet wird.

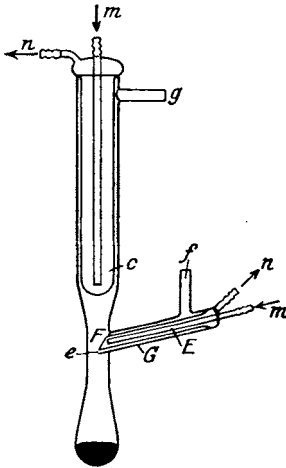


Abb. 32.  
Pumpe von Williams.

Einen symmetrischen Aufbau zeigt die Pumpe von Knipp<sup>3)</sup> (Abb. 33). Der Quecksilberdampfstrahl strömt vom Siedegefäß *Q* in die Kappe *N*, wird dort nach unten gelenkt und an der Wand *C* kondensiert.

Der Rücklauf des kondensierten Quecksilbers wird durch eine originelle Ausnutzung der Kapillarkräfte geregelt. An den Punkten 1 und 2 befinden sich kleine Öffnungen, die geringe Mengen nicht

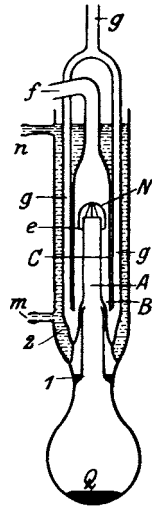


Abb. 33.  
Pumpe von Knipp.

durchlassen. Steigt die Höhe des sich ansammelnden Quecksilbers, dann wird dieses durch sein eigenes Gewicht entgegen der Oberflächenspannung hindurchgedrückt.

I. E. Shrader und R. G. Sherwood<sup>4)</sup> haben eine modifizierte Langmuirsche Pumpe aus Pyrexglas hergestellt (Abb. 34). Wegen der genauen Beschreibung wird auf die Originalabhandlung verwiesen. Die Sauggeschwindigkeit wurde für verschiedene Größen der Heizleistung gemessen und betrug bei 400—500 Watt etwa  $225 \text{ cm}^3/\text{sec}$ . Sie wurde absichtlich durch eine besondere

<sup>1)</sup> Die beiden Volmerschen Pumpen werden von der Firma Hanff & Buest, Berlin NW 6 in den Handel gebracht.

<sup>2)</sup> Williams, H. B.: Phys. Rev. 3, No. 5, 1916.

<sup>3)</sup> Knipp: Phys. Rev., April 1917.

<sup>4)</sup> Phys. Rev. 12, Nr. 6, 70, 1918.

Einschnürung in geringen Grenzen gehalten. Das Grenzvakuum war  $2 \cdot 10^{-8}$  mm Hg. Um dieses zu erreichen, wurden die Glaswände der ganzen Einrichtung auf  $500^{\circ}$  C gehalten.

Interessant ist die Quecksilberdampfpumpe von W. W. Crawford<sup>1)</sup>, die in Abb. 35 und 36 wiedergegeben ist. Der Quecksilberdampf wird in dem Siedegefäß bei *B* bei einem Druck von 10 mm oder mehr erzeugt. Er tritt durch die enge Öffnung *T* in die divergente Düse *N* ein und geht, die Röhre *E* ganz ausfüllend, in das Kondensgefäß *D*. Geringe Mengen von Quecksilberdampf, die in die Kammer gelangen, kondensieren dort. Das kondensierte Quecksilber fließt durch die Röhren *a* und *b* in das Siedegefäß zurück. Der Rezipient ist bei *C* angeschlossen, während die Vorvakuumpumpe sich an *D* befindet. Die Sauggeschwindigkeit der Pumpe, die über ein Rohr von 10 cm Länge und 1,9 cm Durchmesser arbeitete,

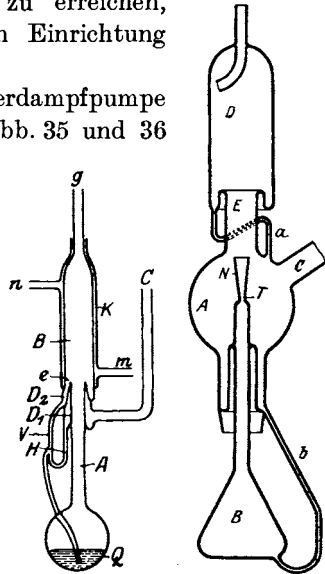


Abb. 34. Pumpe von Shradler und Sherwood

Abb. 35. Pumpe von Crawford.

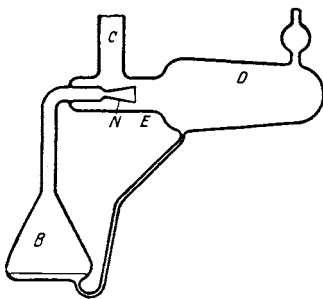


Abb. 36.

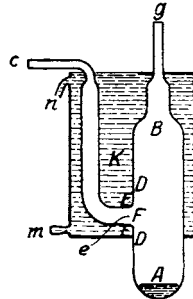


Abb. 37. Pumpe von J. H. Thomson.

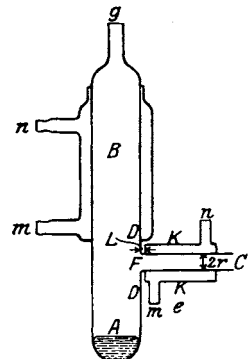


Abb. 38. Pumpe von J. H. Thomson.

war bei einem Druck von 10<sup>4</sup> mm im Siedegefäß 1300 cm<sup>3</sup>/sec.

<sup>1)</sup> Phys. Rev., Nov. 1917.

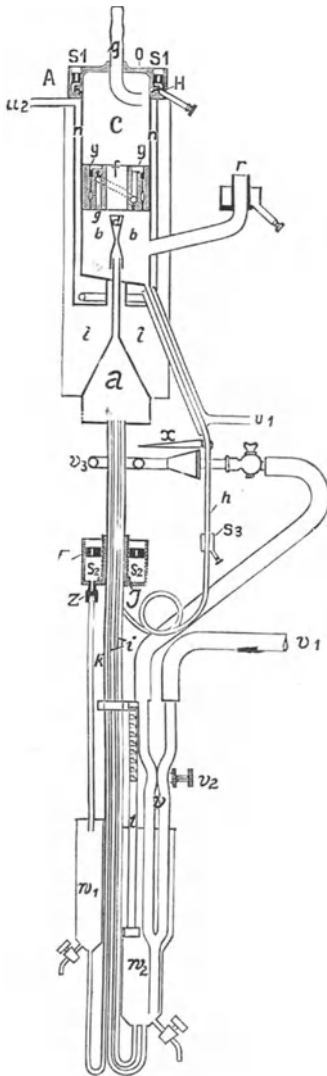


Abb. 39.  
Metallpumpe von Stintzing.

J. H. Thomson<sup>1)</sup> hat ein sehr einfaches Modell einer Quecksilberdampfpumpe gebaut (Abb. 37 und 38). Rezipient und Dampfraum kommunizieren an der Stelle *F*. Bei *G* wird die Vorvakuumpumpe angeschlossen.

Eine Pumpe aus Metall zeigt Abb. 39. Sie entspricht im konstruktiven Aufbau etwa der Crawford-Pumpe und stammt von Stintzing<sup>2)</sup>. Diese Pumpe ist so eingerichtet, daß das Quecksilber während des Betriebes automatisch gereinigt wird, so daß dadurch etwa aufgenommene Fette ohne Betriebsunterbrechung abgeführt werden. Das Quecksilber wird in dem Siedegefäß *a* durch einen Gasbrenner *v*<sub>3</sub> erhitzt, wird in der Düse *d* stark beschleunigt und

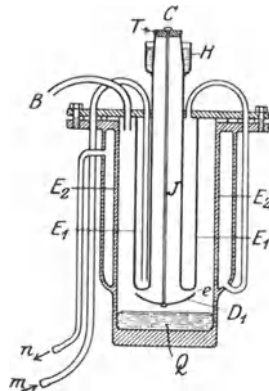


Abb. 40. Metallpumpe von  
Gaiffe-Gallot-Pilon.

<sup>1)</sup> Vgl. Gehrts, A.: Helios 28, Nr. 49, 582, 1922. <sup>2)</sup> Stintzing: Z. techn. Phys. 3, 373, 1922., Hersteller: A. Pfeiffer, Wetzlar.

strömt durch den Kanal  $f$  nach  $c$ ,  $u_1$  ist Wasserzufluß,  $u_2$  -abfluß. Der Stahleinsatz  $y$  ist auswechselbar und enthält außer  $f$  auch die Kanäle für den Rückfluß des Quecksilbers. Die Gaszufuhr

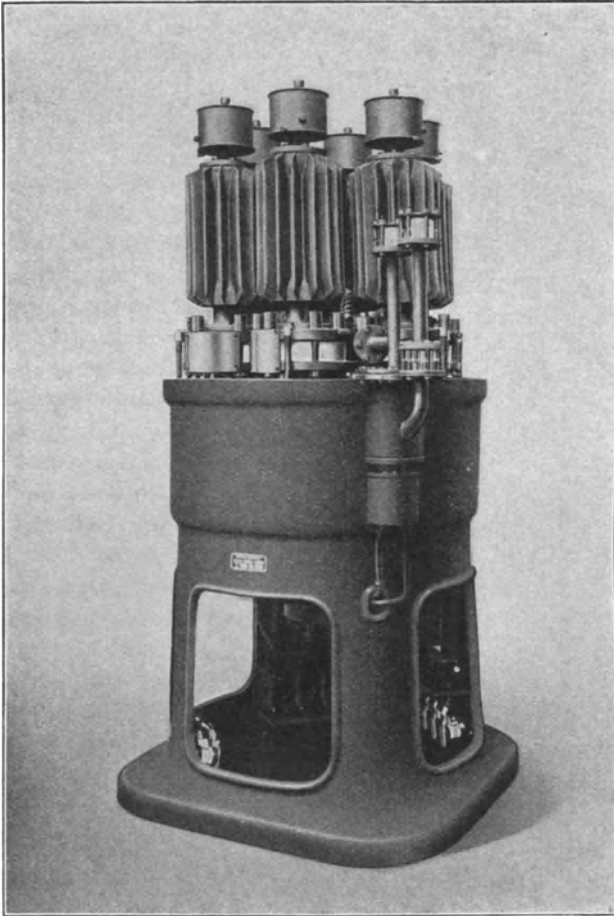


Abb. 41. Großgleichrichter mit angebauter Metallpumpe der Siemens-Schuckert-Werke.

ist mittels des Barometerrohres  $v$  abhängig gemacht von dem Dampfdruck im Siedegefäß. Die Zufuhr des Quecksilbers in den Siederaum erfolgt durch das Gefäß  $w_2$  über die Barometer-

röhre *k*, der Ablauf etwa verbrauchten Quecksilbers und von Ver-

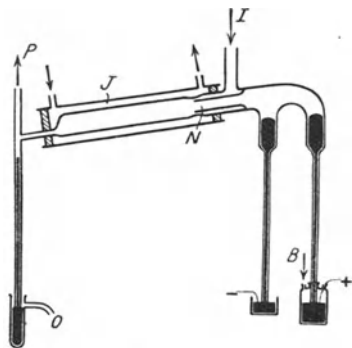


Abb. 42. Pumpe von Russel.

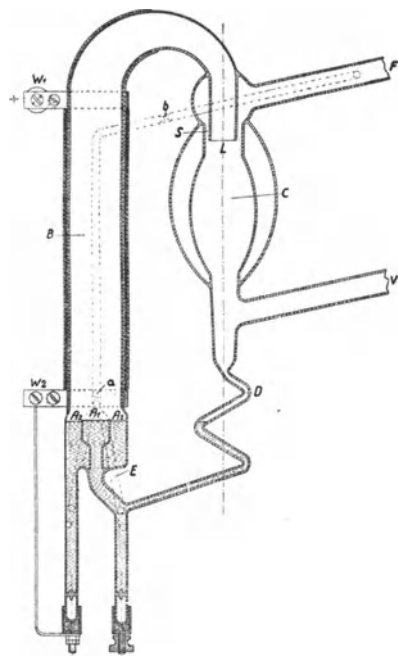


Abb. 43. Lichtbogenpumpe der Siemens & Halske A.-G.

unreinigungen durch das andere Fallrohr nach  $w_1$ , von wo es durch den Hahn abgelassen werden kann. Die Pumpe liefert ein Endvakuum von etwa  $10^{-6}$  mm Hg und benötigt etwa 800 Watt Heizenergie und 1 l Wasser pro Minute.

Abb. 40 zeigt eine Metallpumpe von Gaiffe, Gallot und Pilon<sup>1)</sup>, Abb. 41 eine Ausführung der Siemens-Schuckert-Werke, angebaut an einen Quecksilberdampf-Großgleichrichter.

N. C. Russel hat eine Konstruktion angegeben<sup>2)</sup>, die ebenso wie die Pumpe von Stintzing gleichzeitig als Quecksilberdestillationsapparat arbeiten kann (Abb. 42). Als Wärmequelle dient hier ein Quecksilberlichtbogen, der zwischen zwei Barometer- röhren gebildet wird. Der Quecksilberdampf wird durch die Düse *N* getrieben und kondensiert in dem durch einen Wassermantel *J* umgebenen Raum. Das kondensierte Quecksilber wird dann bei *o* abgenommen. Mit einem Strom von 10—15 Amp. (130—300 Watt) erhielt man Sauggeschwindigkeiten von 400  $\text{cm}^3/\text{sec}$ .

Ebenfalls einen Queck-

<sup>1)</sup> Gaede, W.: Z. techn. Phys. 4, 361, 1923.

<sup>2)</sup> Phys. Rev. 10, 301, 1916.



silberdampflichtbogen als Wärmequelle verwendet die Siemens & Halske A.-G.<sup>1)</sup> bei ihrer Pumpe (Abb. 43 und 44). Der zum Betriebe der Pumpe erforderliche Dampfstrom wird durch einen Quecksilberlichtbogen erzeugt, der zwischen der becherförmigen Kathode  $A_1$  und der diese ringförmig umgebenden Anode  $A_2$  durch geringes Erschüttern gezündet wird.  $S$  ist die Austrittsdüse. Das Dampfleitungsrohr  $B$  ist mit einem Widerstand versehen, dessen Wärmeentwicklung vorzeitige Kondensation des Quecksilberdampfstromes verhindert und gleichzeitig den notwendigen Vorschaltwiderstand für den Lichtbogen bildet. Wegen der Gleichrichterwirkung muß die Pumpe an ein Gleichstromnetz angeschlossen werden. An ihr befindet sich eine praktische Sicherheitseinrichtung, welche die Pumpe außer Betrieb setzt, sobald das Vorvakuum zu schlecht wird, welches mindestens  $4 \cdot 10^{-2}$  mm Hg betragen muß. Infolge der dann im Vorvakuum auftretenden Druckerhöhung steigt in den beiden Schenkeln  $E$  das Quecksilber in die Höhe und schließt den Lichtbogen kurz, so daß er erlöscht. Dadurch wird vermieden, daß der Pumplichtbogen unter schlechtem Vorvakuum brennt und die Pumpe zerstört. Die Sauggeschwindigkeit ist größer als  $3000 \text{ cm}^3/\text{sec}$ .

Die Physico-chemische A.-G. Hannover benutzt bei ihrer Pumpe als Heizvorrichtung eine auswechselbare Widerstandspatrone, die in eine Aussparung des Siedegefaßes eingeführt wird.

Eine Pumpe mit großer Saugleistung hat M. A. Schirmann angegeben<sup>2)</sup>. Die sehr große Ansaugfläche besteht aus einem nicht zu engmaschigen Drahtnetz. Abb. 45 zeigt eine Ansicht, Abb. 46 den Querschnitt einer solchen Pumpe mit etwa  $100 \text{ cm}^2$

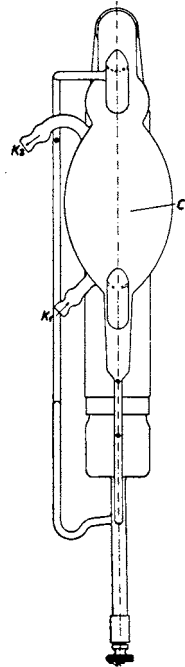


Abb. 44.  
Lichtbogen-  
pumpe der  
Siemens & Halske  
A.-G.

1) Gehrts, A.: Z. techn. Phys. 1, 69, 1920.

2) 88. Versammlung deutsch. Naturforsch. u. Ärzte in Innsbruck: Phys. Z. 25, 631, Sept. 1924. Die Angaben und Abb. 43—45 sind von Fr. Dr. Schirmann in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Ansaugfläche. Kurve I (Abb. 47) läßt auf die Sauggeschwindigkeit derselben schließen, wenn II dieselbe für eine Kondensationspumpe von  $2 \text{ cm}^2$  Ansaugfläche und  $3,51/\text{sec}$  Sauggeschwindigkeit angibt.

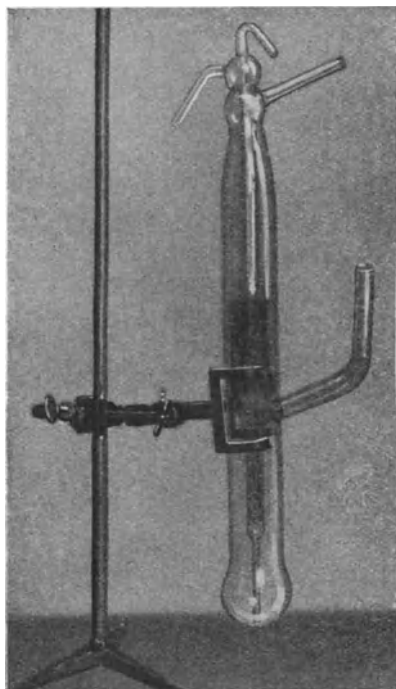


Abb. 45.  
Pumpe von M. H. Schirmann.

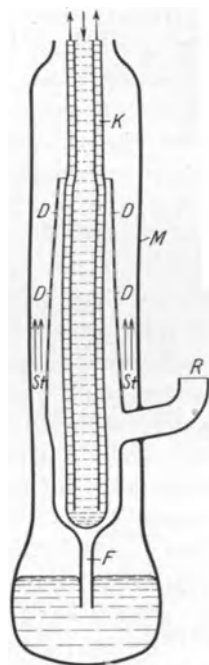


Abb. 46. Pumpe von  
M. H. Schirmann.

**Stufenpumpen.** Ebenso wie bei den mechanischen Pumpen, kann man bei Dampfstrahlpumpen eine Erhöhung der Saugleistung, Überwindung einer größeren Druckdifferenz und eine Erniedrigung des Grenzdruckes durch große Abmessungen, hohe Dampfstrahlgeschwindigkeit und Serienschaltung mehrerer Pumpspalte bzw. Pumpdüsen erreichen.

Gaede weist nach<sup>1)</sup>, daß eine große Dampfgeschwindigkeit, verbunden mit geringem Druck, eine sehr große Spaltweite zu-

<sup>1)</sup> Gaede, W.: Z. techn. Phys. 4, 351, 1923.

läßt und außerdem die spezifische Aufnahmefähigkeit für Fremdgase heraufsetzt. Je geringer der Staudruck, um so höher wird das erreichbare Vakuum sein. Die Stufenpumpen entlasten deshalb die eigentliche Hochvakuumpumpe von dieser Kompressionsarbeit durch ein oder mehrere vorgeschaltete Pumpelemente.

C. A. Kraus<sup>1)</sup> schaltet zwei Langmuirsche Pumpen in Serie und erreicht damit, daß er das Vorvakuum mit Hilfe einer einfachen Wasserstrahlluftpumpe, die etwa 20 mm Hg liefert, herstellen kann. Die Sauggeschwindigkeit kann aus der Angabe berechnet werden, daß die Pumpe in 10 Minuten ein Gefäß von 1500 cm<sup>3</sup> auf 10<sup>-4</sup> mm Hg entleert. Die Pumpe leistet in der ersten Stufe eine Druckerniedrigung von 40 auf 1 mm Hg.

Stimson<sup>2)</sup> hat eine Zweistufenpumpe gebaut, die in Abb. 48 wiedergegeben ist. Er schreibt: „Die Wirkung der Pumpe ist folgende: Das Kühlwasser tritt durch die Zuführung *A* in den Wassermantel *B* unterhalb der Düse *F* ein, es durchläuft danach den Kühlmantel *C* der ersten Stufe *G* und tritt durch *D* aus. Aus dem Siedegeß (nicht abgebildet) tritt der Hg-Dampf durch die beiden Rohre *E* gleichzeitig in die Düsen *F* und *G* ein (Parallelschaltung), wird in den Kondensationskammern *H* und *I* wieder verflüssigt und läuft über *K*, *L* zurück in das Siedegeß. Das Gas aus dem Rezi-

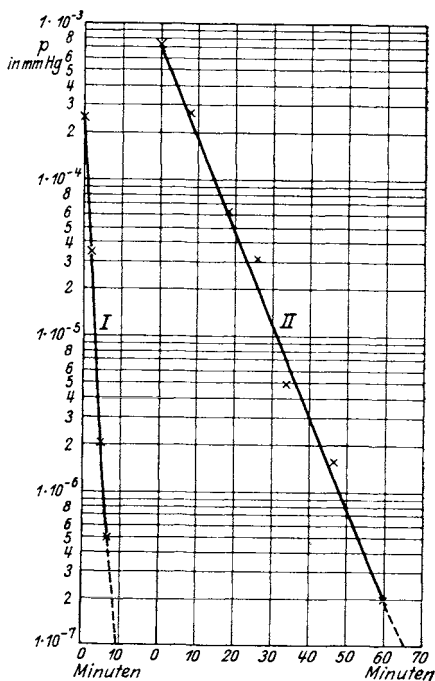


Abb. 47. Vergleich der Saugleistung der Schirmannpumpe mit einer normalen Kondensationspumpe.

<sup>1)</sup> Kraus, C. A.: J. Am. Chem. Soc. 39, 2183–2186, 1917.

<sup>2)</sup> J. Washing. Acad. Sciences. 7, 477, 1917.

pienten tritt bei *M* ein, wird erst an den Strahl der Düse *F* getrieben und strömt danach über *N* durch die erste Stufe nach *O*. In *O* wird es auf einen Druck gebracht, der durch ein angelegtes Manometer gemessen werden kann. Bei *P* ist eine Wasserstrahl-luftpumpe zur Vorvakuumerzeugung angeschlossen.“

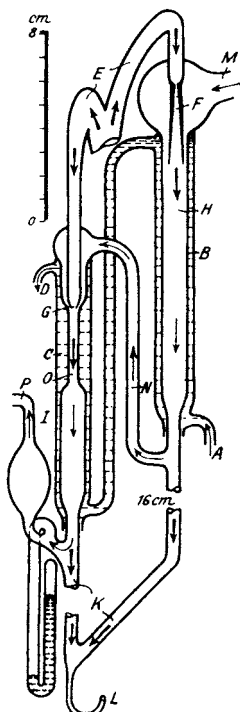


Abb. 48.  
Stimsonpumpe.

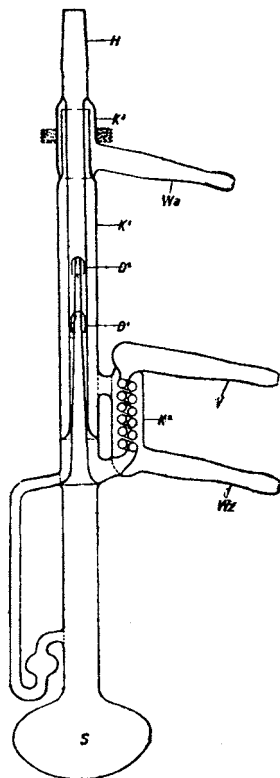


Abb. 49.  
Volmer-Quarzpumpe.

In Deutschland sind verschiedene Stufenpumpen aus Glas, Quarz und Metall entwickelt und in den Handel gebracht.

Abb. 49 zeigt die von Volmer angegebene Pumpe aus Quarz<sup>1)</sup>. Als Vorstufe wirkt der untere Spalt *D'*. Durch zweckentsprechende Bemessung des Rohrquerschnittes des den Queck-

<sup>1)</sup> Volmer: Ber. d. D. Chem. Ges. 52, I, 804; Z. angew. Chem. 34, 149, 1921. Hersteller: Hanff & Buest.

silberdampfstrahl führenden Rohres ist eine richtige Verteilung des Quecksilberdampfes auf die beiden Stufen erreicht. Die Sauggeschwindigkeit ist in Tabelle 17 angegeben.

Die Brown-Boveri & Co. hat eine dreistufige Pumpe angegeben<sup>1)</sup>. Der Rezipient liegt an *C* (Abb. 50), das Vorvakuum an *g*. Die mit  $e_1, e_2, e_3$  bezeichneten Bohrungen dienen als Spalte und die aus dem Rezipienten angesaugten Gasmengen laufen nacheinander durch diese hindurch. Der sie mitführende Quecksilberdampf geht bei der feinsten Stufe durch die Öffnungen in  $D_1$ , bei der mittleren durch die von  $D_2$  und bei der tiefsten Stufe durch das Rohr in der Achse in die Höhe.

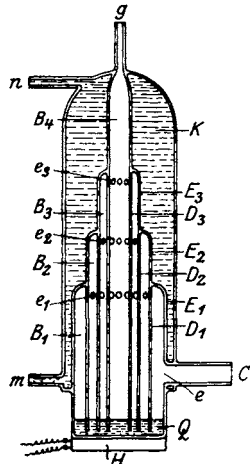


Abb. 50. Pumpe nach Brown-Boveri & Co.

**Gaedes Stahlpumpe.** Gaede beschreibt seine neue Diffusionsluftpumpe aus Stahl (Abb. 51 und 52) in großer Ausführung mit folgenden Worten<sup>2)</sup>: „Das Gehäuse der Diffusionsluftpumpe ist ganz aus Stahl und besteht aus dem Rohr 18 und dem Mantel 15, welche durch die Flanschen 36 und 8 verbunden sind. In den durch die beiden Röhren gebildeten Hohlraum führen die beiden Schlauchtüllen 35 und 5 zur Zu- und Ableitung des Kühlwassers. Ein Rohr 14 mündet unten und bei 6 oben in das Rohr 18 und wird durch die Schlauchtülle 7 mit der Vorpumpe verbunden. Das untere zylindrische Gehäuse 39 mit Boden ist aus dem Vollen gebohrt und trägt den Flansch 37. Die Flanschen 36 und 37 sind verkittet und mit Bolzen aneinandergeschraubt.

Tabelle 16.

Evakuierungsgeschwindigkeit der Stufenstrahlhochvakuumpumpe aus Quarz nach Volmer.

Rezipient 5200 cm<sup>3</sup>. Vorvakuum 5 mm Hg.

| $\bar{p} = \frac{p_1 + p_2}{2}$<br>mm Hg | <i>S</i><br>cm <sup>3</sup> /sec |
|--|----------------------------------|
| $2,4 \cdot 10^{-2}$                      | 102                              |
| $8,3 \cdot 10^{-3}$                      | 106                              |
| $1,9 \cdot 10^{-3}$                      | 106                              |
| $5,4 \cdot 10^{-4}$                      | 100                              |
| $1,7 \cdot 10^{-4}$                      | 97                               |
| $5,5 \cdot 10^{-5}$                      | 93                               |
| $1,9 \cdot 10^{-5}$                      | 92                               |
| $6,3 \cdot 10^{-6}$                      | 92                               |
| $2,2 \cdot 10^{-6}$                      | 92                               |

<sup>1)</sup> Gaede, W.: Z. techn. Phys. 4, 365, 1923.

<sup>2)</sup> Gaede, W.: Z. techn. Phys. 4, 365–368, 1923.

Die inneren Teile der Pumpe bestehen aus den mit Bohrungen versehenen Vollzylindern aus Eisen 25, 30 und 42 und den Dampfdüsen 19, 22 und 28, welche alle an dem gemeinsamen Stahlrohr 20 befestigt sind. Der Stab 11 ist der Handgriff, mittels dessen alle diese inneren Teile zugleich herausgezogen oder hineingesteckt

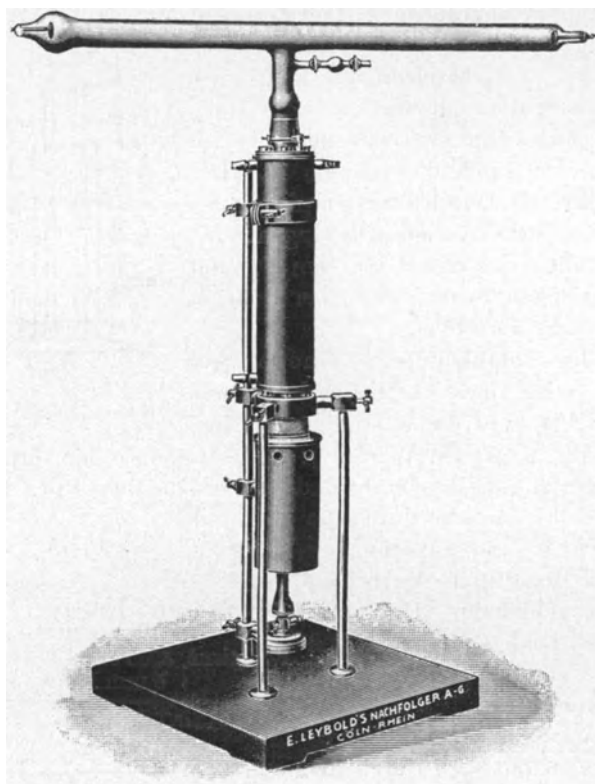


Abb. 51. Stufenpumpe aus Stahl von Gaede.

werden. Die inneren Teile sind leicht herauszunehmen, da der Einsatz 42 nicht mit seinem zylindrischen Teil, sondern nur mit dem Konus 40 eingeschliffen ist, so daß er den darunter befindlichen Dampfentwicklungsraum absperrt, und da die Zylinder 25 und 30 zur Absperrung mit den Ledermanschetten 26 und 33 versehen sind. Der Konus des Zylinders 42 wird auf seinen Sitz 40 niedergedrückt durch die Schraubenbolzen 2, die den

Flansch 3 mit der dichtenden Gummischeibe 4 auf den Flansch 8 pressen und die das Rohr 9, auf dem der Flansch 3 festsetzt, auf die Feder 13 drücken. Der Querarm 16 überträgt den Druck der Feder auf die Düse 19, auf das Rohr 20 und auf den Konus 40. Die Feder 13 gibt den thermischen Ausdehnungen des Rohres 20 nach.

Das eigentliche Dampfrohr 21 befindet sich innerhalb des Rohres 20. Der unterste Teil des Gehäuses ist bis 47 mit Quecksilber gefüllt. Der bei 47 entwickelte Quecksilberdampf steigt im Rohr 21 hoch und strömt durch die Düsen 19, 22 und 28 aus. Das am Rohr 20 kondensierte Quecksilber fließt im Zwischenraum zwischen den konzentrischen Dampfzweigen 20 und 21 zurück. In der obersten Düse strömt der Dampf zwischen den Wänden 17 und 19 durch den ringförmigen, konisch sich erweiternden Kanal. In der Verlängerung der Düse 22 ist in dem Eisenzylinder 25 die Bohrung 24 angebracht. Das kondensierte Quecksilber dichtet den Eisenkörper 25 gegen die Gehäusewandung 18 ab und fließt, sobald es hoch genug gestiegen ist, durch das Rohr 27 in den Napf 32. Die über der Ledermanschette 26 stehende Quecksilbersäule sorgt ferner für

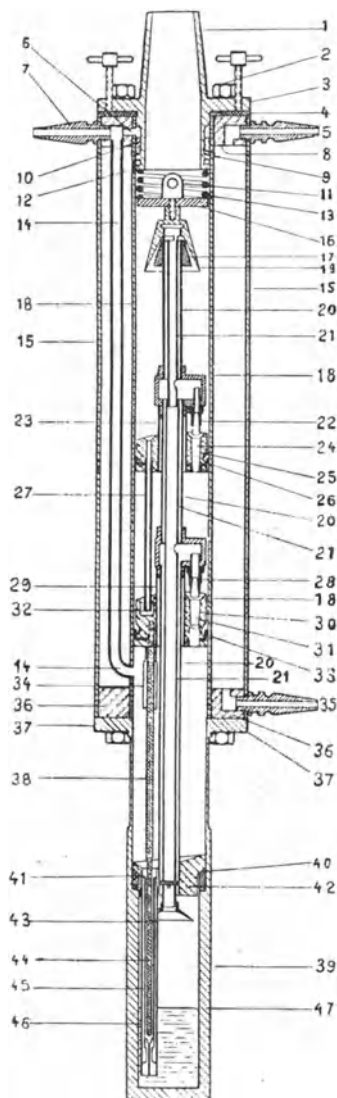


Abb. 52. Stufenpumpe aus Stahl von Gaede. Schnittbild.

guten Wärmekontakt zwischen dem Eisenkörper 25 und der wassergekühlten Gehäusewand 18. In gleicher Weise steht bei dem Eisenzylinder 30 der Düse 28 die Bohrung 31 gegenüber. Ein Stahldraht 38, der zur Kühlung des in dem letzten Fallrohr befindlichen Quecksilbers dient, wird durch den Wärmekontakt des Zylinders 30 mit dem Wassermantel genügend kalt erhalten, so daß in dem Rohr 45 kein Quecksilberdampf entsteht.“

„Die oberste Düse arbeitet mit Dampf von Übermolekulargeschwindigkeit. Dann ist die freie Weglänge der Gasmoleküle im Spalt so groß, daß die Spaltweite 11 mm betragen darf. Daraus folgt eine außerordentlich große Sauggeschwindigkeit.“

„Die zweite Stufe der Pumpe arbeitet als Dampfstrahlpumpe, solange der Dampfdruck in dem Spalt zwischen der Treibdüse 22 und der Staudüse 24 so groß ist, daß die freie Weglänge im Vergleich zur Spaltweite klein ist. Sinkt der Luftdruck zwischen der zweiten und der dritten Stufe unter 5 mm Hg, so wird die freie Weglänge so groß, daß die Breite des Spaltes die freie Weglänge nicht mehr größenordnungsmäßig überschreitet. Treib- und Staudüse bilden ein Diffusionsdiaphragma. Die Luft dringt in den Dampfstrahl ein, jedoch nicht mehr infolge mechanischer Mischung, sondern durch Diffusion. Der Saugvorgang ist nicht beendet, wenn der Luftdruck gleich dem Dampfdruckminimum am Spalt geworden ist. Die Bewegung der Luft folgt nunmehr dem Partialdruckgefälle, und da der Dampfstrahl am Spalt zwar nicht vollständig, aber weitgehend luftfrei ist, sinkt der Luftdruck tief unter das Dampfdruckminimum am Spalt.“

„Bei der untersten Stufe wird der Dampf in der konischen Treibdüse 28 beschleunigt. An ihrem Ende hat er die größte Geschwindigkeit und den kleinsten Dampfdruck. In der Staudüse 31 steigt der Druck wieder an bis zum Vorvakuumdruck auf Kosten der Geschwindigkeit. Beträgt das Vorvakuum 20 mm Hg, dann stellt sich an der Eintrittsstelle des Dampfstrahles in die Staudüse ein Druckminimum von 1 mm Hg ein. Da die freie Weglänge bei 1 mm Druck klein ist gegen die 2—3 mm betragende Spaltweite, so kann die Vorrichtung nicht als Diffusionsluftpumpe wirken. Die Bewegung der Luft folgt nicht dem Gefälle der Partialdrucke, sondern dem Gefälle der Totaldrucke. Der Luftdruck sinkt somit nicht unter das 1 mm Hg betragende Dampfdruckminimum, das Grenzvakuum.“



„Die sehr große Sauggeschwindigkeit wurde bei dieser Pumpe nach einem ähnlichen Verfahren gemessen, wie Crawford<sup>1)</sup> beschrieben hat: Durch ein Ventil wird dauernd so viel Luft in die Pumpe eingelassen, daß ein bestimmter Druck in der Pumpe aufrechterhalten bleibt. Das Volumen der eingelassenen Luft ist bekannt, indem diese bei Atmosphärendruck aus einem kalibrierten, durch Alkohol abgesperrten Glasrohr entnommen wird. Das Verfahren hat den Vorteil, daß beliebig große Sauggeschwindigkeiten gemessen werden können. Wurde die Luft oberhalb der Düse 19, etwa bei 16 eingeleitet, so erhielt Verfasser bei 0,0001 mm Hg Druck eine Saugleistung von 60 l pro Sekunde für Luft und etwa 100 l pro Sekunde für Wasserstoff, bei einem Vorvakuum von etwa 20 mm Quecksilbersäule. Dies sind die größten Sauggeschwindigkeiten, die bisher bei Hochvakuum-pumpen erreicht wurden. Wurde die Luft dicht oberhalb des Schliffes I zugeleitet, so wurde durch den Einfluß der Rohrleitung von 1—16 die Saugleitung so stark reduziert, daß sie nur noch etwa 15 l pro Sekunde betrug.“

Tab. 17 gibt einige Evakuierungsgeschwindigkeiten wieder.

Tabelle 17.  
Evakuierungsgeschwindigkeit der Diffusionspumpe aus Stahl nach Gaede (Ebert).

Vorvakuum 5 mm Hg,  
Rezipient 5200 cm<sup>3</sup>, Zuleitungsrohr 20 mm Ø<sup>2)</sup>

| $\bar{p} = \frac{p_1 + p_2}{2}$<br>mm Hg | S<br>cm <sup>3</sup> /sec |
|--|---------------------------|
| 3,03                                     | 820                       |
| $2,9 \cdot 10^{-2}$                      | 605                       |
| $3,8 \cdot 10^{-4}$                      | 600                       |
| $3,0 \cdot 10^{-5}$                      | 450                       |

## Allgemeine Bemerkungen über Evakuierungsprozesse.

Es wurde bereits früher darauf hingewiesen, daß das wirklich erreichbare Vakuum außer von der verwandten Pumpentype auch von der Gasmenge abhängig ist, welche die Wände des Rezipienten und die Metallteile in ihm abgeben.

Das von den Glaswänden des Rezipienten okkludierte und auf denselben adsorbierte Gas besteht größtenteils aus Wasserdampf und Kohlendioxyd mit geringen Mengen von Kohlenoxyd und anderen Gasen. Metallteile enthalten im allgemeinen Kohlen-

1) Crawford: Phys. Rev. 10, Nr. 3, 1912.

2) Die Länge der Zuleitungsrohre ist leider nicht angegeben!

oxyd und Wasserstoff<sup>1)</sup>. Um die Gase von und aus den Glaswänden und dem Metall herauszubringen, muß man diese mit der höchsten Temperatur, die praktisch zulässig ist, bearbeiten. Je länger die Wärmebehandlung dauert und je höher die Temperatur ist, desto niedriger wird im allgemeinen der Druck der Restgase.

Es ist üblich, die Glasgefäße in einem Ofen während einer oder mehrerer Stunden zu erhitzen und gleichzeitig zu evakuieren.

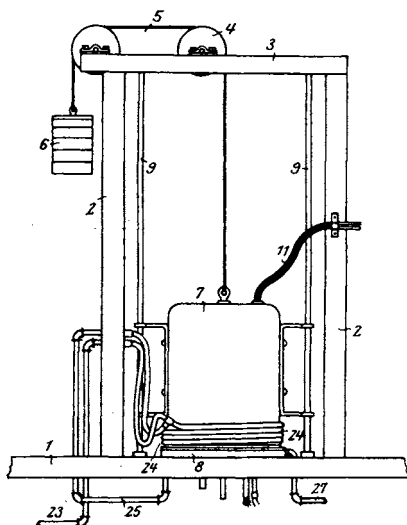


Abb. 53.  
Vakuufofen nach Langmuir.

Für Bleigläser sollte die Temperatur im Ofen 360° C nicht überschreiten, bei Kaligläsern kann sie bis auf 400° C getrieben werden, bei Pyrex- und anderen Hartgläsern bis auf 500° C. Der Ofen kann mit Gasflammen geheizt werden; jedoch zieht man jetzt meist die elektrische Heizung vor, da sie leichtere Regulierung und gleichförmigere Temperaturverteilung im Ofen ermöglicht und keine Verbrennungsgase erzeugt.

Für sehr hohes Vakuum kann man die Glastemperaturen noch höher, als

oben genannt, treiben, wenn der äußere Luftdruck im Ofen selbst reduziert wird, so daß die bei der hohen Temperatur erweichenden Gläser nicht zusammentallen. Zu diesem Zweck konstruierte Langmuir den in Abb. 53 abgebildeten Ofen<sup>2)</sup>. Er besteht aus einer am Boden offenen Metallhaube, die lutticht auf einer Grundplatte (8) ruht. Sie ist an der Innenseite mit einer von der Wand thermisch isolierten Heizspule versehen. Die Zuführungen sind nach oben herausgeführt (11). Die Abdichtung der Haube gegen die Grundplatte kann mit Hilfe

<sup>1)</sup> Absorption von Gasen durch Glas und Metalle s. Kap. IV.

<sup>2)</sup> Langmuir, J.: U. S. A.-Patent 994010, Mai 30, 1911.

eines Gummiringes erreicht werden. Um zu verhindern, daß dieser unter der hohen Temperatur leidet, sind Grundplatte und unteres Ende der Haube durch Wasser gekühlt (Kühlschlange 24, Zuführungen 23 und 27).

Mit einem solchen Ofen kann man die Gläser um ungefähr  $100^{\circ}\text{C}$  höher als im gewöhnlichen Ofen erwärmen.

Die Befreiung der Metallteile von Gasen ist eine schwierigere Sache. Lassen sich diese Teile so konstruieren, daß sie von elektrischem Strom durchflossen werden können, so kann man sie leicht so weit erhitzen, wie es die auftretende Verdampfung zuläßt und bei Anwesenheit von Glühkathoden ist es möglich, die Anoden durch Elektronenbombardement auf Weißglut zu bringen<sup>1)</sup>. Auch ist es gebräuchlich, die Metallteile durch Induktion vermittle Hochfrequenz zu erhitzen. Werden sie vor ihrem Einbau unter Vakuum erhitzt, z. B. in einem Porzellanrohröfen, so entzieht man ihnen schon einen Teil der Gaseinschlüsse und die groben äußeren Verunreinigungen.

Ganz besonders sollte man darauf bedacht sein, alle Spuren von Fett und Öl, die bei der Bearbeitung immer mit den Metallen in Berührung kommen, durch Waschen mit Azeton und Alkohol zu entfernen.

Quecksilberdampf und auch andere bei tiefem Druck kondensierbaren Gase hält man durch Gefrierkammern („Gasfallen“), vgl. *G* in Abb. 27; vom Rezipienten fern.

Das stärkste Gefriermittel ist natürlich flüssige Luft, die in fast allen Laboratorien zur Verfügung steht. Fehlt sie, so kann man eine Mischung von Kohlendäureschnee und Äther gebrauchen. Dabei ist es vorteilhaft, ein Trockengefäß mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  zwischen Ölpumpe und Hochvakuumaggregat zu schalten, damit der Wasserdampf absorbiert wird und nicht ins Öl gelangt. Untersuchungen im Laboratorium der General Electric Co. ergaben, daß man mit fester Kohlendäure und Phosphorpentoxyd zum Trocknen praktisch ein ebenso gutes Vakuum wie mit flüssiger Luft erreichen kann; allerdings ist die erforderliche Pumpzeit dann bedeutend größer.

Die bei Verwendung flüssiger, an der Atmosphäre verdampfender Luft, hervorgerufene Temperaturerniedrigung beträgt un-

---

<sup>1)</sup> Langmuir, J.: Phys. Rev. 2, 450, 1913. — Dushman Phys. Rev. 4, 121, 1914.

gefähr —198° C, erreicht aber einen etwas höheren Wert, da der Stickstoff zuerst verdampft und den Sauerstoff zurückläßt<sup>1)</sup>. Mit fester Kohlensäure erreicht man —78° C. Tabelle 18 zeigt die

Tabelle 18.  
Dampfdrucke nicht kondensierbarer Gase bei tiefen Temperaturen.

| $T$<br>° C                               | $T$<br>abs. | $p$<br>mm Hg |
|--|-------------|--------------|
| Sauerstoff (O <sub>2</sub> )             |             |              |
| —183,0                                   | 90,1        | 760          |
| —211,2                                   | 61,9        | 7,75         |
| Stickstoff (N <sub>2</sub> )             |             |              |
| —195,8                                   | 77,3        | 760          |
| —210,6                                   | 62,5        | 86           |
| Kohlenoxyd (CO)                          |             |              |
| —190                                     | 83          | 863          |
| —200                                     | 73          | 249          |
| Methan (CH <sub>4</sub> )                |             |              |
| —185,8                                   | 87,3        | 79,8         |
| —201,5                                   | 71,6        | 50,2         |
| Argon (Ar)                               |             |              |
| —186,2                                   | 78,9        | 300          |
| —194,2                                   | 86,9        | 760          |
| Äthylen (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) |             |              |
| —175,7                                   | 97          | 0,76         |
| —188                                     | 85          | 0,076        |
| —197                                     | 76          | 0,0076       |
| —205                                     | 68          | 0,00076      |
| Äthan (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )   |             |              |
| —150                                     | 123         | 7,6          |
| —180                                     | 93          | 0,076        |
| —190                                     | 83          | 0,0076       |
| —198                                     | 75          | 0,00076      |

von 0,0075 mm Hg rechnen. Jedoch sind diese Gase bei den normalen Evakuierungsarbeiten nicht vorhanden. Gase, die bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht kondensierbar sind, werden von der Pumpe fortgeschafft.

Bei der Verdampfungstemperatur von Kohlensäure (—78° C) ist der Quecksilberdampfdruck vernachlässigbar klein, während

Dampfdrucke verschiedener Gase bei diesen tiefen Temperaturen. Für Methan, Äthan und Äthylen sind diese Angaben nach Tabellen für höhere Temperaturen extrapoliert durch Auftragen von  $\ln p$  gegen  $\frac{1}{T}$ . Da diese

Werte auf einer Geraden liegen, ist die Extrapolation einfach. Tabelle 19 gibt den Dampfdruck von Kohlendioxyd, Eis und Quecksilber.

Man sieht aus diesen Daten, daß Eis und Quecksilber bei —190° C keinen merklichen Dampfdruck mehr haben, während Kohlendioxyd immerhin noch Drucke von  $0,75 \cdot 10^{-6} \div 10^{-7}$  mm aufweist. Unter diesen Umständen würde es, wenn es in der flüssigen Luftfalle auch kondensiert, doch noch diesen Partialdruck haben. Bei Äthylen und Äthan muß man sogar auf Dampfdrucke

<sup>1)</sup> Baly, E. C. C. Phil. Mag. 49, 517, 1900.

der von Eis immerhin noch hoch genug ist, um die Anwendung eines Trocknungsmittels, wie  $P_2O_5$  zu rechtfertigen.

Es ist bei allen Evakuierungsprozessen ratsam, das Gefrier-  
mittel nicht schon im Anfangsstadium der Er-  
wärmung anzuwenden, damit die großen Mengen  
der kondensierbaren Gase durch die Pumpe fort-  
geschafft werden und nicht etwa durch ihren  
verhältnismäßig hohen Dampfdruck stören.

Temperaturen unter  $-190^\circ C$  können erhalten  
werden, wenn man die flüssige Luft unter ver-  
mindertem Druck verdampfen läßt. Wie Ta-  
belle 19 zeigt, kann man auf diese Weise Tempe-  
raturen unter  $-200^\circ C$  erreichen. Dann ist der  
Dampfdruck der Kohlen-  
säure so niedrig, daß man extrem tiefe Drucke  
erreichen kann.

Flüssige Luft und auch die anderen Kühlmit-

tel verhindern die Diffusion auch der Dämpfe, die vom Hahnfett  
ausgehen, denn diese werden bei solchen Temperaturen auch kon-  
densiert. Ihre Dampfdrucke sind bei  $-78^\circ C$  zu vernachlässigen.

Abb. 54 zeigt schematisch eine Hochvakuumpumpapparat-  
ur. Die Verbindungsleitung vom Rezipienten bis zur mit flüssiger

Tabelle 19.  
Dampfdrucke kondensierbarer  
Gase bei tiefen Temperaturen.

| $T$<br>$^\circ C.$                 | $T$<br>abs. | $p$<br>Dyn/cm <sup>2</sup> |
|------------------------------------|-------------|----------------------------|
| Kohlendioxid ( $CO_2$ )            |             |                            |
| -148                               | 125         | 100                        |
| -168                               | 105         | 1                          |
| -182                               | 91          | 0,01                       |
| -193                               | 80          | 0,0001                     |
| Eis ( $H_2O$ ) <sup>1)</sup>       |             |                            |
| -20                                | 253         | 1025                       |
| -30                                | 243         | 376                        |
| -40                                | 233         | 127                        |
| -50                                | 223         | 38,8                       |
| -60                                | 213         | 10,5                       |
| -76,2                              | 197         | 1,0                        |
| -89,5                              | 184         | 0,1                        |
| -101,2                             | 172         | 0,01                       |
| -111,5                             | 162         | 0,001                      |
| Quecksilber ( $Hg$ ) <sup>2)</sup> |             |                            |
| +30                                | 303         | 3,7                        |
| +20                                | 293         | 1,6 (2,43)                 |
| +20                                | 283         | 0,65 (1,03)                |
| 0                                  | 273         | 0,25 (0,47)                |
| -10                                | 263         | 0,087                      |
| -20                                | 253         | 0,029                      |
| -40                                | 233         | 0,0023                     |
| -78                                | 195         | $4,3 \cdot 10^{-6}$        |
| -180                               | 93          | $2,3 \cdot 10^{-24}$       |

1) Extrapoliert aus: Weber, Sophus: Ber. d. phys. Lab. d. Univ. Leyden 14, 150a, 1915, u. mitgeteilt von Daudt, W.: Z. f. phys. Chem. 106, 255, 1923.

2) Extrapoliert aus Knudsens Daten: Ann. d. Phys. 29, 179, 1909. Die eingeklammerten Werte sind von Hill, C. F.: Phys. Rev. 18, 113.

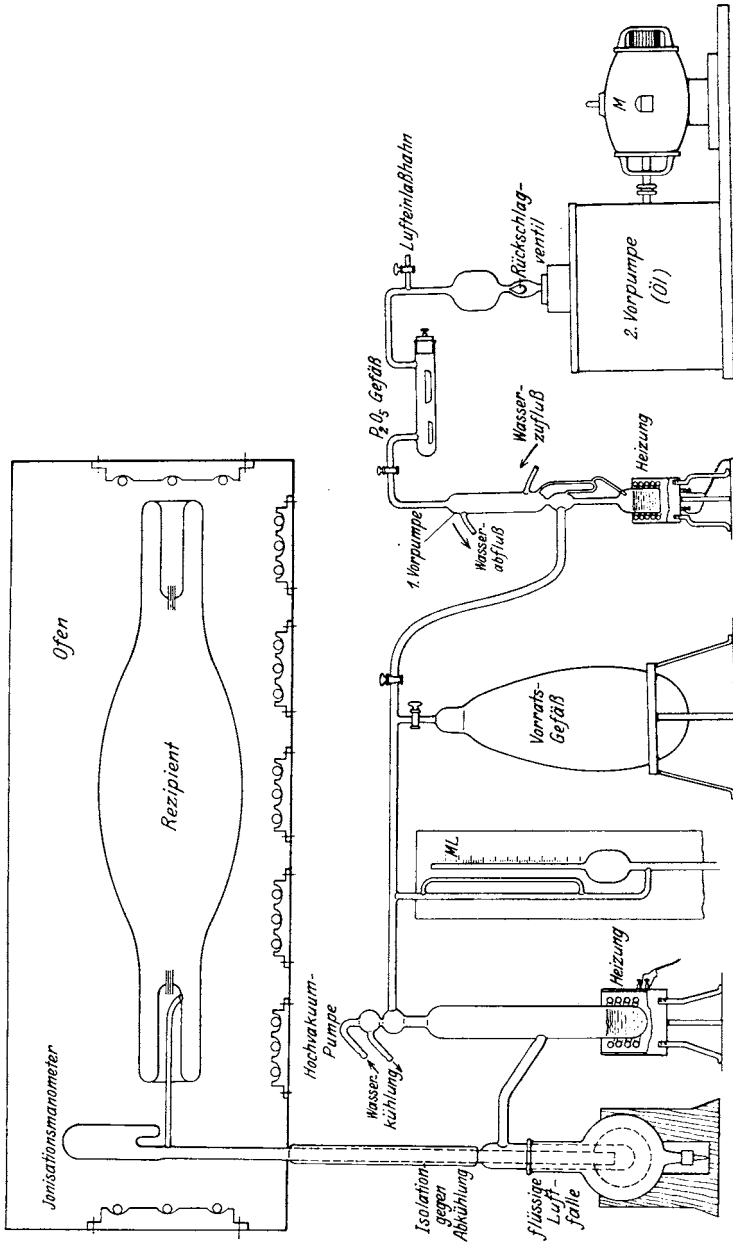


Abb. 54. Schema einer Hochvakuumanlage.

Luft gekühlten Falle für kondensierbare Gase und Dämpfe ist, soweit sie nicht im Glühofen liegt, heizbar und gegen Wärmeabgabe isoliert. Ihr Durchmesser muß so groß wie möglich,

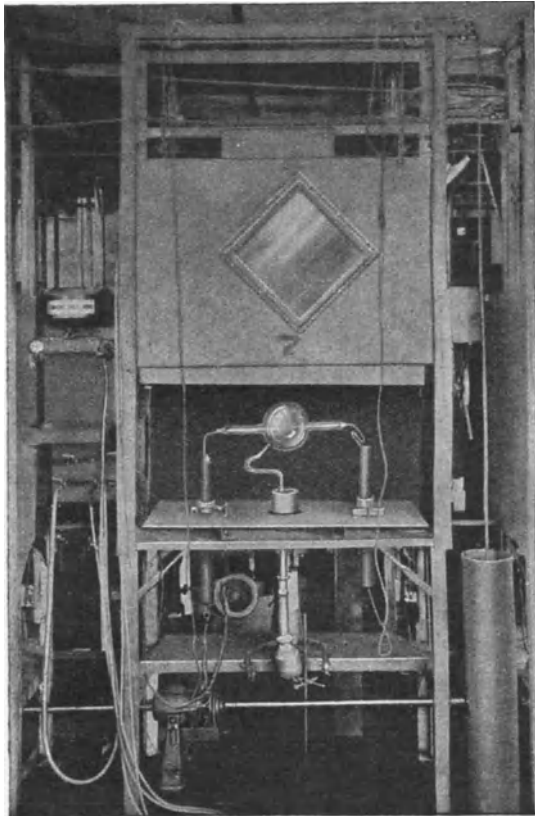


Abb. 55. Glühofen.

ihre Länge aber sehr klein gehalten werden, damit die Sauggeschwindigkeit der hinter der Gasfalle liegenden Hochvakuumpumpe möglichst ausgenutzt werden kann. Zwischen dieser Quecksilberdampfstrahlpumpe und der ersten Vorpumpe ist die Einschaltung eines Vorratsgefäßes von Vorteil, da man dann die Vorpumpen zeitweise stillsetzen kann. Zwischen der ersten und

der zweiten Vorpumpe muß man Trocknungsgefäße, etwa mit  $P_2O_5$  gefüllt, anordnen, falls die gegen die Atmosphäre arbeitende Pumpe eine Ölpumpe ist. Die skizzierte Anordnung würde etwa folgende Druckstufungen ergeben: Durch die Ölpumpe von 760 mm Hg auf etwa 0,1 mm Hg, durch die erste Vorpumpe (Volmerpumpe) von 0,1—0,001 mm Hg und schließlich durch die Diffusions- oder Kondensationspumpe 0,001 mm Hg bis zum Endvakuum ( $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  mm Hg).

Die Druckmessung geschieht im Hochvakuum vorteilhaft mit einem Ionisationsmanometer, welches aber möglichst auch wärmebehandelt werden muß. Soll ein MacLeod-Manometer

Tabelle 20.

| Heizleistung<br>in Watt | Erreichtes Vakuum<br>in Dyn/cm <sup>2</sup> |
|-------------------------|---|
| 130                     | 0,27  |
| 150                     | 0,07  |
| 170                     | 0,04  |
| 180                     | 0,023                                       |
| 200                     | 0,013                                       |
| 220                     | 0,007                                       |
| 240                     | 0,0025                                      |
| 280                     | 0,002                                       |
| 300                     | 0,002                                       |

verwandt werden, so muß dasselbe zwischen der Gasfalle und der Hochvakuumpumpe liegen, damit der Quecksilberdampf nicht in den Rezipienten dringen kann.

Hähne sollen in der eigentlichen Hochvakuumleitung tunlichst vermieden werden, da die Dampfdrucke der Hahnfette erst bei Temperaturen unter der Raumtemperatur vernachlässigbar klein werden.

Die Falle für Gase und Dämpfe muß möglichst groß gehalten werden, damit die Kondensationsoberfläche vor allem für die Quecksilberdämpfe groß genug wird. Zu diesem Zwecke füllt man sie mit Vorteil etwa mit Glasscherben.

Abb. 55 zeigt einen Glühofen für Vakuumgefäße mit Durchführungen für höhere Spannungen.

Die Abhängigkeit des Grenzvakuums der Langmuir-Pumpe von der Heizleistung zeigt Tab. 20.

### Feststellung von Undichtigkeiten.

Eine kleine Teslaspule oder auch ein kleiner Funkeninduktor, dessen einer Pol geerdet ist, ist ein nützliches Instrument bei allen Evakuierungsprozessen. Die Hochspannungsklemme wird als Pinselektrode ausgebildet und mit einem isolierenden Griff versehen, so daß man sie an den Rohrleitungen entlang führen kann.



Feine Undichtigkeiten zeigt eine direkt durchgehende Entladung an, während sonst bei Drucken von einigen Millimetern bis etwa 0,00075 mm Hg gleichmäßiges Leuchten im Innern auftritt. Bei tieferen Drucken verschwindet dasselbe vollständig.

### Das Abschmelzen.

Die Verengungen in den Glasröhren an den Stellen, wo nach dem Evakuieren abgeschmolzen werden soll, dürfen nicht zu dickwandig sein, da sonst eine große Glasmenge während der Abschmelzung zu erhitzen ist, welche viel okkludierte Gase freigibt. Außerdem sollte die Zusammenziehung des Glases hinausgeschoben werden, bis die lange vorgewärmte Abschmelzstelle nahezu von selbst zusammenfällt. Die Pumpe muß während des Abschmelzens arbeiten, damit die frei werdenden Gase so viel wie irgend möglich noch abgesaugt werden. Die Wichtigkeit dieser Maßregeln soll durch folgende Mitteilung erläutert werden: Ein Ionisationsmanometer von einem Volumen von ungefähr  $100 \text{ cm}^3$  wurde evakuiert, bis der Gasdruck weniger als  $0,75 \cdot 10^{-6} \text{ mm Hg}$  betrug. Nach dem Abschmelzen des Manometers ohne Beachtung der erwähnten Vorsichtsmaßregeln betrug der Druck im abgeschmolzenen Rohr etwa  $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}$ , während es möglich war, bei guter Erwärmung der Abschmelzstelle und danach folgender Abschmelzung im Manometer  $0,75 \cdot 10^{-4} \text{ mm Hg}$  zu erreichen.

## III. Manometer für geringe Gasdrucke.

Zur Messung von Drucken zwischen 76 und 1 cm Quecksilbersäule wird im allgemeinen ein normales Quecksilberbarometer benutzt. Dasselbe ist jedoch zur Messung geringer Drucke zu unempfindlich und darum ungeeignet. Es sind daher verschiedene Typen von Manometern für die verschiedensten Zwecke entwickelt worden.

Bei der einfachsten Art von Niederdruckmanometern wird die Druckdifferenz mit sehr empfindlichen optischen Methoden aus der Höhendifferenz der Quecksilberspiegel ermittelt. Das Manometer von MacLeod dagegen stellt eine interessante Anwendung des Boyle-Mariotteschen Gesetzes auf sehr geringe Drucke dar.

Durch Kompression einer Gasmenge von bekanntem Volumen und gesuchtem Druck auf ein sehr kleines, ebenfalls bekanntes Volumen wird der Druck mehrere tausendmal verstärkt und kann dann direkt an der Höhendifferenz zweier Quecksilbersäulen abgelesen werden.

Anstatt den Druck direkt zu messen, kann man von den Erscheinungen Gebrauch machen, daß sich die Wärmeableitung von einer Oberfläche mit dem Gasdruck ändert, und daß die Reibungsdämpfung eines Gases auf schwingende oder rotierende Körper vom Druck abhängig ist. In jedem dieser Fälle ist es jedoch erforderlich, die Beziehungen zwischen dem beobachteten Effekt und dem Druck empirisch zu kennen.

Die empirische Eichung ist auch für Manometer, die auf Ionisations- und Absorptionserscheinungen beruhen, notwendig.

In diesem Kapitel sind verschiedene Typen von Niederdruckmanometern beschrieben, jedoch nur solche eingehender diskutiert, die in der modernen Hochvakuumtechnik allgemeine Anwendung gefunden haben.

## Quecksilber-Manometer.

### 1. Manometer von Rayleigh<sup>1)</sup> und Scheel u. Heuse<sup>2)</sup>.

Das Manometer von Rayleigh (Abb. 56) besteht aus zwei gleich großen Glaskugeln *BB* von etwa 25 mm Durchmesser, die durch eine Gabel mit dem Barometerrohr *AA* verblasen sind. Das Rohr ist durch einen Gummischlauch mit dem Quecksilbervorratsgefäß *G* verbunden. Von den Kugeln führen federnde Glasröhren *CC* zu den Gasräumen, von denen der eine unter bekanntem, der andere unter dem gesuchten Druck steht. In die Glaskugeln ist je ein an beiden Enden zugespitzter Glasstab *D* eingeschmolzen, und einer davon am oberen Ende in zwei Spitzen ausgezogen. Auf diesen, sowie auf der Spitze des anderen Stabes ruht eine horizontale Glasplatte mit vertikalem Spiegel *Sp*. Barometerrohr, Kugeln und Spiegelsystem sind fest auf dem Rahmenwerk

<sup>1)</sup> Rayleigh: Z. f. phys. Chem. 37, 713, 1901; Phil. Trans. 196 A, 205, 1901.

<sup>2)</sup> Scheel und Heuse: Z. Instrumentenk. 29, 344, 1909; Ann. Physik 29, 723, 1909.

montiert, welches um eine Achse  $k$  senkrecht zur Papierebene und parallel zur Ebene des Spiegels drehbar ist. Beim Arbeiten mit dem Manometer wird Quecksilber aus  $G$  in die Kugeln gefüllt und die Höhe der Quecksilberoberflächen mit der Klemmschraube  $F$  eingestellt. Die Feineinstellung geschieht mittels Stellwerkes  $E$ . Die Quecksilberoberflächen werden in unmittelbare Nähe der Glasspitzen gebracht. Eine direkte Berührung

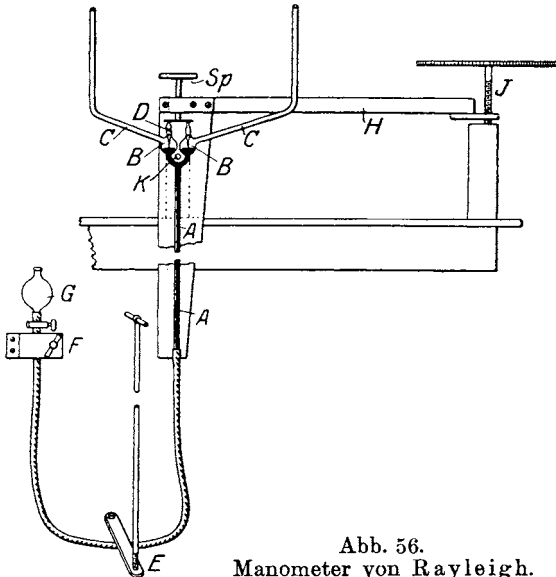


Abb. 56.  
Manometer von Rayleigh.

muß möglichst vermieden werden, da die Spitzen sonst elektrisch geladen werden und eine genaue Einstellung alsdann für längere Zeit nicht möglich ist. Die Einregulierung der Spitzen auf genau gleichen Abstand von den Quecksilberoberflächen geschieht durch Betätigung der Stellschraube  $J$ , mithin durch Drehung des Rahmenwerkes  $H$ .

Hat man bei gleichen Drucken in den Gasräumen die Apparatur justiert, mit Spiegel, Skala und Fernrohr eine Nullablesung ausgeführt und die Stellung der Schraube  $J$  markiert, so kann man aus der Differenz der Spiegelablesungen oder der Differenz der Schraubeneinstellungen auf den vorhandenen Druckunterschied schließen, nachdem man bei verschiedenen Drucken in

den Gasräumen an *C* durch Neigen des Apparates und Einregulierung der Höhe der Quecksilbersäulen die Oberflächen wieder in die gleiche unmittelbare Nähe der Spitzen wie vorher gebracht hat.

Ist der bekannte Druck, der mit einer Hochvakuum-pumpe erzeugt wird, im Vergleich zu dem gesuchten sehr klein, so kann man denselben vernachlässigen und in diesem Sinne auch Drucke absolut messen.

Rayleigh hat dieses Manometer in seinen Untersuchungen über die Gültigkeit des Boyle-Mariotteschen Gesetzes im Druckintervall von 1,5 mm bis  $1 \cdot 10^{-2}$  mm Quecksilbersäule benutzt und gibt an, daß es bis zu  $2 \cdot 10^{-3}$  mm Hg noch gut zu verwenden ist.

Das genannte Druckintervall haben Scheel und Heuse anlässlich der Bestimmung von Wasserdampfdrucken bei Temperaturen unter  $0^{\circ}$  C durch zwei andere Konstruktionen ins Gebiet höherer Drucke bis zu 5 mm Quecksilbersäule bei der einen und 30 mm bei der anderen erweitert.

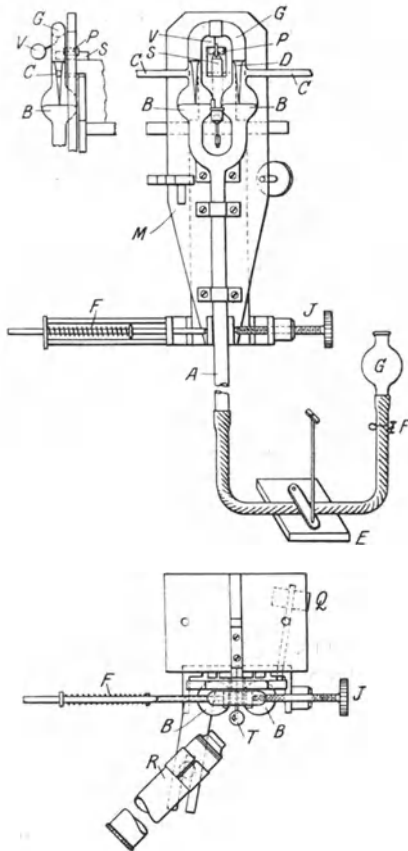


Abb. 57.  
Manometer von Scheel und Heuse.

Abb. 57 zeigt die erste Abänderung der Konstruktion von Rayleigh. Die Stäbe mit ausgezogenen Spitzen sind hier in einem Versteifungsbügel *G* vereinigt, an dem der Spiegel *V* so montiert ist, daß seine Mitte in der Verlängerung der Drehachse liegt und dieselbe in seine Ebene fällt. Die Apparatur ist auf eine Messingplatte *M* montiert, die mit der Pfanne *P* auf der

Stahlschneide  $S$  hängt. Die Drehung wird durch Betätigung der Stellschraube  $J$  vorgenommen. Die Feder  $F$  verhindert das Pendeln der Apparatur.

Die Schätzung gleichen Abstandes zwischen den Glasspitzen und ihren Spiegelbildern auf der Quecksilberoberfläche in beiden Manometerkugeln wird durch die Benutzung eines Mikroskopes  $R$ , in dessen Gesichtsfeld durch das total reflektierende Prisma  $T$  die Bilder der beiden Spitzen unmittelbar nebeneinander erscheinen, erleichtert. Das Mikroskop mit der Nebenapparatur ist mit dem beweglichen Teil des Manometers fest verbunden.

Ist  $\alpha$  der Drehungswinkel gegen die Vertikallage der Apparatur,  $H$  der zum Skalenabstand  $D$  gehörige Ausschlag,  $d$  der Abstand der Glasspitzen, so ist der gesuchte Druck bzw. der Druckunterschied  $p$ , da:

$$\begin{aligned} p &= d \cdot \sin \alpha \\ H &= D \operatorname{tg} 2\alpha \\ p &= H \frac{d \cdot 2 \sin \alpha}{2D \operatorname{tg} 2\alpha} \end{aligned} \quad (43)$$

Der Korrektionsfaktor  $\frac{2 \sin \alpha}{\operatorname{tg} 2\alpha}$  ist nahezu gleich der Einheit und kann bei  $D = \text{const}$  ein für allemal als Funktion von  $H$  berechnet werden.

Die zweite Abänderung benutzt eine Vertikalverschiebung anstatt der Drehung der Apparatur unter Zwischenschaltung einer großen Glasfeder.

M. Thiesen<sup>1)</sup> hat ein Manometer konstruiert, bei dem er die Höhendifferenz sehr großer Quecksilberoberflächen auf Skalen, die sich auf der Rückwand der Glasgefäße befinden, mißt. Das Instrument von E. Hering<sup>2)</sup> ist ähnlich.

C. F. Mündel<sup>3)</sup> und K. Pritz<sup>4)</sup> haben Apparate entwickelt, bei denen sie kleine Höhendifferenzen von Quecksilberoberflächen mit sehr empfindlichen optischen Methoden ermitteln.

<sup>1)</sup> Thiesen, M.: Z. Instrumentenk. 6, 89, 1886, u. 24, 276, 1904.

<sup>2)</sup> Hering, E.: Ann. Physik (4), 21, 320, 1906.

<sup>3)</sup> Mündel, C. F.: Z. f. phys. Chem. 85, 435, 1913.

<sup>4)</sup> Pritz, A.: Ann. Physik (4), 16, 735, 1905.

I. E. Shrader und H. M. Ryder<sup>1)</sup> haben neuerdings ein optisches, konstruktiv sehr einfaches Hebelmanometer angegeben. Die folgende Beschreibung (Abb. 58) ist der Originalveröffentlichung entnommen:

„Das Instrument ist ein U-Rohrmanometer bekannter Art, aber mit verhältnismäßig großen Quecksilberoberflächen. Über einer von beiden ist in dem betreffenden Rohr ein optischer Hebel angebracht. Derselbe bewegt sich auf zwei Schneiden  $aa$ ,

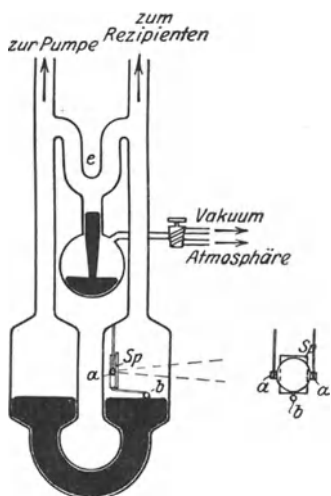


Abb. 58.  
Optisches Hebelmanometer.

welche auf Drahtschleifen ruhen. Diese sind in die Glaswand des Rohres eingeschmolzen. Ein Glasstropfen  $b$ , der am Ende des Hebelarmes befestigt ist, dient als Schwimmer auf der Quecksilberoberfläche und überträgt die Bewegung derselben auf den Hebelarm und somit auch auf den Spiegel  $Sp$ , der um die Schneiden  $aa$  drehbar ist. Ein Lichtstrahlenbündel, welches auf den Spiegel  $Sp$  fällt, wird alsdann je nach der Stellung der Quecksilberoberfläche abgelenkt und kann auf einer Skala beobachtet werden. Soll das Manometer zur Aufzeichnung von Druckänderungen in Abhängigkeit von der Zeit benutzt

werden, so muß die Skala durch einen Apparat ersetzt werden, der etwa der Aufnahmevorrichtung eines gewöhnlichen Oszillographen ähnlich ist.

Die Kreuzverbindung  $e$  ermöglicht es auf einfache Art, das ganze System mit einer Pumpe zu evakuieren, falls letztere entsprechend der Abbildung angeschlossen ist, so daß man mit Hilfe des beweglichen Quecksilberschlusses sehr leicht eine Nullablesung erhalten kann. Nach dem Schließen der Verbindung kann das Gas oder der Dampf zur Ausführung der Druckmessung eingeführt werden. Man ermöglicht also mit dieser Anordnung

<sup>1)</sup> Shrader, I. E., u. Ryder, H. M.: Phys. Rev. 13, 321, 1919.

die Messung kleiner Druckänderungen von beliebigem Anfangsdruck aus.“

Als untere Druckgrenze, die dieses Manometer noch beherrscht, werden  $1 \cdot 10^{-3}$  mm Quecksilbersäule angegeben.

## 2. MacLeod-Manometer.

Das Prinzip dieses Manometers besteht darin, ein gegebenes Volumen  $V$  des Gases, dessen Druck  $p$  gemessen werden soll, auf ein bedeutend kleineres, gleichfalls bekanntes Volumen  $v$  zu komprimieren und dessen Druck  $p'$  zu beobachten, welcher bei der Gültigkeit des Boyle-Mariotteschen Gesetzes mit dem gesuchten  $p$  in folgender Beziehung steht:

$$p' = p \frac{V}{v}. \quad (44)$$

Die Empfindlichkeit des Manometers wächst also mit dem Verhältnis  $\frac{V}{v}$ .

In Abb. 59 ist eine der einfachsten Formen eines MacLeod-Manometers gezeigt. Das Gefäß  $V$  geht einerseits in eine Kapillare  $aa$  über und ist andererseits mit dem Rezipienten durch  $R$  und gleichzeitig mit dem Barometerrohr  $A$  verbunden. Ein Gummischlauch verbindet  $A$  mit dem Quecksilbervorratsgefäß  $G$ . Zur Vermeidung von Meßfehlern, die sehr leicht durch Kapillardepression bedingt werden, ist ein Niveaurohr  $bb$  mit demselben Kapillardurchmesser wie  $aa$  als Nebenschluß an das Rohr  $R$  angeblasen. Das Hauptrohr wird beibehalten, um den Leitungswiderstand für die Gasströmung nicht unnötig zu erhöhen. Sowohl die Kompressionskapillare  $aa$  als auch das Niveaurohr  $bb$  sind mit einer Skala versehen, die je nach dem Verwendungszweck linear oder quadratisch geteilt ist.

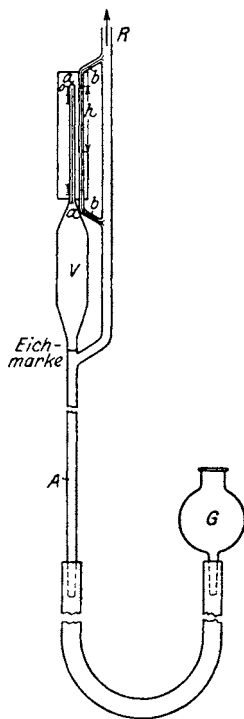


Abb. 59. Einfaches Manometer nach MacLeod.

Um mit dem Manometer Drucke zu messen, wird der Quecksilberbehälter  $G$  gehoben und das Quecksilber somit in dem Barometerrohr  $A$  aufwärts gedrückt, bis das Gasvolumen im Gefäß  $V$  und in der Kapillare  $aa$  bei der Eichmarke vom übrigen System gerade abgeschlossen ist. Beim weiteren Heben von  $G$  komprimiert man das Gas in  $V$  und  $k$ , dem Volumen der Kapillare, so lange, bis schließlich die Quecksilberkuppe im Niveauröhr  $bb$  sich mit der inneren Kuppe der Kapillare  $aa$  in gleicher Höhe befindet. Der Druck auf das Gas in der Kapillare  $aa$  ist alsdann gleich dem, den die Quecksilbersäule  $h$  zwischen den Kuppen in  $aa$  und  $bb$  ausübt, vermehrt um den Druck  $p$  im Rezipienten. Ist  $a$  das Volumen der Kapillare  $aa$  in  $\text{mm}^3$  pro  $\text{mm}$  Länge und  $p$  der Druck im zu evakuierenden System an  $R$ , dann folgt aus dem Boyle'schen Gesetz, wenn auch  $h$  in  $\text{mm}$  und  $V$  in  $\text{mm}^3$  gemessen werden:

$$\frac{h + p}{p} = \frac{V + k}{a \cdot h} \quad (45a)$$

Da das Volumen  $k$  der Kapillare  $aa$  klein ist gegen  $V$ , so kann man es in diesem Fall vernachlässigen, was auch mit dem Druck  $p$  gegen  $h$  möglich ist, so daß die vereinfachte Gleichung, mit der auch in der Praxis gearbeitet wird, lautet:

$$h = p \cdot \frac{V}{a \cdot h},$$

$$p = \left( \frac{a}{V} \right) h^2 \text{ [mm Hg]}. \quad (45b)$$

In diesem Fall muß also die Skala quadratisch geteilt sein, damit man den Druck direkt ablesen kann. Hat sie dagegen lineare Teilung, so ist es auf Grund obiger Beziehung sehr leicht, aus dem abgelesenen Wert von  $h$  den Druck von  $p$  zu errechnen.

Die Volumina  $a$  und  $V$  sind für jedes Manometer möglichst genau zu messen<sup>1)</sup>. Aus der Gleichung erkennt man, daß die Empfindlichkeit des Manometers mit kleiner werdendem Verhältnis  $\frac{a}{V}$  zunimmt. Die Kapillardepression und die Unhandlichkeit der Bewegung der großen Quecksilbermengen machen es jedoch

<sup>1)</sup> Über die Kalibrierung von Kapillaren: vgl. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik.



unmöglich, sowohl sehr feine Kapillaren als auch sehr große Kompressionsvolumina  $V$  zu verwenden.

Die folgenden Daten eines von Dushman benutzten Manometers sind in dieser Verbindung von Interesse, noch dazu, weil dasselbe bis zur unteren Druckgrenze, die mit einem Mac Leod-Manometer im allgemeinen noch beherrscht werden kann, Messungen ermöglicht:

Durchmesser der Kapillare  $d = 0,72$  mm,  $V = 1,71 \cdot 10^5$  mm<sup>3</sup>,  
 $a = 0,407$  mm<sup>3</sup> pro mm Länge.

Mißt man  $h$  in mm, so lautet die Gleichung für diesen besonderen Fall:

$$p = \frac{0,407}{1,71 \cdot 10^5} \cdot h^2$$

$$p = 2,38 \cdot 10^{-6} \cdot h^2 \text{ [mm Hg] ,}$$

d. h. für  $h = 10$  mm wird  $p = 2,38 \cdot 10^{-4}$  mm Hg und für  $h = 1$  mm  $p = 2,38 \cdot 10^{-6}$  mm Hg, so daß für eine Länge der Kapillare  $aa$  von 10 cm das meßbare Druckintervall dieses Manometers zwischen  $2,38 \cdot 10^{-2}$  und  $2,38 \cdot 10^{-6}$  mm Hg liegt.

In der Praxis wird  $V$  wegen der Unhandlichkeit selten größer als 500 cm<sup>3</sup> gewählt und der Kapillardurchmesser fast immer größer als 0,5 mm, da sich bei kleineren Durchmessern die Kapillardepression in zu starkem Maße bemerkbar machen würde. Bei  $V = 500$  cm<sup>3</sup> =  $5 \cdot 10^5$  mm<sup>3</sup> und  $a = 2 \cdot 10^{-1}$  mm<sup>3</sup> ( $d = 0,5$  mm Durchmesser) würde einer Quecksilbersäule  $h = 10$  mm ein Druck von  $p = 4 \cdot 10^{-5}$  mm Hg entsprechen und einer solchen von  $h = 1$  mm ein Druck von  $4 \cdot 10^{-7}$  mm Hg. Die untere Druckgrenze, die man mit einem Mac Leod-Manometer noch mit einer gewissen Sicherheit beherrschen kann, liegt jedoch im allgemeinen bei etwa  $1 \cdot 10^{-6}$  mm Hg.

Man beobachtet bei sehr geringen Drucken häufig, daß das Quecksilber infolge der Adhäsion oben in der Kuppe der Kapillare  $aa$  „klebt“, d. h. daß es beim Senken von  $G$  nicht sofort dem in  $bb$  sinkenden Spiegel folgt. Aus der Größe des sich dann einstellenden negativen Höhenunterschiedes kann man etwa noch eine Zehnerpotenz mehr schätzen.

Es leuchtet ein, daß das Mac Leod-Manometer leicht kondensierbare Dämpfe, wie etwa die von Öl, Wasser und Ammoniak nicht mit anzeigt, wenn nicht die kritischen Temperaturen für die Gase überschritten sind. Der Dampfdruck der Sperrflüssigkeit,

in diesem Falle also der des Quecksilbers, wird gleichfalls nicht registriert, da er ja über sämtlichen Hg-Oberflächen liegt, wenn gleiche Temperatur vorausgesetzt wird.

Deshalb muß auch bei der Messung der sehr geringen Drucke, wie sie mit der Molekularpumpe von Gaede oder den heutigen Quecksilberdampfpumpen erreicht werden, eine Falle mit flüssiger Luft zwischen das Manometer und den Rezipienten eingebaut werden, um die Rückdiffusion von Quecksilberdampf aus dem Meßinstrument in den Rezipienten zu verhindern.

Um über die oft angezweifelte Genauigkeit des Manometers bei Druckmessungen mit den sogenannten permanenten Gasen wie Wasserstoff, Helium, Neon, Argon, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd Aufschluß zu erhalten, haben Scheel und Heuse<sup>1)</sup> sorgfältige Untersuchungen angestellt. Dieselben haben ergeben, daß die Resultate bei sorgfältigster Reinigung und Trocknung sämtlicher Glasteile des Manometers bis herab zu Drucken von  $1 \cdot 10^{-2}$  mm Hg durchaus zuverlässig sind, was wahrscheinlich auch für geringere Drucke noch Gültigkeit hat. Bei nicht genügender Sorgfalt in der Vorbehandlung der Meßapparatur absorbieren aber die eventuell feuchten Oberflächen der Glaswände die komprimierten Gase zum Teil, wodurch Meßfehler entstehen.

Lord Rayleigh<sup>2)</sup> fand bei Verwendung seines Differentialmanometers, daß das Boylesche Gesetz im Druckintervall von  $1 \cdot 10^{-3}$  bis 1,5 mm Hg für Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff exakt gilt. Scheel und Heuse<sup>3)</sup> erhielten bei Verwendung ihres Membranmanometers dieselben Resultate. Eine sehr sorgfältige Untersuchung ist von W. Gaede<sup>4)</sup> in Verbindung mit seiner Arbeit „Über die Gesetze der Gasströmung“ über diesen Gegenstand ausgeführt. Er fand, daß das MacLeod-Manometer im Fall von Stickstoff und Wasserstoff bei sehr gut getrockneten Glaswänden bis herab zu Drucken von  $1 \cdot 10^{-4}$  mm Hg und darunter sehr exakt mißt, während für Sauerstoff oft große Ungenauigkeiten dadurch entstehen, daß sich eine Oxydschicht auf der Quecksilberoberfläche bildet, die alsdann die Glaswände der Kapillare benetzt und die Depression stark verändert. Gaede

<sup>1)</sup> Scheel und Heuse: Ber. d. D. Phys. Ges. 10, 785, 1908.

<sup>2)</sup> Rayleigh: Phil. Trans. 196 A, 205, 1901.

<sup>3)</sup> Scheel und Heuse: Ber. d. D. Phys. Ges. 11, 10, 1909.

<sup>4)</sup> Gaede, W.: Ann. Physik 41, 289, 1913.

weist gleichfalls darauf hin, daß es notwendig ist, nur bei steigender Quecksilbersäule einzustellen, da alsdann die Depression ihren maximalen Wert hat.

Die Glasoberfläche neigt sehr zu Veränderungen, die Änderungen der Depression nach sich ziehen. Aus diesem Grunde ist das Klopfen der Kapillare sicher nicht gerade zweckmäßig, denn oft beobachtet man dabei sogar Benetzungen der Kapillarwände. Das anhaftende Material ist wahrscheinlich Quecksilberoxyd. Die auf solche Weise entstehenden Fehlerquellen kann man leicht erkennen, wenn man den Quecksilberfaden unter Beobachtung der Depression langsam sinken läßt. Gaede gibt folgende Methode zur Beseitigung dieser Fehlerquelle an: „Treibt man einen Quecksilbertropfen in die leere Kapillare, erhitzt denselben stark und läßt ihn mehrmals über die schadhafte Stelle gleiten, so nimmt das Quecksilber wahrscheinlich die anhaftenden Teile auf, denn nach diesem „Ausbügeln“ der Kapillare kann man mit derselben wieder einwandfrei arbeiten.“

Um Fehler zu vermeiden, die durch statische Ladungen, durch Reibung des Quecksilbers an den Glaswänden, hervorgerufen werden, muß man das Metall erden.

Bei der Verwendung des MacLeod-Manometers mit Gummischlauch hat sich gezeigt, daß dieser sehr leicht undicht wird und daß man beim Bewegen der Quecksilbersäule durch die Ansatzstellen des Schlauches Luft aus der Atmosphäre in das Quecksilber mitreißt. Dieses Mitreißen kann vermieden werden, indem man die Durchflußquerschnitte für das Quecksilber möglichst konstant wählt, so daß eine Pumpwirkung nicht stattfinden kann. Um das Kompressionsgefäß von an den Glaswänden mitgeführter Luft frei zu halten, kann man Luftfallen anordnen, in deren Kuppe sich dann die mitgerissenen Bläschen ansammeln.

Der Gummischlauch muß vor seiner Verwendung sehr gut gereinigt und getrocknet werden, um vorhandene lose Partikel zu entfernen und die nachteiligen Reaktionen des im Gummi vorhandenen Schwefels soweit wie möglich zu eliminieren. Es soll nur ganz sauberes Quecksilber verwandt werden. Für die Glasteile des Manometers ist es empfehlenswert, dieselben mit konzentrierter Salpetersäure oder Flußsäure und destilliertem Wasser gehörig zu reinigen und unmittelbar vor der Füllung mit Quecksilber gut zu trocknen, wenn möglich sogar so stark zu

erhitzen, daß die Wasserhaut auf den Glaswänden zerstört wird. Es hat sich nämlich gezeigt, daß ein neues Manometer so lange unregelmäßige Resultate gibt, bis sämtliche kondensierbaren Dämpfe, die sich auf den Glaswänden befinden, durch Erhitzen beim Evakuieren fortgeführt sind.

Beim Bau eines Manometers muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß das obere Ende der Kapillare  $aa$  beim Abschmelzen möglichst flach abschließt, damit gerade bei den geringsten Drucken eine hinreichende Genauigkeit erzielt werden kann.

Für äußerst empfindliche Instrumente, bei denen das Volumen  $V$  sehr groß ist, ist die zu bewegende Quecksilbermasse so schwer, daß die Ausführung wie in Abb. 59 unpraktisch wird. In solchen Fällen kann das Quecksilbergefäß  $G$  durch ein weites Glasgefäß mit Glashahn ersetzt werden. Steht ein Vorvakuum zur Verfügung, so kann die Öffnung des Gefäßes  $G$  durch einen Gummistopfen, durch den ein Rohr mit einem Zweivegehahn führt, verschlossen werden. Eine Öffnung verbindet dann  $G$  mit dem Vorvakuum, die andere mit der Atmosphäre. Das Quecksilber kann alsdann gehoben oder gesenkt werden, je nachdem die Verbindung mit der Atmosphäre oder dem Vorvakuum hergestellt ist<sup>1)</sup>.

Um Irrtümer zu vermeiden, die beim Ablesen sehr kleiner Volumina am oberen Ende der Kapillare sehr wohl möglich sind, ist es oft von Vorteil, das Gas in der Kapillare  $aa$  auf ein definiertes Volumen zu komprimieren und die Höhe  $h$  der Quecksilberkuppe in dem Niveaurohr  $bb$  über der in  $aa$  eingestellten zu beobachten. Unter diesen Umständen gilt die Beziehung:

$$p + h = p \frac{V + k}{v}. \quad (45c)$$

Bei denselben Vernachlässigungen wie in Gleichung (45 b) wird:

$$p = \left( \frac{v}{V} \right) h [\text{mm Hg}]. \quad (45d)$$

Der zu messende Druck ist also der Höhendifferenz der Queck-

---

<sup>1)</sup> Eine ausgezeichnete Beschreibung eines derartigen MacLeod-Manometers mit einer Empfindlichkeit von  $10^{-6}$  mm Hg gibt Gaede in seiner Arbeit: Ann. Phys. 41, 289, 1913. Er benutzte eine Kapillare mit 0,35 mm Durchmesser und ein Kompressionsvolumen von 1000 cm<sup>3</sup>.

silberkuppen direkt proportional. Der Wert von  $h$  kann mit einem Kathetometer sehr genau ermittelt werden.

Ist das erforderliche Druckintervall sehr groß, so müssen anstatt einer Kapillare zwei oder mehrere angebracht werden. Dieselben haben entsprechend verschiedenen Meßbereichen verschiedene Durchmesser. Die Kapillare  $aa$  bildet dann die Spitze der Kapillarenreihe auf  $V$ . Ein wesentlicher Nachteil dieser Konstruktion ist jedoch die Ungenauigkeit der Eich- und Meßwerte an den Verbindungsstellen zweier Kapillaren.

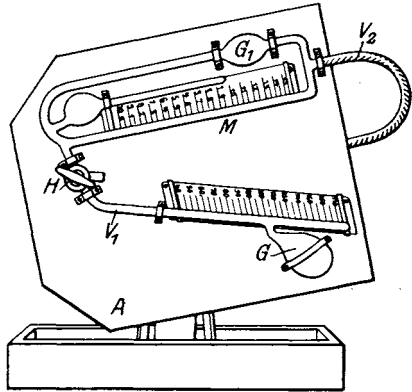


Abb. 60. Kurze Form eines MacLeod-Manometers. Vorderansicht.

MacLeod-Manometer, wie in Abb. 59, sind die allgemein gebräuchlichen. Für Spezialzwecke ist eine Anzahl von Modifikationen entwickelt worden. H. J. Reiff<sup>1)</sup> hat eine interessante Konstruktion herausgebracht, die in Abb. 60 und 61 gezeigt wird. Die Vorteile derselben sind ihre Handlichkeit und die Vermeidung von Gummischläuchen.

Das Manometer ist auf einem Brett montiert, welches um die Achse bei  $C$  (Abb. 61) um  $90^\circ$  gedreht werden kann. Das System, in welchem der Druck gemessen werden soll, ist bei  $B$  mit einem Gummischlauch angeschlossen. In der in der Abb. 60 gezeigten

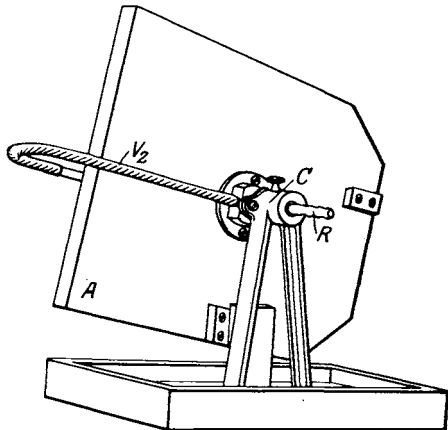


Abb. 61. Kurze Form eines MacLeod-Manometers. Rückansicht.

<sup>1)</sup> Reiff, H. J.: Z. Instrumentenk. 34, 97. 1914.

Stellung sind das Reservoir  $G$  und die Röhre  $V_1$  bis zum Zweigegehahn  $H$  mit Quecksilber gefüllt. Um den Druck zu messen, wird das Brett in die Vertikallage gebracht und  $H$  geöffnet. Das Quecksilber stellt sich dann in  $M$  entsprechend dem Druck in  $R$  ein. Die Kugel  $G_1$  verhindert, daß Quecksilber in die Röhre  $V_2$  eindringt, was durch unvorsichtiges, schnelles Öffnen von  $H$  sonst leicht geschehen könnte. Nachdem die Messung vollendet ist, wird das Gestell wieder in die Stellung der Abb. 60 gedreht, so daß das Quecksilber in die Kugel  $G$  zurückkehren kann.

In derselben Veröffentlichung hat Reiff eine weitere Modifikation dieser Konstruktion beschrieben, in welcher die Ablesungen dem Druck proportional sind. Weitere Formen sind von A. Wohl u. M. S. Losantisch<sup>1)</sup> und von L. Ubbelohde<sup>2)</sup> beschrieben worden.

### Mechanische Manometer.

Auf der Suche nach geeigneten Niederdruckmanometern hat man versucht, die mechanischen Deformationen, die Oberflächen unter einseitigem Druck erleiden, zu Druckmessungen zu benutzen. Für normale Drucke ist auf Grund dieses Prinzips die Bourdon-Spirale gebaut worden. Ladenburg und Lehmann<sup>3)</sup> und später M. G. Johnson und D. Mac Intosh<sup>4)</sup> haben Niederdruckmanometer beschrieben, welche aus einer flachen, spiralförmig aufgewundenen Glasröhre bestehen. Die Wände derselben sind im allgemeinen sehr dünn, sodaß die Anordnung für kleine Druckdifferenzen noch empfindlich genug ist. Am Ende der Glasspirale, die in eine Kammer eingeschmolzen ist, in welcher der Druck variiert werden kann, ist ein Glasspiegel befestigt. Das System, dessen Druck gemessen werden soll, ist mit der Spirale selbst verbunden. Beim Gebrauch des Instrumentes wird der Außendruck auf die Spirale so lange variiert, bis er gleich dem Druck in derselben ist, was mit Hilfe des Spiegels beobachtet werden kann. Der Außendruck wird alsdann mit einem gewöhnlichen Quecksilbermanometer gemessen.

1) Losantisch, M. S.: Ber. d. D. Chem. Ges. 38, 4149, 1905.

2) Ubbelohde, L.: Z. angew. Chem. 19, 755, 1906.

3) Ladenburg und Lehmann: Verh. d. D. Phys. Ges. 8, 20, 1906.

4) Johnson, M. G. und Mac Intosh, D.: J. Am. Chem. Soc. 31, 1138, 1909; Z. phys. Chem. 61, 457, 1908.

Diese Manometerart ist zur Messung der Drucke von stark zersetzenden Gasen, wie Chlor und Ammoniumchloriddampf, verwandt worden.

Eine ähnliche Manometerform ist in letzter Zeit von C. G. Jackson zur Messung des Dissoziationsdruckes von Cupribromid verwandt worden<sup>1)</sup>.

Die genannten Manometer sind jedoch bei Drucken unter  $1 \cdot 10^{-1}$  mm Hg nicht mehr zu verwenden.

Ein mechanisches Manometer viel höherer Empfindlichkeit ist das Membranmanometer von Scheel und Heuse<sup>2)</sup>. Dasselbe besteht aus einem aus Grund- und Deckplatte gebildeten, flachen zylindrischen Kasten von 3 cm äußerer Höhe und 26 cm äußerem Durchmesser. Das Gefäß selbst ist aus Eisen, jedoch innen vernickelt. Die Grundplatte ist mit einer 2 mm tiefen Aussparung versehen, über die eine elektrisch enthärtete Kupfermembran von 0,3 mm Dicke gespannt ist. Letztere teilt den Hohlraum zwischen Grund- und Deckplatte in zwei Kammern, von denen eine mit dem zu untersuchenden System und die andere mit einer Anordnung bekannten Druckes (etwa Hochvakuumpumpe) verbunden ist. Der Druckunterschied in beiden Kammern wird aus der Durchbiegung der Membran mit Hilfe Fizeauscher Interferenzen bestimmt, zu welchem Zwecke ein optisches System angebracht ist.

Man kann mit dem Instrument Drucke bis in die Größenordnung von  $1 \cdot 10^{-4}$  mm Quecksilbersäule messen. Bei denselben hat man aber mit dieser Type bereits mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen, die unter anderem durch die in den Wänden des Systems okkludierten Gase und vor allem durch die Kupfermembran bedingt werden.

## Reibungsmanometer.

### 1. Theorie.

Bewegt sich eine Platte in ihrer Ebene mit einer Geschwindigkeit  $u$ , die auf diejenige einer zweiten, ihr parallelen Platte im Abstand  $d$  von der ersten bezogen ist, so wird auf die zweite

<sup>1)</sup> Details dieser Type s. Fußnote 3 u. 4, S. 110, und Jellinek, K.: Lehrb. d. phys. Chem. I, 1, 638.

<sup>2)</sup> Scheel und Heuse: Z. Instrumentenk. 29, 14, 1909; Verh. d. D. Phys. Ges. 1, 11, 1909.

durch diese Bewegung eine Kraft ausgeübt. Sie ist zwischen zwei Gasschichten innerhalb der Platten:

$$B = \eta \frac{du}{dz} \cdot F.$$

Da stationäre Bewegung herrschen soll, muß die gleiche Kraft von der einen Platte auf das Gas und vom Gas auf die andere Platte wirken. Dann ist, wenn man  $B$  auf die Flächeneinheit bezieht, ebene Platten voraussetzt und annimmt, daß  $\frac{du}{dz}$  konstant ist, d. h. daß die Geschwindigkeitsänderung von  $u$  auf 0 zwischen den Platten linear erfolgt;

$$B = \eta \frac{u}{d}. \quad (8b)$$

Hierin ist  $\eta$  der Koeffizient der inneren Reibung und  $B$  der pro Flächeneinheit übertragene Impuls.

Kundt und Warburg<sup>1)</sup> haben jedoch gefunden, daß bei sehr geringen Drucken, bei denen die mittlere freie Weglänge der Moleküle in die Größenordnung des Abstandes der bewegten von der ruhenden Scheibe fällt, ein Gleiten der Moleküle an den Oberflächen der Scheiben stattfindet, so daß die scheinbare Reibung sich verringert. Bei der Verminderung des Druckes fanden sie eine Zunahme der Gleitung der Gasmoleküle an den Wänden und umgekehrte Proportionalität zwischen dem Druck und dem Gleitungskoeffizienten  $\delta$ <sup>2)</sup>.

Der pro Flächeneinheit von der bewegten zur ruhenden Oberfläche übertragene Impuls ergab sich zu:

$$B = \eta \frac{u}{d + 2\delta}. \quad (46a)$$

Infolge der Gleitung findet also ein scheinbares Anwachsen der Dicke der Gasschicht zwischen den beiden Oberflächen statt.

<sup>1)</sup> Kundt und Warburg: Pogg. Ann. 155, 340, 1875.

<sup>2)</sup> Die Verringerung der Reibung bei sehr geringen Drucken ist an Glühlampen mit zerbrochenem Faden sehr gut zu beobachten. Wird das System im evakuierten Zustand erschüttert, so klingen die Schwingungen sehr langsam ab. Ist jedoch Luft in die Lampe eingedungen, dann ist die Abklingungszeit sehr kurz.



Kundt und Warburg zeigten, daß  $\delta$  bei sehr geringen Drucken denselben umgekehrt proportional und nahezu von derselben Größenordnung ist wie die mittlere freie Weglänge  $\bar{L}$  der Gasmoleküle bei dem betreffenden Druck.

Man kann also allgemeiner schreiben:

$$\delta = a \cdot \bar{L},$$

so daß sich bei sehr kleinem Plattenabstand  $d$  im Verhältnis zur mittleren freien Weglänge Gleichung (46a) auf:

$$B = \eta \frac{u}{2a\bar{L}} \quad (46b)$$

reduziert.

Da auf Grund der Gleichungen (5), (7b) und (11) im ersten Kapitel

$$\frac{\eta}{\bar{L}} = 0,35 \cdot p \cdot \sqrt{\frac{8\mu}{\pi \bar{R} T}}$$

ist, wird

$$B = \frac{2 \cdot 0,35}{a} \cdot p \cdot u \cdot \sqrt{\frac{\mu}{2\pi \bar{R} T}}, \quad (46c)$$

d. h. bei einem gegebenen Gas mit konstanter Temperatur ist der übertragene Impuls dem Produkt aus der Geschwindigkeit der bewegten Ebene und dem jeweiligen Druck direkt proportional. Daraus folgt, daß es bei der Kenntnis von  $a$  möglich ist, aus Messungen der Einwirkungen einer bewegten auf eine ruhende Scheibe den Druck  $p$  des Gases zu ermitteln.

Die exakte Formulierung von  $a$  ist vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie aus außerordentlich schwierig. Während die genauere Behandlung dieses Gegenstandes auf einen späteren Abschnitt verschoben wird, kann jetzt aber darauf hingewiesen werden, daß man auf anderem Wege eine Gleichung für  $B$  herleiten kann, die der Gleichung (46c) sehr ähnlich ist. Knudsen hat dieselbe bei seinen Untersuchungen über die Gesetze der Molekularströmung zuerst benutzt<sup>1)</sup>. Sie lautet:

$$B = k \cdot u \cdot p \cdot \sqrt{\frac{\mu}{\bar{R} T}}. \quad (46d)$$

<sup>1)</sup> Kap. I, S. 34, Fußn. 2.

$k$  ist eine Konstante, welche für verschiedene Gase variiert und wahrscheinlich auch von der Natur der Begrenzungsflächen abhängt.

Bei der Entwicklung von Manometern nach der vorstehenden Überlegung kann man erstens von der Dämpfung, die ein schwingender Körper in einem Medium erfährt, Gebrauch machen, indem man das Abklingen der Schwingungsamplituden als Maß für den vorhandenen Druck benutzt. — Physikalisch kann die Dämpfung durch den Energieausgleich zwischen der bewegten Oberfläche und den auf sie auftreffenden Gasmolekülen erklärt werden. — Manometer dieser Art bezeichnet man als Dämpfungsmanometer.

Zweitens kann eine Scheibe in Rotation versetzt werden und der Grad der Drehung (Auslenkung) einer gegenüberliegenden Scheibe zur Druckmessung benutzt werden, denn die Moleküle, welche die bewegte Oberfläche treffen, erhalten ein Moment in der Bewegungsrichtung. Dieses behalten sie so lange bei, bis sie auf die andere Fläche treffen. Ist diese so befestigt, daß sie sich frei um eine Achse senkrecht zur Bewegungsrichtung der rotierenden Oberfläche bewegen kann, so wird sie so weit aus ihrer Lage gedreht, bis das durch die Molekülstöße übertragene Impulsmoment mit dem Torsionsmoment der Aufhängevorrichtung übereinstimmt. Diese Type trägt die Bezeichnung „statisches Reibungsmanometer“, um auszudrücken, daß die Beobachtungen unter stationären Bedingungen erfolgen.

## 2. Das Dämpfungsmanometer.

W. Sutherland<sup>1)</sup> hat als erster ein Manometer auf Grund der oben angestellten Überlegungen vorgeschlagen, und J. L. Hogg<sup>2)</sup> hat ein solches sorgfältig untersucht. Die Konstruktion von Hogg, welche im wesentlichen mit der übereinstimmt, die Maxwell und Kundt u. Warburg zur Bestimmung des Koeffizienten der inneren Reibung benutzt haben, ist in Abb. 62 gezeigt. Eine dünne Glasscheibe  $A$  hängt an einem Draht zwischen zwei festen horizontalen Platten  $N$ . Am Draht ist ein Spiegel  $Sp$  befestigt, der mit einem Fernrohr durch ein ebenes Glasfenster  $D$

<sup>1)</sup> Sutherland, W.: Phil. Mag. 43, 83, 1897.

<sup>2)</sup> Hogg, J. L.: Proc. Am. Acad. 42, 115, 1906, u. 45, 3, 1909.

beobachtet werden kann. Im oberen Ende der Röhre wird der Draht von Klammern gehalten und ist mit einer Armatur  $J$  aus Weicheisen verbunden, welche durch den Drehkopf  $K$  gehalten wird. Bewegt man diese Armatur von außen mit einem Magneten, so kann die Scheibe  $A$  in Schwingungen versetzt werden. Der Abfall der Schwingungsamplituden wird alsdann beobachtet.

Ist  $T$  die Schwingungszeit einer Periode und sind  $S_1$  und  $S_2$  zwei aufeinanderfolgende Schwingungsamplituden, so findet man durch Lösung der Differentialgleichung für eine schwingende Scheibe mit Dämpfung:

$$m \frac{d^2 S}{dt^2} + p \frac{dS}{dt} + q \cdot S = 0 \quad (47)$$

das Verhältnis

$$\frac{S_1}{S_2} = e^{-\frac{a}{2} T} = \varepsilon^{-\lambda};$$

$$\frac{a}{2} = \frac{p}{2m} \pm \sqrt{\left(\frac{p}{2m}\right)^2 - \frac{q}{m}}, \quad (48)$$

worin  $\lambda$  als logarithmisches Dekrement definiert ist. Die Schwingungsamplituden nehmen also in gleichen Zeitintervallen nach einer geometrischen Reihe ab. Die Konstante  $a$  ist eine Funktion des Trägheitsmoments der schwingenden Scheibe.

So ist also  $\lambda$  ein Maß für das von der bewegten auf die feste Platte übertragene Moment. Bei höheren Drucken, bei denen die innere Reibung vom Druck unabhängig ist, hat das logarithmische Dekrement einen konstanten Wert, der mit  $l$  bezeichnet werde. Ist  $\mu$  das durch die Aufhängevorrichtung selbst bedingte Dekrement, so gilt nach Sutherland die folgende Beziehung:

$$\left(\frac{\lambda - \mu}{l - \mu} - 1\right) p = C. \quad (49a)$$

$C$  ist eine Konstante für die jeweilige Anordnung und  $p$  der Druck.

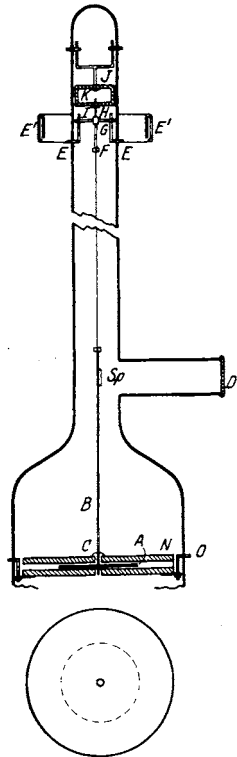


Abb. 62. Dämpfungsmanometer.

Die von Hogg mit Wasserstoff erhaltenen Resultate sind mit dieser Gleichung bis herab zu Drucken von  $4 \cdot 10^{-4}$  mm Quecksilbersäule in guter Übereinstimmung. Auf Grund der Gleichung sieht man leicht ein, daß das Manometer zur Messung sehr geringer Drucke, etwa unterhalb von  $1 \cdot 10^{-4}$  mm Hg ungeeignet ist, weil dann der Wert von  $\lambda$  in die Größenordnung desjenigen von  $\mu$  kommt. Weiterhin machen Konstruktion und Handhabung des Manometers dann außerordentliche Schwierigkeiten.

Einen Beitrag zur Theorie der Reibungsmanometer hat in neuerer Zeit P. E. Shaw<sup>1)</sup> geliefert. Er leitet eine Gleichung von der Form:

$$p = C \cdot \lambda \quad (49b)$$

ab und berichtet von Druckmessungen bis herab zu  $0,35 \cdot 10^{-3}$  mm Hg.

### 3. Das Quarzfadenmanometer.

Die Methode, aus der Dämpfung, die ein schwingender Quarzfaden in einem geschlossenen Gefäß erfährt, auf den Druck in demselben zu schließen, ist zuerst von J. Langmuir<sup>2)</sup> angegeben worden. Sie ist zur Messung des Druckes von Restgasen in Glühlampen und zur Druckmessung chemisch sehr aktiver Gase und Dämpfe sehr geeignet.

Die Theorie des Manometers und Einzelheiten seiner Handhabung sind von F. Haber und F. Kerschbaum<sup>3)</sup> veröffentlicht worden.

Die Konstruktion des Manometers ist in Abb. 63 gezeigt. Es besteht aus einem dünnen Quarzfaden *F*, der mit Hilfe von Zwischengläsern mit abgestuften Ausdehnungskoeffizienten in die Kuppe eines Glasrohres eingeschmolzen ist.

Der Faden wird durch leichte Schläge auf die Glaskugel in Schwingungen versetzt und das Abklingen der Amplituden mit Fernrohr und Lichtquelle beobachtet.

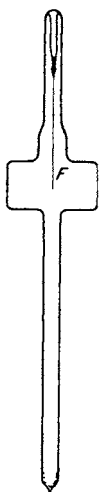


Abb. 63.  
Quarzfaden-  
manometer.

<sup>1)</sup> Shaw, P. E.: Proc. Phys. Soc. London 29, 171, 1917.

<sup>2)</sup> Langmuir, J.: J. Am. Chem. Soc. 35, 1907, 1913.

<sup>3)</sup> Haber, F., und Kerschbaum, F.: Z. Elektrochem. 20, 296, 1914.

Bei der theoretischen Behandlung des Manometers wird angenommen, daß die Bewegung des Fadens eine einfache, gedämpfte, harmonische Schwingung ist. Ist  $A$  die Amplitude des freien Fadenendes zur Zeit  $t$ ,  $A_0$  der Anfangswert und  $\alpha$  ein Faktor für die Dämpfung, so gilt die Gleichung:

$$A = A_0 \cdot e^{-\alpha t}. \quad (50a)$$

Soll etwa  $A = \frac{A_0}{2}$  werden, so erfordert der Vorgang die Zeit:

$$\ln \frac{A_0}{A} = \alpha t = \ln 2,$$

$$\text{d. h.} \quad t = \frac{0,693}{\alpha}. \quad (50b)$$

Hierin ist auf Grund der Theorie der gedämpften harmonischen Schwingungen:

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{k}{m_f}, \quad (51)$$

wenn  $m_f$  die Masse des Fadens pro Längeneinheit ist und  $k$  die Widerstandskraft, die auf ein Fadenstück von der Längeneinheit und bei der Einheit der Geschwindigkeit infolge der elastischen Nachwirkung des Fadenmaterials einerseits und der Gasreibung andererseits auf ihn ausgeübt wird.  $k$  wird, soweit Gasreibung in Frage kommt, gleich dem Druckunterschied gesetzt, der auf Vorder- und Rückseite des Fadens wirkt — unter der Annahme, daß Länge und Geschwindigkeit desselben beide gleich 1 sind — multipliziert mit der Projektion, also  $D$  bei zylindrischen Fäden. Der Anteil der elastischen Nachwirkung wird mit  $z$  bezeichnet. Alsdann gilt:

$$k = (p_v - p_h) D \div z. \quad (52a)$$

Der Druck  $p$  ist auf Grund der kinetischen Gastheorie:

$$p = \frac{1}{3} \frac{m \cdot N \cdot \bar{c}^2}{\bar{v}}, \quad (53)$$

wobei  $p$  der Druck in Dyn pro  $\text{cm}^2$  ist,  $N$  die Anzahl der Moleküle im Mol,  $\bar{c}$  die mittlere Geschwindigkeit in cm pro sec (dieselbe ist für alle Moleküle als gleich angenommen) und  $\bar{v}$  das

Volumen eines Mol. Auf Grund unserer Definition von  $k$  geht die Geschwindigkeit der Moleküle, die auf die Vorderseite des Fadens treffen, in  $(\bar{c} + 1)$ , und die auf die Rückseite prallen, in  $(\bar{c} - 1)$  über. Es kann somit

$$p_v - p_h = \frac{4}{3} \frac{N \cdot m \cdot \bar{c}}{\bar{v}} \quad (52b)$$

geschrieben werden, woraus folgt:

$$k = \frac{4}{3} \frac{N m \bar{c}}{\bar{v}} D + z. \quad (52c)$$

Führt man die Gaskonstante  $\bar{R} = \frac{p \bar{v}}{T}$  ein und schreibt für  $N \cdot m = \mu$ , das Molekulargewicht, so wird:

$$\mu \cdot \bar{c} = \sqrt{\mu} \sqrt{3 \bar{R} T} \quad (54)$$

und hierauf schließlich:

$$k = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot p \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{\sqrt{\bar{R} T}} D + z. \quad (52d)$$

Die Masse des Fadens pro cm ist:

$$m_f = \frac{D^2 \cdot \pi}{4} \cdot \gamma. \quad (55)$$

so daß wird:

$$t = \frac{0,693}{\alpha} = \frac{2 \cdot 0,693 \cdot \frac{D^2 \pi}{4} \gamma}{\frac{4}{\sqrt{3}} p \sqrt{\frac{\mu}{\bar{R} T}} \cdot D + z} \quad (50c)$$

und durch Umformung und Einführung des Wertes  $\gamma = 2,2$  für die Dichte des geschmolzenen Quarzes bekommt man die endgültige Beziehung:

$$t \cdot \left( p \sqrt{\mu} + \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{\sqrt{\bar{R} T}}{D} \cdot z \right) = 1,0352 \sqrt{\bar{R} T} \cdot D, \quad (50d)$$

und zusammengefaßt:

$$t \cdot (p \sqrt{\mu} + a) = b. \quad (56a)$$

Damit ist die Formel für den Fall gewonnen, daß nur ein einziges Gas vorhanden ist. Sind dagegen mehrere vorhanden, so ist die Entwicklung mit den Partialdrücken zu wiederholen, und die allgemeine Gleichung lautet:

$$t \cdot \left[ \sum p_x \sqrt{\mu_x} + a \right] = b. \quad (56b)$$

Die Berechnung ist nur angenähert<sup>1)</sup>, da der Faden für die Herleitung als unendlich dünne, ebene, völlig spiegelnde Platte vorausgesetzt ist, die nur von gleich schnellen Teilchen und auch nur in der Bewegungsrichtung elastisch gestoßen wird. Ferner ist die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle im Vergleich zu dem Durchmesser des Fadens als groß angenommen. (Experimente haben gezeigt, daß  $L > 10D$  sein muß.)

Aus der Beziehung für ein einheitliches Gas

$$\frac{\text{const} \cdot D}{p \sqrt{\mu} + a} = t \quad (56c)$$

erkennt man, daß sich bei sehr gutem Vakuum, wenn also  $p \sqrt{\mu}$  klein gegen  $a$  wird, ein dicker Faden sehr viel schneller dämpft als ein dünner, während umgekehrt, wenn  $p \sqrt{\mu}$  groß gegen  $a$  wird, ein dünner Faden schneller abklingt als ein dicker. Im Prinzip kann man den Meßbereich nach größeren und kleineren Drucken immer weiter ausdehnen. Ins Gebiet höherer Drucke kann man mit dünnen Fäden sehr weit gehen, da alsdann das Verhältnis der mittleren freien Weglänge und des Fadendurchmessers günstiger wird. Eine Grenze setzt jedoch die Abklingungszeit für die Amplituden, die für genaue Beobachtungen sehr bald zu klein wird. Im Gebiet sehr geringer Drucke ist man dadurch behindert, daß dünne Fäden stark zu Oberschwingungen neigen, und die ganze Apparatur große Anforderungen an eine erschütterungsfreie Aufstellung stellt, dazu kommt, daß die Schwingungen dann nicht mehr streng harmonisch sind und dadurch die Beobachtung sehr erschweren.

Es zeigte sich, daß Fäden von mehr als  $\frac{1}{2}$  mm Durchmesser bei geringen Gasdrucken eine so starke Eigendämpfung haben, daß sie sich nicht mehr verwenden lassen. Andererseits bestehen

<sup>1)</sup> S. Anhang der Arbeit von Haber und Kerschbaum: Genaue Berechnung von Einstein.

bei Fäden von weniger als 0,1 mm Durchmesser die eben erwähnten Schwierigkeiten.

Die Konstante  $b$  in Gleichung (56a) ist dem Quarzfadendurchmesser  $D$  proportional, d. h. je dünner der Faden, desto geringer ist der Druck, bei welchem die Amplitude in einer gegebenen Zeit auf die Hälfte ihres Wertes abgeklungen ist.  $a$  ist eine Funktion der elastischen Eigenschaften des Fadens. Sowohl  $b$  als auch  $a$  hängen von der Temperatur  $T$  ab. Die Gleichung zeigt ferner, daß der Grad des Vakuums, der mit einem derartigen Manometer zu beherrschen ist, mit wachsendem Molekulargewicht höher wird.

$\frac{b}{a}$  entspricht der Zeit  $t_0$ , in welcher die Amplitude in einem vollkommenen Vakuum den Halbwert erreicht. Durch Beobachtung dieses Wertes für  $t_0$  gewinnt man einen Wert für die Eichung des Manometers. Den zweiten liefert der Vergleich mit einem MacLeod-Manometer bei einem Gas von gut definierter Zusammensetzung.

Folgende Werte sind von Haber für einen Quarzfaden von 7 cm Länge und 0,013 cm Durchmesser angegeben. Zur Eichung wurde Luft verwandt.

Tabelle 21.

| Druck in mm Hg | $p\sqrt{u}$ | $t$ (sec)      | $b$  |
|----------------|-------------|----------------|------|
| 0,00302        | 0,01625     | 74             | 1,22 |
| 0,00494        | 0,02654     | 46             | 1,23 |
| 0,00775        | 0,0417      | 31             | 1,30 |
| 0,0117         | 0,0630      | 22             | 1,39 |
| 0,0188         | 0,101       | 12             | 1,23 |
| 0,0260         | 0,140       | 10             | 1,40 |
| $a = 0,0003$   |             | im Mittel 1,28 |      |

Zum Vergleich werden einige Messungen angegeben, die Huthsteiner im Laboratorium der General Electric Co. mit Luft ausgeführt hat. Der Quarzfaden hatte eine Länge von 3,8 cm und einen Durchmesser von 0,0045 cm.

Tabelle 22.

| Druck in mm Hg | $t$ (sec) |
|----------------|-----------|
| 0,00058        | 105       |
| 0,00342        | 31        |
| 0,0080         | 16        |
| 0,0190         | 6,5       |



Trägt man  $p$  gegen die reziproke Zeit auf, so erhält man eine Gerade, deren Gleichung ist:

$$1003p = \frac{131}{t} - 0,655.$$

Da für Luft  $\mu = 28,96$  ist, lautet die Gleichung für diesen besonderen Faden:

$$p\sqrt{\mu} = \frac{0,705}{t} - 0,00353.$$

$t_0$  ist in diesem Fall 200 sec. Man erkennt daraus, daß dieser Faden bei Luft zur Messung von Drucken unterhalb von  $1 \cdot 10^{-4}$  mm Quecksilbersäule kaum noch zu verwenden ist.

Die von Haber angegebene optische Einrichtung — Tele-  
mikroskop mit Okularskala, Beleuchtung des Fadens mit halb-  
seitlichem Licht — kann mit Vorteil dahin geändert werden, daß an  
der Rückwand des Manometers eine Skala befestigt und die Lampe  
in eine solche Stellung gebracht wird, daß das Lichtstrahlenbündel  
praktisch parallel zur Skala vorbeigeht. Diese und die Spitze des  
Quarzfadens werden alsdann mit einem Kathetometer beobachtet.

Während Haber Röhren verwandt hat, die mehr oder  
weniger abgeplattet waren, können sehr wohl auch zylindrische  
Gefäße verwandt werden.

Nach seinen Erfahrungen muß nur sorgfältig darauf geachtet  
werden, das Glas so anzuschlagen, daß — bei zylindrischer Form  
des Fadens — derselbe in der Ebene senkrecht zur Sichtlinie  
schwingt. Dies ist mit ein wenig Erfahrung leicht zu erreichen,  
falls man nicht überhaupt eine solche Querschnittsform wählt,  
daß die Bewegung nur in einer Richtung möglich ist.

Die Druckmessung kann auf zweierlei Art geschehen. Ent-  
weder schließt man das Manometer wie üblich an den Rezipienten  
an oder man bringt Substanzen, deren Druck gemessen werden soll,  
in das Manometer selbst hinein und schmilzt dasselbe ab. Nach der  
letzten Methode sind vor allem Dampfdrucke flüssiger Substanzen  
in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt worden, da man  
das ganze Gefäß in Bäder konstanter Temperatur bringen kann.

Ein großer Vorteil des Manometers ist, daß es keine Metall-  
teile enthält, die okkludierte Gase abgeben können. Erhitzt man  
die Meßapparatur unmittelbar vor Gebrauch, so sind Fehler, die

durch Gasbeladungen der Wände hervorgerufen werden, weitgehend ausgeschlossen. Mit Rücksicht auf die einfache Konstruktion und die verhältnismäßig leichte Handhabung kann das Quarzfadenmanometer in der Technik bis herab zu Drucken von  $1 \cdot 10^{-5}$  mm Hg mit Vorteil verwandt werden.

Eine veränderte Form des Quarzfadenmanometers ist von S. A. Coolidge<sup>1)</sup> beschrieben worden. Anstatt des einzelnen Quarzfadens sind zwei vorgesehen, die an ihren oberen Enden etwa 1 cm voneinander entfernt gehalten werden und an den unteren durch eine Glasspitze verbunden sind. Ein Glasschutzring dient zur Begrenzung der Schwingungsamplituden. Die Amplitudenbeobachtung selbst geschieht mittels eines Mikrometerteleskops. Nach Coolidge hat die Bifilarkonstruktion zwei Vorteile. Erstens kann das System nur als Ganzes, und zwar nur in einer Ebene schwingen, die senkrecht zur Verbindungslinie der Fäden steht, während dies ja bei den Einfadenmanometern, und zwar hauptsächlich bei Durchmessern, die kleiner als 0,01 cm sind, nicht immer der Fall ist. Zweitens dient die Masse der Glasspitze zur Verringerung der Schwingungszahl und damit auch der Dämpfung, so daß genaue Messungen der Dämpfungszeit selbst bei so hohen Drucken vorgenommen werden können, bei denen die Einfadenmanometer bereits viel zu kleine Abklingungszeiten haben<sup>2)</sup>.

#### 4. Das Molekularmanometer.

Das von Langmuir<sup>3)</sup> angegebene Molekularmanometer stellt eine direkte Anwendung der Gleichung (46d) dar. Die Konstruktion eines solchen (Abb. 64 u. 65) und die mit demselben erhaltenen Resultate sind von S. Dushman<sup>4)</sup> wie folgt beschrieben:

„Es besteht aus einem Glasgefäß *B* mit einem Verbindungsansatz für den Rezipienten. In dem Gefäß befinden sich zwei ebene Scheiben *A* und *C*. *A* ist aus dünnem Aluminiumblech hergestellt und auf einem Schaft *H* aus Stahl oder Wolfram befestigt, der sich seinerseits in einem Edelsteinlager bewegt und

<sup>1)</sup> Coolidge, S. A.: J. Am. Chem. Soc. 45, 1637, 1923.

<sup>2)</sup> Vgl. auch: Brüche, E.: „Das Flächenmanometer, ein verbessertes Quarzfadenmanometer“ Ph. Z. 26, 717, 1925.

<sup>3)</sup> Langmuir, J.: Phys. Rev. 1, 337, 1913.

<sup>4)</sup> Dushman, S.: Phys. Rev. 5, 212, 1915.

einen Magnetflügel *NS* trägt. Wird das Manometer zur Druckmessung stark aktiver Gase, wie etwa Chlor, gebraucht, so müssen Schaft und Scheibe aus Platin gearbeitet werden. *C* ist eine dünne Glimmerscheibe von etwa 0,0025 cm Dicke und 3 cm Durchmesser. Mit dieser ist ein kleiner Spiegel *Sp* von ungefähr 0,5 cm<sup>2</sup> Spiegelfläche durch ein Rahmenwerk aus Aluminium von geringer Trägheit starr verbunden. Das Rahmenwerk endigt in einem Haken von quadratischem Profil, welcher in einen ebenso geformten greift, so daß keine Möglichkeit besteht, sich ineinander zu drehen und somit den Abstand zwischen beiden Scheiben zu verändern. Der obere Haken ist mit einem Quarzfaden *F* von 15 cm Länge und  $2 \cdot 10^{-3}$  cm Durchmesser verknüpft.

Die Scheibe *A* kann durch ein von außen wirkendes Magnetfeld in Rotation versetzt werden, welches mit Hilfe eines Grammeschen Ringes *GG* erzeugt werden kann, dem an sechs Stellen Strom von einem Kommutator zugeführt wird. Der Kommutator wird mit einem Motor angetrieben, so daß dessen Umdrehungszahl die Geschwindigkeit der Scheibe *A* bestimmt. Die Umdrehungen pro Minute können von wenigen bis auf 10000 variiert werden.

Nach Gleichung (46d) kann gezeigt werden, daß der Torsionswinkel  $\alpha$  der oberen Scheibe durch die Gleichung:

$$\alpha = \left[ \frac{kt^2 r^4}{2\pi J} \right] p\omega \sqrt{\frac{\mu}{RT}}$$

gegeben ist. Hierin bedeuten:

- $t$  = Eigenschwingungszeit der Glimmerscheibe *C*,  
 $J$  = Trägheitsmoment derselben,

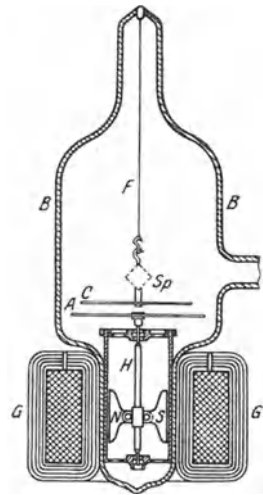


Abb. 64.  
Molekularmanometer.

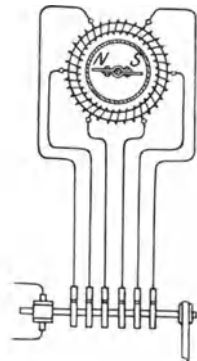


Abb. 65. Kommutatorverbindung für das Molekularmanometer.

$r$  = Radius der rotierenden Scheibe  $A$ ,  
 $\omega$  = Winkelgeschwindigkeit derselben.

Für irgendein Manometer ist also die Drehung der oberen Scheibe dem Produkt aus Druck und Winkelgeschwindigkeit der Aluminiumscheibe proportional, und die Empfindlichkeit desselben kann durch Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit gesteigert werden. Beleuchtet man den Spiegel und benutzt eine ähnliche Anordnung wie bei Galvanometern zur Ablesung, so ist das Manometer bis herab zu Drucken von  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  mm Quecksilbersäule verwendbar.

Das in der Praxis gebrauchte Manometer zeigte bei der Messung sehr geringer Luftdrucke einen Ausschlag von 1100 mm pro  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mm Hg bei 1000 Umdrehungen in der Minute und einem Skalenabstand von 50 cm vom Spiegel. Bis zu Drucken, bei welchen die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle mit dem Abstand zwischen den Scheiben vergleichbar war, zeigten sich die Ausschläge bei konstanter Rotationsgeschwindigkeit von  $A$  dem Druck proportional. Bei extrem geringen Drucken, und zwar unterhalb von  $4 \cdot 10^{-7}$  mm Hg, wurden die Ablesungswerte ungenau. Hierfür lassen sich mehrere Fehlerquellen angeben. Erstens erzeugt das rotierende Magnetfeld in dem metallenen Rahmenwerk für den Spiegel Wirbelströme, und zweitens besteht bei sehr hohen Rotationsgeschwindigkeiten der Scheibe  $A$  eine Tendenz zu Pendelungen der Glimmerscheibe, und da die Dämpfung bei sehr geringen Drucken außerordentlich schwach ist, sind diese schwer zu dämpfen, wenn sie einmal eingesetzt haben. Eine dritte Fehlerquelle ist endlich die Gasabgabe der Metallteile und Glaswände.

A. Timiriazeff<sup>1)</sup> hat ungefähr zur gleichen Zeit, aber unabhängig von Langmuir, gleichfalls eine Konstruktion auf Grund der Gleichung (46d) angegeben. Da es ihm aber hauptsächlich um die Bestimmung der Gleitungsgesetze für verschiedene Gase zu tun war, ist auf hohe Empfindlichkeit kein Wert gelegt worden. An Stelle der beiden Scheiben hat er zwei Zylinder, einen rotierenden, koaxial darin einen ruhenden verwandt. Der ruhende Zylinder war an einem Draht aus Phosphorbronze aufgehängt.

<sup>1)</sup> Timiriazeff, A.: Ann Physik 40, 971, 1913.

## Manometer nach dem Radiometerprinzip.

### 1. Das Radiometer von Crookes.

Eins der ersten Instrumente zum Anzeigen geringer Gasdrucke wurde von Sir William Crookes im Jahre 1873 entworfen. Dasselbe ist bereits sehr oft beschrieben. Es besteht aus einer Glaskugel, in welcher sich ein kleiner Flügel um eine vertikale Achse bewegen kann. Er hat vier Arme aus Aluminiumdraht, auf denen sich vier kleine Platten aus dünnem Glimmer befinden, welche auf einer Seite mit Lampenruß bedeckt sind. Die Platten sind so angeordnet, daß ihre Ebenen zur Drehachse parallel sind. Wird eine Licht- oder Wärmequelle in die Nähe der Kugel gebracht und ist die Gasverdünnung auf das richtige Maß gebracht, dann rotiert der Flügel, hört jedoch bei zu starker Verdünnung wieder auf.

Die Theorie dieser Erscheinung wurde lange Zeit nicht richtig verstanden und Versuche zur Verwendung derselben zum Messen geringer Gasdrucke führten zu unbefriedigenden Resultaten.

Dewar gelangte jedoch später zu der Überzeugung, daß das Radiometer als ein wirksames Versuchsinstrument für das Anzeigen geringer Gasdrucke benutzt werden kann, wenn für quantitative Messungen entweder die Torsions- oder die Bifilaraufhängung Anwendung findet<sup>1)</sup>.

W. E. Ruder hat vor einigen Jahren im Laboratorium der General Electric Co. eine Methode entwickelt, um das Radiometer für Druckmessungen der Restgase in Glühlampen zu verwenden. Der nachfolgende Bericht wurde von ihm selbst dem Verfasser gegeben: „Evakuierte man das Radiometer bis zu Drucken, wie sie in Glühlampen erforderlich sind, so fand man, daß es selbst im hellsten Sonnenlicht nicht möglich war, den Flügel in Umdrehungen zu versetzen. Um eine Vakuummessung zu ermöglichen, mußte der Radiometerflügel durch Schütteln der Lampe in Bewegung versetzt werden. Die erforderliche Zeit bis zum vollständigen Stillstand des Flügels war alsdann ein Maß für den Widerstand, den der Flügel im Gas fand und ließ auf den vorhandenen Druck schließen. Hierin war allerdings die Lagerreibung noch einbegriffen. Dieselbe zeigte sich aber in den meisten Fällen als so

<sup>1)</sup> Proc. Royal Soc. A 79. 529, 1907.

klein, daß der Geschwindigkeitsabfall des Flügels ein genügend genaues Maß für den Grad der Evakuierung gab. Auf diese Weise wurde eine Schar von Kurven erhalten, welche die Änderung des Vakuums in einer Glühlampe während des Brennens oder unter verschiedenen Evakuierungsverhältnissen zeigte. Die Hauptschwierigkeit dieser Vakuummeßmethode lag in der Eichung des Manometers und der Verschiedenheit der Reibungswiderstände in verschiedenen Radiometern. Für Vergleichsmessungen war diese Methode jedoch durchaus zufriedenstellend.“

Knudsen gelangte auf Grund seiner Untersuchungen über die Gesetze der Wärmeübertragung in Gasen bei geringen Drucken zu einer einleuchtenden Erklärung des Radiometereffektes und entwickelte gleichzeitig ein sehr empfindliches Manometer.

Nach ihm üben zwei Oberflächen, die sich in einem Gas mit geringem Druck auf verschiedenen Temperaturen befinden, mechanische Kräfte aufeinander aus. Dies rührt daher, daß die Moleküle, welche die höher temperierte Oberfläche treffen, von dieser

mit einer höheren durchschnittlichen kinetischen Energie zurückgeworfen werden als jene, welche von der kälteren kommen. Beim Radiometer absorbiert die geschwärzte Oberfläche Wärme von der Lichtquelle und die Moleküle, welche vom Flügel zurückgeworfen werden, befinden sich daher auf einer höheren Temperatur als jene, welche von den Wänden der Kugel zurückfallen. Infolgedessen wird auf den Flügel ein Moment ausgeübt, welches ihn zum Rotieren bringt<sup>1)</sup>.

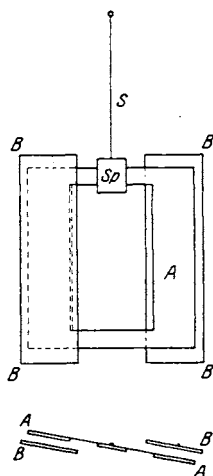


Abb. 66.  
Schematische Darstellung des Knudsen-Manometers.

## 2. Manometer von Knudsen.

Das Prinzip des von Knudsen<sup>2)</sup> konstruierten Manometers soll an Hand von Abb. 66 erklärt werden.

Es mögen sich zwei parallele Bänder *A* und *B* in einem Abstand befinden, der klein gegen die mittlere freie Weglänge der

<sup>1)</sup> Zwei neue Veröffentlichungen von West, G. D.: Phys. Soc. London 32, 166 u. 222, 1920, bestätigen die Theorie.

<sup>2)</sup> Knudsen: Ann. Physik 32, 809, 1910.

Moleküle ist.  $A$  befinde sich auf derselben Temperatur  $T_1$  wie das umgebende Gas, während  $B$  auf einer höheren Temperatur  $T_2$  gehalten werde.  $A$  wird dann auf der von  $B$  abgewandten Seite von Molekülen mit einer mittleren Geschwindigkeit  $\bar{c}_1$ , entsprechend der Temperatur  $T_1$  bombardiert. Es gilt die Gleichung:

$$\bar{c}_1 = \sqrt{\frac{3\bar{R}T_1}{\mu}} \quad (3d)$$

Die Moleküle werden natürlich von  $A$  auch mit derselben Geschwindigkeit zurückgeworfen. Auf der  $B$  zugekehrten Seite wird  $A$  jedoch von Molekülen getroffen, die von  $B$  kommen und eine höhere Geschwindigkeit  $\bar{c}_2$ , entsprechend der höheren Temperatur  $T_2$ , haben. Folglich erhält  $A$  auf der  $B$  zugekehrten Seite einen größeren Impuls als von der entgegengesetzten und wird von  $B$  abgestoßen.

Auf Grund theoretischer und experimenteller Untersuchungen gibt Knudsen an, daß die mechanische Kraft  $K$  pro  $\text{cm}^2$ , die zwischen zwei parallelen Flächen wirkt, die sich auf Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  befinden, bei dem Druck  $p$  der in der Umgebung befindlichen Gase und Dämpfe durch die Gleichung

$$K = \frac{p}{2} \cdot \sqrt{\frac{T_1}{T_2} - 1} \quad (58)$$

wiedergegeben wird, in welcher  $p$  und  $K$  in denselben Einheiten,  $\text{Dyn/cm}^2$ , eingesetzt sind. Voraussetzung für die Gültigkeit der Beziehung ist, daß der Abstand der Platten kleiner als die mittlere freie Weglänge der Moleküle ist.

Theoretische Überlegungen und Versuche haben gezeigt, daß diese Gleichung für kleine Temperaturdifferenzen wesentlich vereinfacht werden kann<sup>1)</sup>:

Wie Knudsen<sup>2)</sup> an anderer Stelle ausgeführt hat, wird der Druck in einer Gasmasse, die in einem Behälter eingeschlossen ist, dessen Dimensionen klein sind gegen die mittlere freie Weglänge, im Gleichgewichtszustand an jedem Ort der Wurzel aus der absoluten Temperatur des Gases proportional. Die Temperatur

<sup>1)</sup> Eine einfache Herleitung dieser und der folgenden Gleichungen ist in Phil. Mag. 38, 381, 1919, von S. W. Tood gegeben.

<sup>2)</sup> Knudsen, Ann. Physik 31, 633, 1910 (vgl. S. 39).

des die beiden verschiedenen warmen Platten ( $T_1$  und  $T_2$ ) umgebenden Gases sei  $T_2$ . Ist der Temperaturunterschied der Platten im Vergleich mit den absoluten Temperaturen nur gering, so ist anzunehmen, daß die Temperatur des Gases zwischen den Platten von  $\frac{T_1 + T_2}{2}$  nicht wesentlich verschieden ist, und der Quotient  $\frac{p'}{p}$  wird somit:

$$\frac{p'}{p} = \sqrt{\frac{\frac{T_1 + T_2}{2}}{T_2}}. \quad (59a)$$

und da  $T_1$  nahezu gleich  $T_2$  ist:

$$\frac{p'}{p} = 1 + \frac{T_1 - T_2}{4T_2}. \quad (59b)$$

Die mechanische Kraftwirkung pro Flächeneinheit ist gleich der Druckdifferenz  $p' - p$  und wird somit für diesen Fall durch Umformung obiger Gleichung:

$$K = p \cdot \frac{T_1 - T_2}{4T_2}. \quad (59c)$$

Sowohl Gleichung (58) als auch (59c) haben, wie die Theorie es voraussehen läßt, nur bei Drucken unterhalb einiger Hundertstel mm Hg strengere Gültigkeit. Bei höheren Drucken gelten kompliziertere Formeln etwa von der Form:

$$p = C \frac{2K}{\sqrt{\frac{T_1}{T_2} - 1}}, \quad (59d)$$

worin  $C$  bei geringen Drucken gegen 1 konvergiert, bei höheren aber exponentiell ansteigt und wahrscheinlich auch mit dem Plattenabstand variiert. Desgleichen genügen die Beziehungen auch bei großen Temperaturdifferenzen nicht mehr.

Ein Vorteil eines Manometers nach diesem Prinzip besteht darin, daß man den Totaldruck der im Raum befindlichen Gase und Dämpfe und nicht nur Partialdrucke wie beim MacLeod-Manometer mißt.

Knudsen hat ein solches Manometer mit Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure und Quecksilberdampf experimentell



geprüft und unterhalb von  $p = 3 \cdot 10^{-2}$  mm Hg Werte bekommen, die sich den berechneten gut annäherten.

Um die mechanische Kraft zu messen, benutzte er die in Abb. 66 schematisch wiedergegebene Anordnung. Der Streifen  $A$  ist durch einen rechteckigen Rahmen ersetzt, der an einem Faden  $S$  aufgehängt ist. Zwei Streifen  $BB$ , welche geheizt werden können, sind symmetrisch, aber auf entgegengesetzten Seiten des Rahmens angeordnet. Der abstoßenden Kraft  $K$  wirkt alsdann die Torsionskraft des Fadens entgegen. Mit Hilfe des Spiegels  $Sp$  kann die Auslenkung ermittelt werden. Für die Anordnung wie in der Abb. 66 lautet die ausführliche Gleichung:

$$p = \frac{4\pi^2 J D}{r A t^2 d} \frac{T_1}{T_2 - T_1} [\text{Dyn/cm}^2],$$

hierin sind:

$T$  = absolute Temperatur,

$J$  = Trägheitsmoment des beweglichen Rahmens in  $\text{gem/sec}^2$ ,

$r$  = mittlerer Radius des beweglichen Flügels in cm,

$2A$  = Oberfläche des Rahmens  $A$  gegenüber jedem Streifen  $B$  in  $\text{cm}^2$ ,

$t$  = Eigenschwingungszeit des Rahmens in sec.

$D$  = Skalenausschlag in cm,

$d$  = Skalenentfernung in cm.

Da diese Faktoren sämtlich direkt gemessen werden können, kann die Anordnung als absolutes Manometer ohne Eichung gegen ein anderes benutzt werden. Es leuchtet ferner ein, daß die Ablesungen mit diesem Manometer von der Natur des zu untersuchenden Gases praktisch unabhängig sein müssen.

In seiner ersten Untersuchung über den obigen Gegenstand erwähnt Knudsen verschiedene mögliche Konstruktionsformen, gibt aber nur wenig Einzelheiten an. Eine konstruktiv sehr einfache Form wird in Abb. 67 gezeigt.  $AA$  ist eine Glasröhre von ungefähr 1,4 cm lichtem Durchmesser, in welche eine etwas engere Röhre

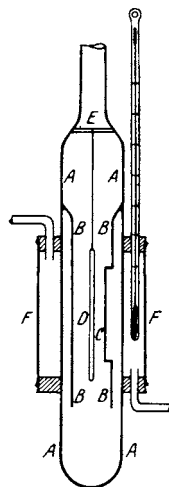


Abb. 67.  
Einfaches  
Knudsen-  
Manometer.

*BB* eingeblasen ist. Diese hat bei *C* einen rechteckigen Ausschnitt von 0,41 cm Breite und 2,95 cm Höhe. Vor demselben hängt mitten in der Röhre an zwei Kokonfäden ein Glimmerblättchen *D*. Die Fäden sind bei *E* befestigt. Das Rohr *AA* kann durch den Wassermantel *FF* von außen auf verschiedene Temperaturen gebracht werden. Steigt die Wassertemperatur im Mantel und mithin auch die des Glasgefäßes *AA*, so wird das Glimmerblättchen durch die Moleküle, welche durch die Öffnung *C* von der erwärmten Glaswand kommen, zurückgestoßen, da sich ja die Wandungen von *BB* auf einer geringeren Temperatur befinden. Die Größe der Auslenkung kann mit einem Mikroskop mit Okularmikrometer beobachtet werden. Der Druck ist alsdann auf Grund der Gleichung (58) zu berechnen.

Werden größere Empfindlichkeiten gewünscht, so empfiehlt Knudsen die Torsionsaufhängung, da für Drucke unterhalb von  $10^{-6}$  mm Hg die Bifilaraufhängung zu unempfindlich wird. Variationen dieser Konstruktion sind von Knudsen in einem späteren Bericht<sup>1)</sup> beschrieben. Derselbe enthält aber leider auch nur wenig Einzelheiten.

E. V. Angerer<sup>2)</sup> hat ein Knudsen-Manometer angegeben, welches aus einem versilberten Glimmerflügel besteht, der sich zwischen zwei elektrisch geheizten Platinstreifen bewegt. Die Anordnung, die der in Abb. 67 gezeigten ähnlich ist, erlaubt Drucke bis zu  $8 \cdot 10^{-7}$  mm Hg zu messen.

### 3. Das Manometer von Woodrow.

Die folgende Beschreibung ist der Originalveröffentlichung von Woodrow entnommen<sup>3)</sup>:

„Versuche haben gezeigt, daß ein Manometer zum Messen sehr geringer Drucke so gebaut sein muß, daß es in einem Ofen unter gleichzeitigem Evakuieren auf mindestens 200° C erhitzt werden kann. Ferner muß das Volumen des Manometers so klein als möglich sein und Metallteile, die nicht unbedingt erforderlich sind, müssen tunlichst vermieden werden.

---

<sup>1)</sup> Knudsen: Ann. Physik 44, 525, 1914.

<sup>2)</sup> Angerer, E. V.: Ann. Physik 41, 1, 1913.

<sup>3)</sup> Woodrow: Phys. Rev. 4, 491, 1914.

Es wurden verschiedene Manometer verschiedener Empfindlichkeit und somit für verschiedene Meßbereiche konstruiert. Ein typisches Manometer dieser Serie wird in Abb. 68 und 69 gezeigt. Abb. 70 gibt ein Schaltschema des dazugehörigen elektrischen Stromkreises wieder. Die Glasstäbe *GG* dienen als Träger für die Metallteile des Manometers. Sämtliche elektrischen Verbindungen und mechanischen Justierungen im Innern der Röhre wurden mit Ausnahme der Gesamtjustierung fertiggestellt, bevor das äußere Glasrohr *OO* bei *SS* angeblasen wurde. Die Aufhängung *W* bestand aus einem 50 mm langen Band aus Phosphorbronze, welches von der Firma W. G. Pye & Co. bezogen wurde und in der Liste dieser Firma die Nummer 0000 trug. Der bewegliche Flügel *VV* war ein rechteckiger Rahmen aus Aluminium von 0,076 mm Dicke mit den Außenmaßen 30 und 36 mm und lichter Weite von 26 und 30 mm. Die Heizbänder *PP* waren Platinstreifen von 0,025 mm Dicke, 4 mm Breite und 40 mm Länge. Die Ausschläge des beweglichen Flügels konnten mit Hilfe des Spiegels *Sp* und einer Lichtquelle optisch ermittelt werden. Abb. 69 stellt einen Querschnitt durch die Mitte des Manometers dar.

Die Platinverbindungen wurden sämtlich elektrisch geschweißt, da sich herausgestellt hat, daß derartige Schweißstellen irgendwie gelöteten immer überlegen sind. Dies gilt vor allem, wenn die Verbindungsstellen auf hohe Temperaturen erhitzt werden. Es war nach einiger Übung nicht mehr allzu schwierig, die dünnen Platinheizbänder mit den dicken Platindrähten so zu verschweißen, daß dauernd ein vollständiger Kontakt über die ganze Breite stattfand. Der Phosphorbronze-faden war an beiden Enden dadurch befestigt, daß er durch je drei kleine Öffnungen in den abgeplatteten Enden des Platin-

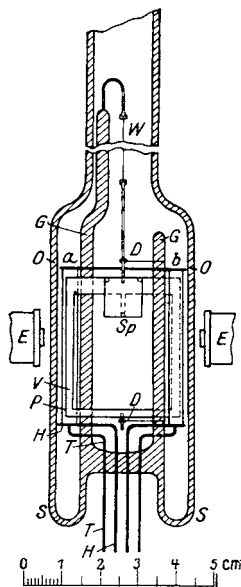


Abb. 68. Manometer von Woodrow.

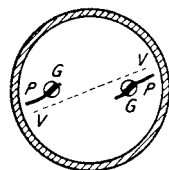


Abb. 69. Querschnitt durch das Manometer von Woodrow.

und Aluminiumdrahtes gezogen wurde. Die kleinen Ringe  $DD$  dienen zur Arretierung des beweglichen Flügels  $V$ , wenn das Instrument nicht zu Messungen benutzt wurde, wodurch das Manometer einerseits leicht transportabel ist und andererseits die Gefahr des Zerreißen der Aufhängung durch Erschütterungen etwa für den Fall, daß das Manometer mit einer Molekularpumpe verbunden ist, beseitigt wird.

Zur Dämpfung des bewegten Flügels ist ein kleiner Elektromagnet vorgesehen, wie es in Abb. 68 bei  $E$  angedeutet ist. Diese Einrichtung erwies sich als durchaus notwendig, da die

Dämpfung in einem sehr guten Vakuum so klein ist, daß der Flügel eine für die Beobachtung zu große Schwingungsdauer hat. Dabei muß aber beobachtet werden, daß der Elektromagnet entweder gar keinen Eisenkern oder einen solchen von weichem norwegischen Eisen haben muß, da der remanente Magnetismus sonst eine falsche Nulleinstellung verursacht. Unter diesen Umständen scheint es am vorteilhaftesten zu sein, den Elektromagneten nur zur Dämpfung zu verwenden, und den Magnetisierungsstrom während der Ablesung zu unterbrechen.

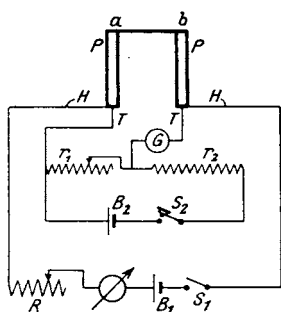


Abb. 70.

Schaltschema für das Manometer von Woodrow.

Von mehreren Methoden zur Bestimmung der Temperatur der Heizbänder zeigte die in Abb. 70 schematisch angedeutete die genauesten Resultate. Die Spannungsteilerdrähte  $TT$  wurden an die äußersten Enden der Platinbänder  $PP$  elektrisch angeschweißt, der Heizstrom durch den veränderlichen Widerstand  $R$  reguliert und seine Größe am Ampèremeter abgelesen. Der Widerstand  $r_2$  wurde auf 10000 Ohm konstant gehalten und  $r_1$  so lange variiert, bis das empfindliche Galvanometer  $G$  in seine Nullage eingespielt war. Die Spannungsteilerbatterie  $B_2$  war ein sorgfältig kalibriertes Weston-Normalelement. Diese Einrichtung ermöglichte eine exakte Widerstandsmessung der Platinstreifen  $PP$  und des Platinverbindungsdrahtes  $a b$ . Der gesamte Widerstand betrug im kalten Zustand 0,17 Ohm und wurde durch Extrapolation der Widerstandskurve in Abhängigkeit vom Heizstrom bei geringem,

aber konstantem Druck ermittelt, indem man die Kurve mit der Widerstandsordinate zum Schnitt brachte; denn wird der Widerstand bei sehr geringen Strömen gemessen, so kann der Wert für den Strom Null, d. h. für den kalten Widerstand, auf diese Weise ziemlich genau bestimmt werden. Desgleichen wurde der Temperaturkoeffizient des Widerstandes von Platin, welches eine geringe Beimischung von Iridium enthielt, sorgfältig ermittelt. Er änderte sich im angewandten Temperaturintervall linear und betrug  $2,35 \cdot 10^{-3}$  Ohm pro Grad Celsius. Mit diesem System konnte also die mittlere Temperatur der Heizbänder mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. Der Fehler für Temperaturdifferenzen von  $50^{\circ}$  C war kleiner als  $4\%$ .“

Woodrow hat ferner beobachtet, daß die äußere Oberfläche der Glaswände mit Silber bedeckt und geerdet werden mußte, um Störungen durch elektrische Wandlerladungen zu vermeiden. Desgleichen mußte auch das bewegliche System über den Aufhängefaden mit der negativen Klemme des Heizbandes verbunden und diese dann ebenfalls geerdet werden.

Bei dem Manometer, dessen Dimensionen angegeben sind, betrug die volle Schwingungsdauer 10 sec. und das berechnete Trägheitsmoment des beweglichen Flügels  $J = 0,074 \text{ g} \cdot \text{cm} \cdot \text{sec}^2$ .

Dies ergibt für den Druck  $p$  die Gleichung

$$p = 2,2 \cdot 10^{-8} \frac{T_1}{T_2 - T_1} d \text{ [mm Hg]}$$

$$p = 2,9 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{T_1}{T_2 - T_1} \cdot d \text{ [Dyn/cm}^2\text{]},$$

worin  $d$  die Ablenkung in mm auf einer Skala ist, die sich in 1 m Entfernung vom Spiegel befindet.

Man sieht, daß man bei einer Temperaturdifferenz von  $100^{\circ}$  C mit diesem Manometer noch Drucke von  $3 \cdot 10^{-8}$  mm Hg ablesen kann.

#### 4. Das Manometer von Shrader und Sherwood<sup>1)</sup>.

Die von Shrader und Sherwood herrührende Konstruktion des Knudsen-Manometers unterscheidet sich in einigen Teilen von Woodrows Instrument. Bei der Wichtigkeit des Knudsen-

<sup>1)</sup> Shrader und Sherwood: Phys. Rev. 12, 70, 1918.

schen Manometerprinzipes zur Messung geringer Drucke erscheint es zweckmäßig, auch die Beschreibung von Shrader und Sherwood zu bringen.

„Das Manometer, welches in Abb. 71 gezeigt wird, ist in eine Hartglasröhre von 50 mm Durchmesser und 288 mm Länge eingeschmolzen. Die Heizbänder *aa* aus Platin haben eine Gesamtlänge von 18 cm, eine Breite von 7,5 mm und eine Dicke von 0,018 mm. Sie sind so umgefaltet, daß sie ein Quer- und zwei Parallelstücke bilden. An den unteren Enden sind sie mit Wolframdrähten von 0,5 mm Durchmesser verbunden, die ihrerseits durch den Glasfuß geführt sind.

In den Glasstabhalter sind zwei Wolframdrähte *bb* von 0,375 mm Durchmesser eingeschmolzen, die als federnde Aufhängung für das Platinband dienen. Diese Anordnung erlaubt eine genaue Einstellung des Bandes und liefert genügend Spannung, um dasselbe während der Heizung straff zu halten. Einer von diesen Drähten, der bei *c* in den Glasstabhalter eingeschmolzen ist, hat ein freies Ende *d*, welches die elektrische Verbindung zwischen dem beweglichen Rahmen und dem Heizband dadurch herstellt, daß das Ende *d* mit Vorspannung gegen den Wolframdraht gedrückt wird, an welchem die Aufhängevorrichtung des Flügels befestigt ist. An die unteren Enden des Platinbandes sind feine Platindrähte *ff* angeschweißt und diese ihrerseits an Wolframdrähte, welche als Durchführungselektroden dienen.

Der bewegliche rechteckige Rahmen *g* ist aus Aluminium von 0,0076 cm Dicke mit 3,2 zu 4 cm Außenmaß und 0,5 cm Breite hergestellt. Da sich dieser Aluminiumrahmen durch die Wärmebehandlung leicht wirft, ist er durch einen Aluminiumdraht versteift, der durch Schlitzte am oberen und eine Öffnung im unteren Teil gezogen und in diesem befestigt wird. Damit das Instrument transportfähig ist, sind in den Glasstabhalter zwei Kupferdrähte *h* eingeschmolzen, deren freie Enden als Ringe um den Aluminiumdraht gelegt sind und so Führungen für den Rahmen bilden. Der Spiegel ist am unteren Querstück des Rahmens befestigt. Es ist zu diesem Zweck eine kleine Vertiefung, in die er gerade hineinpaßt, aus dem Rahmen herausgearbeitet. Die Befestigung geschieht durch zwei stehengebliebene Zungen und einem aus dem unteren Querstück herausgearbeiteten Aluminiumstreifen.

Es wurde versucht, mit Silberspiegeln zu arbeiten. Diese hielten aber die Wärmebehandlung, welche das Manometer und das Evakuierungssystem erfahren mußten, nicht aus, so daß man später die Spiegel dadurch herstellte, daß man eine dünne Schicht einer Platinlösung auf Glas brachte und dieselbe bei  $500^{\circ}\text{C}$  aufdrocknen ließ.

Die Entfernung zwischen dem Heizband und dem Rahmen wurde von außen durch magnetische Beeinflussung eines Weicheisenstückes *i*, mit dem die Aufhängevorrichtung verbunden ist, justiert.

Der Aufhängefaden besteht aus Wolframdraht von 0,0127 cm Durchmesser und ist zu seiner Befestigung mehrere Male um kleine Aluminiumhaken geschlungen, die danach fest zusammengedrückt wurden. Diese Befestigungsart ist nicht schwierig durchzuführen und hält den Draht sicher. Der Haken am oberen Ende des Wolframdrahtes ist in ein Glasröhrchen eingeschmolzen. Das andere Ende geht durch ein Kapillarrohr *J* im Glashalter und dient zum Tragen der Aufhängevorrichtung. Phosphorbronze oder Silber haben sich als Aufhänge draht nicht bewährt, da sie von Quecksilberdämpfen leicht angegriffen werden.

Ein Manometer mit einem Aufhänge draht aus Wolfram von 0,0127 cm Durchmesser und 6—7 cm Länge, wie es beschrieben wurde, hat eine derartige Empfindlichkeit, daß ein Skalenausschlag von 1 mm bei 1 m Entfernung der Skala vom Spiegel und einer Temperaturdifferenz von  $150^{\circ}\text{C}$  zwischen Heizband und Flügel Drucke von 1 bis  $5 \cdot 10^{-8}$  mm Quecksilbersäule anzeigt.

Es lassen sich ohne allzu große Schwierigkeiten Manometer dieser Art für Drucke bis herab zu  $5 \cdot 10^{-9}$  mm Hg dimensionieren.“

Die Temperatur der Heizbänder wurde nach der bereits von Woodrow angewandten Methode ermittelt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Richardson S.: Phys. Soc. London 31, 270, 1919. Als Gegenkraft für das Abstoßmoment dient ein magnetisches Feld.

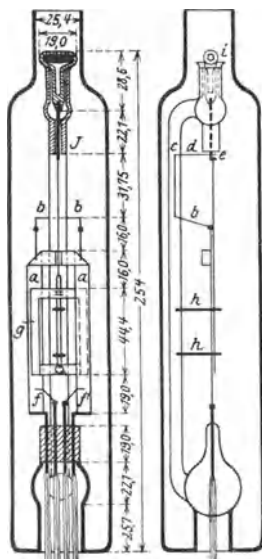


Abb. 71. Manometer von Shrader u. Sherwood.

### 5. Das Manometer von H. Riegger<sup>1)</sup>.

Dasselbe baut sich auf den Prinzipien auf, die Knudsen entwickelt hat, ist aber für direkte Ablesung eingerichtet, so daß Fernrohr und Mikroskop vermieden sind.

Der Drehkörper, der aus einer kreisförmigen Aluminiumscheibe und einer mit ihr fest verbundenen Skala von Kreiszyylinderform besteht, hängt an einem Wolframfaden. In die Aluminium-

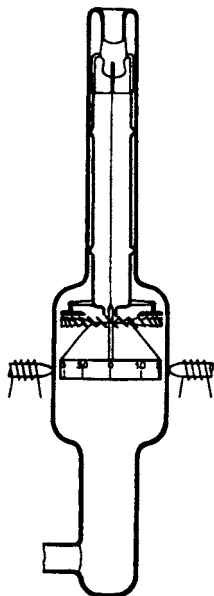


Abb. 72. Manometer von Riegger.

scheibe selbst sind radiale Schlitzte geschnitten, und die einzelnen Sektoren um  $45^\circ$  aus der Scheibenebene abgebogen, so daß ein Flügelrad von der Form eines Rades für einen Windmotor entsteht. Für die Ablesung ist eine Nullmarke — ein Vertikalstrich — auf der Glaswand gegenüber der Skala eingätzt. Als zweite Scheibe dient ein kreisförmiges Heizband von 7 mm Breite und  $6 \cdot 10^{-3}$  mm Dicke. Die Stromzuführung kommt von oben. Das Instrument kann durch einen Elektromagneten gedämpft werden, wie es in Abb. 72 angedeutet ist.

Die zentrische Symmetrie des Drehkörpers gewährleistet eine weitgehende Vermeidung von elektrostatischen Aufladungen, die bei der geringen Direktionskraft des Systems stark stören würden. Das bewegliche System ist außerdem mit dem Heizband leitend verbunden, um auch Potentialdifferenzen infolge der Aufladung gegen das Heizband zu vermeiden.

Der Abstand zwischen Heizband und Rädchen ändert sich nicht, so daß das Drehmoment vom Ausschlag unabhängig ist und eine lineare Skala ergibt. Ferner ist es aus diesem Grunde möglich, mehrere Umdrehungen zur Messung zu benutzen, so daß man ohne Änderung des Heizstromes in einem großen Druckintervall messen kann.

Um von der Gasabgabe im Instrument bei den Messungen möglichst wenig gestört zu werden, ist dasselbe auf einem schweren

<sup>1)</sup> Riegger H.: Z. techn. Physik 1, 16, 1920.



eisernen Sockel befestigt, über den ein Heizofen geschoben werden kann, der erlaubt, das Manometer auf Temperaturen bis zu  $420^{\circ}\text{C}$  zu erhitzen.

Die Messungen mit diesem Instrument können nach zwei Methoden ausgeführt werden. Man kann den stationären Ausschlag bei eingeschalteter Dämpfung oder ballistisch ohne Dämpfung ablesen. Die letzte Methode ist vorzuziehen, da sie empfindlicher ist. Verschiedene nach ihr ausgeführte Messungen ergaben bei konstantem Druck nur Abweichungen von  $0,5\text{--}1\%$ .

Die aufgenommenen Eichkurven, Skalenausschlag als Funktion des Druckes, zeigen ein Maximum, wie es auf Grund der Theorie zu erwarten ist. Das Maximum für Luft liegt bei  $\frac{1}{100}$  mm Hg. Mit kleiner werdendem Druck nähern sich die Kurven allgemein einer Geraden. Die Eichung selbst wurde bis zu  $10^{-5}$  mm Hg mit einem MacLeod vorgenommen und für geringere Drucke extrapoliert. Es ist möglich, mit dem Instrument noch Drucke zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-7}$  mm Hg zu messen, jedoch ist die Gasabgabe aus den Konstruktionsteilen des Manometers oft hindernd. Eine gewisse Abhängigkeit von der Gasart ist vorhanden, der Unterschied der Messungen beträgt zwischen Luft und Wasserstoff etwa  $20\%$ .

### Widerstandsmanometer.

Bei gewöhnlichen Drucken ist die Wärmeleitfähigkeit eines Gases ebenso wie der Koeffizient der inneren Reibung vom Druck unabhängig. Bei geringer werdenden Drucken gibt es dagegen einen Punkt, von welchem ab die Wärmeleitfähigkeit mit dem Druck merklich in einer Art abzunehmen beginnt, die den Erscheinungen der Reibung ganz analog ist. Kundt und Warburg<sup>1)</sup> sprachen schon bei ihren Untersuchungen über den Gleitungskoeffizienten aus, daß für die Wärmeleitfähigkeit bei geringen Drucken ähnliche Erscheinungen wie bei der Reibung zu erwarten wären; die darauf folgenden Versuche von Sutherland, Smoluchowsky und Knudsen haben diese Erwartungen tatsächlich bestätigt.

Die Untersuchungen führten zu interessanten Annahmen über den Mechanismus der Wärmeübertragung in Gasen, welche sich

<sup>1)</sup> Kundt und Warburg: Ann. Physik 156, 337; 525, 1875.

zwischen Wänden befinden, deren Entfernung klein ist gegen die mittlere freie Weglänge der Moleküle. Die genauere Diskussion dieser Erscheinungen muß auf ein nachfolgendes Kapitel verschoben werden.

Tatsache ist, daß der Koeffizient der Wärmeleitfähigkeit von Gasen bei sehr geringen Drucken vom Druck abhängig ist. E. Warburg, G. Leithäuser und E. Johansen<sup>1)</sup> verwandten dieselbe zur Konstruktion von Manometern, indem sie die Widerstandsänderungen eines schmalen Bolometerbandes maßen, während W. Voege<sup>2)</sup> ein kleines Thermokreuz benutzte und einen Draht durch einen konstanten Wechselstrom erhitze. Die Temperatur des Drahtes, die mit dem Thermokreuz festgestellt wurde, war dann eine Funktion des Druckes.

Die Veränderung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen in Abhängigkeit vom Druck ist ferner von W. Rohn<sup>3)</sup> zur Entwicklung eines Vakuum-Thermoelementes benutzt worden, welches einer Quelle konstanter Energie ausgesetzt wird. (Eine Glühlampe, die an konstanter Spannung liegt.) Das Thermoelement ist in ein Glasgefäß eingeschmolzen, welches mit dem System verbunden ist, dessen Druck gemessen werden soll. Liegt derselbe über 1 mm Quecksilbersäule, so ist die elektromotorische Kraft vom Druck praktisch unabhängig. Unterhalb dieses Wertes nimmt aber der Wärmeverlust durch Leitung ab, die Temperatur des Thermoelementes steigt und mithin auch die elektromotorische Kraft der Anordnung. Dieselbe wächst zwischen 0,1 und 0,001 mm Hg angenähert linear mit dem Logarithmus des Druckes, während sie bei noch geringeren Drucken einen Maximalwert erreicht und alsdann konstant bleibt.

## 1. Manometer nach v. Pirani und Hale.

v. Pirani<sup>4)</sup> hat darauf hingewiesen, daß man zur Entwicklung eines Manometers auf Grund der Änderung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Druck drei Wege einschlagen kann.

1) Ann. Physik 24, 25, 1907.

2) Voege, W.: Phys. Z. 7, 498, 1908.

3) Rohn, W.: Z. Elektrochem. 20, 539, 1914.

4) Pirani: Verh. d. D. Phys. Ges. 8, 686, 1906.

1. Die Spannung am Draht im zu untersuchenden Gas wird konstant gehalten, und die Änderung des Stromes als Funktion des Druckes beobachtet.

2. Der Widerstand, mithin die Temperatur des Drahtes, wird konstant gehalten, und die erforderliche Energie, die in denselben gesandt wird, als Funktion des Druckes festgestellt.

3. Der Strom bleibt konstant, und die Widerstandsänderung wird als Funktion des Druckes ermittelt.

Bei der Untersuchung der ersten Möglichkeit wurde eine gewöhnliche 110-Volt-Tantallampe verwandt, die jedoch keine zufriedenstellenden Resultate ergab. Besser wurde es schon, als der Tantaldraht besser an die Durchführungsdrähte geklemmt wurde, so daß der Wärmeverlust durch die Halterung konstant blieb. Mit dem verbesserten Instrument wurden die Methoden 2 und 3 untersucht, wobei zur Widerstandsmessung des Drahtes eine Wheatstonesche Brückenordnung diente. Die dritte Methode zeigte sich für die Druckmessungen als die empfindlichste.

So außerordentlich einfach das Prinzip des Manometers von v. Pirani ist, so liegt seine untere Grenze für genaue Messungen jedoch nur in der Größenordnung von etwa  $10^{-4}$  mm Hg.

C. F. Hale<sup>1)</sup> hat eine verbesserte Form des Pirani-Manometers entwickelt, welche in Abb. 73 schematisch wiedergegeben wird. Die folgende Beschreibung stammt aus der Originalveröffentlichung:

„Ein sauberer Platindraht von 0,028 mm Durchmesser und 450 mm Länge ist auf ein Glasgestell montiert, dessen oberes Ende zwei und dessen unteres drei radiale Glasstäbe trägt. An denselben ist der Widerstandsdraht mit Hilfe von kurzen Platindrähten von 0,052 mm Durchmesser gehalten. Die Platindrähte selbst sind an einem Ende in die Radialhalter eingeschmolzen, während der Widerstandsdraht am anderen entweder durch Punktschweißung oder mit Hilfe einer kleinen Glasperle befestigt ist. Die Durchführungsdrähte bei *L*, welche mit den Enden des Widerstands-

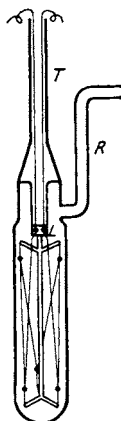


Abb. 73.  
Manometer  
von Hale.

<sup>1)</sup> Hale, C. F.: Trans. Am. Electrochem. Soc. 20, 243, 1911.

drahtes durch Schweißung verbunden sind, bestehen aus Platin von 0,31 mm Durchmesser.

Sämtliche Platindrähte wurden für dasselbe Manometer aus ein und demselben Stück gefertigt, so daß angenommen werden konnte, daß der Reinheitsgrad des Metalles überall der gleiche war. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandsdrahtes wurde zu 0,00376% pro Grad Celsius ermittelt. Die Platindurchführungen waren mit Kupferdrähten von 1,1 mm Durchmesser durch Punktschweißung verbunden, und diese Verbindungen wurden wie bei Glühlampen in den Fuß eingeschmolzen. Derselbe

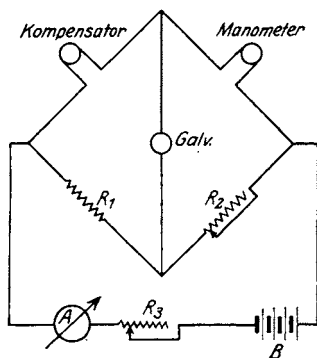


Abb. 74. Schaltschema des Manometers von Hale.

wurde in ein Glasrohr von 3,2 cm Durchmesser und 11,4 cm Länge eingblasen, das leicht zu erhalten war, da es die Größe für die gewöhnliche 50-Watt-Lampe ist, die im allgemeinen für Galvanometerbeleuchtungen benutzt wird. Mit der bei  $R$  angeschmolzenen Röhre wurde das Manometer mit dem zu untersuchenden System verbunden. Das obere Ende des Stengels  $T$  ist sehr lang gehalten, damit man das Manometer vollständig in ein Bad konstanter Temperatur (etwa  $0^{\circ} \text{C}$ ) eintauchen konnte, und der Stiel dann noch etwa 15 cm über den Spiegel des Bades hinausragte. Diese Vorkehrung erwies sich als notwendig, um die Kondensation von atmosphärischer Feuchtigkeit auf der Kuppe des Glasgefäßes und den Einschmelzdrähten bei feuchtem Wetter zu vermeiden. Zur elektrischen Isolation war die Röhre mit gereinigter und getrockneter Asbestwolle bewickelt.“

Ein Schaltschema des elektrischen Stromkreises ist in Abb. 74 gegeben. Die Messungen der Widerstandsänderungen wurden mit einer Wheatstoneschen Brücke vorgenommen. Um die Empfindlichkeit des Manometers zu erhöhen, wurde ein genau gleiches Gefäß so sorgfältig wie irgend möglich auf einen extrem niedrigen Druck evakuiert, abgeschmolzen und in einem Arm der Brücke als Kompensator benutzt. Beide, Kompensator und Manometer, wurden in ein Bad konstanter Temperatur getaucht.  $R_1$  war ein

Manganinwiderstand von 925,6 Ohm und  $R_2$  ein Dekadenstöpselwiderstand von 10000 Ohm. Die Stromstärke, welche das Milliampèremeter  $A$  anzeigte, wurde durch eine Batterie und den Widerstand  $R_3$  auf dem konstanten Wert von  $9,25 \cdot 10^{-3}$  Amp. gehalten. Dieselbe genügte, die Temperatur des Drahtes in dem Manometer und dem Kompensator bei dem geringsten auftretenden Druck auf etwa  $125^{\circ}\text{C}$  zu bringen.

Beim Eichn des Manometers gegen ein MacLeod mußte sorgfältig darauf geachtet werden, daß keine Quecksilberdämpfe aus dem MacLeod in das Widerstandsmanometer eintraten. Zu diesem Zweck war eine Quecksilberfalle mit flüssiger Luft zwischen dem MacLeod, dem Rezipienten und dem Widerstandsmanometer eingebaut. Abb. 75 gibt Eichkurven wieder, die mit Luft und Wasserstoff bei verschiedenen Drucken erhalten wurden.

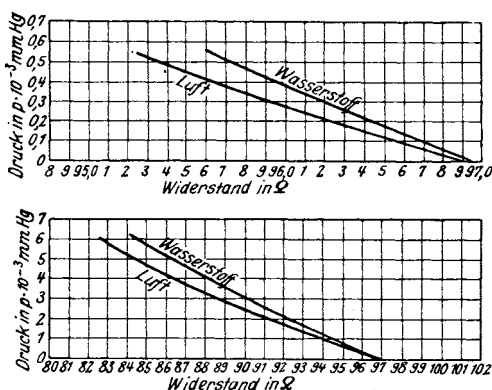


Abb. 75. Eichkurven des Hale-Manometers.

Die Differenz zwischen beiden Kurven ist der höheren Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffes zuzuschreiben. Die Druckmessungen mit einem derartigen Manometer sind also in gewissem Maße von der Natur des zu untersuchenden Gases abhängig.

Die Messungen von Hale weisen für die Brauchbarkeit eines solchen Instrumentes eine untere Druckgrenze bei  $1 \cdot 10^{-5}$  mm Hg auf.

In neuerer Zeit sind weitere Messungen mit ähnlichen Manometern von Misamichi So<sup>1)</sup> und N. R. Campbell<sup>2)</sup> ausgeführt worden. Die Manometerkonstruktion von Campbell weicht in einigen Details von der Haleschen ab. Man hatte nämlich gefun-

1) Misamichi So: Proc. Phys. Mathem. Soc. Japan 3rd Serie 1, 152, 1919.

2) Campbell, N. R.: Proc. Phys. Soc. 33, 287, 1921.

den, daß eine größere Empfindlichkeit erlangt werden kann, je niedriger die Temperatur des umgebenden Bades gehalten wird. Bei 0° C und Verwendung eines Heizstromes von 0,03 Amp. für einen Platindraht von 0,076 mm Durchmesser wurde die Empfindlichkeit, gemessen durch  $\frac{dR}{dp} \cdot \frac{1}{R}$ , zu  $1,38 \cdot 10^{-3}$  pro  $1 \cdot 10^{-4}$  mm Hg beobachtet. Bei der Variation des Heizstromes von 0,03 auf 0,05 Amp. zeigte sich keine Änderung der Empfindlichkeit. Anstatt der Ermittlung der Widerstandsänderung maß Campbell das Potential, welches an die Brücke gelegt werden mußte, um den Widerstand (mithin auch die Temperatur) des Drahtes konstant zu halten. Drei Manganinwiderstände wurden so gewählt, daß die Brücke im Gleichgewicht war, wenn der Manometerdraht die gewünschte Temperatur hatte. An die Klemmen der Brücke war ein Voltmeter angeschlossen und das Potential mittels eines Rheostaten im Batteriekreis reguliert, bis Gleichgewicht herrschte.

Ist  $V_0$  das erforderliche Potential für den Gleichgewichtszustand bei  $p_0 = 0$  und  $V$  das Potential bei irgendeinem Druck  $p$ , so wurde die Beziehung:

$$\frac{V^2 - V_0^2}{V_0^2} = k \cdot f(p) \quad (60)$$

gefunden, worin  $k$  eine Konstante für irgendein gegebenes Manometer und  $f(p)$  eine Funktion des Druckes ist. Dieselbe hat sich näherungsweise proportional mit  $p$  ergeben.

Zur Messung von Drucken im Intervall von einigen Millimetern bis zu etwa  $1 \cdot 10^{-3}$  mm Hg ist diese Methode durchaus angebracht, denn in dem genannten Bereich besteht zwischen der Widerstandsänderung und dem Druck nach der von Hale angewandten Methode keine lineare Beziehung.

Ein Widerstandsmanometer, welches auf demselben Prinzip beruht, ist von T. Tschudy<sup>1)</sup> beschrieben, während A. H. Pfund<sup>2)</sup> ein kombiniertes Manometer aus einem MacLeod und einem Widerstandsmanometer entwickelt hat. Dabei wird der Druck des in der Kompressionskapillare eines MacLeod abgeschlossenen Gases

<sup>1)</sup> Tschudy, T.: Elektr. Z. 39, 235, 1918; El. World 73, 137, 1919.

<sup>2)</sup> Pfund, A. H.: Phys. Rev. 18, 78, 1921.

mit Hilfe der Widerstandsänderung eines Drahtes gemessen. Da der Kompressionsgrad bekannt ist, kann auf den im Rezipienten wirklich vorhandenen Druck geschlossen werden. Der Widerstandsdraht besteht aus einer Wolframschleife, die in die obere Kuppe der Kompressionskapillare eingeschmolzen und so verbunden ist, daß sie einen Zweig einer Wheatstone-Brücke bildet. Das Widerstandsmanometer wird direkt gegen ein MacLeod geeicht. Wegen der verschiedenen Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase sind für jedes einzelne besondere Eichungen erforderlich.

Sorgfältig ausgeführte Versuche mit Luft haben die Zuverlässigkeit dieser Manometer erwiesen. Die untere Meßgrenze, die noch sicher beherrscht werden konnte, lag bei der Verwendung von beweglichen Galvanometern bei  $1,7 \cdot 10^{-7}$  mm Hg. Bei der Anwendung von sehr empfindlichen, fest aufgestellten Galvanometern konnten dagegen Empfindlichkeiten bis zu  $3,4 \cdot 10^{-10}$  mm Hg erreicht werden.

### Das Ionisationsmanometer.

Eins der einfachsten, wenn auch mehr qualitativen Vakuumkriterien ist der Stromübergang in Gasen, denn die Entladungserscheinungen in luft- oder gasverdünnten Gefäßen lassen größenordnungsmäßig auf den vorhandenen Druck schließen. Benutzt man etwa ein zylindrisches Rohr von 40 cm Länge und 4 cm Durchmesser, füllt dasselbe mit möglichst reiner, trockener Luft und legt an die Elektroden — Anode: Aluminiumdraht; Kathode: Aluminiumscheibe — die Spannung eines Induktoriums mit einer Funkenschlagweite von 4—5 cm, so sieht man zwar bei Atmosphärendruck in dem Gefäß noch keine Entladung. Dieselbe wird aber schon bei einem Druck von etwa 40 mm Hg als dünner geschlängelter Lichtfaden sichtbar, der bei noch geringer werdendem Druck an Stärke zunimmt. An den Elektroden zeigen sich dann bereits Verschiedenheiten. Das Lichtband setzt dicht an der Anode schön rotgefärbt an, während sich zwischen der Kathode und dem Lichtband ein Trennungsraum und an der Kathode selbst ein leuchtend blauer Fleck befinden. Bei 2—4 mm Hg füllt das Lichtband den ganzen Querschnitt des Rohres aus. Der Trennungsraum zwischen Kathode und Licht-

band wird größer und der Kathodenfleck wächst mehr und mehr, bis die Leuchterscheinung bei etwa 1 mm Hg die rote Färbung verliert. Der Kathodenfleck bedeckt die ganze Elektrode, liegt aber nicht unmittelbar an ihr an. Bei weiterer Verdünnung dehnt sich das Kathodenlicht nach der Anode aus, und an der Kathode zeigt sich eine schwach rötlich gefärbte Lichtschicht. Bei 0,1 mm Hg verschwindet die Schichtung vollständig, bei 0,02 mm auch das negative Glimmlicht. Es bleibt nur ein schwachleuchtender Ansatz zurück. Dagegen beginnt jetzt die Glaswandung, vor allem gegenüber der Kathode, grün zu fluoreszieren. Unterhalb von  $10^{-3}$  mm Hg nimmt auch die Fluoreszenz eine fahle Färbung an, die Entladung wird unregelmäßig und setzt schließlich ganz aus.

Dies ist physikalisch dadurch bedingt, daß die mittlere freie Weglänge der Moleküle im Vergleich zu den Gefäßdimensionen bei diesen Drucken bereits so groß wird, daß die Moleküle das Gefäß durchfliegen, ohne zu ionisieren oder ionisiert zu werden. Der dann eintretende Mangel an positiven Ionen verringert das Auslösen von Elektronen aus der Kathode mehr und mehr und macht schließlich die Entladung unmöglich. Will man dieselbe trotzdem aufrechterhalten, etwa um weiter zu messen, so ist man gezwungen, künstliche Elektronenquellen in den Entladungsraum zu bringen.

Solche Elektronenquellen gewinnt man unter anderem in besonders ergiebigem Maße durch starkes Erhitzen von Metallen und Metallverbindungen. Erhitzt man z. B. einen Wolframdraht in gutem Vakuum auf hohe Temperatur, so emittiert er Elektronen, deren Menge zuerst von Richardson<sup>1)</sup> auf Grund der Clausius-Clapeyronschen Gleichung (Richardson nahm eine Verdampfung der Elektronen an) berechnet wurde. Sie ist eine Funktion der Temperatur und des jeweiligen Materials und läßt sich in der Form

$$i = A \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{b}{T}} \quad (61)$$

schreiben. Hierin bedeuten:  $i$  den emittierten Elektronenstrom in  $\text{mA/cm}^2$  Elektrodenoberfläche,  $T$  die Temperatur des Fadens in

<sup>1)</sup> Richardson: Phil. Trans. A. 201, 516, 1903; Jahrb. f. Rad. u. El. 1, 300, 1904.



absoluten Graden,  $A$  und  $b$  Materialkonstanten (für Wolfram  $A = 23 \cdot 10^9$ ,  $b = 52500$ ).

Benutzt man einen Wolframfaden als Kathode und beschleunigt die von ihm emittierten Elektronen durch ein positives Potential, so fließt durch das Vakuumgefäß ein Elektronenstrom von der Kathode zur Anode, der von der Temperatur der Kathode, dem Beschleunigungspotential und der geometrischen Konfiguration des Systems abhängt. Diese Stromleitung, die in einem späteren Kapitel ausführlicher behandelt wird, läßt sich in der einfachsten Form durch die Gleichung:

$$i = k V^{\frac{1}{2}} \quad (62a)$$

wiedergeben.  $i$  ist der Elektronenstrom,  $V$  das wirksame beschleunigende Potential und  $k$  eine Konstante, die von den geometrischen Dimensionen des Systems abhängt. Die genannte Beziehung gilt jedoch neben anderen Voraussetzungen nur, wenn man es mit reinem Elektrizitätstransport durch Elektronen zu tun hat, d. h. im höchsten Vakuum und bis der Wert von  $i$  aus Gleichung (61) gleich dem Wert  $i$  aus Gleichung (62 a) wird, solange also genügend großes  $V$  zur Überwindung der „Raumladung“ (Anhäufung von Ladungen eines Vorzeichens) vorhanden ist. Es ist alsdann der Sättigungsstrom erreicht, d. h. es werden sämtliche emittierten Elektronen auf die Anode gezogen.

Ist aber eine genügende Menge von Gasmolekülen vorhanden, so findet Ionisation statt, denn die Mehrzahl der Elektronen erreichen auf ihrem Wege von der Kathode zur Anode die erforderliche Geschwindigkeit, um aus neutralen Atomen oder Molekülen Elektronen abzuspalten, sie also im Verlauf von einem oder mehreren Stößen zu ionisieren. Durch die Abspaltung eines Elektrons bleibt aber wegen der verschiedenen Massen das positive Ion zurück, welches die Raumladung in der Nähe der Kathode verringert und damit auch das zur Überwindung der Raumladung erforderliche Potential.

Beim Vorhandensein von Gasresten sind also Abweichungen von der Raumladungsgleichung (62 a) zu erwarten. Befindet man sich im Gültigkeitsbereich der  $V^{\frac{1}{2}}$ -Beziehung, also unterhalb der Sättigung, so kann das Vorhandensein von Gas im Vakuumgefäß sehr leicht nachgewiesen werden, da man für Gleichung (62 a)

$$\ln i = \ln k + \frac{1}{2} \ln V \quad (62b)$$

schreiben kann, was auf logarithmischem Koordinatenpapier aufgetragen eine Gerade mit der Neigung  $\frac{3}{2}$  ergeben muß. Abweichungen experimentell aufgenommener Kurven von derselben deuten alsdann auf Gasreste hin<sup>1)</sup>.

Diese Methode des qualitativen Nachweises von Restgasen ist lange bekannt und viel benutzt, genügt jedoch den Anforderungen der modernen Hochvakuumtechnik nicht immer. Man hat darum versucht, aus der Anzahl der durch Elektronenstoß erzeugten positiven Ionen auf die Gesamtzahl der im Gefäß vorhandenen Atome und Moleküle, d. h. auf den Druck in ihm zu schließen. Zu diesem Zweck führt man in das Gefäß eine dritte Elektrode ein, die als Sonde für die positiven Ionen dient und darum negativ gegen die Kathode aufgeladen werden muß. Der positive Ionenstrom ist alsdann vom Elektronenstrom zwischen Kathode und Anode, dem wirksamen Beschleunigungspotential, den geometrischen Dimensionen der Anordnung, dem Sondenpotential, der Gasart und vor allem vom herrschenden Gasdruck abhängig<sup>2)</sup>.

Als einer der ersten hat Buckley<sup>3)</sup> eine Arbeit über Untersuchungen mit Ionisationsmanometern veröffentlicht und unter anderem ausgeführt, daß es auf die genaueren Formen der Elektroden nicht besonders ankommt. Im übrigen enthält die Veröffentlichung aber nur wenig Details.

Weit ausführlicher behandeln S. Dushman und C. G. Found<sup>4)</sup> diesen Gegenstand. Ihre Resultate werden auch im folgenden wiedergegeben. Sie bestätigen die Ansicht von Buckley nicht, sondern fanden bei verschiedenen Elektrodenformen und Anordnungen Unterschiede; so üben z. B. bei der Verwendung von dünnen Drähten als Elektroden, die in parallelen Ebenen angeordnet sind, die statischen Aufladungen der Gefäßwände bei den Messungen unerwünschte Einflüsse aus. Abb. 76 zeigt die Konstruktion, mit der die günstigsten Resultate erzielt wurden. Sie besteht aus zwei Wolframfäden, die in der Form von

---

<sup>1)</sup> Vgl. auch Kap. V.

<sup>2)</sup> In Deutschland ist diese Vakuummeßmethode wohl zuerst von J. Hausser-Ganswindt und H. Rukop benutzt.

<sup>3)</sup> Buckley: Proc. Nat. Acad. Scienc. 2, 683, 1916.

<sup>4)</sup> Dushman, S., und Found, C. G.: Phys. Rev. 17, 7, 1921, und 23, 734, 1924.

Doppelspiralen an den Durchführungen befestigt sind, die in das untere Ende eines Glasrohres von 4 cm Durchmesser und 12 cm Länge eingeschmolzen sind. Die innere Spirale besteht aus fünf Windungen von 0,125 mm starkem Wolframdraht mit einem inneren Spiraldurchmesser von 2,25 mm, während die äußere aus drei Windungen mit einem Spiraldurchmesser von 3,65 mm und derselben Drahtstärke besteht. Die Spiralen werden von einem Molybdänzylinder von 12 mm Durchmesser und 12 mm Länge umgeben, der an zwei Durchführungen, die durch die Kuppe des Gefäßes geführt sind, befestigt ist.

Bevor das Manometer für exakte Messungen benutzt werden kann, ist es unbedingt erforderlich, die adsorbierten Schichten von Wasserdampf und leicht kondensierbaren Gasen auf den Glas- und Metalloberflächen und die in den Metallteilen okkludierten Gase soweit wie irgend möglich zu entfernen<sup>1)</sup>.

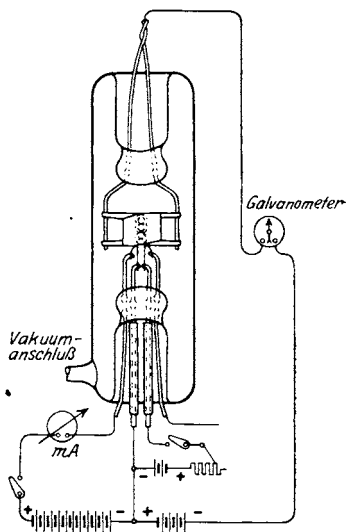


Abb. 76. Ionisationsmanometer.

<sup>1)</sup> Das Manometer wird etwa eine Stunde lang in einem Ofen auf 360° C erhitzt und während dieser Zeit mit einem Aggregat aus Hg-Dampfpumpe mit Vorpumpe evakuiert. Dadurch wird praktisch sämtlicher adsorbierter Wasserdampf entfernt. Um den Molybdänzylinder von okkludierten Gasen zu befreien, wird er als Anode und die äußere Spirale als Kathode benutzt. Die Temperatur der letzteren wird durch Änderung des Heizstromes reguliert, bis der Emissionsstrom  $100 \cdot 10^{-3}$  Amp. beträgt, was bei einem Anodenpotential von 250 Volt etwa 25 Watt ( $5,5 \text{ W/cm}^2$  Anodenoberfläche) entspricht und genügt, um die Anode auf Rotglut zu erhitzen. Das durch das Elektronenbombardement befreite Gas verursacht Leuchterscheinungen, die aber beim Evakuieren sofort verschwinden. Die Elektronenemission wird dann allmählich auf  $400 \cdot 10^{-3}$  Amp., entsprechend 100 Watt und  $22 \text{ W/cm}^2$  Oberfläche, erhöht. Dadurch erreicht die Anode eine Temperatur von etwa 1900° absolut, wobei die Gasabgabe sehr schnell vor sich geht. Die aufgewandte Energie kann für einen Moment auf 150 Watt erhöht werden, jedoch besteht

Das beschriebene Manometer kann je nach dem Verwendungszweck verschieden geschaltet werden. War etwa die innere Spirale Kathode, die äußere Anode und der Zylinder die Sonde

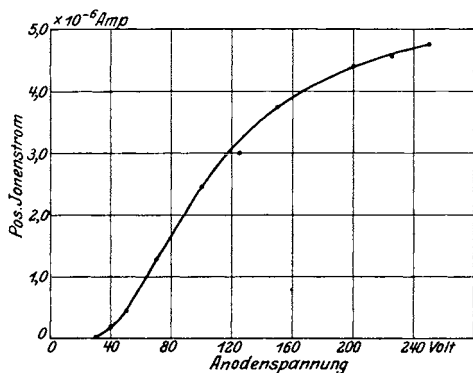


Abb. 77. Positiver Ionenstrom als Funktion der Anodenspannung. (Der Zylinder ist Sonde.)

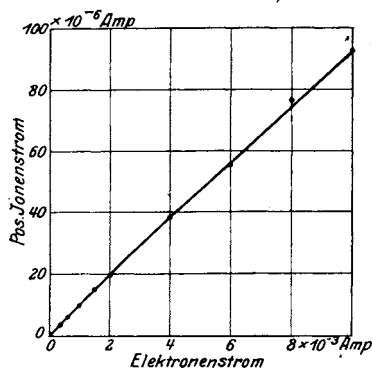


Abb. 78. Positiver Ionenstrom als Funktion des Elektronenstromes. (Der Zylinder ist Sonde.)

für die positiven Ionen, so wurde bei der Verwendung von Argon bei einem Druck von  $1,39 \cdot 10^{-3}$  mm Hg und einem Elektronenstrom von  $5 \cdot 10^{-4}$  Amp. die Beziehung zwischen dem Anodenpotential und dem Ionisationsstrom gefunden, die durch Abb. 77 wiedergegeben wird. Es zeigte sich, daß die

Änderung des Sondenpotentials, bezogen auf den negativen Pol der Kathode, von 0 bis  $-22$  Volt nur etwa 10% Änderung im Ionisationsstrom hervorbrachte. Bei den Messungen wurde dann auch ein solches von  $-22$  Volt verwandt.

Abb. 78 gibt den positiven Ionenstrom als Funktion des Elektronenstromes in Argon bei  $p = 1,39 \cdot 10^{-3}$  mm Hg, 250 Volt Anoden- und  $-22$  Volt Sondenpotential wieder. Man sieht, daß die Kurve von der

zu erwartenden Geraden ein wenig abweicht, was wahrscheinlich

dabei die Gefahr des Schmelzens des Materials. Nach dieser Behandlung ist die Anode im allgemeinen rein und jegliche Spuren einer Oxydschicht auf der Oberfläche sind verschwunden. — Um die Träger der Spiralen zu reinigen, was von großer Wichtigkeit ist, bedient man sich je einer als Anode und der anderen als Kathode und erreicht bei Verwendung von 15–20 Watt pro  $\text{cm}^2$  gute Reinheitsgrade.

wie folgt zu erklären ist: Die Elektronen, die sich bei der genannten Anordnung von der inneren Spirale zu der äußeren bewegen, nehmen nicht sämtlich den kürzesten Weg, denn die meisten von ihnen durchfliegen die Anodenfläche bis zu der Fläche im Raum zwischen Anode und Sonde, in der der Potentialgradient negativ wird. Alsdann kehren sie um und treffen auf die äußere Spirale. Nun hängt die positive Ionisation aber sowohl von der

Anzahl der vorhandenen Elektronen als auch von der Länge ihres Weges zwischen Kathode und Anode ab. Es leuchtet ein, daß die mittlere Länge ihres Weges wegen der Raumladung durch die Elektronen zwischen Anode und Sonde mit wachsendem Elektronenstrom abnimmt und mithin auch die relative Ionisation.

Um Proportionalität zwischen Ionisations- und Elektronenstrom zu erzielen, muß man also die von den Elektronen zu durchlaufenden Weglängen von der Elektronenstromdichte praktisch unabhängig machen

und kann zu diesem Zwecke die äußere Spirale als Kathode, den Zylinder als Anode und die innere Spirale als Sonde benutzen.

Abb. 79 zeigt den positiven Ionenstrom in Abhängigkeit von der Anodenspannung, und zwar ein rapides Anwachsen des Ionisationsstromes bis zu 80 Volt. Weitere Steigerungen der Anodenspannung bringen nur noch geringe Erhöhungen des Ionisationsstromes hervor. Desgleichen zeigt Abb. 80 die zu erwartende

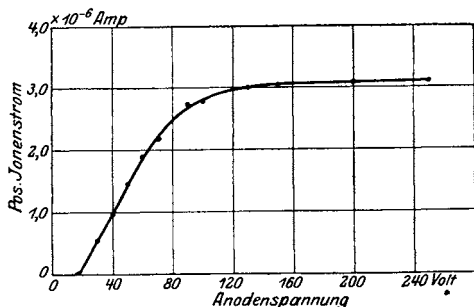


Abb. 79. Positiver Ionenstrom als Funktion der Anodenspannung. (Als Sonde dient die innere Spirale.)

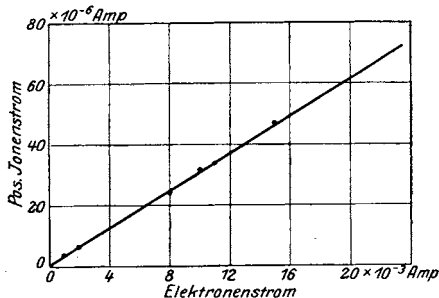


Abb. 80. Positiver Ionenstrom als Funktion des Elektronenstromes. (Als Sonde dient die innere Spirale.)

Gerade für den positiven Ionisationsstrom als Funktion des Elektronenstromes. Gasdruck und Sondenpotential, desgleichen Elektronenstrom bzw. Anodenspannung sind beibehalten.

Die zuletzt genannte Methode gestattet Messungen in einem großem Druckintervall, denn hat man einmal eine Eichung für einen Wert des Elektronenstromes, so hat man sie wegen der Proportionalität zwischen Ionisations- und Elektronenstrom auch für jeden anderen. Bei der ersten Methode muß man dagegen für jeden Elektronenstrom, bei dem man zu arbeiten wünscht, eichen, hat aber dafür den Vorzug höherer Empfindlichkeit, was

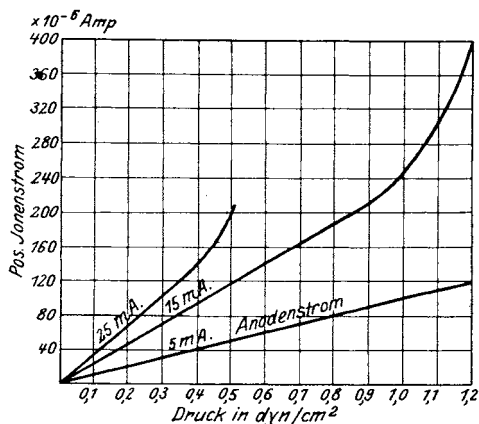


Abb. 81.

Eichkurven eines Ionisationsmanometers.

sich leicht daraus erklärt, daß die Elektronen hier einen größeren Weg als bei der zweiten Anordnung zurückzulegen und darum mehr Gelegenheit zur Ionisation haben. Mit der Anordnung: Innere Spirale: Kathode, äußere: Anode, Zylinder: Sonde, kann man Drucke von  $7 \cdot 10^{-8}$  mm Hg, entsprechend einem Ionisationsstrom von etwa

$10^{-8}$  Amp. mit gewöhnlichen Galvanometern noch leicht messen.

Die Eichung eines Ionisationsmanometers für mittlere Drucke geschieht zweckmäßig gegen ein MacLeod. Beide werden mit einer Pumpeinrichtung verbunden. Dabei muß aber vor das Ionisationsmanometer eine Quecksilberfalle mit flüssiger Luft gebaut werden, um Quecksilberdämpfe und leicht kondensierbare Gase von ihm fernzuhalten. Nach der üblichen Vakuum- und Wärmebehandlung des Manometers wird Gas von bekanntem Druck eingeführt und mit verschiedenen Elektronenströmen werden Eichkurven aufgenommen, wie sie in Abb. 81 für Argon gezeigt werden.

Dieselben lassen den Schluß zu, daß der Ionisationsstrom bei geringen Drucken dem Druck direkt proportional ist. Wächst derselbe aber, so nimmt der Ionisationsstrom infolge Stoß-

ionisation schneller zu, was mit der Beobachtung übereinstimmt, da sich beim Experiment im Augenblick des Umbiegens der Kurve Leuchterscheinungen im Manometer zeigen<sup>1)</sup>. Man sieht aus diesen Kurven ferner, daß der Druck, für den diese lineare Beziehung noch gilt, um so höher sein kann, je kleiner der Elektronenstrom gewählt wird. So fand man bei  $0,5 \cdot 10^{-3}$  Amp. Elektronenstrom und 125 Volt Anodenspannung Proportionalität zwischen Ionisationsstrom und Druck bis zu Drucken von  $3,75 \cdot 10^{-2}$  mm Hg, während bei  $20 \cdot 10^{-3}$  Amp. Elektronenstrom und 250 Volt Anodenspannung Proportionalität nur bis etwa  $3 \cdot 10^{-4}$  mm Hg herrschte.

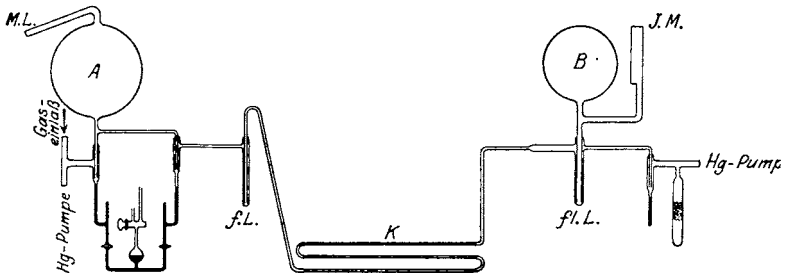


Abb. 82. Schematische Darstellung der Manometereichung nach der Strömungsmethode.

Handelt es sich um eine Eichung für sehr geringe Drücke, so kann auf Grund der Knudsen'schen Strömungsgesetze folgende Methode verwandt werden (Abb. 82):

An das Gefäß *A* ist ein MacLeod und an *B* ein Ionisationsmanometer angeschlossen. *A* und *B* sind durch eine enge, sehr lange Kapillare *K* verbunden. Das System wird so, wie es für Hochvakuumarbeiten üblich ist, entgast und evakuiert und darauf Gas in *A* in bekannter Menge eingeführt. Das Gas strömt durch die Kapillare von *A* nach *B*, und zwar nach dem Gesetz:

$$Q = V \frac{dp}{dt} = \frac{p_a - p_b}{W \cdot \sqrt{e}}, \quad (27)$$

$V$  = Volumen von *B* in  $\text{cm}^3$ ,

$\frac{dp}{dt}$  = Anwachsen des Druckes in *B* in der Zeiteinheit,

<sup>1)</sup> Vgl. Kap. V.

$$\begin{aligned}
 p_a &= \text{Druck in } A \text{ in Dyn/cm}^2, \\
 p_b &= \text{Druck in } B \text{ in Dyn/cm}^2, \\
 W \sqrt{\varrho} &= \text{Widerstand der Kapillare} \\
 &= \left( \frac{2 \cdot 394 \cdot l}{D^3} + \frac{3 \cdot 184}{D^2} \right) \sqrt{\varrho^1}, \tag{31}
 \end{aligned}$$

$\varrho$  = Dichte des Gases bei der Druckeinheit (Dyn/cm<sup>2</sup>) und der Temperatur der Kapillare,

$l$  = Länge der Kapillare in cm,

$D$  = Durchmesser der Kapillare in cm.

Da  $p_b$  klein ist gegen  $p_a$  und sich  $p_a$  außerdem während einer kleinen Zeit bei engen Kapillaren praktisch kaum ändert, kann man schreiben:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{p_a}{V \cdot W \cdot \sqrt{\varrho}}. \tag{63a}$$

Die einzelnen Faktoren auf der rechten Seite der Gleichung (63a) lassen sich ermitteln, so daß man den Druck als Funktion der Zeit feststellen und auch den Ionisationsstrom zu bestimmten Zeiten messen kann. Die Eichung wird für sehr geringe Drucke und kleine Elektronenströme dadurch besonders einfach, das man auf dem Weg über:

$$\frac{dp}{dt} = k \frac{di}{dt}, \tag{63b}$$

worin  $\frac{di}{dt}$  alsdann eine Konstante ist:

$$p = k \cdot i \tag{63c}$$

ansetzen kann. Auf diese Weise ist das Manometer z. B. für Argon geeicht.

Bei den Versuchen mit dem Ionisationsmanometer wurde gefunden, daß der Ionisationsstrom bei konstantem Druck, gleichem Anodenpotential und Elektronenstrom mit der Anzahl der Elektronen im Molekül des untersuchten Gases wächst. Die Elektronenzahl beträgt z. B. in einem Argonmolekül (oder Atom) 18, in einem Quecksilbermolekül, welches ja gleichfalls einatomig ist, 80, und die in diesen Gasen gemessenen Ionisationsströme

<sup>1)</sup> Knudsen: Ann. Physik 28, 81, 1909.



verhalten sich auch näherungsweise in diesem Verhältnis, wie es Tabelle 23 zeigt.

Tabelle 23.

| Gas                   | $k = \frac{p}{i}$ | N   |
|-----------------------|-------------------|-----|
| Helium . . . . .      | 2,74              | 2   |
| Neon . . . . .        | 1,08              | 10  |
| Argon . . . . .       | 0,58              | 18  |
| Stickstoff . . . . .  | 0,67              | 14  |
| Kohlenoxyd . . . . .  | 0,72              | 14  |
| Quecksilber . . . . . | 0,13              | 80  |
| Jod . . . . .         | 0,10              | 106 |

Untersuchungen mit Jod und Wasserdampf zeigten, daß die Ionisationsströme in diesen Fällen, verglichen mit denen von Argon bei demselben Druck und demselben Elektronenstrom, einer Elektronenzahl von 106 und 10 entsprechen, wenn für Argon 18 angenommen wird. Diese Verallgemeinerung läßt sich scheinbar nicht ganz auf Wasserstoff und Helium anwenden, denn die Ionisationsströme entsprechen in diesen Fällen viel größeren Atomzahlen. Im allgemeinen kann jedoch die Eichung für Stickstoff (14 Elektronen pro Molekül) als Maßstab verwandt werden.

Das beschriebene Ionisationsmanometer hat sich für Untersuchungen von Druckänderungen vor allem in abgeschmolzenen Vakuumgefäßen als sehr nützlich erwiesen. Die Einfachheit der Konstruktion und Handhabung machen es zu einem wertvollen Hilfsmittel in der Hochvakuumtechnik.

An Stelle eines Wolframfadens kann aber auch eine Wehnelt-Kathode als Elektronenquelle benutzt werden, die aus einem Platindraht besteht, der mit Oxyden der alkalischen Erden bedeckt ist und gegenüber der Wolframkathode den Vorteil hat, daß sie bei etwaigen Undichtigkeiten des Gefäßes nicht allzu leicht zerstört wird, während dies bei Glühfäden im weißglühenden Zustand durch das Auftreffen größerer Mengen von positiven Ionen sehr leicht geschieht. Die Konstruktion eines derartigen Manometers und seine charakteristischen Kurven sind von H. D. Arnold<sup>1)</sup> beschrieben.

Einige Resultate mit einem Dreifadenionisationsmanometer sind von Misamichi So<sup>2)</sup> veröffentlicht. Die Ionisationsströme

<sup>1)</sup> Arnold: Phys. Rev. 16, 70, 1920.

<sup>2)</sup> Misamichi So: Phys. Mathem. Soc. Japan Proc. 1, 76, 1919.

sind jedoch bei konstanter Kathodentemperatur gemessen worden, so daß die Elektronenemission durch den Gasdruck beeinflußt wurde und sich keine lineare Beziehung zwischen Druck und Ionisationsstrom ergab.

Ferner hat auch H. Simon<sup>1)</sup> in neuester Zeit das Ionisationsmanometer eingehend untersucht.

Die Benutzung eines Ionisationsmanometers als Nullinstrument ist von A. Goetz<sup>2)</sup> angegeben. Er verwandte dazu das Hull'sche Dynatron. Beim Auftreten von Zusammenstößen wird die Geschwindigkeit des stoßenden Elektrons so stark herabgemindert, daß sie nicht mehr ausreicht, ebenso viele Sekundärelektronen auszulösen wie bei dem Nichtauftreten von Zusammenstößen. Hat man in diesem Falle vorher die Größe des Sekundärelektronenstromes gleich der Größe des von der Anode aufgefangenen primären Elektronenstromes gemacht, so fließt kein Strom in dem Kreis der Elektrode, die die Sekundärelektronen abgibt. Sobald aber Zusammenstöße auftreten, überwiegt der Primärstrom, und dieses Anwachsen kann sehr genau mit einem empfindlichen Meßinstrument festgestellt werden.

## IV. Sorption von Gasen bei geringen Drucken.

Die Verwendung der verschiedensten Pumpen erschöpft nicht die Möglichkeiten, hohe Vakua zu erzeugen. Gerade in neuerer Zeit haben gewisse physikalisch-chemische Vorgänge große Bedeutung für die Erzeugung hoher Gasverdünnungen erhalten. Sie sind besonders geeignet, die Restgase im Rezipienten zum Verschwinden zu bringen, auch wenn dieser schon von der Vakuumleitung abgeschmolzen ist. Umgekehrt können sie aber auch dem Grad des erreichbaren Vakuums häufig eine unerwünschte Grenze setzen; es soll deshalb hier ausführlicher darauf eingegangen werden.

---

<sup>1)</sup> Simon H.: Z. f. techn. Phys. 6, 221, 1924.

<sup>2)</sup> Goetz, A.: Physik u. Technik des Hochvakuums, Braunschweig 1922.

## Adsorption, Absorption, Okklusion.

Zunächst sollen die physikalisch-chemischen Vorgänge der „Sorption“ betrachtet werden. Der Ausdruck ist von Mac Bain geprägt<sup>1)</sup> und soll nur die allgemeinste Bezeichnung der Aufzehrung („clean up“) von Gasen durch Metalle, Holzkohle und ähnliche Substanzen angeben. Erfolgt die Gasaufnahme an der Oberfläche einer Substanz, so spricht man von Adsorption und stellt sich den Vorgang als eine Art Kondensation vor, bei der die Gasmoleküle durch quasi-chemische Kräfte auf die Oberfläche gezogen werden und eine Gasschicht von ungefähr der Dicke eines Moleküldurchmessers bilden. Die Aufnahme von Gasen in das Innere nennt man Absorption; werden größere Gasvolumina eingeschlossen, so spricht man von Okklusion. Man kann jedoch eine große Anzahl Okklusionserscheinungen in die Adsorptions- oder Absorptionsvorgänge einordnen.

Die Aufzehrung von Gasen durch Holzkohle und ähnliche Substanzen ist ein sehr verwickelter Vorgang; man kann im allgemeinen nicht annehmen, daß es sich um eine chemische Reaktion handelt, etwa wie die Aufnahme von Sauerstoff durch heißes Wolfram, wobei Wolframnitrid ( $\text{WO}_3$ ) gebildet wird. Jedoch ist möglicherweise die Aufzehrung von Sauerstoff durch Holzkohle gerade chemischer Natur; bei der Aufnahme von Wasserstoff durch Holzkohle kann man wohl von einer Art Auflösung des Gases in der aufnehmenden Substanz sprechen, ähnlich wie sie bei der Aufnahme von Stickstoff und Sauerstoff in Wasser und von anderen Gasen in Metallen gefunden ist.

### Adsorption von Gasen auf Holzkohle<sup>2)</sup>.

#### 1. Allgemeine Untersuchungen.

Die Niederschlagung („clean up“) von Gasen durch Holzkohle ist eine Adsorptionserscheinung. Die Kondensation des Gases geschieht auf der großen Oberfläche, die durch die Poren

<sup>1)</sup> J. W. Mac Bain, Phil. Mag.: (6), 18, 916, 1909; Z. f. phys. Chem. 68, 471, 1909.

<sup>2)</sup> Die Literatur über diese Vorgänge ist so groß, daß sich nur kurz die Hauptresultate angeben lassen. Der Leser findet mehr bei: Ostwald, W.: Lehrb. d. allg. Chemie Aufl. 1890, 1, 778. — Freundlich, A.: Kapillarchemie 1909, 91–125; neue Aufl. 1922.

in der Holzkohle gebildet wird. Die Adsorptionskraft variiert in sehr starkem Maße mit der Art der Vorbereitung der Kohle und deren Struktur, so daß es unmöglich ist, irgendwelche Schlüsse durch Vergleich der von verschiedenen Forschern erhaltenen Resultate zu ziehen, wenn die Vorbehandlung der Kohle nicht mitgeteilt ist. Es ist aber möglich gewesen, gute Resultate mit einer besonderen Art von Holzkohle zu gewinnen; und aus diesen sind gewisse allgemeine Schlüsse abgeleitet, die als „Gesetze“ der Adsorption betrachtet werden.

Die Beziehung zwischen der bei konstanter Temperatur adsorbierten Gasmenge und dem Druck der Restgase ist von großer Wichtigkeit. Die Messungen werden wie folgt ausgeführt: Die Holzkohle oder ein anderer fester Adsorbent wird in einem Rohr sehr stark erhitzt (400—600° C) und von den früher adsorbierten Gasen durch fortwährendes Pumpen befreit. Darauf wird ein vorher gemessenes Gasvolumen mit diesem Material zusammengebracht und der Druck des Gasrestes nach eingetretenem Gleichgewicht ermittelt. Dieses Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis das aufnehmende Material gesättigt ist<sup>1)</sup>.

Die Mehrzahl der Forscher hat die Adsorption bei Drucken über 1 mm Hg gemessen, während über die Adsorptionsfähigkeit von Holzkohle bei Drucken, die für die Hochvakuumtechnik in Frage kommen, leider nur sehr wenige Daten vorliegen.

Sir James Dewar<sup>2)</sup> hat als erster den Adsorptionseffekt untersucht und zur Erzeugung hoher Vakua benutzt. Er beobachtete, daß Holzkohle, die aus Kokosnuß gewonnen wurde, eine sehr viel größere Adsorptionskraft hatte als solche aus anderen Stoffen und daß sie, wenn sie längere Zeit im Vakuum erhitzt und auf eine sehr niedrige Temperatur abgekühlt wurde, große Volumina von Gasen aufnahm („cleaned up“), so daß der Druck in einem abgeschmolzenen Gefäß auf einen sehr geringen Wert herabgesetzt werden konnte. Ein Gefäß von 2000 cm<sup>3</sup> Rauminhalt,

<sup>1)</sup> Angaben über die benutzten Apparate und Methoden findet man bei: Dewar, J.: *Encycl. Brit.* 16, 751, 1912, Fig. 5. — Travers, M. W.: *Proc. Roy. Soc.* 78, 9, 1907. — Homfray, I. F.: *Z. f. phys. Chem.* 74, 129, 1910. — Titoff, A.: *Z. f. phys. Chem.* 74, 641, 1910. — Firth, J. B.: *Z. f. phys. Chem.* 86, 294, 1913.

<sup>2)</sup> Dewar, J.: *Proc. Roy. Soc.* 74, 122 u. 127, 1904; *Encycl. Brit.*, Vol. 16, 751, 1912; *Engineering (London)* 15, 6, 1906; 14, 6, 1917. Die erste Mitteilung erschien: *Nature* 15, 7, 1875.

welches Luft von 2,19 mm Hg Druck enthielt, konnte mit 20 g Holzkohle, die durch flüssige Luft auf  $-185^{\circ}\text{C}$  abgekühlt wurde, auf einen Druck von 0,00025 mm Hg gebracht werden. Man fand, daß die Adsorptionskraft für verschiedene Gase im allgemeinen mit deren Siedepunkt wächst. Einige der frühesten Beobachtungen sind in Tabelle 24 wiedergegeben.

Tabelle 24. Gasadsorption auf Holzkohle, gemessen in  $\text{cm}^3$  bei 760 mm Hg und  $0^{\circ}\text{C}$ .

| Gas                   | Siedepunkt<br>$^{\circ}\text{C}$ | Adsorbiertes Volumen<br>bei $0^{\circ}\text{C}$ | Adsorbiertes Volumen<br>bei $-185^{\circ}\text{C}$ |
|-----------------------|----------------------------------|---|--|
| Helium . . . . .      | -268,6                           | 2   | 15   |
| Wasserstoff . . . . . | -252,9                           | 4   | 135  |
| Argon . . . . .       | -186,2                           | 12  | 175  |
| Stickstoff . . . . .  | -195,8                           | 15  | 155  |
| Sauerstoff . . . . .  | -183,0                           | 18  | 230  |

Die adsorbierten Volumina sind in  $\text{cm}^3$  bei  $0^{\circ}\text{C}$  und 760 mm Hg angegeben. Zu dieser Tabelle muß bemerkt werden, daß man infolge der verbesserten Technik in der Vorbereitung der Holzkohle seitdem auf viel höhere Werte für die Adsorptionsfähigkeit gekommen ist.

Den Einfluß der Temperatur auf die relative Adsorption von Helium und Wasserstoff zeigt Tabelle 25. Man sieht, daß die

Tabelle 25.

Relative Adsorption von Wasserstoff und Helium bei tiefen Temperaturen.

| Temperatur<br>$^{\circ}\text{C}$ | Helium | Wasserstoff |
|----------------------------------|--------|-------------|
| -185                             | 2,5    | 137         |
| -210                             | 5      | 180         |
| -252                             | 160    | 250         |
| -258                             | 195    |             |

Adsorption von Helium, klein im Vergleich zu anderen Gasen, sogar zu Wasserstoff, bei Temperaturen unter dem Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffes, enorm zunimmt.

Weitere Untersuchungen über die Verwendung von Holzkohle zur Vakuumherzeugung wurden von Blythwood und Allen<sup>1)</sup> ausgeführt. Ihre Resultate sind außerordentlich interessant, denn sie fanden, daß bei der Verwendung der Holzkohle bei der Tem-

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 10, 497, 1905.

peratur der flüssigen Luft sehr große Luftvolumina adsorbiert werden konnten und die Adsorptionsgeschwindigkeit sich genau nach folgender Differentialgleichung erster Ordnung ergab:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x). \quad (64)$$

Hierin bedeutet:  $x$  die zur Zeit  $t$  adsorbierte,  $A$  die gesamte, bei Gleichgewicht adsorbierte Menge,  $k$  eine Konstante.

Bei einem Versuch mit 216 g Holzkohle wurde ein Volumen von etwa 925 cm<sup>3</sup> von einem Anfangsdruck von 40 mm Hg in ungefähr drei Stunden auf  $9 \cdot 10^{-4}$  mm Hg gebracht.

H. Baerwald<sup>1)</sup> zeigte, daß die Adsorptionskraft ganz beträchtlich steigt, wenn die Holzkohle vor ihrer Verwendung an der Pumpe auf Temperaturen über 500° C erhitzt wurde und daß Kohle aus Kokosnußschale viel stärker adsorbierte als solche aus den weicheren Teilen der Nuß oder aus Holz.

Die Adsorption von Stickstoff, Sauerstoff und Luft auf Holzkohle der Kokosnußschale ist von Fr. Bergter<sup>2)</sup> bei ca. 18° C gemessen worden.

Die Messungen bei geringen Drucken (1—10 mm Hg) zeigen, daß bei gleichem Druck 30—40mal so viel Sauerstoff als Stickstoff adsorbiert wird, während die Adsorptionsfähigkeit für Luft nur ungefähr 3 mal so groß wie die für Stickstoff ist. Bei geringen Drucken zeigte sich die adsorbierte Menge dem Enddruck proportional. Ferner wurde beobachtet, daß bei Stickstoff ungefähr 96% der Gesamtmenge momentan adsorbiert werden, während der Rest von 4% sehr lange Zeit erfordert.

In den folgenden Tabellen und Kurven, die von verschiedenen Forschern stammen, ist, falls nichts Besonderes bemerkt, der Druck in mm Hg, das adsorbierte Volumen in cm<sup>3</sup> bei 0° C und 760 mm Hg für 1 g Holzkohle und die Temperatur in Graden der absoluten oder „Kelvin-Skala“ angegeben ( $T = \text{Grad Celsius} + 273$ ).

G. Claude<sup>3)</sup> hat die Adsorption von H<sub>2</sub>, He, Ne und N<sub>2</sub> auf Holzkohle bei sehr niedrigen Temperaturen und geringen Drucken

<sup>1)</sup> Baerwald, H.: Ann. Physik 23, 84, 1907.

<sup>2)</sup> Bergter, Fr.: Ann. Physik 37, 472, 1912. In dieser Arbeit sind viele Angaben über frühere Arbeiten zu finden.

<sup>3)</sup> Claude, G.: Comptes Rendus 158, 1, 861, 1914.

gemessen. Tabelle 26 gibt die Resultate wieder, die in Abb. 83 graphisch dargestellt sind. Die Kurven I, II<sup>1)</sup> und III zeigen

Tabelle 26. Adsorption von Gasen auf Holzkohle (Claude).

| Stickstoff $T = 90,6$ |                           | Wasserstoff $T = 77,6$ |                           | Neon $T = 77,6$ |                           |
|-----------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------|---------------------------|
| $p$<br>mm Hg          | $V$<br>cm <sup>3</sup> /g | $p$<br>mm Hg           | $V$<br>cm <sup>3</sup> /g | $p$<br>mm Hg    | $V$<br>cm <sup>3</sup> /g |
| 0,004                 | 9,35                      | 0,006                  | 0,105                     | 0,45            | 0,105                     |
| 0,010                 | 18,70                     | 0,0115                 | 0,21                      | 0,88            | 0,21                      |
| 0,032                 | 37,4                      | 0,0205                 | 0,42                      | 1,30            | 0,32                      |
| 0,088                 | 46,6                      | 0,036                  | 0,84                      | 1,74            | 0,42                      |
| 0,385                 | 56,0                      | 0,083                  | 2,05                      | 3,50            | 0,84                      |
| 1,107                 | 65,3                      | 0,176                  | 3,71                      | 5,30            | 1,22                      |
| 11,50                 | 93,0                      | 0,475                  | 8,40                      | 7,20            | 1,63                      |
| 33,2                  | 103                       | 1,060                  | 14                        | 11,30           | 2,44                      |
| 90                    | 112                       | 3,50                   | 28                        | 15,5            | 3,25                      |
| 247                   | 121                       | 8,7                    | 42                        | 19,4            | 4,06                      |
|                       |                           | 20,6                   | 56                        | 30,5            | 6,18                      |
|                       |                           | 43,7                   | 63                        | 40,5            | 8,01                      |

die Daten für He, Ne und H<sub>2</sub> bei  $T = 77,6^{\circ}$ , während die Kurve IV die Werte für N<sub>2</sub> bei  $T = 90,6^{\circ}$  gibt.

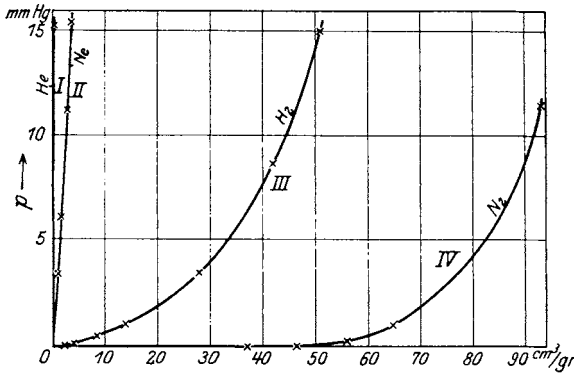


Abb. 83. Adsorption von Gasen auf Holzkohle bei geringen Drucken. (Claude.)

Die Adsorption von Helium wurde als außerordentlich gering gefunden. Bei einem Druck von 27 mm Hg wurden nur 0,21 cm<sup>3</sup> adsorbiert.

Man beobachtet, daß, obgleich Wasserstoff einen tieferen Siedepunkt als Neon hat, die Adsorptionskraft der Holzkohle für Neon viel geringer als für Wasserstoff ist.

Während bei sehr geringen Drucken die adsorbierte Menge dem Druck proportional ist, gilt für höhere Drücke folgende Gleichung für die Adsorption:

$$V = k \cdot p^{\frac{1}{n}}. \quad (65)$$

Hierin ist  $V$  das Gasvolumen für die Gewichtseinheit des adsorbierenden Materials,  $p$  der Druck.  $k$  und  $n$  sind Konstanten, welche sowohl vom Gas als auch vom Adsorbenten abhängen.

Die Beziehung (65) kann auch in der Form:

$$\log V = \frac{1}{n} \log p + \log k$$

geschrieben werden. Wenn man  $p$  und  $V$  auf Logarithmenpapier aufträgt, erhält man eine gerade Linie, deren Neigung den Wert  $\frac{1}{n}$  ergibt. Abb. 84 zeigt die

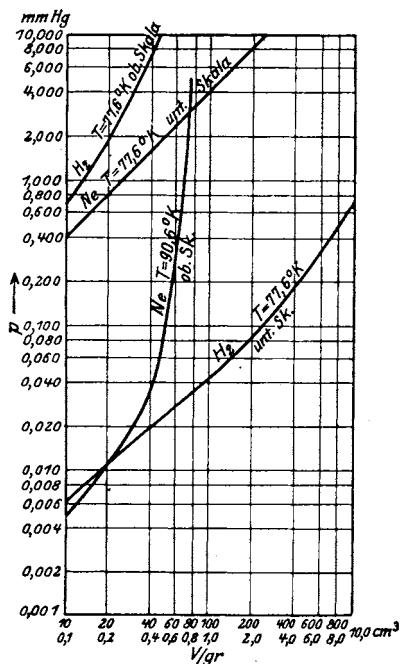


Abb. 84. Gasadsorption von Holzkohle nach Claude.

Claudeschen Versuchsergebnisse auf diese Art dargestellt, worin der Wert von  $\frac{1}{n}$  näherungsweise

gleich 1 ist, was einer linearen Beziehung zwischen  $p$  und  $V$  entspricht. Bei höheren Drucken und Konzentrationen wird der Wert von  $\frac{1}{n}$  immer kleiner. Dieses zeigen die Resultate von Titoff<sup>1)</sup> (Tabelle 27 und Abb. 84).

Desgleichen ist der Einfluß der steigenden Temperatur auf das Abnehmen der Adsorptionskraft einwandfrei festzustellen.

<sup>1)</sup> Titoff, A.: Z. f. phys. Chem. 74, 641, 1910.



Tabelle 27. Adsorption von Gasen auf Holzkohle (Titoff).

| Wasserstoff    |        |               | Stickstoff |        |               | Kohlendioxyd |        |               |
|----------------|--------|---------------|------------|--------|---------------|--------------|--------|---------------|
| $p$            | $V$    | $\frac{1}{n}$ | $p$        | $V$    | $\frac{1}{n}$ | $p$          | $V$    | $\frac{1}{n}$ |
| 10             | 0,0064 | 0,97          | 11,4       | 0,0452 | 1,11          | 4,3          | 0,2800 | 0,93          |
| 35,3           | 0,0217 | 0,98          | 26,6       | 0,1154 | 1,07          | 12,5         | 0,759  | 0,94          |
| 73,9           | 0,0446 | 0,99          | 91,8       | 0,4330 | 0,95          | 26,6         | 1,539  | 0,93          |
| 183,1          | 0,1097 | 0,99          | 198,9      | 0,9021 | 0,94          | 54,4         | 2,985  | 0,84          |
| 310,8          | 0,1778 | 1,00          | 297,2      | 1,3170 | 0,92          | 120,9        | 5,840  | 0,76          |
| 454,0          | 0,2538 | 1,00          | 470,9      | 2,007  | 0,89          | 230,4        | 9,541  | 0,72          |
| 611,5          | 0,3413 | 0,93          | 622,7      | 2,572  | 1,00          | 356,4        | 13,07  | 0,70          |
| 727,3          | 0,4011 |               | 770,1      | 3,180  |               | 520,3        | 17,06  |               |
| I. $T = 353$   |        |               |            |        |               |              |        |               |
| 17,4           | 0,0384 | 1,16          | 4,3        | 0,111  | 0,95          | 0,5          | 0,849  | 0,68          |
| 39,3           | 0,0983 | 0,78          | 12,1       | 0,298  | 1,02          | 3,2          | 3,460  | 0,73          |
| 66,9           | 0,1490 | 0,93          | 39,3       | 0,987  | 0,94          | 10,9         | 8,506  | 0,68          |
| 119,4          | 0,2704 | 1,03          | 129,8      | 3,043  | 0,90          | 25,4         | 15,15  | 0,43          |
| 206,9          | 0,4514 | 0,97          | 229,4      | 5,082  | 0,83          | 83,0         | 27,78  | 0,49          |
| 427,5          | 0,9139 | 0,94          | 340,1      | 6,047  | 0,76          | 173,5        | 39,90  | 0,39          |
| 642,1          | 1,3430 |               | 562,3      | 10,310 |               | 315,9        | 50,24  |               |
| II. $T = 273$  |        |               |            |        |               |              |        |               |
| 7,9            | 0,059  | 1,06          | 1,5        | 0,145  | 0,75          |              |        |               |
| 19,0           | 0,148  | 1,01          | 4,6        | 0,894  | 0,63          |              |        |               |
| 67,5           | 0,531  | 1,01          | 12,5       | 3,47   | 0,56          |              |        |               |
| 141,9          | 1,121  | 1,02          | 66,4       | 12,04  | 0,41          |              |        |               |
| 236,9          | 1,892  | 0,97          | 149,5      | 20,03  | 0,40          |              |        |               |
| 347,9          | 2,787  | 0,85          | 271,4      | 27,94  |               |              |        |               |
| 471,8          | 3,607  | 0,97          | 388,4      | 33,43  |               |              |        |               |
| 561,9          | 4,276  | 0,94          | 542,9      | 38,39  |               |              |        |               |
| 721,6          | 5,414  |               | 740,6      | 43,51  |               |              |        |               |
| III. $T = 194$ |        |               |            |        |               |              |        |               |

Tabelle 28. Adsorption verschiedener Gase bei  $p=100\text{mmHg}$  (Titoff).

| Temperatur °C         | -79                 | -23,5 | 0     | 30    | 80     | 151,5  |
|-----------------------|---------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Wasserstoff . . . . . | 0,79                |       | 0,227 |       | 0,0607 |        |
| Stickstoff . . . . .  | 15,89               |       | 2,344 | 1,178 | 0,4688 | 0,1633 |
| Kohlendioxyd . . .    | 97,27 <sup>1)</sup> |       | 30,41 | 15,89 | 4,920  | 1,062  |
| Ammoniak . . . . .    |                     | 112,2 | 69,02 | 29,24 | 7,96   | 2,77   |

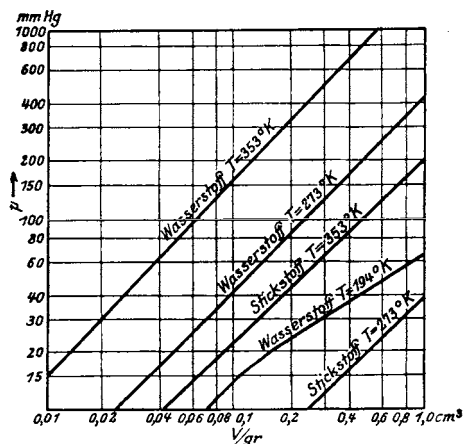


Abb. 85. Gasadsorption durch Holzkohle aus Kokosnußschale. Die Beobachtungen nach Titoff.

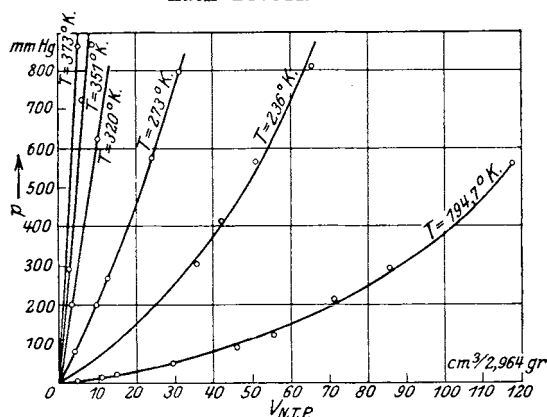


Abb. 86. Adsorption von Argon auf Holzkohle. (Homfray.)

<sup>1)</sup> Die Temperatur betrug in diesem Fall  $-76,5^\circ$ , da  $\text{CO}_2$  bei  $-79^\circ$  fest wird.

<sup>2)</sup> Homfray, I. F.: Z. f. phys. Chem. 74, 129, 1910.

Die relative Adsorption verschiedener Gase bei demselben Druck und verschiedenen Temperaturen wird in Tabelle 28 gezeigt.

I. F. Homfray veröffentlichte im Jahre 1910<sup>2)</sup> eine ganze Serie von Messungen über die Adsorption von Argon, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Methan und Äthan auf Holzkohle

Beobachtungen an den ersten vier Gasen sind in den Diagrammen Abb. 86—89 graphisch dargestellt. Die

Temperaturen sind in Grad abs. angegeben, und die adsorbierten Volumina bei allen Versuchen auf das konstante Gewicht von 2,964 g bezogen.

Die Resultate für Helium sind von besonderem Interesse<sup>1)</sup>. Bei der Temperatur der flüssigen Luft wurden folgende Adsorptionsdaten erhalten (Tabelle 29):

Die Sorption von Wasserstoff durch Holzkohle bei der Temperatur der flüssigen Luft ist hauptsächlich von J. B. Firth<sup>2)</sup> und J. W. Mac Bain<sup>3)</sup> untersucht worden. Beide Forscher haben festgestellt, daß der Gleichgewichtszustand erst nach Verlauf vieler Stunden eintritt. Der größere Bruchteil der Gasmenge wird offenbar momentan auf der Oberfläche kondensiert (wirkliche Adsorption). Danach folgt eine allmähliche Diffusion des Wasserstoffes in die Holzkohle, die, wie Mac Bain gezeigt hat, dem Diffusionsgesetz von Fick gehorcht. Sie muß als Auflösung oder Okklusion des Gases in der Holzkohle betrachtet

Tabelle 29. Adsorption von Helium nach Homfray.

| $p$<br>mm Hg | $V$<br>cm <sup>3</sup> /g Holzkohle |
|--------------|-------------------------------------|
| 120          | 0,337                               |
| 171          | 0,465                               |
| 235          | 0,81                                |
| 427,6        | 1,17                                |
| 705,0        | 1,84                                |

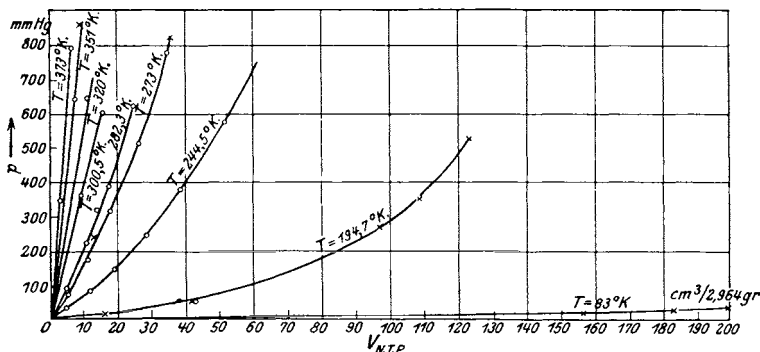


Abb. 87. Adsorption von Stickstoff auf Holzkohle. (Homfray.)

werden. Firth findet, daß im Gleichgewichtszustand die Beziehung zwischen Druck und adsorbiertem Gasvolumen pro Ge-

1) Die Adsorption von Helium auf Holzkohle ist kürzlich auch gemessen von S. Mac Lean: Trans. Roy. Soc. Can. 12, (3), 79, 1918; Chem. Abstr. 13, 1667, 1919. Die von Holzkohle bei der Temperatur der flüssigen Luft adsorbierten Heliummengen waren sehr gering.

2) Firth, J. B.: Z. f. phys. Chem. 86, 294, 1913.

3) Bain, J. W. Mac: Phil. Mag. (6), 18, 916, 1909; Z. f. phys. Chem. 68, 471, 1909.

wichtseinheit der Holzkohle nicht durch eine lineare Beziehung gegeben ist, sondern durch eine Gleichung von der Form:

$$V = k \cdot p^{\frac{1}{2}} \quad (66)$$

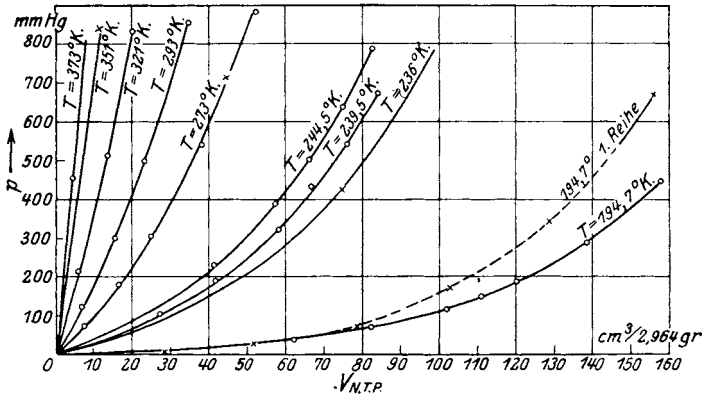


Abb. 88. Adsorption von Kohlenmonoxyd auf Holzkohle. (Homfray.)

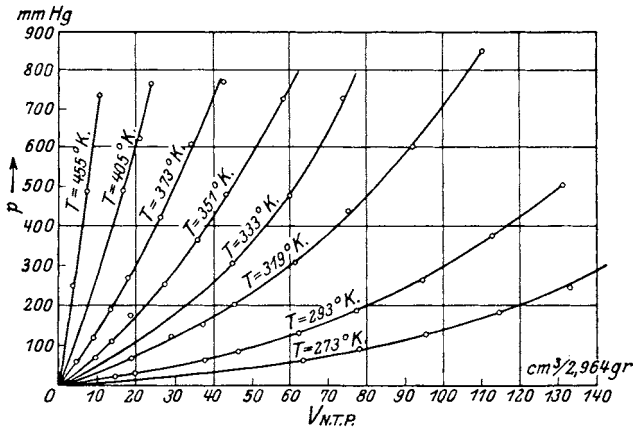


Abb. 89. Adsorption von Kohlendioxyd auf Holzkohle. (Homfray.)

Tabelle 30 gibt die beobachteten Gleichgewichtsdaten an. Der Druck ist in mm Hg gemessen,  $V$  ist das adsorbierte Volumen pro g Holzkohle, umgerechnet auf 0° C und 760 mm Hg.

Tabelle 30. Sorption von Wasserstoff auf Holzkohle bei der Temperatur der flüssigen Luft (Firth).

| $p$<br>mm Hg | $V$<br>cm <sup>3</sup> /g | $p$<br>mm Hg | $V$<br>cm <sup>3</sup> /g |
|--------------|---------------------------|--------------|---------------------------|
| 9            | 21,5                      | 90           | 59,3                      |
| 17           | 32,1                      | 126          | 63,1                      |
| 30           | 46,5                      | 186          | 69,2                      |
| 51           | 53,3                      | 245          | 76,0                      |
| 59           | 56,0                      |              |                           |

Mac Bain hat andererseits die Beziehung:

$$V = k \cdot p^{\frac{1}{2}} \quad (67)$$

erhalten, welche den Wasserstoff bestimmen soll, der im Atomzustand adsorbiert wird. Bei einem Druck von 19 mm Hg und der Temperatur der flüssigen Luft ist die pro g Holzkohle adsorbierte Wasserstoffmenge 4 cm<sup>3</sup>, wieder bezogen auf 0° C und 760 mm Hg, also bedeutend weniger als bei der Firthschen Beobachtung.

## 2. Verwendung von Holzkohle bei Hochvakuumuntersuchungen.

Die einzigen umfassenden Daten über Adsorption bei niedrigen Temperaturen und geringen Drucken sind die von G. Claude. Aus seinen Angaben ist es möglich, die Stickstoff- und Wasserstoffmengen zu berechnen, die auf Holzkohle bei einem Druck, der im Gleichgewichtszustand weniger als 0,00075 mm Hg beträgt, adsorbiert werden können. Voraussetzung ist dabei aber, daß die lineare Beziehung bis zu sehr geringen Drucken herab Gültigkeit hat. In Tabelle 31 sind die Gasmengen bei 0,00075 mm Hg und 0° C angegeben.

Tabelle 31.

Adsorption auf Holzkohle bei tiefen Temperaturen.  
(Extrapoliert aus den Werten von Claude.)

| Wasserstoff $T=77,6^{\circ}$ |                           | Stickstoff $T=90,6^{\circ}$ |                           |
|------------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| $p$<br>Dyn/cm <sup>2</sup>   | $V$<br>cm <sup>3</sup> /g | $p$<br>Dyn/cm <sup>2</sup>  | $V$<br>cm <sup>3</sup> /g |
| 8                            | 106 000                   | 5,3                         | 9 500 000                 |
| 1                            | 13 250                    | 1                           | 1 800 000                 |
| 0,1                          | 1 325                     | 0,1                         | 180 000                   |
| 0,01                         | 133                       | 0,01                        | 18 000                    |
| 0,001                        | 13                        | 0,001                       | 1 800                     |

Der Druck von  $1 \cdot 10^{-5}$  mm Hg ist etwa der maximal zulässige bei den Arbeiten mit Glühkathoden. Dabei würde also 1 g von der Holzkohle, die Claude verwendet hat, ungefähr  $130 \text{ cm}^3$  Wasserstoff oder  $18000 \text{ cm}^3$  Stickstoff aufnehmen.

Woodrow<sup>1)</sup> maß mit einem Manometer nach Knudsen die durch Holzkohle bei der Temperatur der flüssigen Luft aufgenommenen Mengen verschiedener Gase. Leider sind aber weder die Dimensionen des Apparates, noch das Gewicht der Holzkohle angegeben. Diese wurde unter fortwährendem Evakuieren geheizt, bis der Druck auf  $1,5 \cdot 10^{-6}$  mm Hg fiel, ehe Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff mit einem Anfangsdruck von ungefähr  $0,0005$  mm Hg eingeführt wurde. Die sich alsdann einstellenden Drucke gibt Tabelle 32 an.

Tabelle 32. Aufsaugung von Gasen durch Holzkohle in Abhängigkeit von der Zeit.

| Zeit   | $p$ in Dyn/cm <sup>2</sup> |            |            |
|--------|----------------------------|------------|------------|
|        | Wasserstoff                | Sauerstoff | Stickstoff |
| 0      | 0,647                      | 0,667      | 0,600      |
| 5 sec  |                            | 0,387      |            |
| 10 sec |                            | 0,227      |            |
| 1 min  | 0,613                      | 0,0027     | 0,020      |
| 5 min  | 0,547                      | 0,002      |            |
| 20 min | 0,387                      |            |            |
| 1 st   | 0,253                      |            | 0,007      |
| 3 st   | 0,180                      | 0,002      |            |
| 10 st  | 0,180                      | 0,002      | 0,007      |

M. Daly und der Verfasser haben im Laboratorium der General Electric Co. einige Versuche über die Adsorption von Gasen durch Holzkohle bei niedrigen Temperaturen gemacht. Dabei wurden stark aktive Materialien, die von M. F. Dorsey geliefert wurden, verwandt und der Druck im Gefäß, welches ein Volumen von  $3000 \text{ cm}^3$  und einen seitlichen Ansatz zur Aufnahme von Holzkohle (5 g) hatte, mit einem Ionisationsmanometer gemessen. Die Apparatur wurde mit einer Kondensationspumpe evakuiert, während die Holzkohle länger als eine Stunde bei  $360^\circ \text{ C}$  entgaste. Darauf wurde das System von der Pumpe abgeschmolzen, der Druck gemessen und alsdann die Holzkohle durch flüssige Luft gekühlt. Die Drucke vor und nach der Kühlung gibt die Tabelle 33:

<sup>1)</sup> Woodrow: Phys. Rev. 4, 491, 1914.

Die Empfindlichkeit des Galvanometers, das in Verbindung mit einem Ionisationsmanometer verwandt wurde, war derart, daß  $3 \cdot 10^{-7}$  mm Hg noch sicher gemessen werden konnten.

Bei den Versuchen mit Wasserstoff wurde der Apparat wie oben beschrieben gebraucht; nur war ein weiteres Röhrchen seitlich angeschmolzen, in welchem sich ein kleines, dünnwandiges Glasgefäß ( $3 \text{ cm}^3$ ) befand, das mit Wasserstoff von bekanntem Druck gefüllt war. Nachdem Manometer, Holzkohle und Gefäß evakuiert waren, wurde dieses ganze System abgeschmolzen, der Druck der Restgase gemessen, die Wasserstoffampulle durch Klopfen zerstört und der nun vorhandene Druck beobachtet, während das Gefäß, das die Holzkohle enthielt, in flüssige Luft getaucht war. Es wurden, wie im vorhergehenden Versuch, 5 g stark aktivierte Holzkohle verwandt. Tabelle 34 zeigt einige Resultate.

Tabelle 33.

| V<br>cm <sup>3</sup> | Anfangsdruck p<br>Dyn/cm <sup>2</sup> | Enddruck<br>Dyn/cm <sup>2</sup> |
|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| 3000                 | 0,022                                 | 0,0004                          |
| 3000                 | 0,036                                 | 0,0004                          |
| 3000                 | 0,92                                  | 0,0006                          |

Tabelle 34.

Aufsaugung von Wasserstoff durch aktivierte Holzkohle  
(M. Daly und S. Dushman).

| v<br>cm <sup>3</sup> | Druck nach dem<br>Abschmelzen<br>Dyn/cm <sup>2</sup> | Anfangsdruck<br>des Wasserstoffes<br>Dyn/cm <sup>2</sup> | Enddruck bei<br>Raum-<br>temperatur<br>Dyn/cm <sup>2</sup> | Druck bei der<br>Temperatur der<br>flüssigen Luft<br>Dyn/cm <sup>2</sup> |
|----------------------|--|--|--|--|
| 3025                 | 0,0180   | 0,31   | 0,014  | 0,0004   |
| 100                  | 0,104  | 8,64   | 0,02   | 0,0004   |
| 3025                 | 0,022  | 8,33   | 2,0  | 0,15   |
| 100                  | 0,28   | 17,7   | 0,24   | 0,0016   |

Im allgemeinen war ungefähr eine Stunde zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes erforderlich, und es wurde in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von MacBain gefunden, daß der schnellen Anfangskondensation eine langsame Diffusion der Gase in die Holzkohle folgte.

Einen gewissen Anteil an der Aufsaugung hat ohne Zweifel das Manometer selbst bewirkt. Wie im folgenden Kapitel gezeigt werden wird, gibt es eine elektrisch bewirkte Gasauflagerung, welche in allen Glühkathodenapparaten stattfindet. Außerdem bildet sich bei Anwesenheit eines glühenden Metalles einatomiger

Wasserstoff, der bei der Temperatur der flüssigen Luft niedergeschlagen wird. Ein Versuch, der zur Abschätzung dieser Nebenwirkungen ohne Holzkohle ausgeführt wurde, ergab in einem Gefäß von 340 cm<sup>3</sup> Inhalt einen Druck von 0,0012 mm Hg nach der Abschmelzung. Beim Zerstören der Glashülle mit dem Wasserstoffinhalt stieg der Druck auf 0,005 mm Hg und fiel dann infolge Aufzehrung durch das Manometer auf 0,0015 mm Hg. Wurde das seitliche Röhrchen in flüssiger Luft gekühlt, so fiel der Druck im Lauf von sechs Stunden auf 0,00012 mm Hg. Beim Entfernen des Kühlmittels stieg er aber wieder auf 0,0009 mm Hg.

Bei den Messungen mit Holzkohle wurde darum der Heizfaden des Ionisationsmanometers nur während der für eine Ablesung erforderlichen Zeit erhitzt, so daß die aus der Heizung entstehende Fehlerquelle möglichst vermieden wurde.

Aus diesen Messungen ersieht man, daß es mit in flüssiger Luft gekühlter Holzkohle wohl möglich ist, bemerkenswerte Wasserstoffmengen zu adsorbieren und Restdrucke von weniger als  $10^{-7}$  mm Hg zu erhalten.

### 3. Die aktivierte Holzkohle.

Die Herstellungsmethoden für Holzkohle aus Kokosnuß, wie sie von M. W. Travers<sup>1)</sup>, J. W. Mac Bain<sup>2)</sup> u. a. gehandhabt wurden, sind folgende:

Die weichen Teile werden mehrere Stunden in einem Muffelofen auf Dunkelrotglut erhitzt. Hört dann schließlich die bei der Temperaturbehandlung stattfindende Gasabgabe auf, so steigert man die Erwärmung kurzzeitig, etwa 30 Sekunden, so stark, daß das Material hellrot glüht. Nachdem die so vorbereitete Holzkohle zur Verwendung als Adsorbent in das in Frage kommende Gefäß eingeführt ist, wird sie abermals mehrere Stunden, und zwar an der Pumpe, zur Abgabe von Gasen auf etwa 440° C erhitzt. Derartig vorbereitete Holzkohle hat in der darauffolgenden Abkühlungsperiode eine hohe Adsorptionsfähigkeit.

<sup>1)</sup> Travers, M. W.: Proc. Roy. Soc. 78, (A) 9, 1907.

<sup>2)</sup> Mac Bain, J. W.: Phil. Mag (6) 18, 916, 1909; Zs. f. phys. Chem. 68, 471, 1909.



Wie vorher bereits erwähnt ist und aus dem Vergleich der Resultate, die von verschiedenen Forschern erhalten wurden, hervorgeht, ist die Sorptionskraft der Holzkohle sehr stark von ihrer Struktur abhängig, d. h. hauptsächlich von ihrer Porosität. So wurde beobachtet, daß Holzkohle aus Kokosnußschale eine viel größere Sorption pro Volumeneinheit ermöglicht als solche aus weniger dichtem Ursprungsmaterial. Großes Interesse für die Untersuchung des Einflusses der Struktur der Holzkohle auf ihre Adsorptionskraft wurde während des letzten Krieges durch die Notwendigkeit der Entwicklung eines möglichst wirksamen Absorptionsmittels für Gasmasken gegeben. Die Folge war, daß sich eine vollständige Technik zur Schaffung einer besonders aktiven Form von Holzkohle entwickelte, welche nun auch der Hochvakuumtechnik von großem Nutzen ist<sup>1)</sup>.

Lemon beobachtete im Jahre 1915, daß verschiedene Proben von Holzkohle, die aus demselben Material („Kokosnußschale“) hergestellt waren, sehr stark in ihrer Sorptionskraft schwankten. Man fand darauf, daß dies durch Variationen in der Wärmebehandlung bedingt wurde, und daß ein beträchtliches Anwachsen der Sorptionskraft („Aktivität“) erhalten werden konnte, wenn man die Kohle bei 650° C wiederholt unter Vakuum setzte und jeder Evakuierung eine Sorption von Luft bei der Temperatur der flüssigen Luft folgen ließ. Andererseits ergab aber die Behandlung der Holzkohle mit Temperaturen zwischen 800 und 900° C bei gleichzeitigem Evakuieren eine Verringerung der Sorptionskraft.

Man kam zu der Ansicht, daß die nacheinanderfolgenden Sorptionen von Luft die nicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe, die in der Holzkohle vorhanden sind, oxydieren. Danach wurde ein Prozeß zur Aktivierung der Holzkohle durch Luft entwickelt, der im wesentlichen aus folgenden Operationen bestand<sup>2)</sup>:

1) Die Resultate wurden vom „Chem. Warfare Service U. S. A.“ erhalten und sind veröffentlicht bei: Lamb, A. B., Wilson, R. E., Chaney, N. K.: J. Ind. u. Eng. Chem. 11, 420, 1919 unter dem Titel: „Gas Mask Absorbents“. — Dorsey, F. M.: daselbst 11, 281, 1919: „Development of Activated Charcoal“. — Lemon, H. B.: Phys. Rev. 14, 282, Oct. 1919. — Chaney, N. K.: Trans. Am. Electrochem. Soc. 36, 91, 1919. Der Verfasser verdankt diesen Veröffentlichungen seine Kenntnis der Eigenschaften und Herstellung der aktivierten Holzkohle.

2) Dorsey, F. M.: a. a. O.

1. In der ersten Wärmebehandlung zerbrochener Kokosnußschale bei Temperaturen von 850—900° C.

2. In der darauffolgenden Luftbehandlung dieses, durch Siebe von 6—14 Maschen (pro Zoll) gesiebten, verkohlten Materials bei 350—400° C während einer gewissen Zeit.

Die wesentlichen Merkmale aktivierter Holzkohle sind<sup>1)</sup>:

1. Hohe Porosität und Feinkörnigkeit.

2. Das Vorhandensein von amorpher Kohle als Grundsubstanz.

3. Das Fehlen adsorbierter Kohlenwasserstoffe.

Um die so gekennzeichnete Kohle zu erhalten, ist es nötig, dichte Holzarten zu verwenden, die Destillation bei relativ niedrigen Temperaturen auszuführen und dann die Kohlenwasserstoffe zu oxydieren, ohne die Grundsubstanz der Kohle zu beschädigen. „Das für das Gelingen der letzten Operation notwendige Temperaturintervall ist relativ klein und beträgt nur etwa 50 bis 75° C.“ Für die Luftoxydation liegt es zwischen 350 und 450° C.

In neuerer Zeit wurde für die Aktivierung ein Dampfprozeß vorgezogen, für welchen das Temperaturoptimum zwischen 800 und 1000° C liegt. Diese Prozesse liefern Holzkohle, welche viel aktiver ist als die durch einfache Destillation gewonnene, auf die man sich zeitweise beschränkte.

„Aus der Neigung der Dampfdruckkurve von Flüssigkeiten, die auf solcher Holzkohle adsorbiert sind, gewinnt man das Ergebnis, daß die Poren, bei Voraussetzung zylindrischer Form, einen mittleren Durchmesser von ungefähr  $5 \cdot 10^{-7}$  cm haben, wonach dann 1 cm<sup>3</sup> aktivierter Holzkohle eine Oberfläche haben müßte, die größer als 1000 m<sup>2</sup> ist.“

Die Dichte der aktivierten Holzkohle aus Kokosnußschale ist 0,4. Daher muß nach dem eben Gesagten 1 g des Materials eine Oberfläche von 2500 m<sup>2</sup> besitzen. Nehmen wir an, daß die Gasaufnahme durch Holzkohle eine Kondensation von Gasmolekülen auf der Oberfläche ist und daß der Durchmesser eines Wasserstoffmoleküles ca.  $2 \cdot 10^{-8}$  cm ist, so würden näherungsweise 2000 cm<sup>3</sup> des Gases bei 0° C und 760 mm Hg erforderlich sein, um die Oberfläche von 1 g Holzkohle zu bedecken. Vergleichen wir damit die Adsorptionen, welche I. F. Homfray, Titoff und Firth selbst bei Atmosphärendruck erhalten haben, so sind diese sehr klein,

<sup>1)</sup> Lamb, A. B., Wilson, R. E., Chaney, N. K.: a. a. O.

was teilweise auf die geringere Porosität der dabei verwandten Holzkohle zurückzuführen ist.

Es ist in dieser Verbindung von Interesse, eine Ansicht über die Struktur der Holzkohle zu erwähnen, welche von M. K. Chaney<sup>1)</sup> entwickelt worden ist. Nach derselben besteht „Elementarkohle, nicht Diamant und Graphit, aus zwei Modifikationen, der aktiven und der inaktiven Form oder aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohle. Die primäre amorphe Kohle besteht im wesentlichen aus einem stabilen Kohlenwasserstoffkomplex, der auf aktiver oder  $\alpha$ -Kohle adsorbiert ist. Die aktive Modifikation bildet sich, wenn verkohlungs-fähige Substanzen bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, etwa 500—600° C durch chemische oder thermische Einflüsse zerlegt werden, die inaktive Form wohl durch ähnliche Zerlegungen, aber bei höheren Temperaturen, die im allgemeinen zwischen 600 und 700° C liegen. Die Temperatur, bei welcher molekulare Kohle entsteht, ist anscheinend der entscheidende Faktor dafür, ob die aktive oder inaktive Art entsteht.“

Die aktive Form ist durch eine sehr hohe spezifische Adsorptionskapazität charakterisiert. Chaney unterscheidet zwischen der wahren, charakteristischen Adsorptionskapazität der aktiven Form und ihrer Kapillarkapazität, vermöge derer Gas in den Poren der lockeren Strukturen, die sich bei der Verkohlung irgendeines verkohlungs-fähigen Materials bilden, aufgenommen wird, wie folgt: „Sättigt man einen Adsorbenten und mißt dann die wieder abgegebene Gasmenge, so beobachtet man, daß das in den Kapillarräumen absorbierte Gas sehr schnell wieder abgegeben wird, während das außerdem adsorbierte sehr langsam wieder austritt. Also ist, nachdem die rapide Gasabgabe aufgehört hat, das Gewicht des zurückgehaltenen Gases ein Maß für die Menge der vorhandenen aktiven Kohle (‘retentivity’).“ Diese Versuche, die an Holzkohle der Vorkriegszeit ausgeführt wurden, zeigten, daß deren Adsorptionskapazität meistens ganz und gar kapillar war und von der Struktur abhing, die durch die Destillation primärer Kohle gebildet wurde. Diese Kapazität war im Vergleich zu der der heutigen Materialien außerordentlich klein.

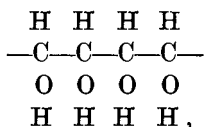
Das Problem der Herstellung aktiver Holzkohle besteht nach Chaney darin, Methoden zu ersinnen, um die bei der aktiven Kohle

<sup>1)</sup> Chaney, N. K.: a. a. O.

im Augenblick ihrer Bildung adsorbierten Kohlenwasserstoffe von der Oberfläche zu entfernen. Diese adsorbierten Gase bilden mit der Kohle sehr feste Verbindungen; das Produkt bezeichnet er als primäre Kohle, weil es das erste Produkt ist, welches bei der Destillation bei niedrigen Temperaturen entsteht. Die Methoden der Vorbereitung aktiver Holzkohle durch Oxydation mit Dampf und ähnlichen Mitteln hat darum hauptsächlich den Zweck, diese adsorbierten Kohlenwasserstoffe wieder fortzuschaffen.

Über den Mechanismus der kapillaren und der wirklichen Adsorption bemerkt Chaney: „Die einfachste Annahme ist, daß die Kapillaradsorption die Füllung der vorhandenen Zellen mit Flüssigkeiten ist, die durch erniedrigte Oberflächenspannung bedingt wird und von der Größe der Kapillaren, d. h. also nur von der physikalischen Struktur des Materials abhängt. Die spezifische Kapazität kann man sich dagegen als ein Kraftfeld vorstellen, welches wahrscheinlich durch freie Valenzkräfte gebildet wird und unabhängig von der physikalischen Struktur des Adsorbenten ist, d. h. es ist äquivalent einer Adsorption auf einer ebenen Oberfläche.“

Während die Diskussion der Adsorptionstheorie in einem folgenden Kapitel geschieht, soll schon hier darauf hingewiesen werden, daß Langmuir den Standpunkt vertritt, daß die wahre Adsorption in einer Kondensation von Gas in einer Schichtdicke vom Durchmesser eines Atoms auf der Oberfläche des betreffenden Materials besteht. Wie gezeigt worden ist, sind die älteren Daten über die Adsorption von Gasen durch Holzkohle mit dieser Ansicht nicht in Übereinstimmung. Langmuir hat bei der Betrachtung der Sorption von Gasen durch aktivierte Holzkohle darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, daß wirklich poröse Körper, wie etwa Holzkohle, wahrscheinlich aus Atomen bestehen, die in verzweigten, sehr komplizierten Ketten zusammenhängen. „Der Faden aus Zellulose, aus welchem im allgemeinen Holzkohle gewonnen wird, besteht praktisch aus endlosen Atomgruppen folgender Art:



<sup>1)</sup> Langmuir, I.: J. Am. Chem. Soc. 38, 2221, 1916.

die durch primäre Valenzkräfte in ihrer Längsrichtung und durch sekundäre quer zur Längsrichtung zusammengehalten werden. Werden die Wasserstoff- und Sauerstoffatome durch Wärme angetrieben, so bleiben die Kohlenstoffatome meistens in ihren Ketten, doch treten gewisse Querbindungen zwischen denselben auf und die Porosität der Holzkohle vergrößert sich so ohne Zweifel bis herab zu atomaren Dimensionen. Der ungesättigte Zustand der Kohlenstoffatome erklärt die praktische Unmöglichkeit der Entfernung der letzten Spuren von Sauerstoff und Wasserstoff aus jeder Form von amorpher Kohle.“

„Nach dieser Auffassung ist es bei einer Struktur solcher Art bedeutungslos, von einer Oberfläche zu reden, auf welcher Adsorption stattfinden kann.“ Auf ebenen Oberflächen würde die maximale Adsorption einer Schicht von der Dicke eines Moleküldurchmessers entsprechen; bei Holzkohle gibt es jedoch keine definierte Oberfläche, welche von einer einmolekularen Schicht bedeckt werden kann. Die Kohlenstoffatome müßten sonst durch Räume getrennt sein, die mindestens ein oder zwei Moleküle des Gases aufnehmen können; sie sind aber zu klein, um auch nur ein Molekül aufzunehmen.

Man sieht, daß Chaney mit Langmuir darin übereinstimmt, daß die spezifische Adsorptionskapazität der aktivierten Holzkohle ein Maß für die Größe der Gasmenge ist, die in einer einmolekularen Schicht kondensiert ist.

H. Briggs<sup>1)</sup> schließt als Resultat seiner Untersuchung über die Adsorption von Gasen auf Holzkohle und dem Gel der Kieselsäure, daß nicht nur der chemische Charakter eines Materials auf seine Eigenschaft als Gasadsorbent einwirkt, sondern auch der Grad der Kanalisation der Substanz, d. h. seine mikroskopische oder ultramikroskopische Porosität, und der Grad der Porosität in der molekularen Dimension die Adsorptionskraft stark beeinflussen. Aus den Messungen über die Oberfläche der Poren, die von Lamb, Wilson und Chaney<sup>2)</sup> ausgeführt wurden, folgert Briggs, daß „der größere Teil der inneren gashaltigen Räume bei einem wirksamen Adsorbenten aus Durchgängen besteht, welche nicht viel größer als die Gasmoleküle

---

<sup>1)</sup> Briggs, H.: Proc. Roy. Soc. (London) 100, 88, 1921.

<sup>2)</sup> Vgl. Fußnote 1 S. 169.

sind.“ Entgegen der Annahme von Chaney über die Existenz von zwei allotropen Modifikationen der aktiven Holzkohle, die jedoch nicht genügend durch das Experiment gestützt ist, schließt er, daß die Wirksamkeit aktivierter Holzkohle durch das Vorhandensein molekularer Zwischenräume bedingt wird.

H. H. Sheldon<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß, während gewöhnlicher Stickstoff auf Holzkohle bedeutend leichter als Wasserstoff adsorbiert wird, es durch angemessene Behandlung möglich ist, eine Holzkohle zu gewinnen, in welcher sich die relativen Adsorptionskapazitäten für diese beiden Gase umgekehrt verhalten. Auch hat er eine beträchtliche Verbesserung der Adsorptionskapazität dadurch erreicht, daß er die Holzkohle bei 600° C evakuierte, darauf Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen adsorbieren ließ und diesen wiederum bei höheren Temperaturen herausgepumpt hat.

J. C. Philips, S. Dunnill und O. Workman<sup>2)</sup> haben ähnliche Beobachtungen mit Kohle, die aus Holz gewonnen wurde, gemacht. Je größer die Möglichkeiten für den Zutritt von Luft zum Material während der Heizung waren, desto größer wurde die Sorptionskraft. Sie beobachteten auch, daß die Zunahme der Aktivität von einer Abnahme der Dichte begleitet war, also nach Briggs, durch eine Vergrößerung der Molekularporosität.

Kürzlich hat H. H. Lowry<sup>3)</sup> die Ergebnisse einer interessanten Untersuchung über den Gasgehalt der nichtaktivierten Kohle, die aus Anthrazit gewonnen wurde, mitgeteilt. Er fand, daß „der Wasserstoffgehalt eine Funktion der Maximaltemperatur war, mit der dies Material behandelt wurde. Je höher die Temperatur, um so geringer war der Wasserstoffgehalt. Wasserstofffreie Kohle konnte nicht unterhalb der Temperatur erhalten werden, bei welcher Graphitbildung eintritt“. Mit abnehmendem Wasserstoffgehalt verkleinerte sich das Volumen der Poren, wodurch auch die Sorptionskapazität sank. Lowry sieht dies Ergebnis „in Übereinstimmung mit allen darüber bekannten Tatsachen, daß nämlich sog. amorphe Kohle ein Kohlenwasserstoff von nie-

1) Sheldon, H. H.: Phys. Rev. 16, 165, 1920.

2) Trans. Chem. Soc. 117, 362, 1920.

3) Lowry, H. H.: J. Am. Chem. Soc. 46, 1924.

drigem Wasserstoffgehalt ist, der aus polymerisierten Rückständen des thermisch abgebauten Kohlenwasserstoffes von größerem Wasserstoffgehalt besteht und daß jede Behandlung, die darauf hinzielt, die Sättigung der Rückstände zu vermeiden, die Sorptionskapazität der Holzkohle erhöhen muß“.

Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit den Resultaten, die der Verfasser selbst erhalten hat. Es zeigte sich eine bemerkenswerte Verbesserung der Aufnahmefähigkeit von Holzkohle, wenn sie vor ihrer Verwendung bei Hochvakuumarbeiten mehreremal mit Gasen gesättigt und wieder evakuiert worden war.

Die Erfahrungen mit aktivierter Holzkohle sind zwar ermutigend, doch weiß man nicht sicher, ob es erlaubt ist, aus den experimentell vorliegenden Daten der Adsorptionskapazität bei höheren Drucken auf das Verhalten derselben bei geringeren zu schließen; denn während bei höheren Drucken und niedrigen Temperaturen, bei denen sich die meisten Gase in der Nähe ihres Verflüssigungspunktes befinden, die gegenseitige Anziehung der Gasmoleküle untereinander sehr viel stärker ist als zwischen ihnen und der Oberfläche eines festen Körpers, ist bei geringen Drucken gerade das Gegenteil der Fall<sup>1)</sup>.

## Absorption von Wasserstoff durch Palladiumschwamm.

### 1. Absorptionsbeziehungen.

Wird Palladium erhitzt, so gestattet es dem Wasserstoff freien Durchtritt. Diese Erscheinung wurde früher bei gasgefüllten Röntgenrohren benutzt, um Röhren, die durch die elektrische Aufzehrung der Restgase beim Durchgang von Entladungen immer härter wurden, wieder weich zu machen, um mit ge-

---

<sup>1)</sup> Obgleich es nicht streng zu diesem Thema gehört, soll erwähnt werden, daß die selektive Sorption von Gasen durch Holzkohle zur Gasreinigung benutzt wird. Z. B. wird Helium zwecks Reinigung von Stickstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffresten bei der Temperatur der flüssigen Luft über Holzkohle geleitet. — Vgl. Lemon, H. B., and Blotgett, K.: Studies of the Adsorption of Gases by Charcoal: Phys. Rev. 14, 349, 1920. — Wilson, R. E.: Note on the Adsorption of Nitrogen and Oxygen on Charcoal: Phys. Rev. 16, 8, 1920.

ringeren Spannungen auszukommen. Dabei wurde Wasserstoff vom Metall absorbiert und diffundierte durch dasselbe in das Gefäß hinein.

Die Absorption von Wasserstoff durch Palladium ist von einer Anzahl von Forschern studiert worden. Hoitsema<sup>1)</sup> fand, daß das Absorptionsgesetz bei Temperaturen über 100° C wie folgt lauten muß:

$$V = k \sqrt{p}. \quad (68)$$

$V$  ist hier das absorbierte Volumen pro Gewichtseinheit des Metalles und  $p$  der Druck. Die Absorption wurde bei Temperaturen von 0 bis 250° C im Druckintervall von 1—5000 mm Hg gemessen, so daß diese Resultate über eine Verwendbarkeit von Palladium als Absorbent bei geringen Drucken und niedrigen Temperaturen nichts aussagen. Erwähnt werde nur noch, daß die Messungen an Palladiumschwamm und auch an Metallfolie vorgenommen wurden.

A. Sieverts<sup>2)</sup> hat das Verhalten von Wasserstoff und Palladium (Draht, Folie und Schwamm) untersucht, um eine befriedigende Theorie dieser Erscheinung zu entwickeln. Er nahm an, daß die Absorption eine wirkliche Auflösung ist. Das durchgemessene Druckintervall ging von 1—760 mm Hg für Temperaturen bis herauf zu 820° C. Die Auflösbarkeit schwankte mit der Natur des verwandten Probekörpers. Bei höheren Drucken war die Beziehung

$$V = k_1 \sqrt{p} + k_2 p \quad (69)$$

mit den gewonnenen Daten in besserer Übereinstimmung als Gleichung (68) und wurde für sämtliche Proben bestätigt.

A. Holt, E. C. Edgar und J. B. Firth<sup>3)</sup> haben angenommen, daß Palladium, soweit die Absorption in Frage kommt, sowohl in aktiver als auch in inaktiver Modifikation bestehen kann und daß die Aktivität mit der Zeit geringer werden kann. Durch Erhitzen in Wasserstoff konnten sie die Absorptionskraft wieder beleben. Ferner zeigte Palladium Diffusionserscheinungen,

<sup>1)</sup> Hoitsema: Z. f. phys. Chem. 17, 1895.

<sup>2)</sup> Sieverts, A.: Z. f. phys. Chem. 88, 103 u. 451, 1914. Dort sind weitere Literaturangaben zu finden.

<sup>3)</sup> Z. f. phys. Chem. 82, 513, 1913.



wie sie ähnlich von Mac Bain bei Wasserstoff und Holzkohle beobachtet wurden.

S. Valentiner hat eine Reihe Messungen über die Absorption von Wasserstoff bei relativ geringen Drucken ausgeführt<sup>1)</sup>. Die Resultate sind nicht sehr befriedigend. Es wurde gefunden, daß bei denselben Gleichgewichtsdrucken verschiedene Proben verschiedene Gasmengen absorbierten. Anscheinend variiert also die Absorptionskraft nicht nur mit dem Grad der Feinheit des Palladiumschwammes, sondern auch mit seiner vorhergehenden Wärmebehandlung während des Evakuierungsprozesses. Einige der von Valentiner erhaltenen Daten sind in Tabelle 35 zu-

Tabelle 35.  
Absorption von Wasserstoff durch Palladiumschwamm  
(Valentiner).

| 20° C             |                                | 20° C             |                                | — 190° C          |                                |
|-------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| <i>p</i><br>mm Hg | <i>V</i><br>cm <sup>3</sup> /g | <i>p</i><br>mm Hg | <i>V</i><br>cm <sup>3</sup> /g | <i>p</i><br>mm Hg | <i>V</i><br>cm <sup>3</sup> /g |
| 0,001             | 0,10                           | 0,014             | 0,27                           | 0,0005            | 2,05                           |
| 0,005             | 0,26                           | 0,031             | 0,33                           | 0,0015            | 2,11                           |
| 0,037             | 0,40                           | 0,056             | 0,37                           | 0,001             | 3,06                           |
| 0,110             | 0,52                           | 0,087             | 0,41                           | 0,001             | 9,1                            |
| 0,190             | 0,59                           | 0,184             | 0,49                           | 0,002             | 33,0                           |
| 0,315             | 0,70                           | 0,30              | 0,55                           | 0,005             | 40,0                           |
| 0,52              | 0,82                           | 0,52              | 0,61                           | 0,012             | 47,2                           |
| 0,76              | 0,92                           | 0,88              | 0,67                           | 0,025             | 63,0                           |

sammengestellt. Das merkliche Anwachsen der Absorptionskraft bei —190° C ist ganz deutlich zu erkennen, obgleich die wirkliche Absorption für ein und denselben Gleichgewichtsdruck sehr stark variiert. In der Tabelle bedeutet *p* den Druck in mm Hg und *V* das Volumen bei Normaldruck und Normaltemperatur pro g Palladiumschwamm.

Verglichen mit der Adsorption von Wasserstoff auf Holzkohle (Tabelle 34) ist die Absorption durch Palladium bei der Temperatur der flüssigen Luft bedeutend größer.

## 2. Vorbereitung von Palladiumschwamm.

Die Methode zur Vorbereitung von Palladiumschwamm hat Hoitsema beschrieben. Abgesehen von kleinen Variationen ist die-

<sup>1)</sup> Valentiner, S.: Verh. d. D. Phys. Ges. 3, 1003, 1911.

selbe auch vom Verfasser wie folgt benutzt worden: Das Palladium, in Form von Plättchen oder Drähten, wurde in Königswasser aufgelöst, auf einem Wasserbad verdampft, bis die Säuredämpfe verschwunden waren, die Lösung alsdann verdünnt, erwärmt und schließlich konzentrierte Lösung von Natriumkarbonat hinzugefügt, um die freie Säure zu neutralisieren. Darauf wurde eine kleine Menge Essigsäure zugesetzt, die Lösung abermals erwärmt und eine warme konzentrierte Lösung von Ameisensäurem Natrium hinzugefügt. Das Palladium fiel dann als schwarzer, flockiger Niederschlag aus, der sich sehr schnell auf dem Boden absetzte. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und der Niederschlag so lange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis sich keine Spuren von Chloriden mehr zeigten. Der Palladiumschwamm wurde darauf mit Alkohol gewaschen und in ein U-förmiges Rohr gebracht, worin er durch strömende Luft getrocknet und darauf evakuiert wurde. Das U-Rohr mußte zwei seitliche Röhren haben, durch welche das Gas strömen konnte, und außerdem zwei Verengungen, die das spätere Abschmelzen erleichterten. Nach der Vorevakuierung bei leichter Erwärmung des U-Rohres ließ man einige Zeit Wasserstoff über den Palladiumschwamm streichen und schmolz das Gefäß noch während des Strömens des Wasserstoffes ab. Auf diese Weise bleibt der Palladiumschwamm mit dem Wasserstoff im Gleichgewicht und kann lange Zeit aufbewahrt werden, ohne an Aktivität einzubüßen.

Zur Verwendung bei Evakuierungsprozessen wird er der dann erst zu öffnenden U-Röhre entnommen. Es ist gut, die Oberfläche des Palladiumschwammes mit Glaswolle zu bedecken, um zu verhindern, daß er in das Vakuumgefäß kommt.

### 3. Versuche zur Erzeugung hoher Vakua mit Hilfe von Palladiumschwamm.

Es sind eine Anzahl von Versuchen von A. G. Huntley, M. Daly und S. Dushman ausgeführt worden, die ergaben, daß das Verhalten von Palladiumschwamm sich zwar als durchaus regellos erwies, daß es aber möglich war, ein Material mit außerordentlich hoher Absorptionskraft zu erhalten.

Es wurde ein Ionisationsmanometer, welches in einem seitlichen Ansatzrohr ungefähr 1 g Palladiumschwamm enthielt, mit einer Kondensationspumpe gut evakuiert und abgeschmolzen.

Der Restgasdruck betrug ungefähr 0,00015 mm Hg (die Gase waren wahrscheinlich Stickstoff und Wasserstoff). Wurde der Ansatz in flüssige Luft getaucht, so sank der Druck auf 0,000003 mm Hg bei glühendem Manometerfaden. Unterbrach man den Heizkreis für einige Zeit und schaltete ihn darauf einen Augenblick wieder ein, um zu messen, so beobachtete man, daß der Druck noch weiter, und zwar bis auf 0,0000004 mm Hg gefallen war. Anscheinend fand aber noch eine fortgesetzte, langsame Gasabgabe von den Wänden des Manometers und der Heizfadenzuführungen, selbst nach dem längere Zeit währenden Elektronenbombardement der Metallteile, statt, denn bei anderen Experimenten wurden Drucke bis 0,0000001 mm Hg erreicht.

Es wurden ferner Experimente ausgeführt, wobei Palladiumschwamm als Absorber für die zurückgebliebenen Gase in einem kleinen Kenotron<sup>1)</sup> diente, welches nur von einer Ölpumpe evakuiert worden war. Es wurde eine gewöhnliche Evakuierungseinrichtung, wie sie etwa für Glühlampen gebraucht wird, verwandt. Sie lieferte einen Druck von ungefähr 0,00075 mm Hg. Einige Milligramm Palladiumschwamm wurden in das Kenotron von ungefähr 100 cm<sup>3</sup> Volumen gebracht. Dasselbe enthielt einen Wolframfaden für 6 Volt und 2,5 Amp. und eine zylindrische Molybdänanode von ungefähr 6,5 mm Durchmesser und 22 mm Länge. Das Rohr wurde evakuiert, während es sich 30 Minuten in einem Ofen mit einer Temperatur von 360° C befand. Unmittelbar darauf wurde es abgeschmolzen und der Metallzylinder dann durch Elektronenbombardement bis zur Weißglut erhitzt, indem man den Heizfaden zur Kathode machte. Die frei werdenden Gase wurden durch den Palladiumschwamm sehr schnell absorbiert, trotzdem seine Temperatur über Raumtemperatur war. Schließlich wurde das Vakuum so gut, daß man eine ausgezeichnete Raumladungscharakteristik erhielt. Besondere Versuche hatten früher gezeigt, daß zur Erreichung dieser ein Druck von höchstens 0,0000325 mm Hg erlaubt ist. Ähnliche Resultate wurden mehrfach erhalten, und in der Tat wurden eine große Anzahl von kleinen Elektronenventil- und Steuerrohren auf diese Weise evakuiert, so daß man ohne Kondensationspumpen und flüssige Luft auskam.

<sup>1)</sup> Glühkathodenventilrohr.

Da aber spätere Untersuchungen zeigten, daß dieselben Resultate mit der aktivierten Holzkohle sehr viel einfacher erreicht werden konnten, und da ferner einige Proben von Palladiumschwamm aus nicht aufgeklärten Gründen keine Absorptionskraft zeigten, wurde diese Methode nur kurze Zeit benutzt. Die Resultate zeigen jedoch interessante Möglichkeiten der Erzeugung hoher Vakua durch Palladiumschwamm und es sollten wohl weitere Versuche unter dem Gesichtspunkt der Erreichung der sicheren Aktivität gemacht werden. Dabei wäre vielleicht zu bedenken, daß kürzlich nach E. E. Maxted<sup>1)</sup> Schwefelwasserstoff die Absorptionskraft von Palladiumschwamm vernichtet. Ähnliche Einwirkungen sind schon lange Zeit bei anderen metallischen Katalysatoren bekannt, so daß wahrscheinlich die gleichen Gründe auch das Verhalten von Palladiumschwamm verursachen.

## Sorption von Gasen durch Glas, Metall und andere Substanzen.

### 1. Allgemeine Bemerkungen über Sorption von Gasen.

Die Sorptionserscheinungen sind, wie schon vorher gesagt wurde, für die Hochvakuumtechnik wichtig, weil sie Methoden zum Aufzehren von Restgasen in abgeschmolzenen Systemen liefern. In den meisten Fällen sind Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasserdampf fortzuschaffen. Da die zu evakuierenden Gefäße aus Glas oder Metall bestehen, auch im Inneren Metallteile haben, ist das Verhalten der verschiedenen Glas- und Metallarten in bezug auf die Sorption und Abgabe von Gasen von großer Wichtigkeit.

Bei Holzkohle und Palladiumschwamm, deren Verhalten in den vorhergehenden Abschnitten besprochen wurde, nimmt der Sorbent einen Teil des Gases, mit dem er in Berührung gebracht wird, auf. Diese Gasaufnahme hängt jedoch nicht nur von der Temperatur des Sorbenten, sondern auch von der anfänglich vorhandenen Gasmenge ab. Desgleichen werden die verschiedenen Gase von ein und demselben Sorbenten in sehr verschiedenem Maße aufgenommen, wie es für Holzkohle ja

<sup>1)</sup> Maxted, E. B.: J. Chem. Soc. 115, 1050, 1919.

bereits gezeigt worden ist. Tabelle 36, die der Arbeit von Freundlich<sup>1)</sup> entnommen ist, gibt einen Vergleich über das Verhalten von Holzkohle, Meerschaum und Glaspulver als Adsorbenten.

Tabelle 36. Adsorption von Gasen auf verschiedenen Adsorbenten.

| Adsorbent            | Gas                | Adsorbiertes Volumen bei 100 mm Hg und 0° C in cm <sup>3</sup> /g |
|----------------------|--------------------|---|
| Holzkohle . . . . .  | CO <sub>2</sub>    | 24,9  |
|                      | NH <sub>3</sub>    | 95,1  |
|                      | SO <sub>2</sub>    | 73,6  |
|                      | CH <sub>3</sub> Cl | 57,7  |
| Meerschaum . . .     | NH <sub>3</sub>    | 84,5  |
|                      | SO <sub>2</sub>    | 24,3  |
|                      | CH <sub>3</sub> Cl | 27,1  |
| Glaspulver . . . . . | CO <sub>2</sub>    | 1   |
|                      | NH <sub>3</sub>    | 9   |
|                      | SO <sub>2</sub>    | 6   |

Die Holzkohle ist besonders bei niedrigen Temperaturen für die meisten Gase ein sehr kräftiger Adsorber, und ihr Verhalten hat, wie ausführlich mitgeteilt ist, zu weitgehendem Studium Anlaß gegeben. Eine ganze Reihe anderer Substanzen mit denselben Eigenschaften, wie Meerschaum, gepulvertes Glas, Kiesel-erde, Tonerde, Glaswolle, Thorerde u. a., sind im allgemeinen in fein verteiltem Zustand als Adsorber verwandt worden. Ferner ist das Gel der Kieselsäure in bezug auf seine Adsorptionskraft für SO<sub>2</sub><sup>2)</sup>, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub><sup>3)</sup> untersucht worden, und Merton<sup>4)</sup> hat beobachtet, daß fein verteiltes Kupfer, welches durch Reduktion einer Lösung eines Kupfersalzes erhalten wurde, Kohlenwasserstoffe, Stickstoff und Wasserstoff mit großer Schnelligkeit adsorbiert. Das Kupfer soll aber nicht über 250° C erhitzt wer-

<sup>1)</sup> Freundlich: Kapillarchemie 97, 1909.

<sup>2)</sup> Gavack, J. Mac jr., and Patrick, W. A.: J. Am. Chem. Soc. 42, 946, 1920. — Patrick, W. A.: Chem. and Met. Engr. 22, 949, 1920.

<sup>3)</sup> H. Briggs (a. a. O.) hat nachgewiesen, daß die Adsorptionskapazität des Gels der Kieselsäure durch Wärmebehandlung beeinflußt wird.

<sup>4)</sup> Merton: J. Chem. Soc. (London) 105, 645, 1914.

den. Beim Gebrauch verliert es allmählich seine Adsorptionskraft. Merton hat bei seinen Versuchen gefunden, daß man mit diesem Effekt des Kupfers einen Raum, der mit einer Ölpumpe vorevakuert ist, bis zu solchem Grade auspumpen kann, daß er „nicht mehr leitend“ ist.

Im allgemeinen werden adsorbierte Gase bei der Erhitzung des Adsorbens wieder abgegeben; d. h. der Vorgang ist praktisch umkehrbar. Die Sorption von Sauerstoff durch Holzkohle und die Metalle Platin und Palladium ist jedoch anderer Natur. Wird Holzkohle, nachdem sie Sauerstoff aufgenommen hat, erhitzt, so kann man nur einen Teil des aufgenommenen Gases als Sauerstoff wieder zurückerlangen. Der Rest wird als Kohlenoxyd und Kohlendioxyd abgegeben.

Die Resultate neuerer Untersuchungen über dieses Verhalten von H. H. Lowry und G. A. Hulett<sup>1)</sup> führen zu dem Schluß, daß ein Teil des Sauerstoffes auf der Oberfläche der Holzkohle adsorbiert wird und durch Erhitzung wieder zurückgewonnen werden kann, während der Rest des aufgenommenen Sauerstoffes als eine Art Oberflächenverbindung auf der Holzkohle gebunden gehalten wird, die bei gewöhnlichen Temperaturen stabil ist, bei 200° C und darüber aber als Kohlenoxyd und Kohlendioxyd auseinanderfällt. Auch Platinmoor, das ähnlich wie Palladiumschwamm präpariert ist, kann an Sauerstoff zwar mehr als das 800fache seines eigenen Volumens aufnehmen, denselben aber nur mit großen Schwierigkeiten wieder abgeben, was zeigt, daß die Sorption hier kein umkehrbarer Vorgang ist. Man vermutet in diesem Fall, daß auf der Oberfläche Platinoxid gebildet wird<sup>2)</sup>. In einem folgenden Abschnitt soll gezeigt werden, daß diese Sorptionserscheinung von den gewöhnlichen umkehrbaren Fällen nicht wesentlich verschieden ist.

## 2. Sorption von Gasen durch Metalle.

Eine große Zahl von Untersuchungen zeigt, daß die Sorptionserscheinungen von Gasen durch Metalle sehr komplizierter

---

1) J. Am. Chem. Soc. 42, 1408, 1920. Die Arbeit enthält viele Literaturangaben.

2) Engler und Woehler: Z. anorg. Chem. 29, 1, 1902. — Mond, Ramsay, Shields: Z. f. phys. Chem. 25, 657, 1898.

Natur sind<sup>1)</sup>. Man hat es hierbei mit wirklicher Adsorption, mit Auflösung von Gasen in Metallen, wobei sich dieselben auch wie Lösungen verhalten, und mit Vorgängen zu tun, die zur Bildung stabiler chemischer Verbindungen führen. Ferner darf man nicht unerwähnt lassen, daß es unter den Sorptionserscheinungen immer noch einige gibt, über deren Mechanismus man sich noch keine befriedigende Vorstellung machen kann. Man nimmt an, daß es sich dabei um Vorgänge physikalisch-chemischer Natur handelt, die im Grenzgebiet beider Disziplinen liegen und zur Zeit noch nicht recht zugänglich sind. Es scheint darum am vorteilhaftesten zu sein, in diesem Abschnitt nur Vorgänge zu besprechen, in welchen eine Absorption von Gasen durch Lösung in Metallen stattfindet. Hierüber gibt das Verhalten von Wasserstoff in Gegenwart verschiedener Metalle sehr guten Aufschluß und ist so für den Vakuumtechniker von besonderem Interesse.

Die Sorption von Wasserstoff durch Palladiumschwamm ist früher bereits besprochen. Es zeigte sich, daß man es bei niedrigen Temperaturen sicherlich mit einer Oberflächenkondensation zu tun hat. Andererseits lassen die Versuchsergebnisse auch darauf schließen, daß sich der Wasserstoff bei höheren Temperaturen im Palladium im Atomzustand löst. Dasselbe gilt für Platin und Wasserstoff. Platinmoor kann dabei aber nur etwa das 100fache seines eigenen Volumens an  $H_2$  aufnehmen<sup>2)</sup>, und ist demnach als Aufsaugungsmittel für Restgase in Vakuumgefäßen weniger geeignet als Palladiumschwamm.

A. Gutbier und seine Mitarbeiter<sup>3)</sup> haben das Verhalten von Wasserstoff bei Anwesenheit von Platin und Iridium untersucht. Das Maximum der Absorptionskraft für Platinmoor lag bei  $0^\circ C$ , das für Iridium jedoch bei  $20^\circ C$ . Es wurde ferner beobachtet, daß Platinmoor dabei etwa das 160fache seines Volumens an Wasserstoff aufnimmt, Iridiumschwamm jedoch nur einmal sein eigenes Volumen. Die Sorptionskapazität des Iridiums zeigte sich also sehr viel geringer als die von Platin.

Das Verhalten von Wasserstoff gegen Tantal ist den vorhergehenden Erscheinungen in vieler Hinsicht ähnlich.

1) Eine allgemeine Literaturübersicht ist zu finden: Trans. Faraday Soc. 14, 173, 232, 1919.

2) Literaturangaben bei Bancroft: J. Frankl. Inst. 185, 29, 1918.

3) Ber. d. D. Chem. Ges. 52, B, 1366—1374, 1919.

v. Pirani<sup>1)</sup> hat beobachtet, daß Tantal das 740fache seines Volumens aufnehmen kann, wenn es vorher in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt wird. Bei der etwa darauffolgenden Erhitzung im Vakuum gibt es jedoch nur ungefähr 550 Volumina ab, während der Rest des aufgenommenen Gases erst beim Schmelzpunkt des Metalles wieder freigegeben wird. Bekannt ist auch, daß ein Tantaldraht durch den eingeschlossenen Wasserstoff außerordentlich spröde wird und daß sich sein elektrischer Widerstand dadurch beträchtlich erhöht<sup>2)</sup>.

Eine sorgfältigere Untersuchung der Sorption von Wasserstoff durch Tantal ist von A. Sieverts und E. Bergner<sup>3)</sup> ausgeführt worden. Sie beobachteten, daß die Menge des vom Metall aufgenommenen Gases mit wachsender Temperatur sinkt, wie es ja auch für Wasserstoff und Palladiumschwamm der Fall ist, und daß ein Draht, der im Vakuum auf 1200° C erhitzt wurde, danach bei Temperaturen über 500° C Wasserstoff nur sehr langsam absorbiert. War der Draht jedoch bei höheren Temperaturen einmal mit H<sub>2</sub> gesättigt, so absorbierte er später bei niedrigeren Temperaturen sehr viel leichter. Die aufgenommene Gasmenge kann bei gewöhnlichen Drucken aus der Beziehung:

$$V = k \cdot m \sqrt{p} \quad (70a)$$

errechnet werden, worin ist:

$m$  = Gewicht des Tantals,  
 $p$  = Druck des Wasserstoffes.

Tabelle 37.  
 In Tantal gelöster Wasserstoff.

| $p = 760 \text{ mm Hg}$ |           |           |           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
| $T$<br>°C               | $G$<br>mg | $T$<br>°C | $G$<br>mg |
| 100                     | 400       | 630       | 51,2      |
| 183                     | 377       | 730       | 33,4      |
| 263                     | 327       | 830       | 20,3      |
| 314                     | 297       | 930       | 14,9      |
| 474                     | 157       | 1030      | 11,9      |
| 530                     | 107       | 1130      | 9,6       |
|                         |           | 1230      | 8,0       |

Ebenso wie bei Palladium muß man annehmen, daß sich der Wasserstoff in diesem Fall im Metall einatomig befindet. Die Auflösbarkeit von Wasserstoff für verschiedene Temperaturen wird in Tabelle 37

gezeigt. Sie ist bei geringen Drucken kleiner, als es auf Grund der Gleichung 70a zu erwarten ist.

<sup>1)</sup> v. Pirani: Z. f. Elektrochem. 11, 555, 1905.

<sup>2)</sup> Ähnliche Einflüsse adsorbierter Gase auf Kohlenfäden hat K. Sickel beobachtet: Z. f. Phys. 4, 288, 1921.

<sup>3)</sup> Ber. d. D. Phys. Ges. 44, 2394, 1911.



Dieselben Forscher haben ferner beobachtet, daß Wolfram Wasserstoff nur in sehr geringen Mengen absorbiert.

Für Kupfer, Eisen und Nickel haben die sorgfältigen Untersuchungen von A. Sieverts und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> ergeben, daß die Menge des bei irgendeiner gegebenen Temperatur im Metall gelösten Wasserstoffes mit dem Druck nach der Beziehung:

$$V = k \sqrt{p} \quad (70 \text{ b})$$

zusammenhängt, die zeigt, daß sich der Wasserstoff einatomig in Lösung befindet. Es wurde ferner gefunden, daß die im

Metall gelöste Wasserstoff-

menge im Gegensatz zur Ad-

sorption nur von der Masse

des Metalles und nicht von

der Größe seiner Oberfläche

abhängt. Desgleichen wächst

das Auflösungsvermögen mit

der Temperatur, während die

Adsorptionskraft mit wach-

sender Temperatur abnimmt.

Abb. 90 gibt Vergleichskurven

für aufgelöste Mengen von

Wasserstoff in Nickel, Eisen

und Kupfer wieder. Man er-

kennt daraus, daß Nickel bei

höheren Temperaturen sehr

beträchtliche Mengen von

Wasserstoff aufzulösen vermag.

Beim Schmelzpunkt nimmt

das Absorptionsvermögen ganz

allgemein rapide zu, wie es

die gestrichelten vertikalen

Kurvenstücke für Nickel und

Eisen zeigen. Dabei kann dann

Nickel das 12fache Eigen-

volumen an  $H_2$  aufnehmen.

Das Gleichgewicht zwischen

Metall und Gas wird demnach

bei um so geringeren Gasmen-

gen erreicht, je niedriger die

Temperatur ist. Wird Metall,

das bei hohen Temperaturen gut

mit Gas gesättigt ist, sehr

schnell abgekühlt, so werden

sehr viel größere Gasmen-

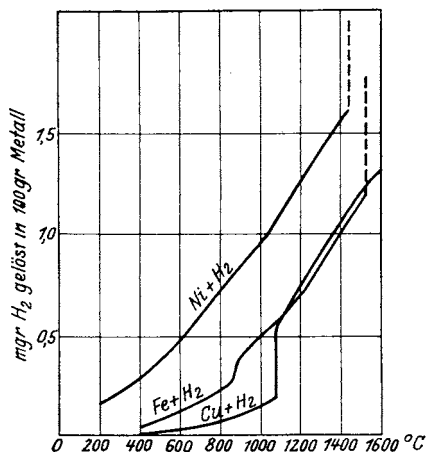


Abb. 90. Wasserstoffmengen, die im Ni, Fe und Cu gelöst sind.

Bei dem Schmelzpunkt nimmt das Absorptionsvermögen ganz allgemein rapide zu, wie es die gestrichelten vertikalen Kurvenstücke für Nickel und Eisen zeigen. Dabei kann dann Nickel das 12fache Eigenvolumen an  $H_2$  aufnehmen. Das Gleichgewicht zwischen Metall und Gas wird demnach bei um so geringeren Gasmen-

<sup>1)</sup> Z. f. phys. Chem. 77, 591, 1911.

entsprechen würde. Die Beobachtungen sind von großem Interesse, da sie einen Hinweis auf die Zusammensetzung der in Vakuumapparaten von Metallteilen abgegebenen Gasmengen geben.

Es ist darum zur Aufrechterhaltung eines guten Vakuums in Gefäßen mit Metallteilen erforderlich, dieselben vor der

Tabelle 38. Dissoziationsdruck von Kalium- und Natriumhydrid in mm Hg.

| $T$ in °C | KH     | NaH    |
|-----------|--------|--------|
| 290       |        | 5,01   |
| 300       | 7,3    | 8,02   |
| 320       | 17,62  | 18,62  |
| 340       | 39,8   | 41,98  |
| 360       | 85,9   | 90,66  |
| 380       | 177,0  | 181,97 |
| 400       | 592,74 | 354,8  |

Verwendung an der Pumpe möglichst hoch zu erhitzen und langsam abzukühlen, um Metall und Glas soweit als irgend möglich von gelösten Gasen zu befreien.

Die Metalle der Alkali-Gruppe und die alkalischen Erden bilden mit Wasserstoff Hydride. Natrium absorbiert Wasserstoff bei Temperaturen über 360° C und

bildet Natriumhydrid. Ähnlich verbindet sich metallisches Kalzium mit Wasserstoff bei Rotglut sehr schnell zu Kalziumhydrid.

Die Dissoziationsdrucke von Natrium- und Kaliumhydrid sind von F. G. Keyes<sup>1)</sup> gemessen worden. Tabelle 38 gibt einige

Tabelle 39.

| $T$ in °C | $p$ in mm Hg          |
|-----------|-----------------------|
| 100       | $7,76 \cdot 10^{-6}$  |
| 27        | $6,84 \cdot 10^{-10}$ |

Daten für höhere Drucke wieder. Aus denselben kann man durch Extrapolation die Dissoziationsdrucke von Kaliumhydrid bei niedrigen Temperaturen erhalten. So gilt z. B. für KH Tabelle 39: d. h. Kalium kann bis herab

zu Drucken von etwa  $7 \cdot 10^{-10}$  mm Hg als Absorber für Wasserstoff verwandt werden. Die Dissoziationsdrucke von Kalziumhydrid und den übrigen Hydriden der alkalischen Erden sind nicht bestimmt worden.

Ähnlich absorbieren einige Elemente der seltenen Erden, z. B. Lanthan und Zer, Wasserstoff bei Temperaturen von ungefähr 250° C sehr schnell. Während Moissan u. a. dabei die Existenz einer Verbindung  $\text{LaH}_3$  annehmen, wird von anderer Seite die Meinung vertreten, daß es sich in diesem Fall um eine Auflösung von Wasserstoff im Metall handelt.

<sup>1)</sup> Keyes, F. G.: J. Am. Chem. Soc. 34, 779, 1913.

Smith<sup>1)</sup> teilt die Kombinationen zwischen Wasserstoff und Metallen in drei Klassen:

1. Verbindungen: Wasserstoff dient als Base etwa wie in  $H_3Sb$ ,  $H_3As$ .
2. Verbindungen: Wasserstoff dient als Säure etwa wie in  $CaH_2$ ,  $NaH$ .
3. Sorptionsverbindungen wie: Palladiumhydrid, Lösung von Wasserstoff in Kupfer usw.

Bei vielen Metallen ist das Verhalten des Wasserstoffes noch weitgehend unerforscht. Von den Metallen der seltenen Erden scheinen die Elemente Thorium, Neodym, Praseodym und Samarium meßbare Mengen von Wasserstoff zu absorbieren. Smith gruppiert dieselben in Klasse 3 ein, während von anderer Seite die Meinung vertreten wird, daß sich wirkliche Hydride bilden. Uran absorbiert Wasserstoff in geringen Mengen, während Wolfram, Molybdän und Iridium denselben so gut wie gar nicht absorbieren.

Der Verfasser hatte vor einiger Zeit Gelegenheit, einige Experimente über die Absorption von Wasserstoff durch Wolfram- und Eisenschichten, die sich auf Glaswänden im Vakuum befanden, auszuführen, und konnte in keinem Fall irgendwelche Absorption von Wasserstoff feststellen. Andererseits hat Haeld<sup>2)</sup> beobachtet, daß Niederschläge, die durch Kathodenzerstäubung von Kadmium, Silber und Stahl gewonnen wurden, merkliche Sorption von Wasserstoff zeigten.

Auf Grund der bis jetzt angestellten Untersuchungen kann gesagt werden, daß Palladiumschwamm und Platinmoor die einzigen bekannten Metalle mit so großem Absorptionsvermögen sind, daß sie bei Hochvakuumarbeiten in Frage kommen, während

---

1) Einen allgemeinen Überblick über die Literatur der Wasserstoffsorption durch Metalle gibt: Donald P. Smith: The Occlusion of Hydrogen by the Metallic Elements and Its Relations to Magnetic Properties: J. Phys. Chem. 23, 186, 1919. — J. H. Andrew hat die Theorie aufgestellt, daß die Okklusion von Wasserstoff im Palladium und Eisen durch die Anwesenheit einer aktiven amorphen Phase des Metalles hervorgerufen wird. (Trans. Far. Soc. 14, 232, 1919.) — A. Gutbier hat das Verhalten von Wasserstoff gegenüber Iridium und Platin geprüft. Iridium absorbiert den Wasserstoff nur wenig. Platinmoor hat die maximale Absorptionskraft bei 0° C, es nimmt dabei das 160fache seines Volumens an  $H_2$  auf. Ber. 52B, 1366—1374, 1919.      2) Haeld: Phys. Rev. 24, 269, 1907.

eine große Anzahl von Metallen Wasserstoff in nur geringen Mengen aufnehmen.

Noch viel weniger ist das Verhalten anderer Gase gegenüber Metallen bekannt. Man weiß, daß einige Elemente der Alkalimetalle und der alkalischen Erden und auch Thorium Nitride bilden, wenn man sie in Gegenwart von Stickstoff erhitzt. Es gibt darüber aber sehr wenig veröffentlichte Daten, aus denen Schlüsse über die Verwendbarkeit in der Hochvakuumtechnik gezogen werden können.

Eine interessante Methode zur Beseitigung der Restgase, die auf der Reaktion zwischen den Gasen und Thorium oder Zirkon bei höheren Temperaturen beruht, ist von W. D. Coolidge<sup>1)</sup> angegeben: „Zu der Entfernung der Restgase auf chemischem Wege sind die Metalle Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium vorgeschlagen worden. Der hohe Dampfdruck derselben macht sie aber für sehr viele Hochvakuumarbeiten ungeeignet, während dagegen die Metalle der seltenen Erden, und zwar hauptsächlich Thorium und Zirkon, die einen sehr geringen Dampfdruck haben, besonders gut für die Entfernung von Restgasen wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und ähnliche geeignet sind. Sie bilden mit diesen Gasen stabile chemische Verbindungen von geringem Dampfdruck.“

Coolidge verwandte das Metall in sehr fein gepulvertem Zustand. Nachdem das Gefäß auf bekannte Art evakuiert und sämtliche Metallteile auf sehr hohe Temperatur erhitzt worden waren, wurde trockene Luft oder Stickstoff hinzugebracht und das betreffende Metallpulver durch ein seitliches Rohr eingeführt. Nach nochmaliger Evakuierung wurde abgeschmolzen und an der Stelle, wo das Pulver lag, stark geheizt. „Man sah das Metall glühen, da eine Reaktion stattfand; das Endergebnis war ein Vakuum, in dem keine Ionisationseffekte mehr beobachtet werden konnten, wenn ein Elektronenstrom etwa aus einer Glühkathode das Gefäß durchfloß.“

Auf ähnliche Weise haben H. Huthsteiner und der Verfasser beobachtet, daß ein blanker Kupferdraht, der mit Sauerstoff bei geringen Drucken behandelt ist, das Gas sehr schnell und in großen Mengen aufnimmt. Der Sauerstoff vermag offenbar in das Metall zu diffundieren und es so allmählich in  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu verwandeln.

<sup>1)</sup> Coolidge: U. S. A.-Patent No. 1, 323, 386 vom 2. Dez. 1919

Andererseits haben in letzter Zeit Versuche, die C. A. Kidner und der Verfasser ausgeführt haben, gezeigt, daß eine frisch gebildete Kalziumschicht, die durch Verdampfung dieses Metalls im Vakuum gebildet wurde, weder Sauerstoff noch Wasserstoff absorbierte; Reaktionen, von denen man annimmt, daß sie sehr schnell verlaufen.

Die Adsorption von Gasen durch fein verteilte Metalle ist in neuerer Zeit von H. S. Taylor<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern vom Standpunkt der Katalyse untersucht. Die Untersuchungen sind zwar bei höheren Drucken ausgeführt, jedoch wird die beobachtete Differenz zwischen verschiedenen Katalysatoren, wie etwa für fein verteiltes Nickel und Kupfer, auch für geringere Drucke gelten. Taylor vertritt die Ansicht, daß der Absorber einen Einfluß auf die Konfiguration des absorbierten Gases ausübt.

Die Untersuchungen von Langmuir über die Aufsaugung von Gasen durch Verdampfung von Wolfram- und Molybdändrähten und von Soddy durch Verdampfung von Kalzium, Barium und Strontium haben zu wichtigen Resultaten geführt. Mit Rücksicht auf die durchaus verschiedenen Naturen der untersuchten Reaktionen folgt die Besprechung erst im folgenden Kapitel.

### 3. Adsorption von Wasserdampf.

Die Entfernung der auf Glaswänden adsorbierten oder im Glas gelösten Wasserdampfmengen ist eins der wichtigsten Probleme der Hochvakuumtechnik. Deshalb sind die Sorptionserscheinungen von Wasserdampf durch Glasoberflächen auch vielfach studiert. Eng damit verbunden ist die Frage nach der Menge des wieder frei werdenden Wasserdampfes und anderer Gase, wenn die Glaswände auf bestimmte Temperaturen erhitzt werden.

Bei einer der ersten Untersuchungen hat Bunsen<sup>2)</sup> beobachtet, daß Silikate, die ja chemisch dem Glas entsprechen, selbst bei sehr hoher Temperatur (500° C) merkliche Mengen von Wasserdampf zurückhalten. Die gesamte Menge Wasserdampf, die eine

<sup>1)</sup> Zusammenfassung in einer dem „Colloid Symposium Univ. of Wisconsin“ 1923 überreichten Schrift, desgl. in den Jahrgängen des J. Am. Chem. Soc. und J. Phys. Chem. 1921—1924.

<sup>2)</sup> Bunsen: Wied. Ann. 20, 545, 1883; 24, 321, 1885.

Glasoberfläche von 2,1 m<sup>2</sup>, die vorher bei 20° C sehr gut getrocknet war, dabei freigab, betrug 22,3 mg. Warburg und Ihmori<sup>1)</sup> fanden 1886, „daß sich Wasserdampf in durchaus meßbarer Menge auf der Oberfläche von frisch geblasenen und auch auf nicht gut gewaschenen Glasgefäßen kondensierte. Nachdem diese Gefäße aber sauber gewaschen oder ausgekocht und darauf gut getrocknet wurden, konnte keine Adsorption von Wasserdampf mehr nachgewiesen werden“<sup>2)</sup>. L. J. Briggs hat die Sorption von Wasserdampf durch Quarzpulver gemessen. Er benutzte 50 g, dessen Oberfläche schätzungsweise 2 m<sup>2</sup> war. Die bei verschiedenen Drucken aufgenommenen Wasserdampfmengen waren bei 30° C nach Tabelle 40:

Tabelle 40. Von Quarz adsorbierter Wasserdampf.

| Wasserdampf<br><i>p</i> in mm Hg | Adsorbiertes<br>Wasser in mg |
|----------------------------------|------------------------------|
| 26,1                             | 9,0                          |
| 19,6                             | 4,6                          |
| 0,2                              | 0,5                          |
| 10,7                             | 2,9                          |
| 31,4                             | 26,7                         |

Die zwei letzten Werte wurden mit Proben erhalten, die vorher sehr sorgfältig auf konstantes Gewicht bei 110° C getrocknet waren.

Die Aufnahme von Wasserdampf durch pulverisierten synthetischen Quarz und Anorthit hat J. R. Katz<sup>3)</sup> studiert.

„Die aufgenommene Wassermenge erreicht eine gut definierte Grenze, wenn der Dampfdruck des Wassers ungefähr  $\frac{7}{10}$  des Sättigungsdruckes ist. Die unter diesen Umständen adsorbierten Wassermengen pro cm<sup>2</sup> Oberfläche betragen  $1,3 \cdot 10^{-6}$  g für Quarz und  $6,2 \cdot 10^{-6}$  g für Anorthit. Diese Zahlen entsprechen Wasserschichten von der Dicke von 13 und 204 Moleküldurchmessern.“

Die von Briggs erhaltenen Werte für Quarz bei 31,4 mm Druck entsprechen einer Schichtdicke von  $2,66 \cdot 10^{-6}$  cm oder ungefähr 50 Moleküldurchmessern.

Ähnliche Resultate hat Langmuir beim Studium der von Glasgefäßen abgegebenen Gase erhalten, wie später mitgeteilt werden wird. Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß man es in all jenen Fällen, in denen die Schicht des adsorbierten Gases anscheinend mehr als ein oder zwei Moleküldurchmesser dick

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 27, 481, 1886; 31, 1006, 1887.

<sup>2)</sup> Nach der Veröffentlichung von Briggs, L. J.: J. Phys. Chem. 9, 617, 1905, „Adsorption of Water Vapour by Quartz“.

<sup>3)</sup> J. Am. Chem. Soc. 42, 1402, 1920.

ist, nicht mit der wahren Adsorption zu tun hat. Nach Langmuir ist die Sorption von Wasserdampf in Glas als ein Prozeß der Auflösung von Wasser in Glas zu betrachten, und zwar in derselben Art, wie man sie im Fall der Absorption von Feuchtigkeit durch Natriumsilikate und Gele kennt. Es ist auch bei pulverisierten Stoffen sehr wohl möglich, daß die Feuchtigkeit als wirkliche Flüssigkeit in den feinen Kapillarräumen zwischen den Körnern kondensiert, denn Bancroft<sup>1)</sup> erwähnt eine Anzahl von Fällen, in welchen sehr feine Pulver anscheinend merkbare Schichten von Luft oder anderen Gasen um die einzelnen Partikel enthalten. Nach ihm kann 1 l Kohlenstaub 2,5 l Luft enthalten; auch ist beobachtet, „daß ein körniges Pulver, das durch ein Sieb von 200 Maschen (pro Zoll) geht, Blasen wie eine Flüssigkeit bildet.“

Die Sorption von Wasserdampf durch Holzkohle ist von H. H. Lowry und D. A. Hulett<sup>2)</sup> untersucht. Bei einem Druck von 23,4 mm Hg und 29,9° C wurden 783,1 mg Wasser pro g Holzkohle, d. h. 2,6 mg pro m<sup>2</sup> aufgenommen, wobei die Oberfläche auf 300 m<sup>2</sup> geschätzt war. Die Verfasser nehmen an, daß der Wasserdampf dabei nicht adsorbiert, sondern durch Kapillarkräfte festgehalten wird.

Die Gegenwart von so verhältnismäßig großen Mengen Wasserdampf auf Glas- und sogar Metalloberflächen bedeutet also, daß man beim Arbeiten mit sehr geringen Drucken sein Hauptaugenmerk auf die Austreibung des Wasserdampfes durch Erhitzung aller Teile und gleichzeitige Kondensation des Dampfes in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle oder durch Aufnahme in Phosphorperoxyd rechnen muß.

#### 4. Über die Gase und Dämpfe, die bei sehr geringen Drucken von Glas und Metall abgegeben werden.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die Sorptionserscheinungen für die „clean-up“-Methoden von wesentlichem Interesse sind. Ebenso wichtig für die Erhaltung des Vakuums ist die Art und Menge der von den Glaswänden und Metallteilen abgegebenen Restgase.

<sup>1)</sup> Proc. Amsterdam Acad. 15, 445, 1912. Angabe nach Langmuir: J. Am. Chem. Soc. 38, 2283, 1916.

<sup>2)</sup> J. Frankl. Inst. 185, 29, 1918.

Die Gasabgabe von den Wänden der Glühlampenkolben ist von Langmuir untersucht worden<sup>1)</sup>: „Beim dreistündigen Heizen eines Gefäßes einer 40-Watt-Lampe auf 200° C wurden folgende Gasmengen abgegeben:

200 mm<sup>3</sup> Wasserdampf,  
5 mm<sup>3</sup> Kohlendioxyd,  
2 mm<sup>3</sup> Stickstoff.

Die Kolben waren 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Die Gase wurden durch Ausfrieren mit flüssiger Luft erhalten und sind auf Atmosphärendruck und Raumtemperatur umgerechnet.

Erhöhte man die Temperatur des Gefäßes von 200° auf 360° C, so wurden die folgenden Gasmengen abgegeben:

300 mm<sup>3</sup> Wasserdampf,  
20 mm<sup>3</sup> Kohlendioxyd,  
4 mm<sup>3</sup> Stickstoff.

Eine weitere Erhitzung auf 500° erhöhte dieselben auf:

450 mm<sup>3</sup> Wasserdampf,  
30 mm<sup>3</sup> Kohlendioxyd,  
5 mm<sup>3</sup> Stickstoff.

Bei all diesen Temperaturen hörte die Gasabgabe nach etwa einer halben Stunde auf und begann erst wieder, wenn die Temperatur erhöht wurde.

Daraus scheint hervorzugehen, daß selbst beim Erhitzen auf 500° C zwar nicht aller Wasserdampf von den Gefäßwänden entfernt werden kann, wohl aber, daß nach dieser Behandlung die Menge der von den Gefäßwandungen dann noch bei der normalen Betriebstemperatur abgegebenen Gase außerordentlich gering ist.

Die innere Oberfläche des Gefäßes betrug ungefähr 200 cm<sup>2</sup>, so daß die pro cm<sup>2</sup> abgegebenen Gasmoleküle:

56 · 10<sup>15</sup> Moleküle H<sub>2</sub>O,  
37 · 10<sup>15</sup> „ CO<sub>2</sub>,  
0,6 · 10<sup>15</sup> „ N<sub>2</sub>

waren.

<sup>1)</sup> Trans. Am. Inst. Electr. Eng. 32, 1921, 1913; J. Am. Chem. Soc. 38, 2283, 1916.



Wenn die Anzahl der Gasmoleküle jedes einzelnen Gases berechnet werden, die 1 cm<sup>2</sup> in der Schichtdicke von einem Moleküldurchmesser bedecken (die Moleküle werden kubisch angenommen), so ergeben sich:

$$\begin{aligned} &1,0 \cdot 10^{15} \text{ für H}_2\text{O,} \\ &0,77 \cdot 10^{15} \text{ ,, CO}_2, \\ &0,67 \cdot 10^{15} \text{ ,, N}_2. \end{aligned}$$

Die von dem untersuchten Gefäß erhaltenen Gasmengen entsprechen danach also Schichtdicken von 55 Moleküldurchmessern für Wasser, 4,8 für Kohlensäure und 0,9 für Stickstoff.“

Weiter hat Langmuir beobachtet<sup>1)</sup>, daß Glasoberflächen, die vorher bis zum Erweichungspunkt erhitzt und im Vakuum nochmals erwärmt wurden, nur noch:

$$\begin{aligned} &0,18 \text{ mm}^3 \text{ H}_2\text{O} \text{ entsprechend einer Menge von } 4,5 \cdot 10^{15} \text{ Molekülen} \\ &0,032 \text{ mm}^3 \text{ CO}_2 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad 0,81 \cdot 10^{15} \quad \text{,,} \\ &0,025 \text{ mm}^3 \text{ N}_2 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad 0,63 \cdot 10^{15} \quad \text{,,} \end{aligned}$$

pro cm<sup>2</sup> abgaben.

„Diese Mengen entsprechen folgenden Schichtzahlen:

$$\begin{aligned} &4,5 \text{ für Wasserdampf,} \\ &1,05 \text{ ,, Kohlendioxyd,} \\ &0,9 \text{ ,, Stickstoff.} \end{aligned}$$

Man sieht also, daß diese Mengen von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> der einmolekularen Schicht sehr nahe kommen.“

Über die Optimalbedingungen für die Befreiung von Wasserdämpfen aus den Glaswänden wurden von Langmuir auch Versuche angestellt. Die Lampenkolben, die aus Natrium-Magnesium-Borsilikat bestanden (G-702-P) und in ihrem relativ kleinen Volumen Hochleistungsglühfäden enthielten, schwärzten sich schnell, wenn sie mit Temperaturen von 550—600° C an der Pumpe behandelt wurden, während sich diese Erscheinung bei der Behandlung der Lampen mit 400—500° C nicht so stark zeigte. Der Effekt wird dem Wasserdampf zugeschrieben, der während der Lebensdauer der Lampe von dem Glas freigegeben wird. Es wurden systematische Versuche gemacht, um dieses Verhalten zu beseitigen.

<sup>1)</sup> J. Am. Chem. Soc. 40, 1387, 1918.

Die folgende Beschreibung der Versuche ist aus Langmuirs Patentbeschreibung entnommen<sup>1)</sup>:

„Es wurden drei Gruppen von Lampen von gleicher Konstruktion und gleichen Arbeitscharakteristiken hergestellt. Die erste davon wurde bei schätzungsweise  $450^{\circ}\text{C}$  evakuiert, die zweite bei  $550^{\circ}\text{C}$  und die dritte anfangs bei  $550^{\circ}\text{C}$ , später bei  $400^{\circ}\text{C}$ . Die Lebensdauer der ersten Gruppe betrug ungefähr 575 Stunden, die der zweiten 300 Stunden, die der dritten 900 Stunden. Die übrigen Herstellungs- und Belastungsbedingungen waren bei allen gleich. Die Erklärung für dieses Resultat ergibt sich folgendermaßen: Anscheinend befreit die Behandlung bei 400 bis  $500^{\circ}\text{C}$  nur dünne Oberflächenschichten des Glases vom Wasserdampf. Wird die Evakuierung bei  $400\text{--}500^{\circ}$  fortgesetzt, so wird kein Wasserdampf mehr aus den tieferen Schichten gezogen, und nur derjenige, der noch in den Oberflächenschichten steckt, wird nach und nach befreit.“ Um Wasserdämpfe von den Glaswänden zu entfernen, empfiehlt er, das Heizen während des Pumpens in zwei oder mehr Etappen auszuführen, und zwar mit allmählich fallenden Temperaturen. Er fand, daß eine halbe Stunde bei jeder der obigen Temperaturen für die Behandlung genügt, und machte die interessante Beobachtung, die mit der von Sherwood übereinstimmt, daß nämlich die Gasabgabe bei Temperaturen unter  $500^{\circ}\text{C}$  nach einer halben Stunde praktisch aufhört, die Abgabe von Wasserdampf dagegen bei höheren Temperaturen unbegrenzt weitergeht, wie lange auch die Heizperiode andauert. Anscheinend erleidet das Glas bei höheren Temperaturen eine wirkliche chemische Umsetzung.

Umfassende Versuchsreihen über von Glaswänden abgegebene Gase und Dämpfe sind gleichfalls im Versuchslaboratorium der Westinghouse Co. durch R. G. Sherwood<sup>2)</sup> und J. E. Shrader<sup>3)</sup> ausgeführt. Sherwood maß die Mengen von Wasserdampf, Kohlendioxyd und der in flüssiger Luft nicht kondensierbaren Gase, die von verschiedenen Glassorten bei verschiedenen Temperaturen freigegeben wurden. Abb. 91 zeigt die Resultate, die mit Corning-G-702-P-Glas erhalten wurden. Dasselbe hat einen

<sup>1)</sup> U. S. A.-Patent No. 1, 273, 629 vom 23. Juli 1918.

<sup>2)</sup> J. Am. Chem. Soc. 40, 1645, 1918; Phys. Rev. 12, 448, 1918.

<sup>3)</sup> Phys. Rev. 13, 434, 1919. Vgl. auch Ulrey: Phys. Rev. 14, 160, 1919 über denselben Gegenstand.

hohen Schmelzpunkt und wird bei der Fabrikation von gasgefüllten Glühlampen viel benutzt. Die Glasproben hatten eine gesamt Oberfläche von ungefähr  $350 \text{ cm}^2$ ; die Kurven zeigen

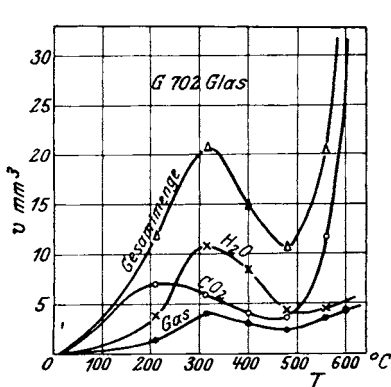


Abb. 91. Gasabgabe von Corning-G-702-P-Glas nach Sherwood.

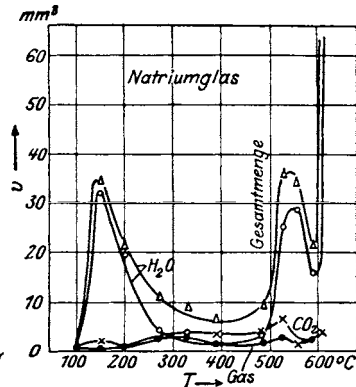


Abb. 92. Gasabgabe von Natriumglas nach Sherwood.

die bei verschiedenen Temperaturen abgegebenen Gasmengen. Die Heizung dauerte bei jeder Temperatur drei Stunden. Abb. 92 und 93 zeigen ähnliche Beispiele, die bei Verwendung von Natrium- und Bleiglas erhalten wurden. Die Kurven sind im Prinzip sämtlich ähnlich, erreichen ihr erstes Maximum für C-702-P bei  $300^\circ \text{C}$ , für Natriumglas bei  $150^\circ \text{C}$  und für Bleiglas bei  $200^\circ \text{C}$  und fallen dann wieder ab, um in der Nähe der Erweichungspunkte des Glases abermals sehr rapide anzusteigen. Sherwood nimmt an, daß die bei Temperaturen unter  $300^\circ \text{C}$  abgegebenen Gase adsorbiert gewesen sind, während

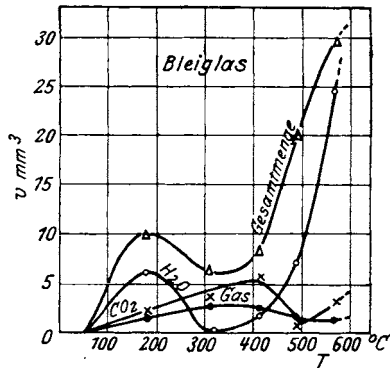


Abb. 93. Gasabgabe von normalem Bleiglas nach Sherwood.

bei höheren Temperaturen eine Umwandlung des Glases selbst stattfand. Bei anderen Versuchen fand man, daß die Gasabgabe selbst dann weiterging, wenn die Proben 24 und mehr

Stunden erhitzt wurden. Durch vorheriges Ausglühen des Glases bei hohen Temperaturen wurde die darauffolgende Gasabgabe im Vakuum beträchtlich herabgesetzt. Dieses Resultat stimmt mit Langmuirs Beobachtungen und denen von M. Andrews und J. Pangburn im Versuchslaboratorium der General Electric Co. überein.

Aus den Sherwoodschen Daten findet man z. B. bei Natriumglas eine abgegebene Gesamtgasmenge von über  $50 \text{ mm}^3$  bei  $200^\circ \text{C}$  oder mehr als  $0,15 \text{ mm}^3$  für  $1 \text{ cm}^2$  Fläche, wovon das meiste  $\text{H}_2\text{O}$  ist. Diese Menge entspricht einer Schichtdicke von etwa 4 Moleküldurchmessern. Sherwood nimmt an, daß die bei niedrigen Temperaturen sehr schnell abgegebenen Gase wirkliche Adsorptionsprodukte sind, da ihre Mengen etwa Schichten von 1—2 Moleküldurchmessern entsprechen. Wird die Temperatur des Glases bis zum Erweichungspunkt erhöht, so besteht das frei werdende Gas praktisch nur aus Wasserdampf, der ohne Zweifel von einer chemischen Umwandlung des Glases herrührt.

Untersuchungen von C. R. Kidner und H. A. Huthsteiner ergaben, daß die Abgabe von Wasserdämpfen und nicht kondensierbaren Gasen von den Glaswänden bei den höchst zulässigen Temperaturen in den ersten 2 oder 3 Minuten erfolgte, soweit es sich um adsorbierte Gase handelte. Vorheizen mit trockener Luft im Kolben erwies sich für die Gasabgabe als günstig und hat bei Normaldruck noch den Vorteil, daß man die Gläser höher erwärmen kann, weil die Gefahr des Zusammenfallens nicht besteht.

Von Sherwood wurden ferner einige interessante Messungen über die Adsorption von Wasserdämpfen und anderen Gasen durch trockene Glasoberflächen ausgeführt. Trockene Luft konnte bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell wieder zurückerhalten werden, während hingegen feuchte oder mit  $\text{CO}_2$  gemischte Luft nur in sehr geringer Menge wieder frei wurde. Ging man jedoch zu höheren Temperaturen über, so konnten diese Gase praktisch in wenigen Minuten entfernt werden. Es wurde auch beobachtet, daß, nachdem ein Gefäß von  $9000 \text{ cm}^3$  bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mm Hg}$  abgeschmolzen war, der Druck nach 10 Stunden  $0,0095 \text{ mm Hg}$  erreicht hatte, was durch Gasabgabe von den Wänden erklärt wird. Danach hörte ein weiteres Ansteigen auf. Das abgegebene Gas konnte bei der Temperatur der flüssigen

Luft nicht kondensiert werden; man hatte es also mit adsorbierter Luft zu tun.

Diese Angaben werden auch durch Daudt und Ewest<sup>1)</sup> bestätigt, die mittels Ionisationsmanometers den Druckverlauf in einem abgeschmolzenen Kolben von 4050 cm<sup>3</sup> beobachteten. Der Druck in demselben stieg in den ersten 10 Stunden von  $1 \cdot 10^{-4}$  auf  $4,5 \cdot 10^{-3}$  und fiel nach mehreren Monaten auf  $3 \cdot 10^{-3}$  mm Hg.

Auch die Erfahrungen des Verfassers gehen dahin, daß nach dem Abschmelzen von der Pumpe immer ein geringes Anwachsen des Druckes stattfindet. Einen Teil zu diesem Anwachsen tragen die in der Nähe und in der Abschmelzstelle selbst frei werdenden adsorbierten Gase bei, der andere Teil rührt von den übrigen Wänden her. Selbst bei der größten Vorsicht beim Erwärmen mit hoher Temperatur und geringem Druck tritt nachher immer ein geringer Druckanstieg ein.

Bei der Untersuchung einer rotierenden Gaede-Pumpe beobachtete S. Dushman<sup>2)</sup>, daß es unmöglich war, wenn man das Verbindungsrohr nicht sehr sorgfältig durch Erwärmung behandelte, einen Druck unter 0,000025 mm Hg wegen der allmählichen Abgabe von Wasserdämpfen zu bekommen. Wurde das Rohr jedoch mit 330° C behandelt, so konnte man Drucke bis herab zu  $5 \cdot 10^{-7}$  mm erreichen. Ähnliche Beobachtungen führt auch Shrader an. Der bei seinen Versuchen verwendete Kolben hatte ein Volumen von 2000 cm<sup>3</sup>. Der Einfluß der Wärmebehandlung auf das im Gleichgewicht erreichbare Vakuum wird in folgenden Zahlen wiedergegeben:

Tabelle 41.

| Temperatur . . | 20                | 100                 | 200                 | 300                 | 500 ° C             |
|----------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Druck mm Hg    | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1,9 \cdot 10^{-6}$ | $1,7 \cdot 10^{-7}$ | $1,2 \cdot 10^{-7}$ | $2,4 \cdot 10^{-8}$ |

Shrader hat hierbei nicht nur beobachtet, daß sich in abgeschmolzenen Gefäßen das Vakuum schrittweise verschlechtert, und zwar anfangs schnell und dann langsamer, sondern auch, daß „bei späterem Heizen, selbst bei Temperaturen, die tiefer liegen als bei der Wärmebehandlung an der Pumpe, ein fortwährendes Anwachsen des Druckes durch dauernde Gas- und

1) Daudt u. Ewest: Z. f. techn. Phys. 6, 329, 1925.

2) Dushman, S.: Phys. Rev. 5, 212, 1915.

Dampfabgabe der Glaswände eintritt“. Abb. 94 zeigt den Einfluß der Heizung bei einem abgeschmolzenen System von 1500 cm<sup>3</sup> und einem Manometer von 500 cm<sup>3</sup> Inhalt während des Ansteigens der Temperatur in einer Stunde. Bei beiden Gefäßen war während des Pumpens die Temperatur bis auf 500° C getrieben worden<sup>1)</sup>.

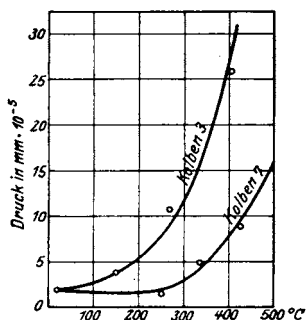


Abb. 94. Druckanstieg bei Wiedererwärmung eines abgeschmolzenen Gefäßes.

E. W. Washburn, F. F. Footitt und E. N. Bunting<sup>2)</sup> haben einige Angaben über die verschiedenen Gasmengen veröffentlicht, die sie aus Glas beim Schmelzen im Vakuum gewonnen haben. Tabelle 42 zeigt die Resultate für vier verschiedene Gläser.

Tabelle 42.  
In Fertiggelätern gelöste Gase.

| Glasart                      | Gewicht in Prozenten |                 |                |            | Volumen in cm <sup>3</sup> pro 100 g bei 0° C und 760 mm Hg |                 |                |            |
|------------------------------|----------------------|-----------------|----------------|------------|---|-----------------|----------------|------------|
|                              | O <sub>2</sub>       | CO <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | Ins-gesamt | O <sub>2</sub>  | CO <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | Ins-gesamt |
| Bariumflint I ..             | 0,035                | 0,011           |                | 0,046      | 24,5  | 8,8             |                | 33,3       |
| Bariumflint II ..            | 0,015                | 0,0045          |                | 0,020      | 10,5  | 3,6             |                | 14,1       |
| Leichter Flint ...           | 0,0045               | 0,014           | 0,0025         | 0,21       | 3,2   | 11,2            | 2,0            | 16,4       |
| Borsilikat .....             | 0,0036               | 0,0035          | 0,0031         | 0,010      | 2,5   | 2,8             | 2,5            | 7,8        |
| H <sub>2</sub> O bei 0° C .. | .....                | .....           | .....          | .....      | 5,15  | 179,2           | 2,24           | .....      |

Die letzten vier Spalten geben das Volumen in cm<sup>3</sup> bei 0° C und 760 mm Hg Druck pro 100 g Glas an. Die Auflösbarkeit der Gase in Wasser bei 0° C ist zum Schluß der Tabelle als Vergleich angegeben. Man sieht, daß die gelösten Gasmengen in den geschmolzenen Gläsern ganz beträchtlich sind. Verglichen mit den Gasvolumina, die beim Hochvakuumprozeß von den Glaswänden wirklich befreit werden, und zwar selbst bei den höchst zulässigen Temperaturen, sind die abgegebenen Volumina aus dem geschmolzenen Glas viel größer. Auch diese Tatsache trägt sicherlich in

<sup>1)</sup> Auch diese Angaben findet man in der Arbeit von Daudt und Ewest: Z. techn. Phys. 6, 329, 1925 voll bestätigt.

<sup>2)</sup> Univ. of Illinois Bulletin Nr. 118: „Dissolved Gases in Glass“, Dec. 1920.

gewissem Grade zu dem beobachteten Druckanstieg in abgeschmolzenen Glasgefäßen bei.

Es herrscht die Meinung vor, daß die aus geheizten Metallen kommenden Gasmengen sehr groß sind. Es ist jedoch von Langmuir<sup>1)</sup> gezeigt worden, daß, wenn mit genügender Sorgfalt Wasserdämpfe und Kohlendioxyd von den Wänden entfernt sind, die aus Wolframfäden wirklich befreiten Gase nicht mehr als 3—10mal das Volumen des Drahtes selbst betragen. Der größte Teil wird abgegeben, wenn man den Faden bis auf 1500° C erhitzt und besteht aus ungefähr 70—80% CO, im übrigen größtenteils aus H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>. „Die gesamte Gasmenge, die von dem Heizfaden einer 40-Watt-Lampe abgegeben wird, und zwar, nachdem die Lampe abgeschmolzen ist, würde einen Druck von 0,006—0,02 mm bedingen.“ Er hat auch beobachtet, daß das gesamte Wasserstoff- und Kohlenoxydvolumen, welches man von einem Platinfaden, der auf 350° C geheizt wird, erhalten kann, nur ungefähr  $\frac{1}{10}$  des Platinvolumens beträgt.

Die folgenden Angaben über die Menge und Zusammensetzung der Gase, die von verschiedenen, unter Vakuum geheizten Metallen abgegeben werden, sind von S. P. Sweetser im Laboratorium der General Electric Co. gefunden worden. Die experimentelle Methode war dieselbe, wie sie von Langmuir für die oben erwähnten Messungen an Wolfram und Platin erwähnt ist. Das Metall wurde in der Form eines Heizfadens von ungefähr 0,05 bis 0,06 cm im Durchmesser und 15 cm Länge auf Rotglut erhitzt und die Erwärmung fortgesetzt, bis die abgegebene Gasmenge auf einen sehr kleinen Wert gesunken war.

Verschiedene Proben von „untreated“ Nickeldraht gaben Gasmengen ab, die zwischen 5 und 15 mm<sup>3</sup> variierten und aus 75—90% Kohlenoxyd und 20—10% Kohlendioxyd mit geringen Beimengungen von Wasserstoff bestanden.

Ähnliche Drähte aus „monel metal“<sup>2)</sup>, aus Kupfer und aus mit Kupfer bedecktem Nickeleisen gaben Gasmengen ab, die zwischen 3 und 20 mm<sup>3</sup> variierten. Die Zusammensetzung derselben war näherungsweise dieselbe wie die für Nickeldrähte angegebene.

<sup>1)</sup> Trans. Am. Inst. Electr. Eng. 32, 1921, 1913. Vgl. auch die analytischen Methoden: J. Am. Chem. Soc. 35, 105, 1912.

<sup>2)</sup> Monel-Metall ist eine amerikanische Naturlegierung aus: 67% Ni, 28% Cu, 5% Mn u. Fe sowie Spuren von Si u. C.

Eine Untersuchung des Gases, welches von den Kupferanoden der Radiatortype der Coolidge-Röntgenröhren abgegeben wird, lieferte im Mittel folgende Resultate:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 &\div 7\% \\ \text{CO} &\div 92\% \\ \text{N}_2 + \text{H}_2 &\div 1\%. \end{aligned}$$

Man beobachtete, daß bei den Versuchen mit Drähten deren Volumen ungefähr  $0,03 \text{ cm}^3$  oder  $30 \text{ mm}^3$  betrug, das beim Heizen abgegebene Gasvolumen nur in Ausnahmefällen das Metallvolumen überstieg.

Einschmelzdrähte und Elektrodenhalter, welche nicht durch durchfließende Ströme oder durch Elektronenbombardement geheizt werden können, geben allmählich Gas ab, welches eine fortgesetzte Verschlechterung des Vakuums in abgeschlossenen Gefäßen bedingt, so daß es in solchen Fällen erforderlich ist, allen Metallteilen, welche während des Evakuierungsprozesses geheizt werden können, eine viel höhere Temperatur als beim gewöhnlichen Gebrauch zu geben, um so die übrigen Teile durch Strahlung genügend zu erwärmen, falls auch Hochfrequenzinduktionsheizung nicht möglich ist.

Aus den obigen Angaben sieht man, daß allmählich von unvollkommen evakuierten Metallteilen abgegebene Gase eine merkliche Druckänderung in abgeschmolzenen Gefäßen bewirken müssen. Es möge ein Rohr von etwa 175 mm Durchmesser und  $3000 \text{ cm}^3$  Rauminhalt auf einen Druck von  $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}$  evakuiert werden. Enthält dieses Gefäß einen Metallfaden mit einer Oberfläche, wie sie bei den obigen Versuchen gebraucht sind (ein durchaus möglicher Fall), welcher nicht an der Pumpe geheizt worden ist, und nimmt man an, daß die abgegebene Gasmenge während der Heizung  $10 \text{ mm}^3$  beträgt, dann wird der Druck in dem Gefäß auf  $0,0025 \text{ mm Hg}$  wachsen. Ein derartig schlechtes Vakuum würde die Einrichtung für Elektronenemission im Rohr vollständig ruinieren; um den Druck geringer als  $0,000075 \text{ mm Hg}$  zu erhalten, darf das Restgas in dem Faden nicht mehr als  $0,3 \text{ mm}^3$  betragen; d. h. mehr als 97% der Gasmenge, welche der Heizfaden enthielt, müßten von der Pumpe entfernt werden.



Eine Modifikation der Langmuirschen Methode der Analyse kleiner Gasquantitäten ist in neuerer Zeit im einzelnen von H. N. Ryder<sup>1)</sup> beschrieben worden. Derselbe hat durch diese Methode die Gase bestimmt, welche von unbehandeltem handelsüblichen Kupfer bei der Wärmebehandlung im Vakuum abgegeben wurden<sup>2)</sup>. Diese sind nach fallender Menge geordnet: CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub>. Das Gesamtvolumen von einer Probe, welche 5 g wog und ein Volumen von 1,31 cm<sup>3</sup> hatte, betrug mehr als 200 mm<sup>3</sup>. Bei der Erhitzung auf 750° C und mehr wurden große Mengen O<sub>2</sub> abgegeben, die wahrscheinlich von der Umwandlung von Cu<sub>2</sub>O herrührten, welches im Kupfer enthalten war. Aber auch hier war das abgegebene Gasvolumen kleiner als das Metallvolumen.

## V. Chemische und elektrochemische Aufzehrung von Gasen bei geringen Drucken.

### Aufzehrung von Gasen in Glühlampen.

Früher war es allgemein üblich, die Glühlampen möglichst gut zu evakuieren, um den Druck der Restgase nach dem Abschmelzen geringer als 10<sup>-3</sup> mm Hg zu bekommen. Dabei eliminierte man Wasserdämpfe soweit als irgend möglich durch Erwärmung der Glaskolben und belastete die Glühfäden zwecks Gasabgabe während des Pumpens. Wirtschaftliche Gründe haben aber sehr bald zu einer schnelleren und größeren Produktion in der Glühlampenfabrikation geführt, wobei konsequenterweise zur Verkürzung des Evakuierungsprozesses geschritten werden mußte. Gegenwärtig ist es üblich, den ganzen Vorgang in fünf bis herab zu einer halben Minute zu erledigen. In dieser kurzen Zeit wird

---

<sup>1)</sup> J. Am. Chem. Soc. 40, 1656, 1918. N. R. Campbell hat eine Methode der Mikro-Gasanalyse entwickelt, die mit Hilfe der verschiedenen Kondensations-Temperaturen der Gase arbeitet und das Pirani-Hale-Manometer benutzt.

<sup>2)</sup> J. Frankl. Inst. 187, 508, 1919.

der Druck von ungefähr 750 mm Hg auf etwa  $10^{-3}$  mm Hg reduziert, das Glas sehr hoch erhitzt und die Lampe abgeschmolzen.

Bei einem so schnell verlaufenden Prozeß darf es jedoch nicht wundernehmen, wenn noch beträchtliche Mengen von Gasen in der Lampe zurückbleiben, zu denen ferner noch diejenigen kommen, welche vom belasteten Glühfaden abgegeben werden. Der Restgasdruck schwankt in den Lampen nach der obigen Behandlung im allgemeinen zwischen  $1 \cdot 10^{-3}$  und  $1 \cdot 10^{-1}$  mm Hg. Mit Rücksicht darauf, daß aber die Lebensdauer einer Glühlampe durch Verbesserung des Vakuums und möglichste Entfernung des Wasserdampfes beträchtlich erhöht werden kann, mußten Methoden zur Beseitigung der Restgase gesucht werden.

Die gebräuchlichste von diesen hat Malignani schon im Jahre 1894 angegeben, als man noch ausschließlich Kohlefadenlampen herstellte. „Der Prozeß bestand in seiner vollkommensten Form in der Destillation einer kleinen Menge Arsen, Schwefel, Jod oder Phosphor in das Gefäß. In dem Augenblick, in dem einer von diesen Dämpfen eingeführt wurde, belastete man den Glühfaden stark und schmolz gleichzeitig die Lampe von der Pumpe ab. Betrug die Fadenspannung bei Hellglut mehr als 50 Volt, so trat in der Lampe plötzlich ein Glimmen auf, welches aber ebenso plötzlich wieder verschwand, wenn die oben genannten Dämpfe eingeführt wurden.“

In der Glühlampenfabrikation bezeichnet man Substanzen, wie z. B. Phosphor, die zur Förderung der Aufzehrung von Restgasen in Glühlampen benutzt werden und gleichzeitig das Schwarzwerden verhindern, als „Getter“<sup>1)</sup>.

Weitere Untersuchungen, auch im Laboratorium der General Electric Company, zeigten, daß gerade während des Verschwindens der Leuchterscheinung eine ganz beträchtliche Verbesserung des Vakuums eintritt. Es wurde aber weiterhin auch beobachtet, daß sowohl Glimmen als auch Gasaufzehrung stattfanden, wenn kein „Getter“ verwandt wurde. „Bei der Verbesserung des Vakuums ohne Verwendung von Phosphor“, stellt Whitney fest, „wird bekanntlich der Heizfaden geschädigt, wobei wahrscheinlich ein Teil seines Materials verdampft und das Schwarzwerden der Lampe verursacht.“ In derselben Veröffentlichung<sup>1)</sup>

---

<sup>1)</sup> Whitney, W. R.: Trans. Am. Inst. El. Eng. 31, 921, 1912.

ist auch die Beziehung zwischen dem Glimmen und dem „Edisonstrom“ in Kohlefadenlampen erwähnt. Wurde eine Platinplatte in eine Lampe eingeschmolzen und positiv aufgeladen, so konnte von dem negativen Ende des Heizfadens, nicht aber von dem positiven ein dauernder Strom zu der Platte fließen, der sowohl vom Gasdruck als auch von der Anordnung der Platinplatte in der Lampe abhing.

Da in jener Zeit die Erscheinungen der Elektronenemission noch nicht genügend studiert waren, konnte man auch für den „Edison-effekt“ noch keine genügende Erklärung abgeben.

Die Verfahren bei Wolframlampen sind denen bei Kohlefadenlampen sehr ähnlich. Während bei der älteren Methode der Phosphor aus einem Gefäß bei gleichzeitigem Glühen des Heizfadens in die Lampe destilliert wurde, besteht der gegenwärtige Prozeß darin, den Draht mit einer alkoholischen Suspension von rotem Phosphor und einigen Salzen zu bedecken, um das Schwarzwerden der Gefäßwände durch verdampfendes Wolfram zu verhindern. Nachdem die Lampe evakuiert und abgeschmolzen ist, wird mit erhöhter Spannung („flashing voltage“) geglüht. In dem Augenblick, in welchem der Phosphor flüchtig wird, tritt das Glimmen auf und die Restgase werden weitgehend aufgezehrt<sup>1)</sup>.

Bevor weiter auf die einzelnen Erscheinungen eingegangen und ein Versuch zur Erklärung gegeben werden soll, erscheint es zweckmäßig, noch einige experimentelle Ergebnisse mitzuteilen, welche H. Huthsteiner und S. Dushman<sup>2)</sup> über den Grad der Aufzehrung unter verschiedenen Bedingungen erhalten haben. Sie benutzten bei ihren Untersuchungen handelsübliche 100 Wattlampen für 120 Volt und verbanden sie direkt mit einem Ionisationsmanometer. Zuerst kam es darauf an, in einer solchen Lampe die Aufzehrung von Luftresten zu untersuchen, wenn weder Phosphor noch sonstige Aufzehrungsreagentien gebraucht wurden. Die Vorbehandlung der Versuchsapparatur geschah in der Weise, daß man sowohl die Lampe als auch das Ionisationsmanometer durch Erhitzen auf 360° C während etwa einer Stunde bei

<sup>1)</sup> Dushman, S.: Phys. Rev. 4, 123, 1914; 5, 212, 1915. — Hagenow, C. F.: Phys. Rev. 13, 415, 1919.

<sup>2)</sup> Huthsteiner, H. u. Dushman, S.: Gen. El. Rev. 24, 677, 1921.

gleichzeitigem Glühen des Heizfadens gut evakuierte, so daß vor allem die auf den Glaswänden adsorbierten und in dem Heizdraht okkludierten Gase einigermaßen ausgetrieben wurden. Die Elektroden des Manometers entgaste man durch Elektronenbombardement. Darauf wurde Luft von bekanntem Anfangsdruck eingeführt. Beim Anlegen der erhöhten Spannung setzte ein Glühen ein, welches aber in einem Bruchteil einer Minute wieder ver-

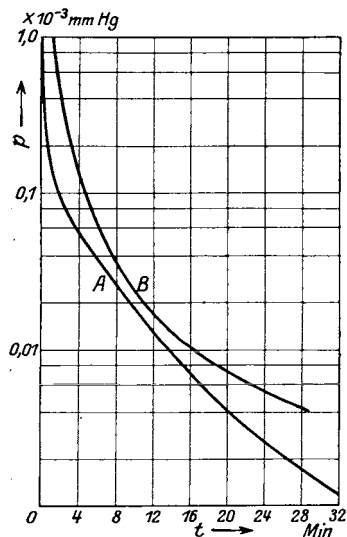


Abb. 95. Gasaufzehrung in einer normalen Lampe von 100 Watt und 120 Volt ohne „Getter“.

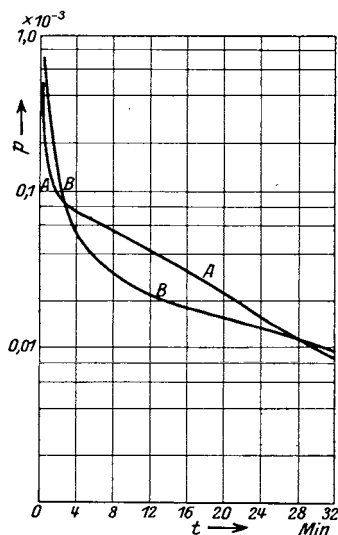


Abb. 96. Gasaufzehrung in einer normalen Lampe von 100 Watt und 120 Volt mit „Getter“.

schwand. Der größte Teil des Restgases wurde in sehr kurzer Zeit aufgesogen. Die weitere Aufzehrung ging langsamer vor sich. Die Spannung von 156 Volt entsprach 130% der normalen Glühlampenspannung. Kurve A in Abb. 95 zeigt den Aufzehrungsgrad bei einem Anfangsdruck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mm Hg und Kurve B bei einem solchen von  $5 \cdot 10^{-3}$  mm Hg.

Abb. 96 zeigt die Resultate, die man bei einer der obigen ähnlichen Lampe erhielt, wenn roter Phosphor als Getter verwandt wurde. Die Vorbehandlung von Lampe und Manometer ging in genau derselben Weise, wie oben beschrieben, vor sich. Nach dem Evakuieren durch die Pumpe wurde Luft

eingelassen, die Lampe von der Pumpe abgetrennt und eine Lösung von rotem Phosphor und Alkohol auf die Zuführungsenden des Heizfadens, und zwar in unmittelbare Nähe der Befestigungsstellen, gebracht. Die Apparatur wurde dann abermals evakuiert, etwa 5 Minuten lang auf  $360^{\circ}\text{C}$  erhitzt und schließlich abgeschmolzen. Bei der nachfolgenden Fadenerhitzung mit 156 Volt wurden die Zuführungen genügend stark erhitzt, um den Phosphor zu verdampfen. Dabei trat die Gasaufzehrung ein, wie sie Kurve *A* in Abb. 96 für einen Anfangsdruck von  $10 \cdot 10^{-3}$  und Kurve *B* für einen solchen von  $5 \cdot 10^{-3}$  mm Hg zeigt.

Auch in diesen Fällen wurde also das meiste Gas innerhalb der ersten Minuten (während der Glimmzeit) aufgesogen, und man sieht beim Vergleich dieser Kurven mit denen von Abb. 95, daß der Anfangsdruckabfall bei Anwesenheit von Phosphor sehr viel stärker ist. So verschwanden z. B. bei einer Lampe mit  $10 \cdot 10^{-3}$  mm Hg anfänglichem Luftdruck nach dem Abschmelzen von der Pumpe und der Verflüchtigung des Getters in den ersten Minuten etwa 97% des Gases.

Die Kurven in Abb. 97 zeigen die Unterschiede in der Aufzehrung für Argon und Luft. Für Argon betrug der Anfangsdruck (Kurve *A*)  $6,5 \cdot 10^{-3}$  mm Hg, für Luft (Kurve *B*) dagegen  $4,5 \cdot 10^{-3}$  mm Hg. Auch hier sieht man den Einfluß des Phosphors auf die Beschleunigung der Gasaufzehrung.

Im allgemeinen werden in einer Glühlampe bei Verwendung eines Getters 90% der Restgase während der Glimmperiode mit einer Geschwindigkeit aufgesogen, die der nachfolgenden Restaufzehrung gegenüber sehr groß ist. Der Enddruck variiert zwischen 1 bis  $0,1 \cdot 10^{-5}$  mm Hg. Während des Betriebes der

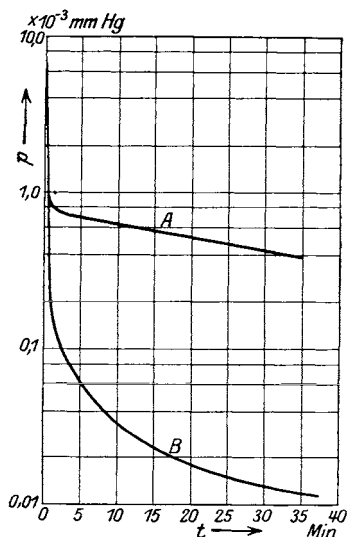


Abb. 97. Aufzehrung von Argon (*A*) und Luft (*B*) mit Getter in einer 100-Watt-Lampe für 120 Volt. Belastung 144 Volt.

Lampe sinkt der Druck langsam noch weiter und selbst, wenn der Faden ausgebrannt ist, findet kein Wiederanstieg statt.

Beobachtungen an verschiedenen Lampentypen ergaben, daß unterhalb von 30 Volt keine merkliche Gasaufzehrung stattfand, daß sie aber oberhalb dieses Wertes mit wachsender Spannung rapide anstieg. Abb. 98 zeigt die Vorgänge in einem Elektronenrohr mit 2 Fäden; die Kurven sind bei Aufzehrung von Luft erhalten.

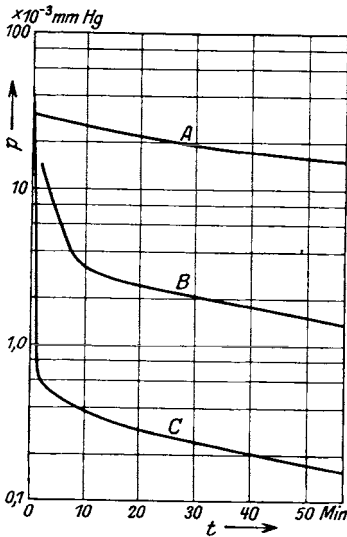


Abb. 98. Gasaufzehrungsvorgang. *A* rein thermische Wirkung; *B* thermische und elektrische Wirkung; *C* thermische, elektrische und Getterwirkung durch Phosphor.

*A* zeigt die reine thermische Wirkung des Glühfadens, *B* die Wirkung des glühenden Fadens zusammen mit der einer „Anodenspannung“, die an den nicht glühenden Faden gelegt war, *C* die Vorgänge der Kurve *B*, wenn drittens noch Phosphor als Getter benutzt wurde.

### Allgemeine Übersicht über die „clean-up“-Vorgänge.

Das Einsetzen einer Entladung in einem Vakuumgefäß wird in allererster Linie von der Bewegung der immer vorhandenen Ionen durch das angelegte Potentialfeld abhängen. Der Aufprall dieser Ionen auf die Kathode verursacht eine Elektronenemission, welche besonders

stark wird, wenn die Kathode durch den Aufprall zum Glühen kommt. Die Elektronen ionisieren dann ihrerseits wieder mehr Gasmoleküle, so daß die Entladung unstabil wird, sobald nur genügend Gasmoleküle vorhanden sind. Die Entladung kann jedoch stabil bleiben, wenn die Zahl der Moleküle gering genug ist. Je weniger Gas vorhanden ist, um so höher ist aber in diesem Fall die für die Entladung notwendige Potentialdifferenz.

Bringt man die Kathode durch äußere Einflüsse zum Glühen, so bewirkt sie durch ihre thermische Elektronenemission eine unipolare Stromleitung.

Die Vakuumgefäße, in denen reine Elektronenströme auftreten — Elektronenventil- und Elektronensterröhren — sind in den letzten Jahren zu großer technischer Bedeutung gelangt, und man hat, genau so wie in der Glühlampenfabrikation, großes Interesse daran, die bei ihrer Herstellung „von selbst“ eintretenden Druckänderungen zu beherrschen. Bei diesen Apparaten ist die freie Entladung durch das Gefäß nicht, wie bei den Glühlampen, eine zufällige, besonders beim Evakuieren auftretende Nebenerscheinung, sondern es soll deren spezielle Art, die reine Elektronenentladung im höchsten Vakuum dauernd möglichst ungestört verlaufen.

Die in Vakuumgefäßen während des Durchganges elektrischer Entladungen allmählich auftretenden Druckverminderungen wurden zuerst von Plücker im Jahre 1858 beobachtet. Mit dem Verschwinden des Gases wuchs die zum Stromdurchgang erforderliche Spannung, und schließlich wurde das Vakuum „nichtleitend“. Diese Erscheinung ist in der Röntgentechnik unter dem Namen „Hartwerden“ der Röhren bekannt, da mit höher werdender Spannung zwischen den Elektroden auch die Röntgenstrahlen härter, d. h. durchdringender werden.

Trotz der zahlreichen Untersuchungen dieses Vorganges ist die restlose Erklärung aller Einzelheiten immer noch eine offene Frage, und zwar hauptsächlich wohl aus dem Grunde, weil eine Trennung der verschiedenen Versuchsbedingungen nicht zu erreichen ist.

Man kann folgende möglichen Effekte aufzählen, wobei die in gewöhnlichen Vakuumgefäßen allein durch den Unterdruck bedingte stärkere Verdampfung der vorhandenen Materialien hier außer acht gelassen werden soll:

A. Führt man dem Vakuumgefäß oder Teilen desselben thermische Energie zu, so können die dort vorhandenen Restgase chemisch oder mechanisch reagieren:

1. mit den aus den festen Teilen entstehenden Dämpfen,
2. mit den erhitzten Teilen (Kathode),
3. mit den kalten Teilen (Anode und Gefäßwände),
4. mit den aus den erwärmten Teilen frei werdenden Gasen.

B. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes und dem Durchgang einer elektrischen Entladung durch das Gefäß treten neben dem durch die zusätzliche Erwärmung bedingten Effekt zwei

neue auf, welche durch die entstehende Ionisierung ermöglicht werden:

1. Die Ionen erhalten durch das Feld sehr hohe und verschiedene Geschwindigkeiten und können infolgedessen sehr viel tiefer in die getroffenen festen Teile eindringen und dann an der Oberfläche oder auch unter derselben, z. B. in Form von polarisierten Schichten, reagieren.

2. Die ionisierten Dämpfe und Gase können chemisch in anderer Weise reagieren als die nicht ionisierten.

C. Werden gewisse Stoffe in die Gefäße gebracht, welche an den auf hoher Temperatur befindlichen Teilen verdampft, im elektrischen Felde ionisiert und wesentlich beschleunigt werden können, so sind sie imstande, besondere Reaktionen chemischer und mechanischer Art mit den ursprünglich vorhandenen Verunreinigungen einzugehen. Dabei können sich dann besondere chemische und mechanische Vereinigungen bilden (Getterwirkung), was beim Fehlen derartiger Zusatzstoffe nicht möglich ist.

Die durch die Vorgänge A, B und C neu entstehenden Reaktionsprodukte können im Gegensatz zu den vorher vorhandenen Verunreinigungen wesentlich andere Dampfdrucke aufweisen; sie können kondensieren, mit den Metallteilen oder mit den Gefäßwänden stabile Verbindungen eingehen oder auch, wenn die Reaktionen nicht chemischer Art sind, vorher nicht mögliche Sorptionsvorgänge gestatten.

Die auf festen Oberflächen haftenden Reaktionsprodukte (auch polarisierte Ionenschichten) können des weiteren von anderen kondensierenden Dämpfen, z. B. von dem Dampf der Kathode oder dem absichtlich hereingebrachter Substanzen auf den Wänden mit einer Schicht bedeckt und auf diese Weise festgehalten werden. Hierzu tritt dann unter Umständen noch die Fähigkeit der chemischen Bindung oder die Adsorptionsfähigkeit dieser Getterschichten.

Das sehr umfangreiche Versuchsmaterial zeigt teilweise widerspruchsvolle Resultate. Dies ist erklärlich, weil eine willkürliche Trennung der verschiedenen Einflüsse, z. B. eine Trennung der thermischen von der elektrischen Wirkung unmöglich ist. Deshalb ist eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse nach einer geschlossenen Theorie noch nicht möglich. Hier sollen im folgenden die Hauptresultate nebeneinander wiedergegeben werden.



## Die Aufzehrung von Gasen durch Kalzium.

F. Soddy<sup>1)</sup> hat zuerst gefunden, daß die Erhitzung von Kalzium bis zum Beginn der Verflüchtigung in einem Gas bei geringem Druck einen so rapiden Abfall erzeugte, daß die Gasstrecke „nicht mehr leitend“ war. Diese „Durchschlagsfestigkeit“ entsprach einer Wechselstromfunkenstrecke von 2—3 cm in Luft. Seine Apparatur zur Untersuchung dieser Erscheinung bestand aus einem großen Gefäß, in dem sich ein Quarzrohrföfen mit Platindrahtheizspirale zum Erwärmen des Kalziums befand. Zur Messung des Druckes war ein Spektralrohr nach Plücker direkt mit dem Gefäß verbunden. Wurde die ganze Apparatur durch eine Fleußpumpe (Gerykpumpe) evakuiert und das Kalzium gleichzeitig erhitzt, so gab es Gase ab, die aus Verbindungen von Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff bestanden und zum größten Teil durch die Pumpe fortgeschafft wurden. Schloß man darauf die Apparatur von der Pumpe ab und setzte die Erwärmung des Kalziums fort, so fand eine Absorption der Gasreste und gleichzeitig eine Verflüchtigung des Kalziums statt, wobei der Druck im Gefäß im Augenblick des Einsetzens der Absorption so sehr verringert wurde, daß eine Entladung durch das Rohr nicht mehr möglich war. Nach Aufhören der Erwärmung fand oft eine weitere Verbesserung des Vakuums statt, was der Fähigkeit des Metallniederschlages auf den Gefäßwänden, selbst im kalten Zustand Gase zu absorbieren, zuzuschreiben ist. Dieser zweite Prozeß ging allerdings bedeutend langsamer als der erste vor sich.

Soddy fand, daß Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasserdampf, Cyan, Schwefeldioxyd, Ammoniak und Oxyde des Stickstoffes auf diese Weise leicht, Wasserstoff jedoch nur in geringerem Maße aufgezehrt wurde. In bezug auf die Vorbedingungen für die Absorption von Gasen durch Kalzium ist er der Meinung, daß sowohl ein geringer Anfangsdruck von höchstens einigen Millimetern Quecksilbersäule als auch eine hohe Temperatur sehr wesentlich sind.

Um einige praktische Anhaltspunkte über die Absorption durch Kalzium zu bekommen, haben C. A. Kidner und S. Dushman<sup>2)</sup> die Absorption von Wasserstoff untersucht. Dieses Gas

<sup>1)</sup> Soddy, F.: Proc. Roy. Soc. London 78, 429, 1907.

<sup>2)</sup> Kidner, C. A. u. Dushman, S.: Gen. Electr. Rev. 24, 437, 1921.

wurde gewählt, weil es am schwersten zu beseitigen ist, andererseits aber auch am häufigsten unter den Restgasen in Hochvakuumapparaten vorkommt.

Ihr Versuchsapparat, der den Wasserstoff enthielt, hatte ein Volumen von  $2500 \text{ cm}^3$ . Um das Kalzium auf möglichst einfache Weise elektrisch heizen zu können, brachten sie es in Stabform in das Innere einer Wolframspirale und regulierten die verdampfende Kalziummenge durch Veränderung des Heizstromes der Wolframspirale. Durch Druckmessung mit einem MacLeod-Manometer wurde die unter den verschiedensten Bedingungen fortgeschaffte Wasserstoffmenge ermittelt. Bei einem Versuch wurde der Druck in 30 Minuten von  $0,2 \text{ mm Hg}$  auf etwa  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}$  reduziert, wobei das Kalzium gegen Ende dieses Zeitraumes praktisch ganz und gar verdampft war und die Wände des Gefäßes bedeckte. Die fortgeschaffte Wasserstoffmenge nahm mit wachsender Temperatur des Kalziums zu und war dem Druck des Wasserstoffes selbst proportional.

Ferner wurde bei Versuchen mit einem Ionisationsmanometer gefunden, daß bei geringen Drucken auch das auf den Wänden schon niedergeschlagene Kalzium den Wasserstoff allmählich aufnahm. So fiel in einer abgeschmolzenen Apparatur von  $500 \text{ cm}^3$  Rauminhalt der Druck während der Verdampfung des Kalziums in wenigen Minuten von  $1,5 \cdot 10^{-3}$  auf  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mm Hg}$  und darauf durch den Metallniederschlag in etwa 2 Stunden auf einen Enddruck von  $5 \cdot 10^{-7} \text{ mm Hg}$ .

Dagegen fand Kidner, der einige Messungen bei höheren Drucken, und zwar zwischen  $7,5 \cdot 10^{-3}$  und  $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg}$  ausgeführt hat, daß dabei der Kalziumniederschlag auf den Glaswänden weder Wasserstoff noch Sauerstoff in merklichen Mengen absorbierte, ja selbst aktiver Wasserstoff, den er durch starkes Erhitzen eines Wolframfadens in einer Wasserstoffatmosphäre gewann, wurde von dem kalten Niederschlag in nur sehr geringem Maße aufgenommen.

Man erkennt, daß die Beobachtungen von Soddy und Kidner u. Dushman darin übereinstimmen, daß das Metall hoch genug erhitzt werden muß, damit bei einer möglichst rapiden Verdampfung eine schnelle und starke Absorption stattfindet. Ferner muß der Druck des Restgases einen gewissen Minimalwert unterschreiten, wenn man neben der Absorptionsfähigkeit

des Kalziumdampfes auch die des kalten Kalziumniederschlags ausnutzen will, was durch die Annahme erklärt werden kann, daß das niedergeschlagene kalte Metall bei geringen Drucken noch nicht mit dem vorhandenen Gas gesättigt ist.

Bei Verwendung von Kalzium zu Absorptionszwecken ist es durchaus ratsam, das Metall in das Absorptionsgefäß zu destillieren, zumindest aber kurze Zeit zu erwärmen, während der Rezipient noch mit der Pumpe in Verbindung steht, damit die im Kalzium okkludierten Gase abgeführt werden können.

Dieses Vorgehen empfiehlt sich auch aus dem Grunde, weil Argon, Helium und die übrigen Edelgase durch Kalziumdämpfe nicht beseitigt werden und aus dem Rezipienten durch die Kalziumdämpfe vertrieben werden müssen, damit nachher bei der eigentlichen Verdampfung ein geringer Grenzdruck erreicht werden kann.

Man hat durch dieses Verhalten des Kalziums übrigens ein Mittel in der Hand, Edelgase von fremden Beimengungen zu reinigen. J. H. Clough<sup>1)</sup> fand im Laboratorium der General Electric Co., daß zu diesem Zweck die besten Resultate mit einem Entladungsrohr erhalten wurden, das eine feste Kalziumanode und einen kräftigen Wolframfaden als Kathode enthielt. Die Entfernung der Elektroden voneinander mußte möglichst gering gehalten werden, so daß es beim Heizen des Fadens möglich war, mit geringen Spannungen einen Lichtbogen in den Edelgasen zu zünden. Unter der Wirkung desselben wurde das Kalzium der Anode allmählich flüchtig und absorbierte die chemisch aktiven Gase, so daß die Edelgase in mehr oder weniger reinem Zustand zurückblieben.

Natürlich hat man auch versucht, ähnliche Gasaufzehrungseffekte mit anderen Elementen zu erreichen. Dabei hat Clough gefunden, daß auch Titan und Magnesium als Absorptionsmetalle sehr wirksam sind, wenn sie in der oben angegebenen Weise verwandt werden, jedoch glaubt C. M. J. Mackay<sup>2)</sup>, daß der Vorgang in diesem Fall nicht rein chemischer Natur ist, „da der Bogen die Gasverunreinigungen anscheinend aktiviert, so daß sie sich leichter mit dem chemischen Agens (Kalzium usw.) in dem Ge-

<sup>1)</sup> Clough, J. H.: Amerik. Patent Nr. 1246054, 1917. Vgl. auch S. 209, Fußnote 2.

<sup>2)</sup> Mackay, G. M. J.: Amerik. Patent Nr. 1208597, 1917.

fäß vereinigen können.“ Ähnliche Versuche mit Barium und Strontium zeigten das gleiche Verhalten wie Kalzium. Für den Gebrauch ist Kalzium jedoch vorzuziehen, da es in reinem Zustand im Handel zu haben ist.

## Chemische Beseitigung von Restgasen durch glühende Wolframfäden.

In einer Versuchsreihe über die Reaktionen verschiedener Gase mit glühenden Wolframfäden hat J. Langmuir<sup>1)</sup> beobachtet, daß die Reduzierung des Druckes unter gewissen Bedingungen auf chemische Prozesse zwischen Faden und Gas zurückzuführen ist. Die hauptsächlich untersuchten Gase sind Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Chlor, Brom, Jod, Methan, Cyan, Argon, Chlorwasserstoff, Phosphorwasserstoff und die Dämpfe mehrerer Substanzen wie Quecksilber, Phosphor-pentoxyd und Schwefel. Während die Diskussion dieser Untersuchungen vom theoretischen Standpunkt aus im VI. Kapitel erfolgt, sollen hier nur kurz die Bedingungen angegeben werden, unter denen die besten Resultate mit den verschiedenen Gasen erhalten wurden.

### 1. Beseitigung von Sauerstoff durch Wolframfäden<sup>1)</sup>.

Bei Temperaturen über 1200° K und Drucken unter  $1 \cdot 10^{-1}$  mm Hg „destilliert das gelbe Wolframtrioxyd ( $\text{WO}_3$ ) ebenso schnell ab, wie es sich bildet, und hinterläßt die Oberfläche des Wolframfadens rein und glänzend.“ Der Druckabfall  $\frac{dp}{dt}$  ist, konstante Heizfadentemperatur vorausgesetzt, dem Momentanwert des Druckes proportional, d. h. die Reaktion ist von der ersten Ordnung. Bezeichnet  $p_0$  den Anfangsdruck,  $p$  den Druck zu irgendeiner Zeit  $t$  nach dem Einsetzen des Vorganges, so gilt die Beziehung:

$$-V \frac{dp}{dt} = k \cdot p \cdot A$$

oder integriert

$$p = p_0 e^{-\frac{ktA}{V}}, \quad (71)$$

<sup>1)</sup> Langmuir, J.: hat die Resultate der Untersuchungen auf diesem Gebiet bis 1915 zusammenfassend unter dem Titel: „Chemische Reaktionen bei geringen Drucken“ in J. Am. Chem. Soc. 37, 1915 und J. Industrial and Eng. Chem. 1, 348, 1915, veröffentlicht.

worin  $k$  eine Konstante ist, deren Wert von der Temperatur des Heizfadens abhängt.  $V$  bezeichnet das Volumen der Apparatur und  $A$  die Oberfläche des Heizfadens. Da  $k$  exponentiell mit der Temperatur wächst, muß dieselbe so hoch wie möglich getrieben werden (gewöhnlich  $2500\text{--}2700^\circ\text{K}$ ), um sehr schnelle Druckverringerungen zu bewirken.

Es wurde ein Versuch mit einem Volumen von  $1075\text{ cm}^3$ , einem Anfangsdruck von  $7,06 \cdot 10^{-3}\text{ mm Hg}$  und einem Wolframfaden von  $5,4\text{ cm}$  Länge und  $0,0394\text{ mm}$  Durchmesser bei  $1470^\circ\text{K}$  gemacht, bei dem man eine Druckreduzierung in  $23,5$  Minuten auf  $1\%$  des Anfangswertes beobachtet hat. Die anfänglich vorhandene Sauerstoffmenge betrug bei  $298^\circ\text{K}$  und Atmosphärendruck ungefähr  $10\text{ mm}^3$ . In Abb. 99 sind die fortgeschafften Sauerstoffmengen in  $\text{mm}^3$  logarithmisch als

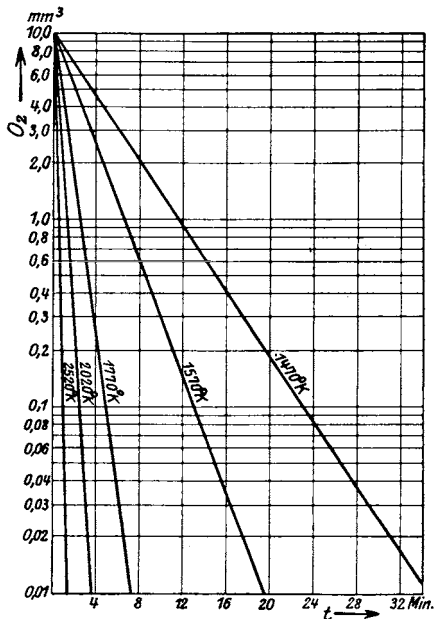


Abb. 99. Beseitigung von Sauerstoff durch glühendes Wolfram bei verschiedener Temperatur.

Ordinate, die Zeit in Minuten linear als Abzisse aufgetragen. Aus der Form der Gleichung sieht man, daß der Druck in gleichen Zeitintervallen im gleichen Verhältnis sinken muß, so daß bei dieser Art der Darstellung eine Gerade zu erwarten ist, wie es die Kurve auch bestätigt. Aus dieser und den Messungen über die Abhängigkeit von  $k$  von der Temperatur wurden weitere Kurven für andere Temperaturen berechnet. Die Tabelle 43 gibt die Zeiten an, die nötig sind, um die Ge-

<sup>1)</sup> J. Am. Chem. Soc. 35, 105, 1913.

samtmenge des Sauerstoffes auf 1% der ursprünglichen Menge zu reduzieren, wenn der oben angegebene Wolframfaden auf verschiedene Temperaturen erhitzt wird.

Tabelle 43.  
Sauerstoffaufzehrung  
als Funktion der  
Wolframtemperatur.

| <i>T</i><br>abs. | <i>t</i><br>min |
|------------------|-----------------|
| 1470             | 34,5            |
| 1570             | 19,5            |
| 1770             | 7,2             |
| 2020             | 3,7             |
| 2290             | 1,93            |
| 2520             | 1,52            |
| 2770             | 1,22            |

Es scheint, daß bei Drucken unterhalb von  $1 \cdot 10^{-6}$  mm Hg der Wolframfaden vom Sauerstoff nicht mehr merklich angegriffen wird, so daß man diesen Wert als die untere, mit dieser Methode erreichbare Grenze ansehen kann.

## 2. Aufzehrung von Stickstoff durch Wolframfäden <sup>1)</sup>.

Bei Drucken unter 0,075 mm Hg bis herab zu solchen von 0,0015 oder 0,0020 mm Hg scheinen

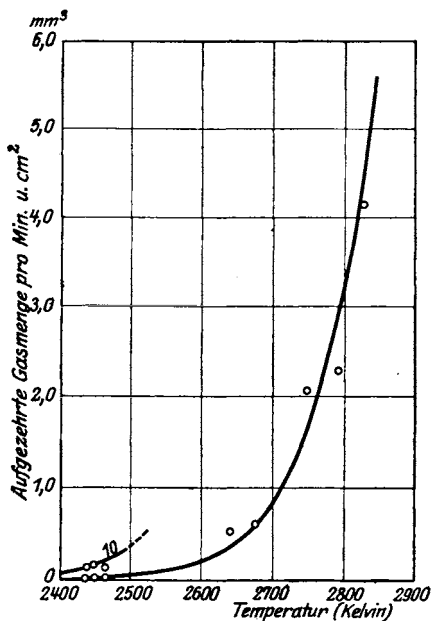


Abb. 100. Aufzehrung von Stickstoff durch glühendes Wolfram.

die durch Wolframfäden in gleichen Zeiten beseitigten Stickstoffmengen bei konstanter Temperatur gleichfalls konstant zu sein. Es ist von Langmuir gezeigt worden, daß die Aufzehrung durch Verbindung der Wolframatome, die vom Faden verdampfen, mit den Stickstoffmolekülen zu Wolframnitrid  $WN_2$  zustande kommt. Im genannten Druckintervall hängt die mögliche Gasbeseitigung ausschließlich von der Wolframverdampfung ab und nimmt mit dieser zu. Abb. 100, die Langmuirs Arbeit entnommen ist, zeigt das fortgeschaffte Stickstoffvolumen in  $mm^3$  bei

<sup>1)</sup> J. Am. Chem. Soc. 35, 931, 1913 und Z. Anorg. Chem. 85, 261, 1914.

298° absoluter Temperatur und Atmosphärendruck pro Minute und  $\text{cm}^2$  Wolframfadenoberfläche als Funktion der Temperatur. „Bei noch geringeren Drucken, wie oben angegeben, ist die aufgesaugte Menge nicht mehr konstant, denn dann werden die Stickstoffmoleküle so selten, daß ein großer Teil der Wolfram-atome auf die Gefäßwände prallt, ohne mit Stickstoffmolekülen zusammengestoßen zu sein.“

Kühlt man jedoch das Gefäß mit dem Wolframfaden in flüssiger Luft, so zeigt sich, daß sich die Wolfram-atome mit den Stickstoffmolekülen, die auf den Glaswänden adsorbiert sind, doch noch verbinden und so den Druckabfall vergrößern. Wie später ausgeführt wird, hat Langmuir auf diese Weise extrem hohe Vakua erhalten.

### 3. Druckerniedrigung von Kohlenoxyd durch glühendes Wolfram <sup>1)</sup>.

„Befindet sich das Gefäß mit dem Wolframfaden auf Zimmertemperatur, so verhält sich in ihm Kohlenoxyd genau so wie Stickstoff. In der Tat sind auch für dieselben Heizfadentemperaturen und unter sonst gleichen Bedingungen die bei beiden Gasen erhaltenen Kurven identisch. Das läßt vermuten, daß sich auch hier jedes Wolframatom mit einem Kohlenoxydmolekül verbindet und etwa WCO bildet.“ Taucht man das Gefäß in flüssige Luft, so wird Kohlenoxyd in viel stärkerem Maße als bei gewöhnlichen Temperaturen absorbiert.

### 4. Aufzehrung von Wasserstoff durch erhitzte Wolframfäden <sup>2)</sup>.

Erhitzt man einen Wolframfaden in einer Wasserstoffatmosphäre bei Drucken von  $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$  mm Hg auf Temperaturen über 1300° K, so wird ein Teil des Gases zu einatomigem Wasserstoff dissoziiert und dieser bei Raumtemperatur, und in noch weit größerem Maße bei der Temperatur der flüssigen Luft, sehr leicht von Glasoberflächen adsorbiert. Es ist auf diese Weise möglich, selbst Wasserstoffmengen, entsprechend 20—50  $\text{mm}^3$  bei Atmosphärendruck, zu beseitigen<sup>3)</sup>. Eine Grenze

<sup>1)</sup> J. Am. Chem. Soc. 37, 1159, 1915.

<sup>2)</sup> J. Am. Chem. Soc. 37, 1161, 1915.

<sup>3)</sup> Trans. A. J. E. E. 32, 1913, 1913.

wird dieser Aufsaugung jedoch durch die Tatsache gesetzt, „daß die Wasserstoffatome selbst noch bei der Temperatur der flüssigen Luft zur Bildung von molekularem Wasserstoff neigen, sobald sie miteinander in Berührung kommen“. Die auf diese Weise durch erhitzte Wolframfäden beseitigte Wasserstoffmenge ist sehr veränderlich. Da der Vorgang außerdem auch Ermüdungseffekte zeigt, kann er für den praktischen Gebrauch nicht sehr empfohlen werden.

Spuren von Oxyden, die sich eventuell in der Apparatur befinden, werden durch den aktiven Wasserstoff unter Wasserbildung reduziert. Der Wasserdampf wird dann am Heizfaden unter Bildung von Wolframtrioxyd wieder dissoziiert. Dasselbe destilliert zur Gefäßwand, und der aktive Wasserstoff, welcher wiederum mit  $WO_3$  reagiert, bildet Wolfram und Wasser. Das Resultat ist, daß die Wände sehr schnell mit einem schwarzen Wolframniederschlag bedeckt werden, der von der Zerstörung des Heizfadens herrührt. Dies ist der Grund, daß selbst kleine Spuren von Wasserdampf bei Anwesenheit eines Heizfadens scheinbar eine dauernde Gasabgabe verursachen<sup>1)</sup>.

## 5. Über das Vakuum, das durch Erhitzen von Wolfram zu erreichen ist.

Der Vorgang, daß ein auf sehr hohe Temperatur gebrachter Wolframdraht praktisch die Beseitigung eines jeden Gases vollführt und mithin sehr niedrige Drucke erzeugt, ist von Langmuir zur Erreichung extrem hoher Vakua, wie sie bei exakten Messungen über Elektronenemissionen von Metallen benötigt werden, benutzt worden<sup>2)</sup> und jetzt allgemein üblich. Die Arbeitsmethode war folgende: Das Gefäß, in welches die Elektroden eingeschmolzen sind, enthält gleichzeitig einen Wolframfaden, der verdampft werden kann. Nachdem sämtliche Metallteile genügend hoch erhitzt sind, während gleichzeitig die Pumpe arbeitet, wird das Gefäß abgeschmolzen, in flüssige Luft getaucht und der Wolframfaden auf 2800—2900° K erhitzt<sup>3)</sup>. Die Rest-

<sup>1)</sup> Dieser Effekt ist von Langmuir ausführlicher in der oben genannten Veröffentlichung beschrieben.

<sup>2)</sup> Langmuir, J.: Z. f. Elektrochem. 15, 516, 1914.

<sup>3)</sup> Über Methoden zur Bestimmung der Temperatur von Wolframfäden vgl.: Langmuir, J.: Gen. Elec. Rev. 1916, 19, 208.



gase werden alsdann sehr stark niedergeschlagen, und wenn man das Versuchsrohr während der Messungen in flüssige Luft taucht, so kann ein extrem hohes Vakuum erhalten werden.

Einige Experimente, die auf Vorschlag des Verfassers von H. Huthsteiner und C. A. Kidner zur Bestimmung des mit dieser Methode erreichbaren Vakuums ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate: Es wurde dabei ein haarfeiner Faden von etwa 0,0076 cm Durchmesser und 7,5 cm Länge verwandt, der zwecks Vermeidung zu starker Erwärmung der Einschmelzstellen mit Nickeldrahtstäben von 0,1 cm Durchmesser verbunden war. Beim Erhitzen dieses Fadens auf 2700° K war es möglich, durch Beseitigung des vorhandenen Gases einen Druckabfall von  $1,5 \cdot 10^{-5}$  auf  $1 \cdot 10^{-6}$  mm Hg zu erreichen. Die Druckmessung geschah mit einem Ionisationsmanometer, das an die Apparatur direkt angeschlossen war. Wurde dabei ein Ansatz an der Apparatur in flüssige Luft getaucht, so erniedrigte sich der Druck bei einer Fadentemperatur von 2700° K auf  $7,5 \cdot 10^{-7}$  mm Hg.

Bei einem anderen Versuch, bei dem das ganze Gefäß mit dem Wolframfaden in flüssige Luft getaucht wurde, fiel der Druck von  $7,5 \cdot 10^{-5}$  auf  $3,5 \cdot 10^{-6}$  mm Hg. Wenn man bedenkt, daß das Ionisationsmanometer während dieses Versuches nicht mit in flüssige Luft getaucht wurde, ist es ziemlich sicher, daß das Vakuum bei den Langmuirschen Versuchen besser als  $3,5 \cdot 10^{-7}$  mm Hg, wahrscheinlich sogar fast  $7,5 \cdot 10^{-8}$  mm Hg war.

Es möge hier gleichzeitig bemerkt werden, daß Huthsteiner bei einigen neueren Untersuchungen beobachtet hat, daß geringe Spuren von Phosphorpentoxyd, die vor dem Abschmelzen des Gefäßes in dasselbe sublimiert sind, den Niederschlag von Gasen bei Anwesenheit von geheizten Fäden kräftig unterstützen.

Wahrscheinlich ist dies der Fähigkeit des Phosphorpentoxyds zuzuschreiben, sehr große Wasserstoffmengen im Atomzustand aufzunehmen, was auch Mackay<sup>1)</sup> durch seine Versuche bestätigt hat. Ebenso ist das stark hygroskopische Phosphorpentoxyd ja auch ein äußerst wirksames Niederschlagsmittel für Wasserdampf. Der einzige größere Nachteil dieser Substanz ist ihr selbst bei normalen Temperaturen verhältnismäßig hoher Dampfdruck, der

---

<sup>1)</sup> Mackay, G. M. J.: Amer. Patent Nr. 1249978, 1917 und 1208597, 1917.

aber für geschmolzenes Phosphorpenoxyd schon wesentlich geringer ist.

Versuche, die vor einigen Jahren von Mackay und Huthsteiner gemacht wurden, liefern quantitative Angaben über die Stickstoff- und Wasserstoffmengen, die von Phosphorpenoxyd in Gegenwart von geheizten Drähten aufgenommen werden können. Bei einer Heizung des Fadens auf  $2300^{\circ}$  K fiel der Druck in einem Gefäß von  $850 \text{ cm}^3$  in 2 Minuten von  $150 \cdot 10^{-3}$  auf  $1 \cdot 10^{-3}$  mm Hg, bei einer Fadentemperatur von  $2700^{\circ}$  K dagegen in 3 Minuten von 1,005 mm auf  $4 \cdot 10^{-3}$  mm Hg. Daß der Niederschlag durch Phosphorpenoxyddämpfe bedingt wurde, zeigte man durch Kühlen des Gefäßes auf die Temperatur der flüssigen Luft, wobei dann ohne Anwesenheit von  $\text{P}_2\text{O}_5$  nur geringe Wasserstoffmengen verschwanden.

### Die elektrische Aufzehrung von Gasen bei höheren Drucken.

Die elektrische Leitung in Gasen erfolgt gleichzeitig durch Elektronen und positive Ionen. Die positiven Ionen werden entweder durch Elektronenbombardement an den Elektroden oder durch Elektronenstoß auf Gasmoleküle erzeugt. Sie erreichen, selbst wenn sie nur mäßiges Potentialgefälle durchlaufen, Geschwindigkeiten, die viel größer sind als die normalen kinetischen der Gasmoleküle. So beträgt z. B. bei gewöhnlichen Temperaturen die Durchschnittsgeschwindigkeit eines Wasserstoffmoleküles etwa 1900 m/sec und die eines Stickstoffmoleküles 500 m/sec. Werden die Moleküle jedoch ionisiert, so erhalten sie eine Geschwindigkeit  $u$  nach der Beziehung:

$$\frac{1}{2} m u^2 = V \cdot e. \quad (72)$$

Beim Übergang zum technischen Maßsystem lautet dieselbe:

$$u = 1,396 \cdot 10^6 \sqrt{\frac{V}{\mu}} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1},$$

worin  $V$  das Beschleunigungspotential in Volt und  $\mu$  das Molekulargewicht des betreffenden Gases ist. Bei einem Beschleunigungspotential von einem Volt würde also die Geschwindigkeit eines Wasserstoffions  $u = 9800 \text{ m/sec}$  und die eines Stickstoffions

$u = 2600$  m/sec betragen, bei höheren Spannungen entsprechend mehr. Man hat darum Grund zur Annahme, daß Moleküle mit solch großen Geschwindigkeiten ebenso wie  $\alpha$ -Partikel (positiv geladene Heliumatome) der radioaktiven Stoffe in feste Substanzen, z. B. die Glaswände, eindringen können. Vergleicht man ferner die Energien sehr schneller Ionen mit denjenigen der Moleküle bei hohen Temperaturen, so findet man, daß ein Wasserstoffion durch die Beschleunigung in einem Potentialfeld von nur einem Volt eine Energie erhält, die Temperaturen von  $7500\text{--}8000^\circ\text{K}$  entsprechen würde, so daß also die Annahme, daß solche Ionen die Fähigkeit haben, sich chemisch mit Molekülen, auf die sie treffen, zu verbinden, durchaus nicht unwahrscheinlich ist.

Es ist vielmehr anzunehmen, daß in allen Fällen, bei denen während einer elektrischen Entladung Gas verschwindet, sich beide Vorgänge, nämlich tiefes Eindringen und chemische Bindung, gleichzeitig ereignen. Betrachtet man die sich oft stark widersprechenden Versuchsergebnisse verschiedener Forscher mit Rücksicht auf diese beiden Möglichkeiten, so klären sich sehr viele Widersprüche auf.

Langmuir<sup>1)</sup> vertritt die Auffassung, daß bei der Aufzehrung von Stickstoff in elektrischen Entladungen bei gleichzeitiger Anwesenheit von geheizten Fäden beide Vorgänge auftreten. Während die Gasbeseitigung bei höheren Drucken „elektrochemischer Natur“ ist und der Stickstoff sich mit dem Wolfram zu Wolframnitrid  $WN_2$  verbindet, ist sie bei sehr geringen Drucken und hohen Beschleunigungspotentialen wahrscheinlich rein mechanischer Natur. Diesen zweiten Vorgang nennt er „elektrische“ Aufzehrung. Dabei wird der Stickstoff in einer solchen Form in die Glaswände getrieben, daß durch Erwärmung des Glases eine Wiedergewinnung möglich, der Vorgang also anscheinend umkehrbar ist. Die „elektrische“ Aufzehrung erlaubt jedoch nur die Beseitigung sehr geringer Stickstoffmengen und zeigt im Gegensatz zur „elektrochemischen“ Ermüdungseffekte.

Willows<sup>2)</sup> beobachtete, daß in einem Entladungsrohr die Aufzehrung des Gases von der Natur des Glases abhing, und zwar war die Absorption beim „Jenaer“ Glas am geringsten, größer beim Blei-, und am größten beim Natriumglas. Es zeigte sich, daß die

1) Langmuir, J.: J. Am. Chem. Soc. 35, 931, 1913.

2) Willows, R. S.: Phil. Mag. 6, 503, 1901.

okkludierte Gasmenge bei konstantem Strom mit abnehmendem Druck wuchs, woraus auf einen chemischen Vorgang zwischen dem Gas und den Glaswänden geschlossen wurde, was auch durch Versuche von S. E. Hill<sup>1)</sup> bestätigt wird, der eine Absorption in luftgefüllten Gefäßen bei elektrodenloser Entladung beobachtete. Seine Untersuchungen wurden im Druckintervall von 0,4 bis 0,04 mm Hg ausgeführt. Bei denselben entstand auf den Gefäßwänden ein dunkler Niederschlag, der wahrscheinlich von Oxydationsvorgängen herrührte. Evakuierte man diese Gefäße alsdann und füllte sie mit Wasserstoff von etwa 1 mm Hg Druck, so wurde das Gas durch die Entladung sehr schnell beseitigt und der Niederschlag färbte sich heller, was Hill auf chemische Reduktion zurückführte. Willows<sup>2)</sup> hat diese Versuche von Hill mit Quarzgefäßen wiederholt und beobachtet, „daß ein neues Quarzrohr keine Luft absorbierte. Wurde es dagegen wiederholt mit Wasserstoff gesättigt, so nahm seine Aktivität stark zu. Die Wasserstoffabsorption wurde dabei durch elektrodenlose Entladung erreicht. Fanden die Entladungen abwechselnd in Wasserstoff und Luft statt, so konnte das Gefäß allmählich immer größere Mengen von beiden Gasen absorbieren.“ Willows und Hill nehmen an, daß es sich dabei um abwechselnde Oxydationen und Reduktionen handelt.

Mey<sup>3)</sup> hat bei Elektroden aus Kalium- und Natriumamalgame in Gegenwart von Wasserstoff und Stickstoff während einer elektrischen Entladung Verbindungen der Metalle mit den Gasen nachgewiesen. Diese Beobachtung hat G. Gehlhoff<sup>4)</sup> zur Reinigung der Edelgase Argon, Helium, Neon usw. benutzt. In der elektrischen Entladung wurden bei geheizten Alkalikathoden sämtliche chemisch aktiven Gase, die sich mit den Edelgasen gemischt hatten, entfernt, ja selbst Stickstoff wurde bei normalen Temperaturen vom Alkalimetall vollständig absorbiert. Wasserstoff wurde durch Natrium bei 290° C und durch Kalium bei 175° C absorbiert, während Rubidium und Caesium auch bei normalen Temperaturen noch sehr stark absorbierten. Gehlhoff vertritt die Ansicht, daß eine chemische Verbindung zwischen

1) Hill, S. E.: Proc. Phys. Soc. London 25, 35, 1912.

2) Willows: Proc. Phys. Soc. London 28, 124, 1916.

3) Mey: Ann. d. Phys. 11, 127, 1903.

4) Gehlhoff, G.: Verh. d. dtsh. Phys. Ges. 13, 271, 1911.

den Metalldämpfen und den Restgasen im aktiven Zustand stattfindet.

Die Absorption von Wasserstoff durch Natrium-Kaliumelektroden ist ferner von R. C. Gowdy<sup>1)</sup> untersucht, der Gasabsorption beobachtete, wenn die Legierung als Kathode und Gasabgabe, wenn sie als Anode benutzt wurde. Die Hydride wurden wahrscheinlich durch Kathodenstrahlen zerlegt.

Die neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand stammen von F. H. Newman<sup>2)</sup>. Er schlug verschiedene Elemente in reinem Zustand auf der Kathode eines Entladungsrohres nieder und bestimmte alsdann die Absorption verschiedener Gase beim Durchgang der elektrischen Entladung. Der geringste Druck, bei dem er die Gasabsorption beobachtete, schwankte zwischen 0,1 und 1 mm Hg. „Es wurden Messungen der absorbierten Stickstoffmenge in Abhängigkeit von der aufgewandten elektrischen Energie mit folgenden Kathodenüberzügen gemacht: Kalium, Natrium, Quecksilber, Kadmium, Antimon, Magnesium, Kalzium, Zink, Zinn, Phosphor, Schwefel und Jod. Hierbei war die jeweilige Absorptionsmenge bei den letzten drei Stoffen sehr groß. Desgleichen wurde auch die Absorption von Wasserstoff durch Phosphor, Schwefel und Jod beobachtet.“ Newman schließt aus seinen Experimenten, daß die Aufzehrung in einer chemischen Reaktion zwischen den Dämpfen des Kathodenmaterials und den Gasen, welche durch die elektrische Entladung aktiv gemacht werden, besteht.

In dieser Verbindung sind die Untersuchungen von R. J. Strutt<sup>3)</sup> über die Entstehung und die Eigenschaften einer aktiven Modifikation des Stickstoffs von Interesse. Während allgemein bekannt ist, daß der Stickstoff im gewöhnlichen Zustand chemisch träge ist, sich mit anderen Elementen nur schwer, und auch dann nur unter besonderen Bedingungen, etwa bei hohen Temperaturen oder hohen Drucken verbindet, beobachtete Strutt, daß beim Durchgang einer Kondensatorentladung durch Stickstoff bei geringen Drucken eine Modifikation desselben erhalten wurde, die intensiv gelb leuchtete und chemisch außerordentlich

---

1) Gowdy, R. C.: Phys. Rev. 4, 401, 1914.

2) Newman, F. H.: Engineering Jan. 14, S. 60, 1921. Proc. Phys. Soc. London 32, 190, 1920; 33, 73, 1921.

3) Strutt, R. J.: Proc. Roy. Soc. 85A, 219 u. f., 1911.

aktiv war. „Ließ man diese Modifikation mit Hilfe einer Pumpe über ein Schälchen mit Phosphor streichen, so trat eine Reaktion mit violetter Färbung ein. Es wurde roter Phosphor gebildet, und das gelbe Leuchten hörte auf. Gleichzeitig wurde das Gas absorbiert.“ Ähnlich verbindet sich aktiver Stickstoff sehr leicht mit Jod, Schwefel und Arsen. Zweifellos muß also die Bildung von aktivem Stickstoff zur Erklärung der Aufzehrungseffekte in der elektrischen Entladung mit herangezogen werden.

In ähnlicher Weise erklärt Newman die Absorption von Wasserstoff durch Phosphor, Schwefel und Jod, indem er die Bildung einer aktiven Modifikation des Gases annimmt. Es ist dies wahrscheinlich dieselbe Form, wie sie von Wendt und Landauer<sup>1)</sup> gefunden wurde, als sie Wasserstoff der Bestrahlung durch  $\alpha$ -Partikel aus Radiumemanation oder der Koronaentladung aussetzten.

Diese Beobachtungen in Verbindung mit denen, die Langmuir beim Studium der elektrochemischen Aufzehrung von Stickstoff durch heiße Wolframkathoden gemacht hat, zeigen, daß die obengenannte Anschauung für einige Aufsaugeneffekte in Entladungsröhren mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit stimmt. Wie Kaye ausführt, „kann es aber auch sein, daß die Aktion durch eine Art Elektrolyse des Glases angeregt wird, die durch die Hochspannungsentladung auf der Glasoberfläche hervorgerufen wird. Ist es doch bekannt, daß Glas schon leicht bei mittleren Feldstärken elektrolysiert werden kann, wenn nur die Temperatur des Glases hoch genug ist und ferner, daß Entladungen auf dem Glas Strukturänderungen zur Folge haben, die für eine spätere Bearbeitung des Glases von Nachteil sind. Derartige elektrolytische Vorgänge können merkliche Einflüsse auf die Gashäute ausüben, welche sich auf den Oberflächen von Glas und anderen festen Körpern ausbilden können.“

Daß jedoch auch Gasbeseitigungen durch Vorgänge nicht chemischer Natur bedingt sein können, haben Soddy und Mackenzie<sup>2)</sup> beobachtet, die fanden, daß sowohl reines Helium als auch reines Neon in elektrischen Entladungsgefäßen absorbiert werden. Sie verwandten dabei Aluminiumelektroden, die beim Durchgang der elektrischen Entladung sehr stark mechanisch

<sup>1)</sup> Wendt u. Landauer: J. Am. Chem. Soc. 42, 1920.

<sup>2)</sup> Soddy, F. und Mackenzie: Proc. Roy. Soc. 80A, 92, 1908.

zerstört wurden, wobei sich die Glaswände gegenüber denselben mit einer dichten Schicht fein verteilten Metalles bedeckten. Diese Bildung eines Niederschlages ist als Kathodenzerstäubung bekannt und tritt bei elektrischen Entladungen immer mehr oder weniger stark, je nach der Zusammensetzung des Kathodenmaterials und der Höhe des Druckes, auf. Aus der Tatsache, daß das auf diese Weise aufgezehrte Gas durch Erhitzung des Gefäßes zurückgewonnen werden konnte, schlossen Soddy und Mackenzie, daß die Gase mechanisch adsorbiert werden, indem sich das durch Kathodenzerstäubung entstehende, fein verteilte Metall in bezug auf Adsorptionerscheinungen ähnlich wie Palladiumschwamm und Platinmoor verhält. Daß kathodisch zerstäubte Metalle wirklich Wasserstoff während der Entladung adsorbieren, ist von Heald<sup>1)</sup> und anderen Forschern gezeigt.

C. A. Skinner<sup>2)</sup> fand bei seinen Versuchen, daß Gas von der Kathode abgegeben und von der Anode aufgenommen wurde. Die Gasabgabe geschah in Quantitäten entsprechend dem Faradayschen Gesetz, d. h. 1 g Wasserstoff auf 96500 Coulomb. Dabei sei bemerkt, „daß eine Anzahl von Forschern mit neuen Aluminiumelektroden oft auch eine Anfangsabgabe von Gas, und zwar hauptsächlich in Wasserstoff- und Stickstoffatmosphären, jedoch auch in anderen Gasen festgestellt haben. War dagegen das Rohr schon gebraucht und nur eine Zeitlang außer Betrieb gewesen, so fanden sie in den meisten Fällen bei neuem Stromdurchgang keine Anfangsgasabgabe mehr.“

L. V. Chrisler<sup>3)</sup> hat angenommen, daß die Absorption in dem Entladungsrohr an der Anode auftritt. Die Erfahrungen verweisen jedoch auf einen dominierenden Einfluß der Kathode. B. Hodgson<sup>4)</sup> und S. Brodetsky u. Hodgson<sup>5)</sup> haben die Beziehung zwischen der aufgenommenen Gasmenge und dem Entladungsstrom und auch den Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Elektroden untersucht. Sie fanden, daß die pro

<sup>1)</sup> Heald: Phys. Rev. 24, 269, 1907.

<sup>2)</sup> Skinner, C. A.: Phil. Mag. 12, 481, 1906; Phys. Rev. 21, 1169, 1905; Phys. Z. 6, 610, 1905.

<sup>3)</sup> Chrisler, L. V.: Phys. Z. 10, 745, 1909; Phys. Rev. 29, 461, 1909.

<sup>4)</sup> Hodgson, B.: Phys. Z. 13, 595, 1912.

<sup>5)</sup> Brodetsky, S. u. Hodgson, B.: Phil. Mag. 31, 478, 1916.

Coulomb absorbierte Gasmenge mit sinkendem Druck anwuchs, wie es bereits vorher schon durch Willows gezeigt war. Die Messungen wurden im Druckintervall von 2—0,03 mm Hg ausgeführt, wobei als Stromquelle eine Batterie von 3200 V diente. Die Stromstärke wurde zwischen  $2-8 \cdot 10^{-3}$  Amp. variiert. Die Absorption schwankte mit dem Grad der Zerstäubung der Kathode. Fand eine derartige Zerstäubung nicht statt, so beobachtete man auch keine Absorption. Fernerhin zeigte sich eine Zunahme der Gasaufzehrung mit stärker werdendem Kathodenfall. Sie schlossen daraus in Übereinstimmung mit Soddy und Mackenzie, daß der Hauptanteil an der Aufzehrung durch von der Kathode zerstäubte Metallteilchen hervorgerufen wird.

Diese Beobachtungen sind von L. Vegard<sup>1)</sup> weitgehend bestätigt worden, der fand, daß die Absorption so lange klein ist, wie man sich unterhalb eines Schwellenwertes für den Kathodenfall befindet. Er bringt den Gasniederschlag mit der Zerstäubung der Kathode in Zusammenhang. Während im Sauerstoff Gold-Elektroden eine stärkere Zerstäubung als solche aus Platin zeigen, ist auch der Grad der Aufzehrung durch Gold größer als der durch Platin. Vegard hat beobachtet, daß selbst für Helium eine meßbare Aufzehrung stattfindet, die jedoch geringer ist als die von Stickstoff und Sauerstoff unter gleichen Bedingungen. Bei Wasserstoff zeigten sich sowohl Absorption als auch Gasabgabe. Wenn ein Strom von gegebener Größe den Druck auf einen gewissen Wert reduziert hat, so verursacht ein größerer Gasabgabe, ein kleinerer dagegen Absorption.“ Dies gehört wahrscheinlich in die gleiche Reihe wie die Erscheinungen, die Skinner<sup>2)</sup> beobachtet hat. Vegard schließt aus seinen Experimenten, daß an der Kathode Absorption stattfindet, die irgendwie durch schnelle auftretende positive Ionen verursacht wird. Mit anderen Worten: Er versucht, einen Kompromiß zwischen der chemischen und mechanischen Theorie zu schließen.

---

<sup>1)</sup> Vegard, L.: Ann. Phys. 50, 769, 1916.

<sup>2)</sup> Skinner, C. A.: Phil. Mag. 12, 481, 1906; Phys. Rev. 21, 1169, 1905; Phys. Z. 6, 610, 1905.



## Die elektrische Aufzehrung von Gasen bei geringen Drucken.

Wie bereits im dritten Kapitel bei der Behandlung des Ionisationsmanometers ausgeführt ist, verläuft die Elektronenemission<sup>1)</sup> von einer heißen Kathode nach der Beziehung:

$$i = A \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{b}{T}} \quad (\text{Richardson}) \quad (61)$$

Hierin ist  $i$  der Elektronenemissionsstrom pro Flächeneinheit der Kathodenoberfläche, und  $A$  und  $b$  sind Konstanten des emittierenden Materials. Es ist nachgewiesen, daß die wirkliche Emission außerordentlich stark auch von geringsten Gasspuren beeinflusst wird. Die maximale spezifische Emission bei gegebener Temperatur erhält man nur im extremen Vakuum. Für Wolfram sind die Konstanten:

$$A = 23 \cdot 10^9, \\ b = 52500,$$

wenn  $i$  in mA pro cm<sup>2</sup> und  $T$  in Grad K gemessen wird. Die Tabelle 44 zeigt die maximale Emission des Wolframs in mA pro cm<sup>2</sup> für verschiedene Temperaturen:

Tabelle 44.

| T° K | $i$ in mA            |
|------|----------------------|
| 1400 | $5,75 \cdot 10^{-6}$ |
| 1600 | $8,13 \cdot 10^{-4}$ |
| 1800 | $3,98 \cdot 10^{-2}$ |
| 2000 | $9,12 \cdot 10^{-1}$ |
| 2200 | 11,7                 |
| 2400 | 105                  |
| 2600 | 668                  |

Vor kurzem hat S. Dushman<sup>2)</sup> eine etwas andere Beziehung für die Elektronenemission hergeleitet, welche für reine Metalle,

<sup>1)</sup> Die Literatur über diesen Gegenstand ist in den letzten Jahren so umfangreich geworden, daß die Vorgänge hier nur kurz skizziert werden sollen. Näheres findet man in:

Richardson, O. W.: „The Emission of Electricity from Hot Bodies“, 1916. Deutsch im Handbuch der Radiologie, herausgegeben v. E. Marx.

Van der Bijl, H. J.: „Thermionic Vacuum Tubes“, Mac Graw-Hill, Book Co. 1920.

Langmuir, J.: Gen. Electric Rev. 18, 327, 1915; 23, 503, 589, 1920; Phys. Rev. 2, 402, 450, 1913; Phys. Z. 15, 516, 1914.

Dushman, S.: Gen. Electr. Rev. 18, 156, 1915; Phys. Rev. 4, 121, 1915.

Schottky: Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 12, 147, 1915 (Sammelreferat bis 1914).

v. Laue: Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 15, 205, 257, 301, 1918; Ann. Phys. 58, 695, 1919; Phys. Z. 20, 202, 1919.

<sup>2)</sup> Dushman, S.: Phys. Rev. 20, 109, 1923.

wie Wolfram, Molybdän und Tantal, gültig zu sein scheint. Sie hat die Form:

$$i = 60,2 \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{b_0}{T}} \quad (73)$$

und gibt den Emissionsstrom in Amp pro  $\text{cm}^2$  an. An Stelle von  $A$  der Gleichung (61) tritt die Konstante  $60,2 \cdot b_0$  ist eine Materialkonstante und hat folgende Werte<sup>1)</sup> für:

| Material    | $b_0$ |  |
|-------------|-------|--|
| Wolfram ... | 52600 | Für Kathoden, die nicht aus einem reinen Metall hergestellt sind, wie etwa mit Oxyden der alkalischen Erden bedeckte Platinfäden, oder solche aus Wolfram, die mit einmolekularen Schichten von Thorium, Caesium oder anderen Metallen bedeckt sind, gilt Gleichung (73) nicht mehr; der Faktor 60,2 muß durch andere Werte ersetzt werden <sup>2)</sup> . |
| Molybdän .. | 50000 |  |
| Tantal..... | 47800 |  |

In einer kürzlich erschienenen Arbeit zeigt H. J. Spanner<sup>3)</sup>, „daß eine enge Verwandtschaft zwischen den Elektronen, welche die Leitung innerhalb des Körpers übernehmen, und den Emissions-elektronen besteht. Die Frage nach den Materialkonstanten  $A$  und  $b$  der Richardsonschen Gleichung wird durch Experimente dahin beantwortet, daß der Faktor  $A$  als universelle Konstante für Oxyde der II., III. und IV. Gruppe des periodischen Systems anzusehen ist, während der Ausdruck  $b$  oder der ihm proportionale für das Emissionsmaterial charakteristische Faktor  $\delta\varphi$  (die Austrittsarbeit für Elektronen in Volt) sich als einfache Funktion der Kernladungszahl und der Anzahl der Valenzelektronen durch die Gleichung darstellen läßt:

$$\delta\varphi = c \frac{N^a}{Z^b} + c' \quad (74)$$

$N$  = Anzahl der Valenzelektronen,

$Z$  = Kernladungszahl,

$a, b, c, c'$  = Konstanten,

Die Experimente mit verschiedenen einfachen Verbindungen, vor allem des Kalziums, wie Sulfiden, Karbiden, Fluoriden, Arseniden und Hydriden, zeigen, daß die Elektronenemission

<sup>1)</sup> Dushman, S.: Phys. Rev. März 1925.

<sup>2)</sup> Kingdon, K. H.: Phys. Rev. 24, 510, 1924.

<sup>3)</sup> Spanner, H. J.: Ann. d. Phys. (4), 75, 609, 1924.

aller dieser Verbindungen mit einem bestimmten Metallatom fast dieselbe ist, mit Ausnahme einer sehr erhöhten Emission beim Hydrid.“ Nach Spanners Ergebnissen ist die Elektronenemission einer Verbindung als additiv aus der Emission der Einzelteile zusammengesetzt anzusehen, und Abweichungen sind trotz der chemischen Bindungskräfte anscheinend zu vernachlässigen. Dagegen zeigen die Mischungen von Verbindungen Summenwirkungen, die unter Umständen das Maß der additiven Wirkung übersteigen.

Die Elektronenemission findet zwei Begrenzungen; einmal durch die Temperatur der Kathode, und zweitens durch die „Raumladung“, die durch Anhäufung von Elektronen in der Nähe der Kathode zustande kommt und ein weiteres Anwachsen der spezifischen Emission verhindert, sobald das Feld der gehäuften Ladungen durch das äußere beschleunigende Potential nicht mehr aufgehoben werden kann. Der Elektronenstrom wird alsdann durch die Anodenspannung nach der Beziehung:

$$i = k V^{\frac{3}{2}} \quad (\text{Langmuir, Schottky}) \quad (62a)$$

begrenzt.  $k$  ist hierin eine Konstante und hängt von der geometrischen Anordnung der Elektroden ab. Die Beziehung gibt die Minimalspannung an, die bei einem gewünschten und durch die Kathodentemperatur ermöglichten Elektronenstrom in gutem Vakuum zwischen Kathode und Anode liegen muß.

### Ionisationseffekte.

Übersteigt der Gasdruck einen gewissen Wert, der im allgemeinen von der Natur des Gases und den Dimensionen des Systems abhängt, so gelangen viele Elektronen gar nicht, mindestens aber nicht mehr auf direktem Wege von der Kathode zur Anode. Es finden Zusammenstöße mit Gasmolekülen statt, und wenn das Anodenpotential die sogenannte Ionisierungsspannung<sup>1)</sup> überschreitet, werden positive Ionen gebildet, die einen Teil der

<sup>1)</sup> Es gibt für jedes Gas ein scharf definiertes Potential, bei dem die Elektronen genügend kinetische Energie besitzen, um durch Zusammenstoß mit Gasmolekülen positive Ionen zu erzeugen. Diese Potentiale sind für eine Anzahl von Gasen und Dämpfen gemessen worden, wobei man fand, daß sie zwischen 25 (Helium) und etwa 4 Volt (Alkalimetalle) liegen.

negativen Raumladung neutralisieren. Auf diese Weise erreicht der Elektronenstrom dann seinen Temperatursättigungswert bei viel geringeren Potentialen, als wenn das Gas nicht vorhanden wäre.

Diese Erscheinungen werden durch folgende Beobachtungen an einem kleinen Glühkathodengleichrichter (Kenotron) erläutert:

Eine Wolframdrahtspirale diente als Kathode und ein Molybdänzylinder, der dieselbe umgab, als Anode. An dem Entladungsgefäß befand sich ein Ansatz, der mit einer geringen Menge Quecksilber angefüllt war. Die ganze Anordnung wurde gut evakuiert. Tauchte man den Ansatz mit Quecksilber in flüssige Luft, so wurde der Dampfdruck desselben so stark reduziert, daß keine Ionisationseffekte auftraten. Die dabei aufgenommenen Kurven in Abb. 101 zeigen Röhrencharakteristiken für zwei verschiedene Heizströme. Man sieht, daß bei

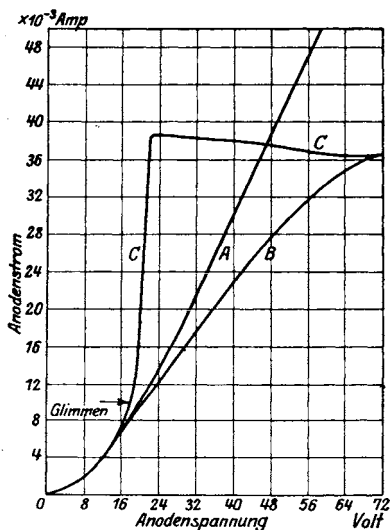


Abb. 101.

1,35 Amp (Kurve A) der Elektronenstrom wirklich nach dem Raumladungsgesetz, Gleichung (73 a), verläuft. Bei 1,25 Amp Heizstrom wächst dagegen der Anodenstrom wohl zunächst nach demselben Gesetz, erreicht aber schließlich mit  $38 \cdot 10^{-3}$  Amp seinen Grenzwert, der der Fadentemperatur  $T$  entspricht (Kurve B).

Entfernte man die flüssige Luft, so daß das Quecksilber auf Raumtemperatur und der Druck im Gefäß mithin in die Größenordnung von  $2 \cdot 10^{-3}$  mm Hg, entsprechend dem Dampfdruck des Quecksilbers bei dieser Temperatur, kam, so erhielt man bei einem Heizstrom von 1,25 Amp eine Kurve nach Art von C. Bei etwa 18 Volt setzte ein blaues Glimmen ein, das bei 26 Volt das ganze Gefäß bis in den Ansatz hinein erfüllte. Dabei zeigte sich, daß gleichzeitig mit dem Einsetzen des Glimmens der Elektronenstrom rapide anstieg, bis er praktisch denselben Sättigungswert wie im wirklichen Hochvakuum erreichte. Man erkennt daraus,

daß also schon bei Drucken in der Größenordnung von  $10^{-3}$  mm Hg die Raumladung praktisch aufgehoben wird, so daß man dann bei relativ geringen Spannungen den Sättigungsstrom erreichen kann.

Abb. 102, die der Arbeit von Richardson und Bazzoni<sup>1)</sup> entnommen ist, zeigt den Einfluß der Heizfadentemperatur.

Die Beziehung zwischen Strom und Spannung hängt von dem Druck und der Natur des Gases ab. Bei den vorliegenden Versuchen wurde als Gas Quecksilber von etwa 0,01 mm Druck verwandt. Kurve E zeigt den Verlauf der Stromspannungskurve bei einem Heizstrom von 1,0 Amp (Wolframdraht 1,5 cm lang, 0,08 mm Durchmesser). Der Strom wächst schneller als mit der ersten Potenz der Spannung, erreicht aber noch einen Sättigungswert. Sobald die Temperatur des Heizfadens erhöht wird, bekommen die Kurven ein vollständig anderes Aussehen. An scharf definierten Stellen tritt ein Knick auf und der Strom springt auf 10—20fach größere Werte, während die Spannung zurückgeht. Mit größer werdendem Heizstrom, also größerer Elektronendichte, wird der Sprung größer. Die Größe desselben hängt auch

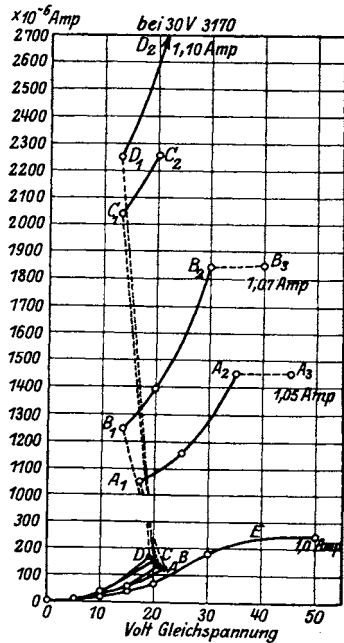


Abb. 102. Einfluß der Glühkathodentemperatur auf die Entladung in Hg-Dampf von 0,001 mm Druck.

vom Dampfdruck ab. Bei geringen Drucken ist er klein und setzt bei relativ hohen Potentialen ein; bei höheren Drucken wird er größer und tritt bei etwas tieferen Potentialwerten ein. Es gibt jedoch ein Maximum, denn sobald der Druck in die Größenordnung von 1 cm Hg kommt, verschwindet der Sprung wieder. Diese Be-

<sup>1)</sup> Richardson u. Bazzoni: Phil. Mag. 32, 426, 1916

obachtungen gelten für Auf- und Abwärtsmessung. Gleichzeitig mit dem Sprung tritt ein Leuchten in der Gasentladung auf, welches häufig an der Anode beginnt und bei weiterem Anwachsen der Spannung auf die Kathode zu anwächst. Durch geringe Änderung des angelegten Potentials kann man die Leuchterscheinung von der Anode in den Raum zwischen Anode und Kathode treten lassen.

Erscheinungen der beschriebenen Art werden in den Glühkathodenapparaten mit Gasresten fast immer erhalten. Bei sehr geringen Drucken verläuft der Elektronenstrom nach der Raumladungsgleichung, bei höheren setzt beim Überschreiten des Ionisationspotentials ein Glimmen und gleichzeitig damit eine rapide Stromzunahme ein. Hiermit verbunden bemerkt man eine Gasaufzehrung, die im abgeschlossenen Gefäß eine Druckerniedrigung bewirkt. Dieselbe hat zur Folge, daß die Leuchterscheinung nach einiger Zeit wieder aussetzt, falls eine konstante Spannung am Rohr liegt, denn je niedriger der Druck ist, um so höheres Potential ist zum Einsetzen der Leuchterscheinung notwendig<sup>1)</sup>.

Die experimentelle Erfahrung zeigt, daß die Druckerniedrigung die Ionenbildung begleitet, und man hat wenig oder gar keine Nachweise für eine elektrische Gasaufzehrung im Gebiet unterhalb der Ionisierungsspannung.

Versuche in dieser Richtung sind in den letzten Jahren auch im Laboratorium der General Electric Co. ausgeführt. Im allgemeinen zeigt die Aufzehrung mit zunehmendem Anodenpotential und Elektronenstrom eine Tendenz zum Wachsen, die aber gleichfalls von der Art der Glaswände und der Vorbehandlung des Gefäßes beeinflußt wird. Zahlreiche Beobachtungen an Glühkathodenröhren ergaben, daß auch selbst bei Drucken, bei denen noch deutliche Raumladungseffekte auftraten, eine Gasaufzehrung stattfand.

Wurde etwa ein Glühkathodengleichrichter bei einem Druck von  $3,75 \cdot 10^{-5}$  mm Hg abgeschmolzen und darauf mit einigen mA und 120—240 Volt belastet, so fand man ein Sinken des Druckes auf  $7,5 \cdot 10^{-6}$  mm Hg und weniger.

Bei konstantem Elektronenstrom erreichte der Druck der

---

<sup>1)</sup> Vgl. S. 239.

Restgase in einem abgeschmolzenen Gefäß einen Gleichgewichtswert, der mit dem Strom wuchs. Dieses Anwachsen ist wahrscheinlich teilweise durch zunehmende Gasabgabe der Metallteile und Glaswände zu erklären, die so lange stattfand, bis zwischen ihr und der auch zunehmenden Aufsaugung ein neuer Gleichgewichtszustand eingetreten war. Der Druck variierte dabei von  $10^{-5}$ — $10^{-7}$  mm Hg, je nach der Anodenspannung und dem Elektronenstrom. Ähnliche Erscheinungen wurden mit dem Ionisationsmanometer bei der Messung geringer Drucke von chemisch aktiven Gasen, wie Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, beobachtet. Daß diese Gasaufzehrungen keine rein chemischen Vorgänge auf den Oberflächen der Wolframkathoden waren, konnte leicht dadurch gezeigt werden, daß die Aufzehrung praktisch aufhörte, wenn man die Anodenspannung fortnahm. Diese Ansicht wird ferner dadurch gestützt, daß auch bei den inerten Gasen, Argon und Helium, die Aufsaugerscheinungen beobachtet werden konnten.

In dieser Verbindung sind sicherlich auch einige Bemerkungen über Versuche von M. Andrews, H. A. Huthsteiner und dem Verfasser von Interesse. Benutzt wurde ein Gefäß mit zwei parallelen Wolframfäden, von denen jeder abwechselnd zur Glühkathode gemacht werden konnte, während der andere kalte Anode war. Man ließ entweder Argon oder Stickstoff aus einem großen Behälter bei praktisch konstantem Druck durch das Gefäß strömen. Die aufgesaugte Menge wurde dadurch bestimmt, daß man die Gasmenge, welche in das Rohr ein- und wieder austrat, maß und die Differenz errechnete. Der Druck wurde bei den meisten Versuchen so gering gehalten, daß eine Ionisation nicht eintreten konnte, der Strom von wenigen Mikroampere bis zu mehreren mA und die Spannung von 25 bis 250 Volt verändert, während der Ausführung einer Messung aber natürlich konstant gehalten. Man fand, daß die aufgesaugte Gasmenge im allgemeinen linear mit dem Druck anstieg. Waren die Elektronenströme kleiner als ein Milliampere, so bestand auch zwischen diesen und der Gasaufzehrung eine lineare Beziehung, bei Strömen über diesem Wert wuchs die Aufzehrung jedoch weniger schnell. Die Aufzehrung war von der Spannung unabhängig, sobald sie mehr als 25 Volt betrug. Bei frisch ausgeheizten Glas-

gefäßen beobachtete man eine ganz ausgesprochene Ermüdungserscheinung. Wurden die Innenwände des Glasgefäßes jedoch mit einem Wolframniederschlag, der durch Verdampfen eines Wolframfadens gewonnen wurde, bedeckt, so wuchs die aufgezehrte Gasmenge beträchtlich, und es konnte vor dem Eintreten der Ermüdungserscheinung sehr viel mehr Gas aufgenommen werden. Für Argon ergab sich unter sonst gleichen Bedingungen eine nur halb so große Aufzehrung wie für Stickstoff.

Die folgenden Beobachtungen wurden an einem Glaskolben von 12,5 cm Durchmesser gemacht, der direkt mit einem Ionisationsmanometer verbunden war und zwei Wolframfäden enthielt. Die Apparatur hatte einen Rauminhalt von etwa 1200 cm<sup>3</sup>. Nach gründlichem Evakuieren mit einer Kondensationspumpe und Glühen des Fadens bei sehr hohen Temperaturen ließ man Argon mit  $1,35 \cdot 10^{-3}$  mm Hg Druck in das Gefäß einströmen und schmolz es darauf ab. Einer der Wolframdrähte wurde zur Kathode gemacht und so stark erhitzt, daß er einen Emissionsstrom von  $5 \cdot 10^{-3}$  Amp lieferte. Bei 250 Volt am anderen Faden wurde alsdann der Druck in Abhängigkeit von der Zeit erhalten, wie es in folgender Tabelle gezeigt wird.

Tabelle 45. Elektrische Aufzehrung von Argon.

| $t$<br>min | $p$<br>10 <sup>-3</sup> mm Hg | $k = \frac{1}{t} \log \left( \frac{p_0}{p} \right)$ |
|------------|-------------------------------|---|
| 0          | 1,35                          |   |
| 2          | 1,2                           | 0,0255  |
| 4          | 1,05                          | 0,0273  |
| 15         | 0,65                          | 0,0212  |
| 27         | 0,36                          | 0,0213  |
|            |                               | Durchschnitt = 0,0238                               |

Die Konstanz von  $k$  zeigt, daß die aufgezehrte Gasmenge immer dem Druck proportional ist.

Ebensolche Versuche wurden mit Stickstoff ausgeführt. Bei  $5 \cdot 10^{-3}$  Amp Emissionsstrom und 250 Volt Anodenspannung konnte der Druck des Stickstoffes in 36 Minuten von  $8 \cdot 10^{-3}$  mm auf  $1 \cdot 10^{-3}$  mm Hg reduziert werden. Wurde nach dieser Gas-aufzehrung aufs neue Gas in das Gefäß gebracht, so zeigte sich, daß der Grad der Beseitigung alsdann immer viel geringer war.

Über den Mechanismus dieser Gasvertreibung kann man schwer irgendwelche positiven Aussagen machen. Aus den vorher-



gehenden Experimenten ergibt sich kein Beweis dafür, daß das Gas etwa von der Kathode aufgenommen wurde, um dort z. B. Wolframnitrid ( $WN_2$ ) zu bilden, denn bei Argon ist eine derartige Verbindung sicher nicht möglich. Wohl aber besteht die Möglichkeit, daß es in die Glaswände getrieben wird. Da nun aber nachfolgende Erhitzungen selten die gesamten aufgenommenen Gasmengen wieder abgaben, muß man annehmen, daß die Ionen sehr tief in das Glas eindringen.

Ähnliche Beobachtungen sind auch von anderen Forschern gemacht. So z. B. macht W. H. Eccles in einer Mitteilung über Thermionenröhren<sup>1)</sup> über den Gasvertreibungseffekt folgende, sehr bemerkenswerte Äußerung:

„Es sind sehr viele interessante Erscheinungen beobachtet worden, die von den auch noch in den härtesten Röhren vorhandenen Restgasen herrühren. Nach einer gewissen Betriebszeit mit gegebenem Elektronenstrom und bestimmter Anodenspannung erreichen dieselben einen Grenzdruck. Wird die Anodenspannung erhöht, jedoch nicht so stark, daß die positive Elektrode überhitzt wird, so wird das Rohr härter, d. h. es werden aufs neue Restgase absorbiert. Wird hingegen das Anodenpotential erniedrigt, ja vielleicht ganz fortgenommen, dann wächst bei noch glühender Kathode die Restgasmenge aufs neue an und erreicht erst bei einem höheren Grenzdruck einen Gleichgewichtszustand.“

Es ist von G. B. Bryan vom Physics Laboratory at Royal Naval College, Greenwich darauf hingewiesen worden, daß eine Okklusion von Gasen und eine Emission von positiven Ionen von Metalloberflächen bei mäßigen Temperaturen in sehr enger Beziehung stehen<sup>2)</sup>. Er stellt sich den Prozeß wie folgt vor: Ein Teil des Gases, welches die Elektroden umgibt, besteht wahrscheinlich aus ionisiertem Wasserstoff. Da ein positives Wasserstoffion ein sehr kleines Geschoß mit beträchtlichem Durchdringungsvermögen ist, so wird es beim Aufprall auf eine feste Oberfläche in

---

<sup>1)</sup> Eccles, W. H.: The Radio Rev. 1, 26, 1919.

<sup>2)</sup> In dieser Verbindung soll auf die Arbeit von R. Suhrmann, Z. f. Phys. 13, 17, 1923, verwiesen werden, der den Einfluß der Gasbeladung von Metallen auf Elektronenemission und lichtelektrischen Effekt untersucht. Vgl. auch: Wiedmann, G.: Über die Entwicklung der normalen und selektiven Lichtelektrizität seit 1914, Jahrb. der Radioakt. u. Elektronik, XIX, S. 112, 1922.

die äußere Schicht eindringen, ein Elektron aufnehmen und sich auf diese Weise neutralisieren. Dadurch wird es aber ein sehr großer Körper, der zwischen den Atomen des Metalls eingefangen ist und den Verband unter gewöhnlichen Umständen nicht verlassen kann. Jedoch kann das Elektron bei mäßigen Temperaturen wieder abgegeben werden und das positive Ion, welches dann nicht mehr mit dem an der Peripherie liegenden Elektron belastet ist, kann wieder austreten und so die positive Emission bilden. Dazu hat Bryan beim Evakuieren von Röhren häufig die eigentümliche Beobachtung gemacht, daß geringe befreite Gasmengen eine viel stärkere Tendenz zur Bogenentladung haben als bedeutend größere Mengen gewöhnlicher Luft, die von außen eingeführt werden, was sich sofort erklären läßt, wenn man annimmt, daß das aus den Elektroden befreite Gas bereits ionisiert ist.

„Diese sehr interessante Annahme könnte durch ein gänzlich Fortschaffen aller Spuren von Wasserstoff weitgehend geprüft werden. Zur Zeit scheint dies aber nicht möglich zu sein, da die eingeschlossenen Wasserstoffquantitäten oft außerordentlich klein sind und die Möglichkeit für den Einschluß anderer ionisierter Gase gleichfalls besteht.“

Daß die positiven Ionen selbst bei nur mäßigen Spannungen Geschwindigkeiten erreichen, die viel größer sind als die der Moleküle bei normalen Temperaturen, ist bereits bei der Besprechung der elektrischen Aufzehrung bei höheren Drucken erwähnt worden. Auch Eccles und Bryan ziehen die enormen Geschwindigkeiten, die die Ionen in den Potentialfeldern bekommen, zur Erklärung der beobachteten Gasvertreibungerscheinungen in Glühkathodenapparaten heran. A. L. Hughes<sup>1)</sup> hat dagegen in einer kürzlich erschienenen Arbeit eine andere, jedoch auch mögliche Erklärung versucht. Bei seinen Versuchen wurde die elektrische Gasaufzehrung von Stickstoff und Wasserstoff in einem Gefäß untersucht, dessen Kathode aus einem mit Barium- und Strontiumoxyd bedeckten Platindraht bestand. In den meisten Fällen tauchte er das ganze Gefäß in flüssige Luft ein und hielt den Elektronenstrom während einer Meßreihe konstant. Dann zeigte sich, daß die aufgezehrte Gasmenge im Laufe eines Versuches langsam abnahm, was durch die allmähliche Sättigung

---

<sup>1)</sup> Hughes, A. L.: Phil. Mag. 41, 778, 1921.

der Gefäßwände bedingt wurde. Der Anfangsdruck variierte zwischen  $50 \cdot 10^{-3}$  und  $2 \cdot 10^{-3}$  mm Hg. Die Ergebnisse waren: „Bei Wasserstofffüllung trat kein Verschwinden ein, wenn die Elektronengeschwindigkeiten nicht mindestens 13 Volt betragen. Mit wachsender Beschleunigungsspannung nahm die verschwindende Gasmenge rapide zu. Wurde die Spannung jedoch auf mehr als 70 Volt erhöht, so fand kein Anwachsen der Aufzehrung mehr statt, ja, sie schien sogar etwas abzunehmen, wenn man von 150 auf 300 Volt überging. Die verschwindende Stickstoffmenge war im Vergleich zu Wasserstoff anfangs sehr gering. Hatten die Elektronen aber Geschwindigkeiten von etwa 200 Volt erreicht, so war die verschwindende Stickstoffmenge größer als das Wasserstoffquantum.“

Zur Erklärung des Mechanismus der Gasvertreibung sagt Hughes, daß „dies Verschwinden durch Zerspaltung der Moleküle in Atome beim Aufprall der Elektronen bedingt wird, und daß diese Atome auf den Elektroden vor allem dann kondensieren, wenn diese kalt sind“. Diese Erklärung würde wohl die Beobachtungen von Andrews und Huthsteiner deuten, daß eine Aufladung des Wolframniederschlags auf der Gefäßwand auf positive oder negative Potentiale keinen Einfluß auf die Aufsaugung von Stickstoff hat, kann aber andererseits die Erscheinungen bei Argon nicht erklären. Hughes hat das Verhältnis der verschwindenden Moleküle zu den Zusammenstößen zwischen Elektronen und Molekülen berechnet.

Die Abb. 103 ist seiner Arbeit entnommen und gibt die Beziehung zwischen dem genannten Verhältnis ( $b$ ) und der Anodenspannung für Wasserstoff und Stickstoff wieder. Man erkennt daraus, daß bei etwa 250 Volt Anodenspannung bei je sechs Zusammenstößen ein Molekül, und zwar wahrscheinlich in Atomform, verschwindet. Die Annahme, daß Zusammenstöße zwischen Elektronen und Molekülen nicht nur

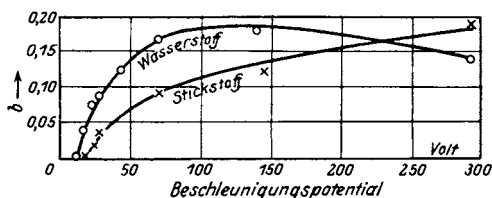


Abb. 103. Prozentsatz der bei Zusammenstößen verschwindenden Moleküle nach Hughes.

zur Bildung von Ionen, sondern auch zur Dissoziation der Moleküle führen, ist außerordentlich anregend und in einigen Fällen eine hinreichende Erklärung für die Gasverteilung. Es ist jedoch nicht möglich, von ihr allgemeinen Gebrauch zu machen.

### Gasaufzehrung und Glühpotential.

Es ist in neuester Zeit von N. R. Campbell und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> versucht worden, in den Vorgang der Gasaufzehrung und Getterwirkung bei der elektrischen Entladung einige Klarheit zu bringen. Auf diese Arbeiten soll im folgenden näher eingegangen werden. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 104 wiedergegeben. *L* ist das Entladungsgefäß, in welches das zu

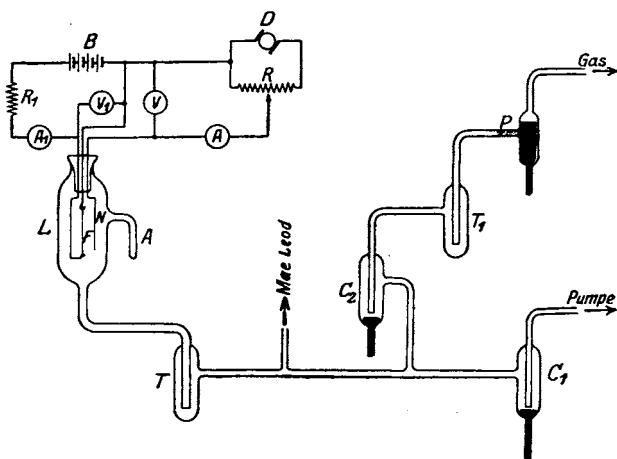


Abb. 104.

untersuchende Gas über *P*, *T*<sub>1</sub>, *C*<sub>2</sub> und *T* gebracht werden konnte. In dem Gefäß befand sich ein Wolframfaden, der etwa 1,4 Amp Heizstrom aushielt. Die Spannung zwischen diesem Faden und einem als Anode dienenden Nickeldraht konnte bis zu 600 Volt betragen.

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 40, 585, 1920; 41, 685, 1921; 42, 227, 1921; 43, 914, 1922; 48, 553, 1924.

Die physikalische Charakteristik der beobachteten Entladungen soll an Hand von Abb. 105 erklärt werden, welche der Abb. 101 (S. 228) entspricht. Bei hohem Vakuum ist der Elektronenstrom  $i$  unterhalb der Temperatursättigung in weiten Grenzen temperaturunabhängig und verläuft nach dem Raumladungsgesetz (Gleichung 62a), vom Sättigungswert ab jedoch unabhängig vom angelegten Potential  $V$ .

Kurve I zeigt den Stromspannungsverlauf der praktisch reinen Elektronenentladung. Ist eine geringe Gasmenge vorhanden, so erhält man Kurve II, die von dem Wert  $V_0$ , dem Ionisationspotential, an etwas schneller als Kurve I ansteigt, aber noch den gleichen Sättigungswert zeigt, da der von den Ionen geführte

Strom gegen den Elektronenstrom zu vernachlässigen ist. Es tritt hierbei kein Leuchten auf, solange nicht der Sättigungsstrom erreicht und ein sehr viel höheres Potential, als es hier maximal benutzt ist, angelegt wird. Der Druck bei diesem Verlauf ist geringer als 0,001 mm Hg. Beim Ansteigen des Druckes auf etwa 0,002 mm Hg wird der Vorgang durch Kurve III wiedergegeben. Jenseits des Ionisationspotentials steigt der Strom sehr viel schneller an und springt plötzlich auf seinen Maximalwert, bevor noch die dem Sättigungsstrom entsprechende Spannung erreicht ist. Der letzte Übergang ist nicht mehr kontinuierlich,  $i$  springt von einem Bruchteil sofort auf den vollen Wert des Sättigungsstromes. Gleichzeitig erscheint im Gefäß ein Leuchten. Das Potential, bei dem dieses Leuchten auftritt, soll „Glühpotential“ genannt werden ( $V_g$ ). Der diskontinuierliche Übergang tritt bei einem Druck ein, bei welchem der Ionisationsstrom nur einen kleinen Bruchteil des Gesamtstromes ausmacht; folglich bleibt auch die Sättigung praktisch gleich der thermionischen, die bei höchstem

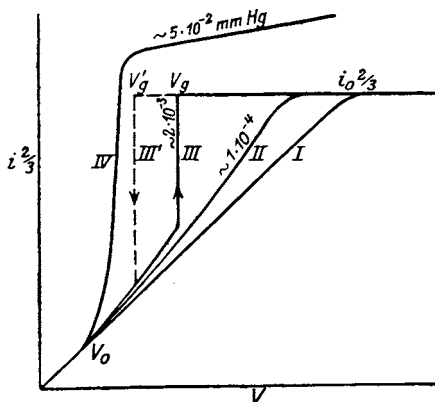


Abb. 105. Einfluß des Druckes auf die Entladungscharakteristiken.

Vakuum zu erwarten ist. Nimmt man die Stromspannungskurve bei diesem Druck von kleinen zu großen Potentialwerten und wieder zurück auf, so erhält man eine Schleife; der Sprung beim Auf- und Abwärtsgehen liegt nicht an derselben Stelle ( $V_{\theta}$  und  $V'_{\theta}$ ).

Kurve IV erhält man, wenn der Druck auf etwa 0,05 mm Hg ansteigt. Bis zum Ionisierungspotential verläuft sie ebenso wie die vorherigen, steigt aber von diesem Punkt ab sehr viel schneller und höher, jedoch nicht diskontinuierlich. Bevor der letzte, sanftere Anstieg einsetzt, erscheint ein Leuchten im Gefäß, das dichter und sehr viel leichter zu sehen ist als bei der Kurve III. Da in der Kurve keine Diskontinuität auftritt, ist auch keine Differenz zwischen  $V_{\theta}$  und  $V'_{\theta}$  zu bemerken. Bei abnehmendem Druck geht die Kurve vom Typus IV gleichmäßig in den der Kurve III über.

### Das Glühpotential.

Man erkennt, daß das Glühpotential in den beschriebenen Entladungen eine wesentliche Rolle spielt.

Sobald die Elektronenemission überhaupt wirksam ist, tritt

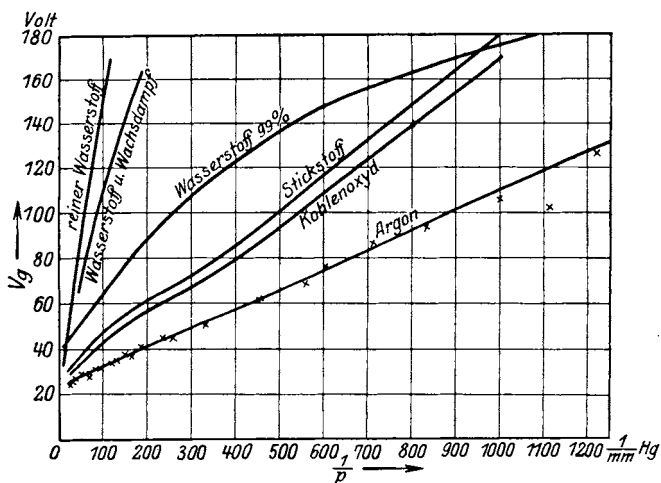


Abb. 106. Abhängigkeit des Glühpotentials vom Druck nach N. R. Campbell.

schon ein festes Glühpotential auf, welches sehr viel kleiner ist als bei einer Entladung ohne Glühelektrode, jedoch bei

einer Intensitätsschwankung der Elektronenemission etwa im Verhältnis 1 : 100 keine Änderung erfährt (vgl. jedoch die Messungen von Richardson und Bazzoni, Abb. 102, bei denen offenbar eine geringe Abhängigkeit vom Heizstrom des Fadens, vermutlich also auch von der Intensität der Elektronenemission festgestellt ist).

Dagegen besteht eine sehr starke Abhängigkeit des Glühpotentials vom Gasdruck, und zwar ist es etwa dem reziproken Wert des Druckes, also der freien Weglänge der Gasmoleküle proportional. In Abb. 106 sind die Glühpotentialwerte gegen den reziproken Druck aufgetragen. Die Kurven scheinen bei geringen Drucken sämtlich geradlinig zu verlaufen und bei höheren ein und demselben Grenzwert zuzustreben.

Abb. 107 zeigt, wie die durch die selbsttätige Gasauflagerung bewirkte Veränderung des steigenden und fallenden Glühpotentials über einen größeren Druckbereich verfolgt werden kann. Wenn der Anfangsdruck durch den Wert  $N$  gegeben ist und die Spannung  $V$  von Null entlang der Geraden  $NA$  ansteigt, dann tritt das Glühen bei  $A$  ein. Das Gas beginnt zu verschwinden und der Druck fällt. Das Glühen verschwindet jedoch wegen der Verzögerung des fallenden gegen das ansteigende Glühpotential nicht sofort; der Druck fällt längs der Linie  $AB$ , und die Entladung bleibt bestehen, bis der Punkt  $B$  erreicht ist.

Wird darauf das Potential erhöht ( $BC$ ), so erscheint das Glühen erst wieder beim Punkte  $C$ , und während des Ansteigens von  $B$  auf  $C$  verschwindet kein Gas. Die Auflagerung beginnt wieder bei  $C$ , der Druck fällt längs der Linie  $CD$  und so fort. Wird das Potential über

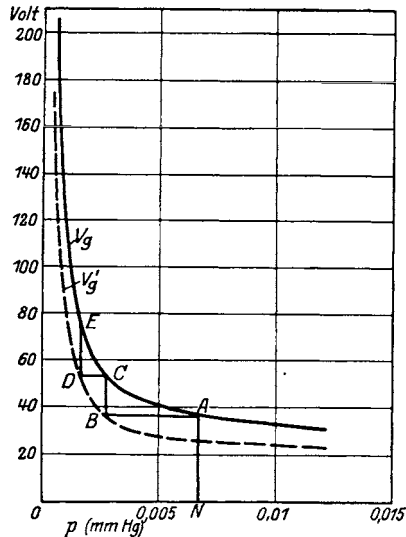


Abb. 107.

den ganzen Bereich langsam erhöht, so flackert ein Glühen in der Lampe, eine Erscheinung, die allen denen, die die Gasaufzehrung in einer Lampe beobachtet haben, wohlbekannt ist. Das Flackern erscheint auch bei konstantem Potential, sobald Gas allmählich von den Wänden her frei oder durch ein enges Verbindungsrohr eingeführt wird. Glühen tritt auf, wenn der Druck so weit gestiegen ist, daß  $V_g = V$  wird; es verschwindet, wenn  $V'_g$  kleiner als  $V$  wird.

Das Glühpotential ist auch von der Gasart abhängig. Es steigt offenbar proportional dem reziproken Molekulargewicht (Abb. 106), denn das plötzliche Ansteigen des Stromes beim Auftreten der Glüherscheinung ist nicht nur durch die Addition des Ionen- zum Elektronenstrom zu erklären, sondern man muß auch die durch Ionisation eintretende Neutralisation der Raumladung mit in Betracht ziehen, die bei gegebenem Druck und bestimmter Ionisation um so stärker ist, je geringer die Beweglichkeit und mithin je größer das Molekulargewicht wird, so daß bei Gasen mit größerem Molekulargewicht kleinere Glühpotentiale erscheinen.

Desgleichen wird es von Verunreinigungen, selbst wenn diese auch nur in kleinsten Mengen auftreten, außerordentlich stark beeinflußt. So wird bei Wasserstoff das Glühpotential schon durch 1% Verunreinigungen außerordentlich stark herabgesetzt, und selbst die Wachsdämpfe aus Dichtungsschliffen bewirken schon wesentliche Veränderungen (vgl. die Kurven für Wasserstoff der Abb. 106). Das Glühpotential des Stickstoffes wird von Quecksilberdampf stark und das des Quecksilbers selbst zwar nicht von Edelgasen, wohl aber in sehr beträchtlichem Maße von Stickstoff beeinflußt. Man findet ganz allgemein, daß Mischungen ein Glühpotential haben, das tiefer als der Wert der einzelnen Komponenten liegt.

### Chemische Wirkung der Glühpotentialentladung.

a) Kohlenmonoxyd. Solange das Potential zwischen den Elektroden eines Entladungsgefäßes unterhalb  $V_g$  blieb, verschwand niemals Gas. Dies ist in der Technik bereits bekannt. Wurde aber das Glühpotential überschritten, so ging die Gasaufzehrung in allen Fällen so lange fort, bis das Potential nicht mehr ausreichte, die leuchtende Entladung aufrechtzuerhalten.



Die angelegte Spannung ging im allgemeinen nicht über 300 Volt. Damit erreichte man ein Vakuum bis 0,0008 mm Hg bei gleichzeitiger Leuchterscheinung. Hielt man das Potential auf diesem Wert, so fand noch ein weiterer Abfall bis auf 0,0006 mm Hg statt. Bei der Zuführung von frischem Gas konnte der Prozeß anscheinend unbegrenzt und ohne merkliche Änderung der Intensität des Gasverschwindens fortgesetzt werden; allerdings trat eine leichte Zerstörung des Fadens und Schwärzung der Wände ein. Zwischen der Fadenzerstörung und der Gasaufzehrung konnte eine einfache Beziehung jedoch nicht gefunden werden.

Hatte man einmal eine gewisse Gasmenge zum Verschwinden gebracht, das Kühlgefäß der Falle *T* (Abb. 104) entfernt und diese auf Zimmertemperatur erwärmt, so trat ein merkbarer Druckanstieg auf, und mehr als die Hälfte der Gasmenge konnte wiedergewonnen werden. Dies Gas war durch Kühlung kondensierbar und erwies sich als Kohlendioxyd, was sehr überraschend war, da allgemein bekannt ist, daß ein in einer Kohlendioxydatmosphäre erhitzter Wolframfaden Sauerstoff absorbiert und das Gas zu Monoxyd reduziert. Bei dem Experiment war freier Sauerstoff nicht vorhanden und das Verhältnis von Dioxyd zu Monoxyd zeigte auch, daß der Vorgang nicht durch Addition von Sauerstoff, sondern durch Entziehung von Kohle eintrat, also nach der Gleichung  $2n\text{CO} = n\text{C} + n\text{CO}_2$  zu verlaufen schien. Die Bestimmung des Kohlenstoffes, der übriggeblieben sein mußte, war nicht sehr sicher. Vom Wolfram ist er wahrscheinlich nicht aufgenommen worden, da dieses die charakteristischen Eigenschaften des karbonisierten Wolframs nicht zeigte, wohl aber kann er auf den Wänden niedergeschlagen sein und eine stärkere Schwärzung verursacht haben; größer ist jedoch die Wahrscheinlichkeit, daß er in die Nickelanode eingedrungen ist.

Elektrische Entladung und Kühlung müssen gleichzeitig wirken. War das Vorhandensein von Quecksilber sicher vermieden und kühlte man die Falle *T* mit flüssiger Luft, so verschwand das Kohlenmonoxyd unter dem Einfluß der Glühentladung auch noch bei höherem Druck, und die Gasaufzehrung hielt so lange an, bis die Entladung aufhörte. Beim Einführen von frischem Gas ohne Entfernung des Restes von der früheren Entladung konnte noch einmal die gleiche Druckerniedrigung erreicht werden. Wurde der seitliche Ansatz *A* des Gefäßes

erst nach der elektrischen Entladung gekühlt, damit etwa entstandenes  $\text{CO}_2$  kondensiert würde, so fand sich, daß durch das Kühlen außer dem durch reinen Temperaturunterschied entstandenen kein weiterer Druckabfall auftrat. Obgleich also während der Entladung Kohlenmonoxyd verschwunden war, wurde es durch nachheriges Abkühlen nicht merklich in Dioxyd umgewandelt. Bei nochmaligem Einschalten der Entladung, während  $A$  gekühlt blieb, fiel jedoch der Druck wieder stark ab. Die verschwundene Gasmenge war von der Zeit abhängig. Es ergab sich: Wenn Gas von einem Druck  $p_1$  durch die Entladung bei erwärmtem  $A$  auf  $p_2$  gebracht wurde, danach durch Kühlung von  $A$  auf  $p_3$ , dann wurde durch Wiedererwärmen von  $A$  mehr als die Hälfte der Menge  $p_1 - p_3$  und nicht nur der Menge  $p_2 - p_3$  wieder frei gemacht.

Dieses Verhalten kann durch eine sehr einfache einleuchtende Annahme erklärt werden. Man muß dabei nur bedenken, daß die Entladung reversible, chemische Vorgänge verursacht, die zwischen dem Gas und den anderen Materialien in dem Gefäß stattfinden. Einer davon ist die Trennung von Kohlenstoff aus dem Monoxyd, die darauf beruht, daß Dioxyd entsteht, während gleichzeitig aus Kohlendioxyd mit Kohlenstoff Monoxyd entsteht. Ein zweiter reversibler Vorgang besteht in der Bildung einiger Kohlen- und Sauerstoffverbindungen, welche fest sind und auf den Wänden oder Elektroden niedergeschlagen werden. Derartige Verbindungen können etwa Karbide oder Oxyde der Elektrodenmetalle sein, von denen Langmuir die Verbindung  $\text{WCO}$  ja wirklich gefunden hat. Gleichzeitig besteht natürlich die Möglichkeit für das Auftreten der entsprechenden entgegengesetzten Vorgänge. Das Resultat dieser gleichzeitig verlaufenden reversiblen chemischen Vorgänge hängt in Übereinstimmung mit den Anschauungen der theoretischen Chemie davon ab, welches Reaktionsprodukt von dem Ort der Entstehung entfernt wird.

Aus der Kanalstrahlenanalyse weiß man, daß gewöhnlich bei der Ionisation eines Moleküls die freien Atome aller der Elemente, die in dem Molekül vereinigt waren, entstehen, welche elektrische Ladungen beider Vorzeichen haben können. Also sind an der Stelle, wo die Ionisation stattfindet, immer positiv oder negativ geladene Atomionen vorhanden, womit also die Möglichkeit beliebiger chemischer Verbindungen aus diesen Elementen besteht.

Der einzige Einwand gegen diese Annahme ist der, daß, wenn nur Ionisation nötig ist, um diese Vorgänge zu bewirken, das Gas auch schon vor dem Einsetzen der Glühentladung verschwinden müßte, denn es ist wohl sicher, daß Ionisation auch schon vor dem sichtbaren Glimmen auftritt. Man kann aber trotzdem ungezwungen annehmen, daß die erwähnten chemischen Vorgänge zwar schon vor dem Glühen auftreten, dann aber so schwach sind, daß man sie nicht registrieren kann.

**b) Wasserstoff.** Wenn die Fadentemperatur und das Potential zwischen Kathode und Anode so stark erhöht werden, daß eine Entladung durch den Wasserstoff geht, treten verschiedene Phänomene ein. Zunächst bleibt das Gas kein reiner Wasserstoff; es wird mit einer Substanz tieferen Glühpotentials, die in flüssiger Luft kondensierbar ist, verunreinigt. Man hat es hierbei wahrscheinlich mit Wasser zu tun, dessen Identität durch die Kondensationstemperatur und durch seine Wirkung auf Natrium, die Wasserstoffentwicklung zeigte, geprüft ist. Das Wasser kann durch Oxydation des Wasserstoffes entstanden oder von den Glaswänden abgegeben sein. Ferner ist die elektrisch aufgezehrte Gasmenge kleiner als die, welche durch die thermische Reaktion des Heizfadens allein verschwinden kann, aber in der Nähe der thermischen Absorptionsgrenze ist die Gasaufzehrung durch die Entladung größer als durch rein thermische Wirkung. Es ist jedoch nicht in allen Fällen möglich, den ursprünglichen Druck durch Erwärmen des Gefäßes wiederzuerhalten, denn ein Teil des Wasserstoffes haftet an den Wänden auf eine Art, die durch Heizen bis zum Erweichungspunkt des Glases nicht wieder rückgängig gemacht werden kann. Sind weiterhin die Wände vor der Entladung gesättigt und setzt diese danach ein, so wird Wasserstoff frei gemacht und nicht absorbiert. Damit man diesen Vorgang beobachten kann, muß der Wasserstoff aber vollständig rein sein, denn bei verunreinigtem verursacht die Entladung stärkeres Verschwinden.

**c) Stickstoff.** Stickstoff verschwindet unter dem Einfluß der Entladung ebenso wie Kohlenmonoxyd in anscheinend unbegrenzten Quantitäten, zerstört aber gleichzeitig den Faden und bedeckt die Wände mit einem schwarzen Niederschlag. Eine solche Schwärzung kommt wohl auch bei langandauernder Behandlung von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd vor, ist aber

dann immer sehr viel schwächer. Bei Stickstoff ist die Gasabsorption dem Niederschlag auf dem Glas, der durch die Zerstörung des Fadens gemessen wird, ungefähr proportional. Werden darauf die Wände bis auf ihre Erweichungstemperatur erwärmt, so wird nur ein kleiner Teil vom absorbierten Gas wieder frei, und nur ein kleiner Bruchteil davon ist Stickstoff. Diese Erscheinung weist auf die von Langmuir gefundene Verbindung  $WN_2$  hin, welche auf der Wand allerdings braun erscheinen sollte, während der Niederschlag bei den vorliegenden Versuchen grau oder schwarz aussah. Es ist vielleicht möglich, daß er durch das an der Kathode zerstäubte Wolfram an den Wänden festgehalten wird. Eine weitere Erklärung des Verschwindens von Stickstoff wird weiter unten gegeben.

d) Argon. Das untersuchte Gas enthielt etwa 5% Stickstoff, aber keinen Sauerstoff und verschwand infolge der Entladung ebenso wie die anderen Gase, nur in viel geringeren Mengen pro Zeiteinheit. Es wurde bei der Gasaufzehrung ebenso wie bei Stickstoff von 0,012 mm Hg hier beim Unterschreiten von 0,005 mm Hg ein rapider Druckabfall bemerkt. Die aufgezehrte Menge betrug im Vergleich zum Stickstoff aber nur den fünften Teil. Mit dem Einsetzen des rapiden Druckabfalles trat eine starke Schwärzung der Gefäßwände auf. Sowohl bei Stickstoff als auch bei Argon besteht zwischen der Kathodenzerstäubung und der Gasabsorption ein inniger Zusammenhang, wie schon Vegard bei einer Entladung ohne Glühkathode beobachtet hat. Bei der Erhitzung des Gefäßes wurde Gas frei gemacht, welches in flüssiger Luft nicht kondensierbar war und das gesamte absorbierte Argon und etwas Wasserstoff, der zweifellos aus den Gefäßwänden kam, enthielt.

e) Einfluß von Quecksilberdampf. Wenn das Gefäß bis zur Erweichungstemperatur des Glases erwärmt war und schließlich kein Gas mehr frei wurde, war nur noch Quecksilberdampf von  $C$  her vorhanden. Der Druck stieg beim Einschalten der Entladung stark an. Es wurde Wasserstoff, vielleicht vermischt mit Wasser, frei gemacht. Die Gasbefreiung ging so lange ohne Verminderung vor sich, wie die Entladung andauerte. In 48 Stunden wurde eine derartige Gasmenge entwickelt, daß man das Gefäß auf einen Druck von 10 mm Hg hätte bringen können, ohne daß irgendwelche Ermüdung eintrat. Dabei wurde der Faden aber stark zerstört.

Weitere Versuche machten es wahrscheinlich, daß das Gas aus den Wänden zunächst in Form von Wasser frei gemacht wurde, aus dem durch die Einwirkung des Fadens dann Wasserstoff entstand. War die Zuführung von Quecksilberdampf aber begrenzt, so schien der Vorgang nach einigen Stunden aufzuhören und das Quecksilber zu verschwinden. Die Entladung macht demnach auch hier wie bei Wasserstoff und Argon Gas aus den Wänden frei, wie es vermutlich auch bei Stickstoff und Kohlenmonoxyd der Fall ist. Das auf diese Weise durch elektrische Entladung frei werdende Gas kann aber selbst durch stärkstes Heizen ohne die Entladung nicht frei gemacht werden. Es ist möglich, daß das Glas Wasserstoff wahrscheinlich in Form von Wasser chemisch gebunden enthält. Man hat aber nachgerechnet, daß der frei gemachte Wasserstoff, wenn man ihn auf die Wände bringen würde, eine Schicht von der Dicke von 25 Moleküldurchmessern ausmacht. Da das Potential bei diesen Versuchen etwa 50 Volt betrug, ist es schwer zu verstehen, daß die Elektronen oder Ionen nur infolge ihrer kinetischen Energie so tief in das Glas eindringen sollten. Befriedigender scheint die Annahme zu sein, daß die von den Partikeln getroffene Oberflächenschicht durch Diffusion immer wieder ergänzt wird.

f) **Phosphor.** Der Dampfdruck des roten Phosphors ist bei Zimmertemperatur so gering, daß man ihn mit den gewöhnlichen Methoden nicht bestimmen kann. Eine angenäherte Bestimmung des Dampfdruckes des weißen Phosphors ist nach einer Methode, ähnlich der von Viktor Meyer angegebenen, vorgenommen. Er ergab sich bei  $290^{\circ}$  K zu 0,014 mm Hg.

Ein seitliches Rohr *A* (Abb. 104), das weißen Phosphor enthielt, wurde an das Gefäß *L* angeschlossen und dieses dann durch die Falle von dem übrigen Apparat abgeschlossen. Durch Auspumpen konnte es mit Phosphordampf gefüllt werden, dessen Druck der Zimmertemperatur entsprach, und durch Kühlung natürlich auch erniedrigt werden konnte. Bei der Heizung des Drahtes bis auf Temperaturen von  $2500^{\circ}$  K wurde eine Veränderung im Verhalten des Fadens oder der Entladung nicht bemerkt. Bei zunehmendem Potential zeigte sich ein wohl definiertes Glühpotential von 46,5 Volt bei  $290^{\circ}$  K und von 58 Volt bei  $273^{\circ}$  K. Das Glimmen und der Stromanstieg, von dem es begleitet war, blieb jedoch nur 1—2 Sekunden bestehen und konnte dann nur bei wesentlicher

Erhöhung des Potentials wieder erhalten werden, denn zwischen dem steigenden und dem fallenden Glühpotential besteht eine große Differenz. Ferner ist der Anstieg des Glühpotentials mit fallendem Druck hier viel höher als bei anderen Gasen. Eine Erklärung ist dafür zwar noch nicht gefunden, jedoch ist das Ergebnis von großer praktischer Wichtigkeit.

Die den Punkten *A*, *C* und *E* der Abb. 107 entsprechenden Werte von *V*, bei welchen die Entladung wieder eintrat, waren beim Phosphordampf 46,5; 78 und 350 Volt, bei den niedrigen Drucken aber sehr schwer festzustellen. Das Glühen geht so schnell vorüber, daß man es häufig nicht sieht; außerdem haben geringste Verunreinigungen großen Einfluß. Wie bei den anderen Gasen setzt das Verschwinden auch erst dann ein, wenn eine leuchtende Entladung vorhanden ist, also wenn die *i-V*-Charakteristiken beträchtliche Ionisation anzeigen. Die Wände des Gefäßes überziehen sich mit einer feinen gelben Farbe. Diesen Vorgang bezeichnet man in der Glühlampenfabrikation mit dem Ausdruck „Gelbe Birne“. Die gelbe Substanz verschwindet auch selbst dann nicht von den Wänden, wenn das Gefäß mehrere Stunden unter sehr hohem Vakuum gehalten wird. Erhitzt man es aber auf 600° K oder mehr, so verschwindet die Färbung allmählich. Der Niederschlag destilliert dann auf den kalten Verbindungsleitungen und sammelt sich außerdem in der gekühlten Falle in Form von weißem Phosphor an, der Sauerstoff bei Zimmertemperatur absorbieren kann.

Der gelbe Belag scheint aus rotem Phosphor zu bestehen, der in einer sehr dünnen Schicht auf den Wänden sitzt. Die Entladung verwandelt den weißen Dampf wahrscheinlich in den roten Niederschlag. Das Verschwinden von Phosphordampf infolge der Entladung wird der gleiche Vorgang wie das Verschwinden der anderen Gase sein. In allen Fällen wird das Gas auf den Wänden niedergeschlagen und bei Phosphor ebenso wie bei Kohlenmonoxyd dieser Niederschlag durch eine chemische Umwandlung erleichtert. Das Produkt der chemischen Umwandlung ist in diesem Fall, auch wenn es nicht auf dem Glase festsetzt, eine stabile feste Substanz von kaum noch wahrzunehmendem Dampfdruck. Das Glühpotential des Dampfes der roten Modifikation ist sicher größer als 600 Volt, sowohl wenn man den Phosphor in Form von feinem Pulver hereinbringt, als auch, wenn er durch Niederschlag

des weißen Phosphors auf den Wänden zum Haften gebracht ist. Auch das beweist, daß der Dampfdruck des roten Phosphors außerordentlich gering sein muß.

### Das Verschwinden von Gas in Gegenwart von Phosphor.

Der Phosphor befand sich bei diesen Experimenten wie vorher in dem seitlichen Ansatz *A* (Abb. 104). Das zur Untersuchung kommende Gas wurde eingebracht, die Falle *T* geschlossen und abgewartet, bis der Phosphordampf im ganzen Kolben im Diffusionsgleichgewicht war. Dann erst wurde der Faden geheizt und das Potential so lange erhöht, bis die Glühentladung eintrat. Der Phosphor schien den Strom in der Glühentladung selbst nicht stark zu ändern, auch wurde die Intensität der thermischen Emission nicht beeinflußt.

Die durch reinen Phosphor bedingte Absorption ging in zwei Schritten vor sich, von denen der erste momentan eintrat, der zweite aber langsamer verlief. Das Verhältnis der bei beiden Schritten absorbierten Menge war mit dem Anfangsdruck veränderlich. Mit zunehmendem Anfangsdruck stieg die im ersten Schritt absorbierte Menge relativ zu der im zweiten Schritt absorbierten, jedoch war die Summe der beiden angenähert unabhängig vom Druck.

Wasserstoff verschwand bei einem Druck von 0,04 mm Hg abwärts und Kohlenmonoxyd und Stickstoff unabhängig vom Anfangsdruck, solange dieser unter 0,15 mm blieb. Fügt man bei einem Druck von 0,05 mm Hg frisches Gas hinzu, während die elektrische Entladung weiterging, so konnten Kohlenmonoxyd und Stickstoff anscheinend unbegrenzt zum Verschwinden gebracht werden. Bei Stickstoff war das Verschwinden häufig von einer rapiden Schwärzung der Wände begleitet; im übrigen war aber sein Verhalten dem des Wasserstoffes ähnlich. Das Verschwinden von Argon war unregelmäßig. Quecksilber konnte deshalb nicht geprüft werden, weil es direkt mit Phosphordampf reagierte und infolgedessen eine Gasaufzehrung auch ohne elektrische Beeinflussung stattfand.

Wie oben ausgeführt, hängt der tiefste erreichbare Druck vom verfügbaren Potential ab, solange dieses nur imstande ist, die thermische Elektronenemission des Fadens abzuführen. Der

Druck wird im allgemeinen geringer, je größer die Feldstärke zwischen den Elektroden gemacht werden kann. Im vorliegenden Fall war der Grenzdruck ohne Phosphor für 150 Volt:

$$\begin{aligned} \text{H}_2 &= 0,01 \text{ mm Hg} \\ \text{N}_2 &= 0,0012 \text{ mm Hg} \\ \text{CO} &= 0,0012 \text{ mm Hg.} \end{aligned}$$

Bei Anwesenheit von Phosphor erreichte man bei gleichen Potentialen Drucke bis herab zu 0,0002 mm Hg, wobei dann eine Erhöhung des Potentials auf 300 Volt keine Entladung mehr hervorbrachte.

Ließ man das Feld sehr lange Zeit am Entladungsrohr, so konnte, ohne daß eine Entladung zu beobachten war, eine kleine Aufzehrung unbegrenzt weitergehen, solange nur das Potential über dem Ionisationspotential blieb. Bei Anwendung eines Ionisationsmanometers fand man, daß der Druck ständig, aber mit abnehmender Geschwindigkeit, bis zur Meßgrenze des Manometers abnahm<sup>1)</sup>.

Arsen, Schwefel und Jod verhalten sich in bezug auf die Aufsaugung von Gasen in Vakuumgefäßen ganz ähnlich wie Phosphor, und in der Tat verhält sich jede Substanz, die sehr leicht sublimiert, ebenso. Es scheint darum, daß die plausibelste Annahme die ist, daß zuerst der Dampf, der durch die Verflüchtigung dieser Substanzen gebildet wird, die Aufrechterhaltung einer Glühentladung bei geringeren Gasdrucken unterstützt und daß dann der durch Kondensation dieser Dämpfe gebildete Niederschlag das in die Wände getriebene Gas bedeckt und so die Wiedergabe erschwert oder verringert.

### Das Wiedererscheinen der aufgezehrten Gase.

Von dem Gas, das bei Anwesenheit von Phosphor verschwunden ist, kann gewöhnlich ein Bruchteil durch Erwärmung der Gefäßwände zurückerhalten werden. CO konnte als Mischung

<sup>1)</sup> Wenn die üblichen Vorsichtsmaßregeln gegen die Wiederentwicklung von Gas aus den Metallteilen eingehalten wurden, so konnte das Gefäß dadurch auf Hochvakuum evakuiert werden, daß man es einfach mit einer normalen Halbwattlampe verband, die bei normaler Spannung brannte. Jedoch ist die Evakuierungsgeschwindigkeit, auch wenn das Gefäß gegenüber der Lampe klein ist, sehr gering; die Evakuierung dauert mehrere Tage.



von CO und CO<sub>2</sub> wiedererhalten werden. Argon erschien in der gleichen Menge, anscheinend jedoch mit etwas Wasserstoff vermengt, wieder und Wasserstoff teilweise in aktiver Form; desgleichen entsteht etwas Phosphin, jedoch niemals mehr als 25% des wiedererhaltenen Wasserstoffes, so daß die Phosphinbildung nicht der Grund für das Wasserstoffverschwinden sein kann. Stickstoff kann man durch Wiedererwärmen nicht frei machen. Die Tatsache, daß gleichzeitig eine Schwärzung der Wände eintritt, zeigt, daß wahrscheinlich ein Nitrid gebildet wird (vgl. S. 214). Der eintretende Gewichtsverlust des Fadens entsprach allerdings mehr der Verbindung WN<sub>3</sub> als WN<sub>2</sub>.

### Versuch einer Erklärung des Gettereffektes.

Der Phosphordampf erhöht offenbar den Totaldruck im Entladungsgefäß, so daß dementsprechend der Wert für das Glühpotential herabgeht und die Entladung weiter fortschreiten kann, als wenn der Partialdruck des Gases allein vorhanden wäre. Wenn dann genug Gas verschwunden ist, verschwindet auch der Phosphordampf, bis die Grenze des fallenden Glühpotentials überschritten ist.

Da reiner Phosphordampf sehr viel schneller als reines Gas verschwindet, so müßte man eigentlich erwarten, daß er auch bei Gegenwart des Gases zuerst verschwindet. Der Grund für das entgegengesetzte Verhalten scheint durch die Entladung verursacht, welche die Umwandlung von weißem dampfförmigen in roten festen Phosphor bewirkt. Wenn sich Phosphor allein in der Entladung befindet, dann ist die Reaktion zwar auch reversibel, aber das Gleichgewicht liegt mehr auf der Seite des roten Phosphors, so daß der Restdruck des weißen schwer festzustellen ist. Der Phosphor fliegt auf die Wand und setzt sich in seiner roten Modifikation dort fest. Auftretende weitere Phosphormoleküle verschieben das Kondensationsverdampfungsgleichgewicht nicht, dagegen machen aufprallende Gasmoleküle den roten Phosphor wieder frei. Erst wenn genug Gasmoleküle verschwunden sind, liegt das Gleichgewicht mehr bei der festen Phase, und es tritt vollständiges Verschwinden des Phosphors ein.

Man nahm allgemein an, daß die Wirkung des Phosphors chemischer Natur sei. Gegen diese Ansicht kann man folgendes anführen:

1. Wenn das aufgezehrte Gas wieder frei gemacht wird, findet es sich in demselben Zustand, in dem es bei den gleichen Versuchen ohne Mitwirkung des Phosphors gefunden wird.

2. Die verschwindende Gasmenge hängt weitgehend von der Oberfläche und der Form des Versuchsapparates ab.

3. Es gibt keine einfache Beziehung zwischen der Gasmenge, die verschwindet, und der Phosphormenge, die dieses Verschwinden bewirkt. Keineswegs gilt das Gesetz der konstanten Proportionen.

Wohl aber kann man von einer bestimmten absorbierten Gasmenge für eine gegebene Phosphormenge sprechen. Sie ist

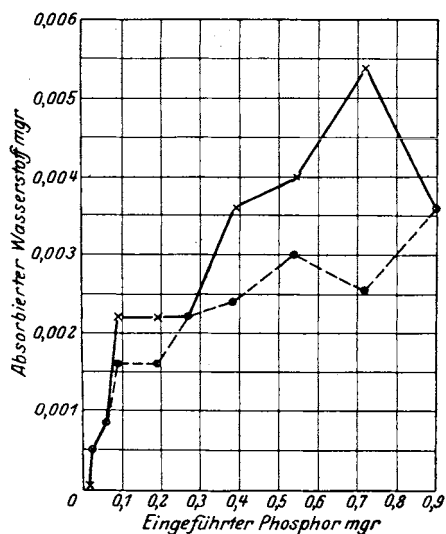


Abb. 108. Getterwirkung des Phosphors in Wasserstoff.

unabhängig von der Entladungsart und dem Druck. Abb. 108 zeigt die Beziehung zwischen den Mengen, die durch Beobachtungen an etwa 250 Lampen gefunden ist. Der Druck wurde nach der v. Piranischen Methode gemessen<sup>1)</sup>. Die Kreuzpunkte, die durch ausgezogene Linien verbunden sind, wurden erhalten, wenn der Phosphor auf den Glühdraht gebracht war. Die durch Kreise mit einem Punkt markierten Werte, welche durch die punktierte Linie verbunden sind, erhielt man

auf eine etwas andere Weise. Es wurde nämlich vor Füllung der Lampe der Faden so lange geheizt, bis der Phosphor als farbiger Niederschlag auf den Wänden erschien; danach erst wurde die Lampe mit Gas gefüllt und die kritischen Werte von  $p$  auf die erwähnte Art bestimmt. Sie waren sehr viel weniger konstant als bei der ersten Messung; der Unterschied ist wahrschein-

<sup>1)</sup> Vgl. III. S. 138 u. Phys. Soc. Proc. XXXIII, S. 287, 1921.

lich durch die sehr viel längere Absorptionszeit hervorgerufen. Man sieht, daß die Absorption, besonders bei den großen Phosphormengen, kleiner ist als bei der ersten Art, daß das Maximum verschwindet und durch eine Art Sättigung ersetzt wird und daß der Horizontalschritt kleiner wird. Bei beiden Kurven zeigt sich:

Das Anwachsen der absorbierten Wasserstoffmenge im Verhältnis zur Phosphormenge,

ein Maximum vor dem Abfall,

der im allgemeinen gleiche Verlauf der Kurven, welcher, auch wenn er allmählich in eine gerade Linie übergeht, eine chemische Verbindung der beiden Elemente im Verhältnis 10,3:1 ( $\text{PH}_3$ ) oder 31:1 ( $\text{P}_2\text{H}_2$ ) erlaubt,

ein deutlicher Horizontalschritt von 0,09:0,27 mg bzw. 0,09:0,19 mg.

Die vor dem Horizontalschritt verschwindende Phosphormenge gibt keine gelbe Färbung der Wand, wohl aber die nachher verschwindende.

Weiter kann man annehmen, daß der Phosphor, der sich als stabile Schicht niedergeschlagen hat, soweit nicht auftreffende Gasmoleküle ihn wieder frei machen können, die schon auf der Wand absorbierten Gasmoleküle bedeckt und so vor Wiederfreierwerden schützt. Die Oberflächenschicht des Phosphors kann wieder Gasmoleküle festhalten, die dann von einer neuen Phosphorschicht bedeckt werden können.

### Ionisation und Absorption.

Es ist bekannt, daß die Absorption in Röntgenröhren und anderen Hochvakuumapparaten auch noch bei Drucken, die keine leuchtende Entladung mehr erlauben, vor sich geht. Bei Drucken von ein paar Hundertstel Millimeter Hg ist die Absorption ohne Glühen aber so schwach, daß sie wohl nur mit dem Ionisationsmanometer festgestellt werden kann. Sobald aber das Leuchten auftritt, wächst die Absorption enorm. Es ist wahrscheinlich, daß sie eintritt, sobald die Spannung an den Elektroden das Ionisationspotential überschritten hat. Auch ist wohl die Ionisation des Phosphors notwendige Bedingung für seine verstärkende Wirkung.

Das Glühpotential ist dadurch charakterisiert, daß genügend positive Ionen entstehen, welche die Raumladung um die Kathode

herum neutralisieren. Der Strom durch das Gas wird dann gleich dem Temperatursättigungsstrom: eine wesentliche Wirkung des Ionenstoßes auf die Kathode ist noch nicht vorhanden. Die dann auftretende starke Absorption, ebenso wie das Glühen, muß man dem starken Anstieg der Ionisation zuschreiben, beides ist eine Folge der thermischen Emission.

Jedoch scheinen die Messungen anzuzeigen, daß bei Erreichung des Glühpotentials die Ionisation nicht mehr ansteigt und daß sie auch in keinem zahlenmäßigen Verhältnis zur Absorption steht.

Abb. 109 zeigt die Stromspannungscharakteristik für Stickstoff von einem Druck von 0,0193 mm Hg.  $V_g$  ist das ansteigende Glühpotential,  $V'_g$  das fallende.

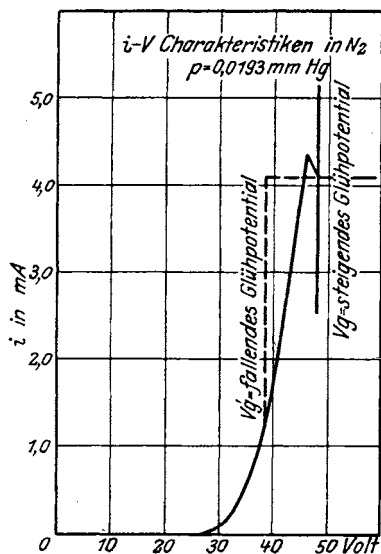


Abb. 109. Glühpotentialcharakteristik in Stickstoff nach N. R. Campbell.

Kurz vor  $V_g$  erscheint  $i$  größer als bei  $V_g$  selbst, eine meßbare Gasabsorption tritt dort aber noch nicht auf. Es scheint dort stärkere Ionisation vorhanden zu sein, welche von kleinerer Absorption begleitet ist. Jede Ionisationstheorie der Absorption müßte darin große Schwierigkeiten finden.

Bei dieser Betrachtung ist aber die Möglichkeit der Rekombination an den Wänden und im ganzen Raum vernachlässigt. Bedeckt man die Innenwand des Gefäßes mit einer leitenden Silberschicht, welche dann als dritte Elektrode, als eine Art „Gitter“, angesehen werden kann, so beeinflusst deren Potential  $V'$  die

Stromverteilung, besonders, wenn, wie im vorliegenden Versuch, die Oberfläche der Wandschicht im Verhältnis zur Elektrodenoberfläche groß ist. Die Anwesenheit eines solchen „Gitters“ ändert die prinzipielle Form der Entladungscharakteristik nicht, es bleibt also ein definiertes Glühpotential bestehen, jedoch hängt dieses jetzt sowohl von  $V$  wie von  $V'$  ab. Werden  $i_g$ , der Strom

eines Teiles der positiven Ionen auf die Oberfläche und  $i_e$ , der Kathodenstrom, der sich aus dem Elektronenstrom der thermischen Emission und dem anderen Teil der positiven Ionen zusammensetzt, getrennt gemessen, so werden bei negativem Potential  $V'$  Kurven der Abb. 110 gefunden.  $i_e$  steigt allmählich vom Ionisations- zum Glühpotential an.  $i_g$  ist unterhalb des Glühpotentials kaum zu bemerken. Beim Eintritt der Glühentladung steigt  $i_g$  aber plötzlich an und wächst sogar über den Wert von  $i_e$  hinaus. Die Summe beider zeigt den erwarteten Verlauf, d. h. ein monotonen Ansteigen der Ionisation. Die plötzliche Verringerung von  $i_e$  in Abb. 109 kurz vor dem steigenden Glühpotential ist wohl auf den Einfluß der in diesem Übergangsgebiet stark veränderlichen Raumladungsverteilung zurückzuführen.

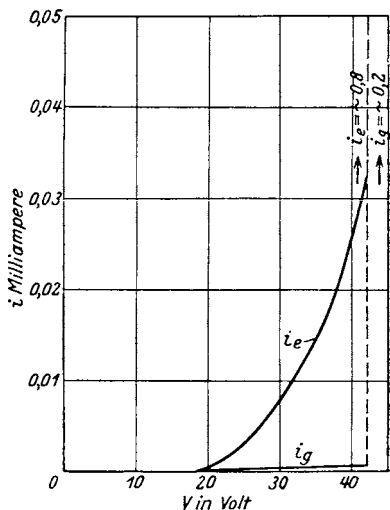


Abb. 110. Kathodenstrom  $i_e$  und Gefäßoberflächenstrom  $i_g$  in CO  
 $p = 0,156$  mm Hg.

Die Ladung der Wände stellt sich von selbst so ein, daß fast alle positiven Ionen von ihnen aufgenommen werden. (Das zeigt sich auch bei höheren Drucken darin, daß bei Strömen und Potentialen, die ausreichen würden, die Anode zum Schmelzen zu bringen, nur die Wände, aber nicht die Anode warm werden).

Man kann also nicht erwarten, den gesamten Ionenstrom durch Kathoden- und Anodenstrom zu messen, sondern man muß immer die Wandströme beachten, wenn man den Zusammenhang der Ionisation mit der Absorption verfolgen will. Die Rekombinationen, welche im Raum vor sich gehen, werden durch Messung der Wandströme aber auch nicht zu finden sein<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Wegen der Abschätzung der Rekombination wird auf die Originalliteratur S. 236, Fußnote 1 verwiesen.

Bei der Untersuchung von Kohlenmonoxyd fand sich, daß der Druckabfall infolge Gasaufzehrung proportional  $i_g$ , dem Strom auf die Gefäßwand, war (die Elektroden hatten sehr kleine Oberfläche). Die Reaktion fand zwischen den positiven Ionen und neutralen Molekülen statt.

Bei Stickstoff tritt die Gasaufzehrung auch proportional mit dem Ionisationsstrom ein, falls man den Wolframbaden nicht zu stark erhitzt. Bei Wasserstoff scheint das Gasverschwinden von den elektrischen Größen tatsächlich vollständig unabhängig zu sein, wie schon Langmuir nachgewiesen hat.

Der Vergleich des Wandstromes  $i_g$  mit dem Druckabfall  $\Delta p$  kann wegen der Rekombinationen keine Proportionalität geben. Die Abweichungen können so stark werden, daß sie das Resultat vollständig verfälschen. Die Zahl:

$$\alpha = - \frac{\Delta p}{i_g} \cdot v \cdot \frac{N \cdot \varepsilon}{760} \quad \begin{array}{l} N = \text{Zahl der Moleküle im cm}^3 \\ \Delta p = \text{Druckabfall} \\ v = \text{Volumen} \end{array} \quad (75)$$

sollte die Anzahl der pro Zeiteinheit und elektrische Einheitsladung verschwundenen Moleküle angeben. Sie müßte bei  $\text{CO} = 2$  sein, wenn nach einem Zusammenstoß das Ion selbst und das getroffene Molekül verschwinden. Tabelle 46 faßt die Resultate der  $\alpha$ -Messung zusammen. Die ersten drei Spalten

Tabelle 46.

| $V$<br>Volt | $i_e$<br>mA | $p$<br>mm Hg | $\alpha$ | $\alpha$<br>korrigiert |
|-------------|-------------|--------------|----------|------------------------|
| 400         | 0,05        | 0,085—0,022  | 2,3      | 2,2                    |
| 400         | 0,019       | 0,124—0,030  | 2,45     | 1,9                    |
| 100         | 0,006       | 0,108—0,075  | 2,1      | 2,1                    |
| 100         | 0,006       | 0,125—0,074  | 1,95     | 1,95                   |
| 100         | 0,001       | 0,108—0,075  | 2,1      | 2,1                    |
| 400         | 0,003       | 0,232—0,175  | 1,9      | 1,9                    |
| 400         | 0,006       | 0,317—0,215  | 2,4      | ?                      |
| 400         | 0,011       | 0,169—0,114  | 2,2      | 2,0                    |
| 400         | 0,018       | 0,152—0,080  | 2,6      | 2,3                    |
| 400         | 0,010       | 0,075—0,051  | 2,0      | 2,0                    |
| 400         | 0,008       | 0,177—0,078  | 2,35     | 2,25                   |
| 400         | 0,012       | 0,254—0,190  | 2,4      | ?                      |

geben  $V$ , den mittleren Wert für  $i_e$  und den Druckbereich, die vierte Spalte gibt die Werte für  $\alpha$ , die fünfte die unter Berück-

sichtigung der Rekombination korrigierten  $\alpha$ -Werte. Es ergibt sich, daß alle Werte zwischen 1,9 und 2,5 liegen. Im allgemeinen ist für die Höchstwerte die Korrektur am größten.

Das Verhältnis von Absorption zu Ionisation ist bei Anwesenheit von Phosphordampf sehr viel größer. Es scheint aber auch möglich, daß eine wahrnehmbare Absorption durch Phosphor schon auftritt, wenn die Potentiale das Glühen noch nicht bewirken können.

Den Zusammenhang zwischen Ionisation und Absorption bei Anwesenheit von Phosphor könnte man wie oben angegeben verfolgen, aber selbst wenn man mit den experimentellen Schwierigkeiten fertig wird, ist die Auslegung der Resultate sehr schwierig und undankbar. Um überhaupt eine einfache Beziehung zu bekommen, würde es nötig sein, die Rekombination und den Aufprall positiver Ionen auf die Kathode zu unterdrücken. Dann besteht aber die Gefahr, daß der Phosphor sich an den nicht an der Entladung beteiligten Wandflächen niederschlägt, weil die Ionisation im ganzen nicht sehr intensiv ist.

### Getterwirkung von Verbindungen.

Es gibt noch andere Mittel, mit welchen man die Absorption sehr vergrößern und konstant machen kann. Wenn der Faden mit einer geringen Menge gewisser Salze (typisch ist Natriumfluorid, dann Natriumchlorid, Lithiumfluorid, Lithiumchlorid, Kieselsäure und Glas [pulverisierte Bestandteile der Entladungsgefäße], auch Natriumsilikat), bedeckt und danach für kurze Zeit auf Hellglut erhitzt wird, dann findet man, daß die Gasmenge, die mit dem eingeführten Phosphordampf absorbiert werden kann, sehr anwächst. Eine Salzphosphormischung, die gleichzeitig auf dem Faden ist, erhöht die absorbierte Gasmenge auch. Es ist wohl sicher, daß das Salz dieses Anwachsen der Absorption dadurch bewirkt, daß es sich auf den Wänden niederschlägt. Erzeugt man den Niederschlag durch Verdampfen, so tritt diese Wirkung nicht ein, offenbar muß also das Salz die elektrische Entladung passieren.

Die folgenden Zahlen geben eine Reihe Versuche wieder, die mit Natriumfluorid gemacht wurden. Die Phosphormenge betrug dabei immer 0,05 mg.

Also wird der wesentliche Effekt bei einem Anwachsen von 0,2 auf 0,28 mg erzielt. Ähnlich ist es mit Kieselsäure und Natriumsilikat. Bei diesen liegt der Wert zwischen 0,3 und 0,35 mg, bei Lithiumfluorid unter 0,17 mg.

Tabelle 47.

| NaF in mg | Absorbierter Wasserstoff mg |
|-----------|-----------------------------|
| 0         | 0,0007                      |
| 0,09      | 0,0007                      |
| 0,2       | 0,0007                      |
| 0,28      | 0,0019                      |
| 0,36      | 0,0023                      |
| 2,0       | 0,0023                      |

Wenn der Draht anfangs mit einer der erwähnten aktiven Substanzen bedeckt ist, so findet eine merkbare Gasabsorption statt, während das

Glühen, welches auch die Verdampfung des Salzes bewirkt, noch anhält. Die Absorption mag etwa bis 0,03 mm Hg Druck herabreichen; sie geht jedenfalls weiter als 0,15 mm Hg, besonders bei Argon, welches im übrigen keine Absorption zeigt. Wenn das Salz verdampft ist, bevor die Lampe mit Gas gefüllt wird, ist die Absorption während des Brennens der Lampe auch bestimmt größer, als wenn kein Salz verwendet wird.

Es scheint bei gleichzeitiger Verdampfung von Salz und Phosphor ein Teil des Phosphors in dem Salz eingeschlossen zu sein. Genauere Angaben über gleichzeitige Wirkung von Salz und Phosphor sind noch nicht bekannt.

## VI. Theorie der Adsorption bei geringen Drucken.

Nachdem das experimentelle Material über die Sorptions- und Gasauflösungserscheinungen in den vorhergehenden Kapiteln behandelt worden ist, soll versucht werden, einige Vorgänge dieser Art von einer möglichst einheitlichen Basis aus zu betrachten.

### 1. Die Oberflächenschicht fester Körper.

Von v. Laue, W. H. und W. L. Bragg ist durch röntgenspektrographische Untersuchung kristallinischer Substanzen die



regelmäßige Anordnung der Atome in festen Körpern bestätigt. Zum Beispiel sind in einem Steinsalzkristall (NaCl) die Atome des Natriums und des Chlors abwechselnd in den Ecken eines Würfels angeordnet, so daß jedes Natriumatom von sechs Chloratomen und gleichfalls jedes Chloratom von sechs Natriumatomen umgeben wird. Das steht mit der Beobachtung in guter Übereinstimmung, daß Natriumchlorid kubisch kristallisiert. Diese röntgenspektrographische Methode zur Untersuchung der Kristallstrukturen wird heute vielfach zur Untersuchung von Metallen benutzt<sup>1)</sup>.

Um die regelmäßige Atomanordnung in festen Körpern zu erklären, nimmt man an<sup>2)</sup>, daß zwischen den Atomen sowohl primäre als auch sekundäre Valenzkräfte existieren, die sich in ihrer Wirkung nur in der Größenordnung unterscheiden, so daß es unmöglich ist, bei einem Steinsalzkristall von einem Molekül NaCl zu sprechen, da der ganze Kristall ein Molekül der Zusammensetzung  $\text{Na}_x\text{Cl}_x$  bildet, worin  $x$  beliebig groß ist. Man hat also nur im Dampfzustand Moleküle entsprechend der Formel NaCl.

Demnach hat die Atomschicht, welche die Oberfläche eines festen Körpers bildet, unausgeglichene und ungesättigte Valenzen auf ihrer Außenseite, und da man aus thermodynamischen Betrachtungen weiß, daß diese Atome bestrebt sind, sich selbst so zu ordnen, daß ihre Gesamtenergie ein Minimum wird, erkennt man, daß die Oberflächenenergie — ebenso wie die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten — von der gleichen Natur ist wie die Kohäsionskraft, welche die Atome in der festen Materie zusammenhält. Von diesem Gesichtspunkt aus sind sowohl die Kohäsionskraft als auch die Oberflächenspannung in bezug auf die Natur ihrer chemischen Kräfte als ähnlich zu betrachten, so daß die Unterscheidung zwischen sogenannten physikalischen und chemischen Kräften verschwindet. Es würde jedoch in diesem Zusammenhange zu weit führen, die außerordentlich interessanten Anwendungen zu er-

---

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Hull, A. W.: Trans. Am. Inst. Electr. Eng., Oct. 10, 1919, „The Positions of Atoms in Metals“.

<sup>2)</sup> Langmuir, J.: J. Am. Chem. Soc. 38, 2221, 1916, „Constitution of Solids and Fundamental Properties of Solids and Liquids, I, Solids“.

wähnen, die von diesen Überlegungen zur Erklärung gewisser Erscheinungen der Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten gemacht sind<sup>1)</sup>.

Wie von Langmuir gezeigt worden ist, sind „die Anziehungskräfte zwischen den Atomen in fester Materie praktisch vernachlässigbar, sobald die Entfernung der Mittelpunkte der Atome zweimal so groß wird wie die, in welcher sich die Atome im Gleichgewichtszustand befinden“. Aus diesem geringen Wirkungsbereich der Atomkräfte folgt, daß „im allgemeinen die Entfernung, um welche die Oberflächenatome aus ihrer Ursprungslage im Inneren des festen Körpers gerückt werden können, klein im Vergleich zur durchschnittlichen Entfernung zwischen den Atomen ist und daß diese abweichende Anordnung sich gewöhnlich nur auf die Oberflächenschicht erstreckt. Die Oberfläche eines festen Körpers — oder einer Flüssigkeit — selbst enthält also keine Übergangsschicht aus mehreren Atom- oder Molekülschichten, in welcher die Dichte allmählich von der des festen Körpers zu der des umgebenden Gases oder Dampfes übergeht, wie im allgemeinen angenommen wird. Ganz im Gegenteil findet man oft, daß der Übergang vom festen Körper zum leeren Raum fast unstetig ist. So muß also die Oberfläche eines Metalles aus einer Anordnung von Atomen bestehen, die sich von derjenigen im Inneren des Kristalls nur wenig unterscheidet und als eine Art Schachbrett angesehen werden kann, auf welchem die Atome in einem ebenen Gitter angeordnet sind. Dazu muß der Raum zwischen und unmittelbar über diesen Atomen in der Richtung nach außen von einem elektromagnetischen Feld umgeben sein, dessen Intensität größer als diejenige des Feldes zwischen den Atomen im Inneren des Kristalles ist“.

Die Existenz dieses Kraftfeldes an der Oberfläche, welches, wie gesagt, darauf zurückzuführen ist, daß nur ein Teil der Valenzkräfte des Atoms gesättigt ist, ist für die Erklärung der Erscheinungen, welche an der Oberfläche eines festen Körpers auftreten, wie z. B. die Adsorption von Gasen, chemische Reaktionen und der Einfluß von Gasen auf die Elektronenemission von fundamentaler Bedeutung.

---

<sup>1)</sup> Langmuir, J.: J. Am. Chem. Soc. 39, 1848, 1917 und Trans. Farad. Soc. 15, 1, 1920.

## 2. Kondensation und Verdampfung.

Treffen Atome oder Moleküle im Gaszustand auf die Oberfläche fester Substanzen, so werden sie von den freien Valenzen der Oberflächenatome festgehalten. Würde jedes die Oberfläche treffende Molekül für immer „anhaften“, so müßte der Dampf der festen Substanz schließlich einmal verschwinden und in den festen Aggregatzustand übergehen. In Wirklichkeit stellt sich jedoch ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Phasen ein, wobei das fortwährende Einfangen von Atomen oder Molekülen durch fortwährende Wiederabgabe kompensiert wird.

Über den Mechanismus dieser Vorgänge besteht noch keine vollständige Klarheit. J. Langmuir<sup>1)</sup>, J. Frenkel<sup>2)</sup> u. a. nehmen an, daß es sich hierbei um Kondensation von Gasmolekülen auf der Oberfläche und ihre Verdampfung handelt, wobei die Verdampfung aber „nicht als Reflexion der Dampf-atome aufzufassen ist, wie es oft angenommen wird, denn sie ist vollständig unabhängig vom ersten Vorgang und wird ausschließlich durch den Zustand des Körpers, vor allem durch seine Temperatur, bedingt. Der Vorgang besteht vielmehr in einer Absonderung oder Auslösung derjenigen an der Oberfläche sitzenden Atome, die zufällig, dank der ungeordneten Wärmebewegung eine zu große und nach außen gerichtete Geschwindigkeit erhalten haben. Nachdem sie einige Zeit in der Dampfphase waren, treffen diese Atome wieder auf die Oberfläche und bleiben an ihr fest haften, um früher oder später wiederum sublimiert zu werden“, falls sie während dieser Zeit nicht die Lage an der Oberfläche verloren haben.

Auf Grund dieser Vorstellung ist es möglich, auf sehr einfache Weise z. B. die Dampfdrucke selbst der Schwermetalle zu ermitteln. Wie früher gezeigt worden ist, wird die Gasmenge, welche eine Oberfläche trifft, durch die Gleichung:

$$w = p \sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}} \quad (7c)$$

<sup>1)</sup> Langmuir, J.: J. Am. Chem. Soc. 37, 1139, 1915, „Chemical Reactions at Low Pressures“ und Fußnote 2, S. 257.

<sup>2)</sup> Frenkel, J.: Z. f. Phys. 26, 117, 1924, Theorie der Adsorption und verwandter Erscheinungen.

gegeben. Es bedeutet  $w$  die Gasmasse, welche die Oberflächeneinheit in der Zeiteinheit trifft,  $\mu$  das Molekulargewicht des Gases,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $p$  den Druck.

Befindet sich ein Metall, dessen Dampf in den meisten Fällen einatomig ist, in festem Zustand bei einem Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  mit seinem eigenen Dampf im Gleichgewicht, so muß obige Gleichung die Atommenge des Dampfes angeben, von der die Oberfläche getroffen wird. Andererseits verdampfen und kondensieren im Gleichgewichtszustand gleiche Mengen Atome pro Flächen- und Zeiteinheit, folglich muß dieselbe Gleichung auch die Verdampfungs- und Kondensationsmenge von einem festen Körper bei der Temperatur  $T$  angeben, so daß es durch Beobachtung des Gewichtsverlustes einer Substanz bei irgendeiner Temperatur möglich ist, den Dampfdruck zu berechnen. Auf diese Weise hat Langmuir<sup>1)</sup> den Dampfdruck von metallischem Wolfram im Temperaturintervall von 2000—3540° abs. gemessen, und Langmuir und Mackay<sup>2)</sup> die Dampfdrucke von Platin, Molybdän, Eisen, Nickel, Kupfer und Silber. M. Knudsen<sup>3)</sup> hat gezeigt, daß obige Gleichung auch für die Verdampfung von flüssigem Quecksilber im guten Vakuum und bei durchaus sauberer Oberfläche gilt.

### 3. Adsorption<sup>4)</sup>.

Treffen etwa Partikel eines Metaldampfstrahles auf ein festes Dielektrikum, so tritt auch hier, ebenso wie im Fall des Dampfes der festen Substanz, Kondensation ein. „Die Metallatome prallen alsdann auf die Oberfläche des Dielektrikums mit ihrer ursprünglichen Geschwindigkeit und werden nach einiger Zeit wieder ausgelöst, und zwar in allen Richtungen und mit Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung um den Mittelwert, der der Temperatur des Dielektrikums entspricht. Die Dauer des Anhaftens, also der Zeitraum zwischen dem Aufprallen

<sup>1)</sup> Langmuir, J.: Phys. Rev. 2, 329, 1913.

<sup>2)</sup> Langmuir, J. und Mackay: Phys. Rev. 4, 377, 1914.

<sup>3)</sup> Knudsen, M.: Ann. Physik 47, 697, 1915.

<sup>4)</sup> Langmuir, J.: J. Am. Chem. Soc. 37, 1139, 1915, u. Phys. Rev. 8, 149, 1916; J. W. Mac Bain: Trans. Farad. Soc. 14, 1, 1919; Frenkel: Z. f. Ph. 26, 117, 1924.

auf die Oberfläche und der wieder eintretenden Auslösung, muß natürlich in weiten Grenzen um einen Mittelwert variieren, der von der Temperatur der Oberfläche und von ihrer Affinität zu den entsprechenden Metallatomen abhängt.“ Diese Dauer werde „Verweilzeit“ genannt.

Besteht in irgendeinem Augenblick zwischen der kondensierenden und der verdampfenden Menge kein Gleichgewicht, so bilden sich für den Fall, daß die Kondensation überwiegt, Niederschläge von Metallatomen auf der Oberfläche des Dielektrikums, adsorbierte Schichten, aus, während man beim Überwiegen der Verdampfung reine Oberflächen erhält<sup>1)</sup>.

Solche Schichten können also durch Bindung von Atomen oder Molekülen aus der äußeren Umgebung der adsorbierenden Oberfläche an die exponierten Atome mit freien Valenzen erklärt werden. „Sie bilden eine Fortsetzung des Raumgitters des festen Körpers.“

Bei der Ausbildung von Adsorptionsschichten muß unterschieden werden, ob die Adhäsionskräfte zwischen den Partikeln der Gasphase oder zwischen diesen und der Oberfläche der festen Substanz größer sind. „Ist die Affinität zweier Gaspartikel zueinander kleiner als zu den Teilchen der festen Körper, mit denen das Gas in Berührung kommt, wie es z. B. bei Luft, Wasserstoff, Kohlendioxyd usw. in Berührung mit Glas- oder Metallwänden der Fall ist, dann ist es unwahrscheinlich, daß auf diesen Wänden ein merklicher mehrschichtiger Niederschlag entsteht, wenn die Temperatur des Gases nicht so niedrig und seine Dichte nicht so groß ist, um einen gesättigten Dampf darzustellen. In diesem Fall läuft die Adsorption des Gases durch feste Körper auf die Bildung einer einmolekularen oder einatomigen Schicht hinaus, deren Dichte, besonders bei niedrigen Temperaturen, beträchtlich sein kann. Weiter geht aber im allgemeinen der Prozeß nicht. Da die Adhäsion zwischen den Gasteilchen viel kleiner ist als ihre Affinität zu dem festen Körper, so werden die Teilchen der zweiten Schicht, wenn überhaupt eine solche entsteht, viel schwächer an die Oberfläche gebunden als die der ersten. Ihre „Verweilzeit“ wird verhältnismäßig klein, d. h. die Wahrscheinlichkeit der abermaligen Auslösung beträchtlich, so daß

---

<sup>1)</sup> Langmuir, J.: J. Am. Chem. Soc. 40, 1361, 1918.

ihre Anzahl unmerklich klein im Vergleich mit der Anzahl der Moleküle der ersten Schicht wird.“

Ist die Adhäsionskraft zwischen Molekülen oder Atomen im Gaszustand größer als ihre Affinität zu den Atomen der Oberfläche der festen Substanzen, so hängt der Vorgang stark von der Anzahl der Atome ab, die die Oberflächeneinheit in der Zeiteinheit treffen. Ist diese sehr klein, der Druck also gering, so ist es auch die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein anderes Atom in unmittelbarer Nähe des ersteren niederläßt, bevor dieses Zeit zur Verdampfung hatte. Dadurch wird die Arbeit für die Wiederauslösung nur durch die Loslösung aus dem Feld der freien Oberflächenvalezen bedingt, und die „Verweilzeit“ der Atome wird unter gleichen sonstigen Bedingungen klein. Es bilden sich nur verhältnismäßig undichte monomolekulare Adsorptionsschichten. Ist dagegen der Druck hoch, so kommt es oft vor, daß etwa zwei Metallatome in unmittelbarer Nähe auf der Oberfläche kondensieren. Alsdann ist die aufzuwendende Arbeit zur Verdampfung um den Betrag der Adhäsion zwischen den Atomen selbst größer. Die Verweilzeit wird größer und mithin der Niederschlag. Dasselbe gilt natürlich auch für drei und mehr Nachbaratome, bis schließlich eine vollständige einatomige Schicht gebildet ist. In diesem Augenblick geht die Fällung von Atomen aus Dampfstrahlen noch schneller vor sich, da sich dieselben von nun an beim Übergang in die feste Phase nicht mehr direkt mit den Partikeln des Dielektrikums verbinden. Weil die Adhäsionskraft zwischen den metallischen Atomen viel größer ist als ihre Affinität zum Dielektrikum, so wird die Verdampfungsgeschwindigkeit der zweiten Schicht noch viel kleiner als die der ersten. Bei einer mehr oder weniger konstanten Zufuhr von metallischen Atomen findet dann sehr schnell eine starke Anhäufung von Schichten statt.

Aus dem Vorhergehenden erkennt man, daß jeder Art und Dichte des auf eine Oberfläche treffenden Strahles eine „kritische“ Oberflächentemperatur entsprechen muß, bei der die mittlere Verweilzeit genügend groß wird, damit sich eine Schicht „kritischer“ Dichte bilden kann, unterhalb der man jedoch keine Adsorption bekommt.

Bevor die theoretische Herleitung der Beziehung zwischen der adsorbierten Gasmenge und dem Druck besprochen wird, ist es

gut, auf die Gründe hinzuweisen, die für die abweichenden Resultate der Untersuchungen früherer Forscher über die Adsorption von Gasen durch Holzkohle und Glas angegeben, sind, und einige Versuche zu erwähnen, deren Resultate teils für, teils gegen die Theorie ausgelegt worden sind. Langmuir nimmt an, „daß es hauptsächlich drei Ursachen sind, welche die Forscher zu dem Schluß geführt haben, daß adsorbierte Schichten immer verhältnismäßig dick sind. In den meisten Fällen sind die Versuche mit porösen Materialien, wie etwa Holzkohle, ausgeführt worden, so daß es nicht möglich war, die effektive adsorbierende Oberfläche mit Sicherheit festzustellen. Weiterhin hat man Metallfolien oder andere Substanzen mit zwar bekannter Oberfläche verwandt, aber, um zu genügend großen Oberflächen zu gelangen, in kleinen Gefäßen so viel Folien zusammengebracht, daß sehr viel Kapillarräume gebildet wurden. Die dann verwandten gesättigten oder doch nahezu gesättigten Dämpfe verursachten in den Kapillarräumen wirkliche Flüssigkeitskondensation. Die dritte Ursache für Fehler entstand durch den Gebrauch von Substanzen, welche den Dampf wirklich lösen, statt ihn zu adsorbieren. Die sogenannte Adsorption von Wasserdampf durch Glas ist ein Beispiel dafür“.

Bei der Besprechung der Sorption von Gasen durch Holzkohle und Glas in Kapitel IV und der Gasabgabe von Glas und Metall bei geringen Drucken sind Beobachtungen erwähnt, welche mit der entwickelten Theorie in Übereinstimmung sind. Es ist in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen worden, daß manche Forscher die effektive Oberfläche aktiver Formen der Holzkohle geschätzt haben und daß auf Grund dieser Schätzung die größte Menge eines nicht kondensierbaren Gases, das auf der Holzkohle adsorbiert ist, einer Schichtdicke kleiner als ein Atomdurchmesser entspricht. Ist das adsorbierte Gas nahezu gesättigter Dampf, wie es bei vielen experimentellen Beobachtungen der Fall war, so findet eine wirkliche Flüssigkeitskondensation in den Kapillarräumen statt, so daß man es im allgemeinen bei der Adsorption durch Holzkohle mit beiden Erscheinungen, mit der Flüssigkeitskondensation in den Poren und mit wirklicher Adsorption oder Oberflächenkondensation, zu tun hat.

Andererseits ist es kaum möglich, der Holzkohle eine effektive Oberfläche zuzuschreiben, denn es ist mit Berücksichtigung

der Beobachtungen von Chaney<sup>1)</sup> u. a. sehr wahrscheinlich, daß die Porosität der Holzkohle und anderer Substanzen in atomare Dimensionen hinabreicht.

Die Sorption von Gasen durch Glas ist eine andersartige Erscheinung, da dort nach Langmuir eine wirkliche Lösung von Gasen in der gelartigen Struktur mit wirklicher Adsorption gleichzeitig auftritt. Auch die Versuche über die Adsorption von Gasen durch Glimmer stützen diese Ansicht.

Was nun die Versuche zur Adsorptionstheorie betrifft, so sind die von Wood<sup>2)</sup> und Knudsen<sup>3)</sup> mit der hier entwickelten Theorie nicht in Übereinstimmung. Wood ließ in einem gut evakuierten Gefäß einen Strahl von Kadmiumdampf auf eine Glasoberfläche treffen, deren Temperatur variierte; er fand, daß bei Temperaturen über  $-90^{\circ}$  C kein Niederschlag von Kadmium erfolgte. War aber einmal der Anfang eines Niederschlages an einer Stelle durch Kühlen des Glases mit flüssiger Luft gemacht, so ging die Bildung des Kadmiumniederschlages weiter, selbst wenn er auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Aus diesen und ähnlichen Beobachtungen schließt Wood, daß Kadmiumatome auf einer Kadmiumoberfläche bei jeder Temperatur kondensieren, während die Kondensation auf Glas nur bei Temperaturen unter  $-90^{\circ}$  C möglich ist, und daß bei höheren Temperaturen sämtliche Atome reflektiert werden.

Ähnliche Beobachtungen sind von Knudsen und in noch jüngerer Zeit von J. Weyssenhoff<sup>4)</sup> gemacht worden. Knudsen arbeitete mit Quecksilberdampf und beobachtete, daß die Mehrzahl der Moleküle, die auf eine Glasoberfläche mit einer Temperatur von über  $-130^{\circ}$  C stießen, wahrscheinlich reflektiert wurden. An anderen Dämpfen wurden ähnliche kritische Temperaturen beobachtet, oberhalb derer keine Kondensation stattfand. Für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  liegt die kritische Temperatur z. B. bei  $-183^{\circ}$  C, für Kupfer zwischen  $350$  und  $575^{\circ}$  C, während für Zink, Kadmium und Magnesium das kritische Intervall zwischen  $-183^{\circ}$  und  $-78^{\circ}$  C liegt.

---

1) Chaney: Trans. Am. Electrochem. Soc. 36, 91, 1919 und IV. Kapitel.

2) Wood, R. W.: Phil. Mag. 30, 300, 1915; 32, 364, 1916.

3) Knudsen, M.: Ann. Physik 50, 472, 1916.

4) Weyssenhoff, J.: Ann. Physik 58, 505, 1919.



Sämtliche Beobachtungen gelten nur für Glasoberflächen, denn Quecksilberatome kondensieren auf Quecksilberoberflächen bei allen Temperaturen. Diese Beobachtung ist von Knudsen in einer vorhergehenden Untersuchung<sup>1)</sup> gemacht worden; er hat Gleichung (7c) zur Bestimmung der Dampfspannung des Quecksilbers bei extrem niedrigen Temperaturen verwandt. Wie früher ausgeführt wurde, schließt die Anwendung der Gleichung aber die Annahme ein, daß keine Reflexion von Dampfatomen, die auf die Oberfläche treffen und von welcher sie auch verdampfen, stattfindet.

Weysenhoff führte einige Untersuchungen zur Bestimmung der Menge reflektierter Quecksilberatome aus, die auf Oberflächen von Gold und Eisen treffen. Während keine absolute Bestimmung der Mengen erhalten wurde, kann er aus seinen Experimenten schließen, daß die Reflexion an Gold bei  $-100^{\circ}\text{C}$  5—10mal geringer ist als die an Eisen.

Die Beobachtungen sind abweichend von der entwickelten Theorie als Zeichen dafür angesehen worden, daß die bombardierte Fläche vollständig rein bleibt und die auffallenden Atome sofort zurückspringen oder reflektiert werden, also nicht verdampfen, wenn ihre jeweilige Temperatur oberhalb eines „kritischen“ Wertes liegt und Kondensation nur dann auftritt, wenn sie unterhalb desselben ist. Langmuir<sup>2)</sup> hat die Versuche von Wood wiederholt und gelangt zu dem Resultat, daß obige Ansicht von der Reflexion nicht haltbar ist.

Er benutzte bei seinen Versuchen Kadmiumdampf in einem gut evakuierten Gefäß, untersuchte den Einfluß verschieden starker Kühlung eines Teiles der Glasoberfläche und fand, daß Spuren von Restgasen das Wachsen eines Kadmiumniederschlages hauptsächlich an den Stellen verhindern können, die am wirksamsten gekühlt sind. Diese Störung konnte bei Verwendung eines seitlichen Rohransatzes mit Holzkohle, der in flüssige Luft getaucht wurde, vermieden werden.

„Wenn das gesamte Kadmium in die untere Hälfte des Rohres destilliert war und dieselbe in einem Ölbad auf einer Temperatur von  $220^{\circ}\text{C}$  gehalten wurde, während die obere Hälfte nur Raum-

---

<sup>1)</sup> Knudsen, M.: Ann. Physik 48, 1113, 1915.

<sup>2)</sup> Langmuir, J.: Proc. Nat. Acad. Sciences 3, 141, 1917.

temperatur hatte, so bildete sich innerhalb von etwa 15 Sekunden im oberen Teil des Rohres ein flockiger Niederschlag aus, der aber sehr verschieden von dem war, welchen man durch Kühlung des Rohres in flüssiger Luft erhielt. Eine mikroskopische Untersuchung zeigte, daß er aus einer großen Zahl von kleinen Kristallen bestand. Die Bildung eines derartigen Niederschlages ist auf Grund der entwickelten Ansichten über die Kondensation und Verdampfung leicht verständlich. Jedes Kadmiumatom, welches bei Raumtemperatur auf die Glasoberfläche trifft, bleibt auf derselben eine gewisse Zeit, bevor es verdampft. Ist der Druck sehr gering, so ist es auch die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein anderes Atom in unmittelbarer Nähe des ersten niederschlägt, bevor dieses Zeit zur Verdampfung hatte. Bei höheren Drucken dagegen tritt dieser Fall jedoch häufig ein. Befinden sich dann zwei Atome in großer Nähe auf der Glasoberfläche, so muß eine größere Arbeit zur Verdampfung eines dieser Atome aufgewandt werden, als wenn es nicht mit dem zweiten in Kontakt stände. Es ist dann nicht nur die Bindung zwischen dem Kadmiumatom und dem Glas zu überwinden, sondern auch die zwischen den beiden Kadmiumatomen. Aus diesem Grunde ist die Verdampfungs menge aus Atompaaren viel geringer als bei einzelnen Atomen, und Gruppen von drei oder vier Atomen sind natürlich noch viel stabiler. Derartige Gebilde aus zwei, drei oder vier Atomen dienen so als Kern, um welchen Kristalle wachsen können. Die Tendenz zur Bildung von Gruppen aus zwei Atomen wächst mit dem Quadrat des Druckes, während dieselben bei Gruppen aus drei Atomen proportional der dritten Potenz des Druckes wächst. Aus diesem Grunde nimmt die Bildung eines flockigen Niederschlages rapide mit wachsendem Druck oder sinkender Temperatur der kondensierenden Oberfläche zu.“

„Vom Standpunkt der Reflexionstheorie aus kann man dagegen keine genügende Erklärung für die Bildung eines Flocken-niederschlages unter diesen Umständen geben.“

„Weitere Versuche zeigen dagegen deutlich, daß, wenn ein Strahl von Kadmiumdampf bei sehr geringen Drucken auf eine Glasoberfläche von Raumtemperatur trifft, kein derartiger flocken-artiger Niederschlag entsteht, wie es der Fall ist, wenn dasselbe Quantum Kadmiumdampf in kürzerer Zeit, mithin bei höherem Druck, gegen dieselbe Oberfläche geleitet wird. Diese Tatsache

allein ist ein guter Beweis für die Kondensations-Verdampfungstheorie.“

Eine weitere Stütze bildet folgender Versuch: Man destilliert in die untere Hälfte eines Kolbens eine gewisse Menge Kadmium, erwärmt sie dann auf  $60^{\circ}\text{C}$  und kühlt gleichzeitig einen Teil der oberen Hälfte eine Minute lang durch einen in flüssige Luft getauchten Wattebausch. Nun läßt man den ganzen Kolben sich auf Raumtemperatur erwärmen, um darauf die untere Hälfte auf  $170^{\circ}\text{C}$  zu bringen. Es wird sich dann in 30 Sekunden an der vorher gekühlten Stelle ein Kadmiumniederschlag zeigen.

Der Niederschlag wächst sich sehr schnell zu einem silberähnlichen Spiegel aus, jedoch nur dort, wo das Rohr vorher durch flüssige Luft gekühlt war. Daraus folgt, daß bei Raumtemperatur schon ein Kadmiumniederschlag von außerordentlich geringer Schichtdicke als Kern für die Kondensation der folgenden Kadmiummengen dient.“

Langmuir berechnete aus den Dampfdruckdaten für Kadmium, „daß ein Niederschlag, der sich in einer Minute aus Kadmiumdampf bei  $60^{\circ}\text{C}$  bildet, nur so viel Atome enthält, um  $\frac{3}{1000}$  der Glasoberfläche zu bedecken. Diese Schicht dient jedoch schon als wirksamer Kern für die Bildung eines sichtbaren Niederschlages“.

Bei tieferen Temperaturen, bei denen der Dampfdruck viel geringer ist, wird die Wahrscheinlichkeit, daß ein auftreffendes Atom in die unmittelbare Nähe eines auf der Glasoberfläche bereits vorhandenen gelangt, sehr viel kleiner; vielmehr wird dieses verdampft sein, bevor das nächste in seine Nachbarschaft gekommen ist. Folglich ist auch keine Kondensation zu bemerken. Langmuir spricht über diese Unterschiede zwischen seinem und dem Standpunkt von Wood und den anderen, wie folgt:

„Trifft ein Atom auf eine Oberfläche und wird es elastisch zurückgeworfen, so ist man berechtigt, diesen Prozeß mit Reflexion zu bezeichnen, was auch selbst dann noch gelten mag, wenn der Zusammenstoß nur teilweise elastisch ist. Es soll mit dem Wort Reflexion ausgedrückt werden, daß das Atom die Oberfläche durch einen Prozeß verläßt, welcher direkt aus dem Zusammenstoß des Atoms mit der Oberfläche folgt.

Dagegen gibt es auf Grund der Kondensations-Verdampfungstheorie keine direkte Verbindung zwischen der Kondensation und

der folgenden Verdampfung. Die Möglichkeit, daß ein Atom auf einer Oberfläche in einer gegebenen Zeit verdampft, ist nicht von der Zeit abhängig, die seit der Kondensation des Atoms verlaufen ist, denn Atome, die auf eine Oberfläche aufprallen, haben eine gewisse, durchschnittliche Verweilzeit, welche von der Temperatur der Oberfläche und der Intensität der Kräfte, die es festhalten, abhängt. Nach der Reflexionstheorie ist die Verweilzeit eines Atoms auf der Oberfläche dagegen einfach die Dauer eines Zusammenstoßes, eine Zeit, die praktisch von der Temperatur und der Größe der Oberflächenkräfte unabhängig ist.

Die obigen Experimente beweisen, daß die Größenordnung der Atomkräfte sehr klein ist und daß sie praktisch nur zwischen Atomen wirken, die miteinander in Berührung stehen. Demnach verhält sich dann eine Oberfläche, die mit einer einzigen Schicht von Kadmiumatomen bedeckt ist, in bezug auf Kondensation und Verdampfung wie eine solche von massivem Kadmium.“

Auf dieser Basis ist es möglich, eine scheinbare Reflexion von Kadmium und Quecksilber an Glasoberflächen zu erklären, und man sieht, daß diese Beobachtungen mit der entwickelten Theorie durchaus nicht im Widerspruch stehen.

Die neuesten Arbeiten über diesen Gegenstand sind von M. Volmer und J. Estermann<sup>1)</sup> ausgeführt. Sie kommen zu dem Schluß, daß der Akkommodationskoeffizient  $\alpha$  des flüssigen Quecksilbers für Kondensation gleich 1 und der des festen Quecksilbers etwas kleiner ist. Sie bemerken ferner, daß sie für andere Substanzen, wie Schwefel, Phosphor und Benzophenole Werte für  $\alpha$  beobachtet haben, die zwischen 0,2 und 0,5 liegen. Im großen und ganzen sind sie mit Langmuir der Ansicht, daß der erste Schritt der Kondensation von Molekülen auf einer kristallinen Oberfläche in der Adsorption besteht. Sie machen jedoch die weitere Annahme, daß diese adsorbierten Moleküle einen gewissen Grad von Beweglichkeit besitzen und erklären so die Beobachtung, daß Kristalle, die durch Kondensation aus einem Dampf wachsen, dieses in gewissen Richtungen schneller als in anderen tun.

---

<sup>1)</sup> Volmer, M., und Estermann, J.: Z. f. Phys. 7, 1, 1921 und 7, 13, 1921.

#### 4. Adsorptionsgleichungen.

Im Jahre 1909 gab Freundlich<sup>1)</sup> die teilweise empirische Beziehung zwischen der adsorbierten Gasmenge  $V$  und dem Druck  $p$  bei konstanter Temperatur in folgender Form an:

$$V = k \cdot p^{\frac{1}{n}}. \quad (65)$$

Diese Gleichung ist in Kapitel IV bei der Adsorption von Gasen auf Holzkohle erwähnt worden. Für geringe Drucke oder hohe Temperaturen, wo die adsorbierten Mengen klein sind, nähert sich der Wert von  $\frac{1}{n}$  der Einheit, während er bei hohen Drucken und niedrigen Temperaturen oft bis zu 0,1 wird. Diese Angaben sind durch die Beobachtungen von Claude und Titoff über die Adsorption von Gasen durch Holzkohle bei verschiedenen Temperaturen als gute Annäherung bestätigt. Man sieht in Tabelle 27 (Kapitel IV), daß  $\frac{1}{n}$  für Wasserstoff für alle Temperaturen und Drucke nahezu gleich 1 ist. Andererseits nimmt  $\frac{1}{n}$  für Stickstoff und Kohlendioxyd mit wachsendem Druck und steigender Temperatur ab.

Die Gleichung von Freundlich genügt also nicht, um die Beobachtungen über große Druckbereiche wiederzugeben.

In neuerer Zeit hat A. M. Williams<sup>2)</sup> Beziehungen zwischen dem Druck, der adsorbierten Menge und der Temperatur auf Grund der Thermodynamik und kinetischen Gastheorie abgeleitet.

Für die Abhängigkeit der Adsorption von der Temperatur gab er die Beziehung:

$$\log \left( V \frac{\bar{R} T}{p} \right) = B + \frac{A}{T} \quad (76)$$

an und für die Adsorptionsisotherme:

$$\log \left( V \frac{\bar{R} T}{p} \right) = A_0 - A_1 V. \quad (77a)$$

1) Freundlich: Kapillarchemie, Leipzig 1909.

2) Williams, A. M.: Proc. Roy. Soc. (Edin.) 39, 48, 1919; Proc. Roy. Soc. (London) 96, 287, 1919.

Die letztere kann auch in der Form:

$$\frac{V}{p} = K \cdot e^{-A_1 V} \quad (77b)$$

ausgedrückt werden, worin  $A_1$ ,  $A_0$  und  $K$  Konstanten für jede Temperatur sind. Man sieht, daß für kleine Werte von  $V$ , d. h. für kleine Adsorptionsmengen, der Exponentialausdruck praktisch 1 wird, so daß die letzte Gleichung sich bei geringen Drucken und hohen Temperaturen auf die einfache Form:

$$V = k \cdot p \quad (78)$$

reduziert.

Diese Beziehungen fand Williams in guter Übereinstimmung mit den früher erwähnten Beobachtungen über die Adsorption von Gasen durch Holzkohle, und zwar hauptsächlich mit jenen von J. M. Homfray. Die Betrachtungen aus der kinetischen Gastheorie, die er zur Ableitung der obigen Beziehungen benutzt hat, führten zu interessanten Schlüssen, welche mit der Kondensations-Verdampfungstheorie in Übereinstimmung sind. Er fand, daß die Oberflächenausdehnung der von J. M. Homfray gebrauchten Holzkohle pro g etwa  $130 \text{ m}^2$  betrug, was mit Rücksicht darauf, daß die geschätzte Oberfläche der aktivierten Holzkohle ungefähr  $2500 \text{ m}^2$  pro g war, zu stimmen scheint. Ferner ist er imstande, die Größenordnung des Abstandes, in dem die Molekülanziehung zwischen Adsorber und Gas wirkt, zu ermitteln, und findet dieselbe zwischen 3,2 und  $4,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  veränderlich, d. h. also in der Größenordnung des Moleküldurchmessers. Das stimmt mit der Annahme der Kondensations-Verdampfungstheorie überein, da bei dieser die Kräfte praktisch auf Null sinken, wenn die Entfernung etwa 2 mal so groß wird wie die der Atome im Gleichgewichtszustand.

Langmuir<sup>1)</sup> betrachtet die Adsorption als ein Resultat des kinetischen Gleichgewichts zwischen der Kondensation und der Verdampfung, so daß „die Adsorptionsisotherme, d. h. der Zusammenhang zwischen der adsorbierten Menge und dem Druck bei konstanter Temperatur von der Natur des Mechanismus, sowohl der Kondensation als auch der Verdampfung, abhängig sind“. Er macht sich die Vorstellung, daß auf der Oberfläche eines Kristalles die Moleküle eines Gases, die adsorbiert werden,

<sup>1)</sup> Langmuir, J.: J. Am. Chem. Soc. 40, 1361, 1918.

bestimmte Stellungen einnehmen und ein zweites „Schachbrett“ zu bilden suchen. Die Einheit einer Kristalloberfläche muß darum eine bestimmte Anzahl von Elementarräumen haben, von denen jeder ein adsorbiertes Molekül oder Atom aufnehmen kann, und sicher wird es häufig Fälle geben, bei denen man es mit zwei oder drei verschiedenen Arten von Räumen zu tun hat. Jede Art von Elementarraum wird im allgemeinen eine verschiedene Tendenz zur Gasadsorption haben, so daß dieselbe bei zunehmendem Druck schrittweise stattfindet, da ja die verschiedenen Räume nacheinander durch die adsorbierten Moleküle gefüllt werden.

Die Erscheinungen, die bei der Adsorption von Gasen auftreten, sind so sehr verschieden und so komplizierter Natur, daß man durchaus nicht erwarten kann, die Vorgänge durch eine einzige Gleichung wiederzugeben. Als Erläuterung zu Langmuirs Anschauung über diese Vorgänge soll seine Herleitung der Adsorptionsisotherme für den einfachsten Fall von Adsorption besprochen werden, und zwar den, wobei man es nur mit einem Elementarraum zu tun hat, in dem sich auch nur ein adsorbiertes Molekül befinden soll.

Die Anzahl von Grammmolekülen, die die Einheit der Oberfläche in der Zeiteinheit treffen, ist in Übereinstimmung mit Gleichung (7c):

$$n = \frac{w}{\mu} = \frac{p}{\sqrt{2\pi\mu RT}}. \quad (7d)$$

Ein gewisser Teil dieser Moleküle, der mit  $\alpha$  bezeichnet werde, wird kondensieren, so daß die Kondensationsmenge auf einer vorher leeren Oberfläche  $\alpha n$  ist. Bezeichnet  $\theta$  den Teil der Oberfläche, der leer war, so ist das Kondensationsquantum für Gas auf einer Oberfläche  $\alpha n \theta$ . Ähnlich ist die Menge der von der Oberfläche verdampfenden Moleküle  $\nu \theta_1$ , wobei der mit Molekülen bedeckte Teil der Oberfläche  $\theta_1 = 1 - \theta$  ist und  $\nu$  das Verdampfungsmaß einer vollständig bedeckten Oberfläche. Für den Gleichgewichtszustand muß alsdann gelten:

$$\alpha n \theta = \alpha n (1 - \theta_1) = \nu \theta_1. \quad (79)$$

Setzt man:

$$\frac{\alpha}{\nu} = \sigma,$$

so wird:

$$\theta_1 = \frac{\sigma n}{1 + \sigma n}. \quad (80)$$

$\theta_1$  kann aber auch in anderer Form hergeleitet werden.  $N_0$  gebe die Zahl der Elementarräume pro Flächeneinheit an. Bezeichnet dann  $q$  die Anzahl Grammmoleküle, die pro Flächeneinheit auf der Oberfläche adsorbiert sind, so wird:

$$q = \frac{N_0 \cdot \theta_1}{N}.$$

Hierin ist  $N = 6,062 \cdot 10^{23}$ , die Anzahl der Moleküle pro Grammmolekül.

Durch Einführen von  $\theta_1$  über Gleichung (7d) und (80) erhält man:

$$q = \frac{abp}{1 + bp}, \quad (81a)$$

worin

$$b = \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi\mu RT}}$$

und

$$a = \frac{N_0}{N}$$

ist. Man sieht, daß für sehr kleine Werte von  $b$ , also große Werte von  $\nu$ , die obige Gleichung sich der Form:

$$q = a \cdot b \cdot p \quad (82)$$

nähert, d. h. bei starker Verdampfung (bei höheren Temperaturen) und bei geringen Drucken hat man zwischen  $q$  und  $p$  eine lineare Beziehung.

Um die Gleichung (81a) näher zu untersuchen, kann man sie in der Form:

$$\frac{p}{q} = \frac{1}{ab} + \frac{p}{b} \quad (81b)$$

schreiben, so daß beim Auftragen von  $\frac{p}{q}$  gegen  $p$  die Neigung der Geraden durch  $\frac{1}{b}$ , d. h. durch  $\nu \frac{\sqrt{2\pi\mu RT}}{\alpha}$  gegeben wird. Da der Wert von  $\alpha$  in nahezu allen Fällen praktisch gleich 1 ist, kann



man aus den bei irgendeiner Temperatur beobachteten Werten von  $b$  die Verdampfung pro Flächeneinheit berechnen. Bei seinen Versuchen mit Glas und Glimmer fand Langmuir, daß diese Beziehung für sämtliche untersuchten Gase mit den beobachteten Werten in guter Übereinstimmung ist.

An Stelle der Verdampfung hat er außerdem den Wert  $\sigma = \frac{\alpha}{\nu}$  für verschiedene Fälle berechnet, dessen physikalische Bedeutung die relative Lebensdauer der Moleküle auf der Oberfläche ist. Sie betrug für Sauerstoff, der auf Glimmer adsorbiert war, bei  $90^\circ$  absoluter Temperatur  $\sigma = 97000$  sec, bei  $155^\circ$  absolut dagegen nur  $\sigma = 69000$  sec. Auf ähnliche Weise ist es möglich, aus den Werten des Sättigungsdruckes eines Gasmoleküls seine Verweilzeit auf der Oberfläche von flüssigem Sauerstoff bei irgendeiner Temperatur zu berechnen. Ein Vergleich der so berechneten Werte von  $\sigma$  für Gase im adsorbierten Zustand mit denen desselben Gases in flüssigem Zustand zeigt, daß die relative Lebensdauer im ersten Fall 10000—1000000mal so groß als im zweiten Zustand ist. „Bei der Adsorption der Gase treten also sehr viel größere Kräfte auf, als wenn die Moleküle im flüssigen Aggregatzustand zusammengehalten werden.“

In ähnlicher Weise sind Beziehungen für andere Arten von Adsorptionen hergeleitet, von denen der Fall besonders interessant ist, bei dem die Adsorption des Gases in Atomen geschieht, wie es z. B. bei Wasserstoff und Palladium der Fall ist. Es ergab sich, daß die adsorbierte Menge unter diesen Umständen selbst bei verhältnismäßig geringen Drucken der Wurzel aus dem Drucke proportional ist.

Aus dem Vorhergehenden erkennt man, daß bei porösen Substanzen, etwa Holzkohle, keine einfache Adsorptionsbeziehung gültig sein kann, da man dort nicht von einer definierten Oberfläche sprechen kann und die Verdampfungsgeschwindigkeit von der Lage und Gestalt jedes einzelnen Elementarraumes außerordentlich stark abhängen muß.

Bei Annahme der einmolekularen Schicht selbst bei größter Adsorption und vollkommen unelastischem Stoß der Gasmoleküle gegen die Oberfläche des Adsorbens hat D. C. Henry<sup>1)</sup> auf

<sup>1)</sup> Henry, D. C.: Phil. Mag. (6), 44, 689, 1922, „Eine kinetische Theorie der Adsorption“.

Grund von kinetischen Betrachtungen eine Formel für den Fall abgeleitet, daß nur ein Gas mit dem Adsorber in Berührung ist. Sie lautet:

$$X = p \cdot \xi \left(1 - \frac{x}{x'}\right)^a \quad (83)$$

mit

$$X = \frac{\theta_1 N_0}{a N}$$

und

$$\xi = \xi_0 \frac{1}{T} e^{-\frac{\lambda}{R T}}.$$

Hierin ist  $p$  der Druck des Gases,  $N_0$  die Anzahl der für das Ansetzen von Gasmolekülen freien Punkte eines Grammmoleküls des Adsorbers,  $a$  die Zahl von Angriffspunkten, die von einem einzigen Gasmolekül besetzt werden,  $\theta_1$  der Bruchteil von  $N_0$ , der besetzt ist,  $x'$  der Wert von  $X$  für  $\theta_1 = 1$ ,  $\xi$  die innere Verdampfungswärme,  $\bar{R}$ ,  $T$  und  $N$  die bekannten Größen und  $\xi_0$  eine Konstante.  $a$  wurde für Kohle zu 3—6 je nach dem verwendeten Gas berechnet.  $N_0$  auf 1 g Kohle bezogen ist von der Größenordnung  $8 \cdot 10^{20}$ .

J. Frenkel<sup>1)</sup> leitete eine Beziehung ab für den Fall, daß die auf eine feste Oberfläche auftreffenden Gaspartikel zu den Atomen der festen Substanz eine größere Affinität als zueinander besitzen. Dann bilden die Gasmoleküle eine monomolekulare Schicht, deren Dichte hauptsächlich durch die Temperatur des Körpers und nur zum Teil durch den Druck des Gases bestimmt wird. Die Gasmoleküle binden sich nicht miteinander; da sie einen bestimmten Teil der Oberfläche  $S$  einnehmen, stören sie das Anhaften derjenigen, welche die schon besetzten Oberflächenstücke treffen.  $\sigma_0$  sei die Fläche, die durch ein Molekül auf der Oberfläche besetzt wird. Sind dann  $n$  Moleküle auf  $S$  adsorbiert, so gilt:

$$\frac{S}{n} = \sigma_0 \left(1 + \frac{\sqrt{2\pi m k T}}{p \sigma_0 \tau_0}\right) e^{-\frac{u_0}{k T}}. \quad (84)$$

Hierin ist  $u_0$  die Auslösearbeit und  $\tau_0$  die Schwingungsperiode eines adsorbierten Partikels um die Gleichgewichtslage senkrecht zur Oberfläche. „Man sieht, daß bei genügend niedriger Temperatur

<sup>1)</sup> Frenkel: Z. f. Phys. 26, 117, 1924.

die Anzahl der Moleküle sich ihrem Maximalwert  $\frac{S}{\sigma_0}$  nähert, was einer kompakten einmolekularen Schicht entspricht, während dabei eine sehr weite Druckänderung keinen merklichen Einfluß auf  $u$  ausübt. Die Abhängigkeit von  $u$  vom Druck beginnt unter solchen Bedingungen erst merklich zu werden, wenn der Ausdruck  $\frac{\sqrt{2\pi kmT}}{p\sigma_0\tau_0}$  nahe 1 wird.“

### Zusammenhänge der Adsorptionstheorie mit anderen Forschungsergebnissen.

Der von Langmuir geführte Nachweis für diese Adsorptionstheorie ist dreifacher Natur. „Erstens sind da die Beobachtungen über die Elektronenemission von geheizten Fäden in verschiedenen Gasen bei geringen Drucken und über die Geschwindigkeit von chemischen Reaktionen, gleichfalls in Gasen bei geringen Drucken. Zweitens ist der direkte experimentelle Beweis geführt worden, daß „Ölschichten auf der Oberfläche von Flüssigkeiten und adsorbierte Schichten von in Flüssigkeit gelösten Substanzen im allgemeinen eine Dicke von einem Moleküldurchmesser nicht überschreiten.“ Drittens hat Langmuir Messungen über die adsorbierte Gasmenge auf drei typischen Oberflächen ausgeführt, nämlich auf Glas, Glimmer und Platin bei Drucken in der Größenordnung von  $10^{-2}$  mm Hg und geringerem Druck. Die Resultate dieser letzten Bestimmungen sind mit der obigen Theorie in Übereinstimmung. Es muß natürlich bei diesen Untersuchungen mit außerordentlicher Vorsicht zu Werke gegangen werden, um die Oberflächen wirklich frei von vorher adsorbierten Gasen zu bekommen, bevor sie mit dem Gas in Berührung gebracht wurden, dessen Adsorption gemessen werden sollte. Bei Zimmertemperatur war die Adsorption auf Glimmer und Glas vernachlässigbar und sicherlich war nicht mehr als 1% der Oberfläche mit einer einmolekularen Schicht bedeckt. Bei  $-183^{\circ}$  und  $-118^{\circ}$  C wurden dagegen verhältnismäßig große Mengen von Gas adsorbiert. Eine Ausnahme bildete Wasserstoff.

Bei höheren Drucken wurden die Oberflächen mit Gas gesättigt. Aber selbst die maximalen Mengen adsorbierter Gase auf gesättigten Oberflächen waren immer etwas geringer, als bei einer

einmolekularen Schicht zu erwarten war. Die Mengen der verschiedenen Gase, die auf gesättigte Oberflächen von Glimmer und Glas adsorbiert wurden, ergaben immer folgende Reihenfolge: Wasserstoff, Sauerstoff, Argon, Stickstoff, Kohlenoxyd, Methan und Kohlendioxyd. Die Adsorption dieser Gase ging leicht vonstatten und war durchaus umkehrbar.

Andrerseits konnte bei der Verwendung von Platin selbst bei Temperaturen von  $-183^{\circ}\text{C}$  keine Adsorption von Gasen beobachtet werden, wenn das Platin nicht vorher durch Erhitzen auf  $300^{\circ}\text{C}$  in einem Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch „aktiviert“ worden war. Dann erst war es fähig, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff zu adsorbieren, wobei die maximal aufgenommenen Mengen einer monomolekularen Schicht entsprachen. Der Vorgang war jedoch nicht umkehrbar. Die Reaktion geht wahrscheinlich an der Oberfläche durch chemische Kräfte der ersten Valenzgruppe vor sich.

### 1. Die Adsorptionstheorie und chemische Reaktionen bei geringen Drucken.

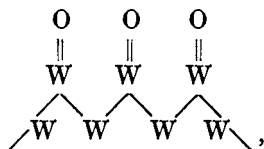
Der interessanteste Nachweis für die Richtigkeit der Theorie der monomolekularen Adsorptionsschicht ist von Langmuir in seinen zahlreichen Untersuchungen über chemische Reaktionen bei geringen Drucken erhalten worden, von denen einige bereits im fünften Kapitel bei der Besprechung der chemischen „clean-up“-Methoden erwähnt worden sind. Hier werde vorerst die Reaktion zwischen Sauerstoff und einem erhitzten Wolframdraht bei geringen Drucken betrachtet. Dabei beobachtet man, daß bei jeder Temperatur des Fadens die aufgezehrte Gasmenge dem Druck proportional ist, woraus sich die Möglichkeit ergibt, den Wert von  $\varepsilon$  zu berechnen. Dieser gibt das Verhältnis zwischen der Anzahl der in der Zeiteinheit verschwindenden Sauerstoffmoleküle zu der Anzahl der in der gleichen Zeit auf den Faden treffenden an. Tabelle 48 zeigt, wie  $\varepsilon$  von der Temperatur abhängt.

Tabelle 48. Aufsaugung von Sauerstoff.

|                               |         |        |        |        |        |
|-------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| Temperatur $^{\circ}\text{K}$ | 1070    | 1270   | 1470   | 1570   | 1770   |
| $\varepsilon$                 | 0,00033 | 0,0011 | 0,0053 | 0,0094 | 0,0255 |
| Temperatur $^{\circ}\text{K}$ | 2020    | 2290   | 2520   | 2770   |        |
| $\varepsilon$                 | 0,049   | 0,095  | 0,12   | 0,15   |        |

Man sieht, daß  $\varepsilon$  wohl immer kleiner als 1 ist, sich aber mit wachsender Temperatur diesem Wert nähert.

Um das Oxyd  $WO_3$  zu bilden, müssen mindestens zwei Moleküle Sauerstoff mit jedem Wolframatom an der Oberfläche reagieren, und aus Betrachtungen, die auf der kinetischen Gastheorie basieren, schließt Langmuir, daß die Reaktion in folgender Weise vor sich geht: Die Wolframatomte an der Oberfläche adsorbieren Sauerstoffatome und bilden eine Schicht von etwa folgender Form:

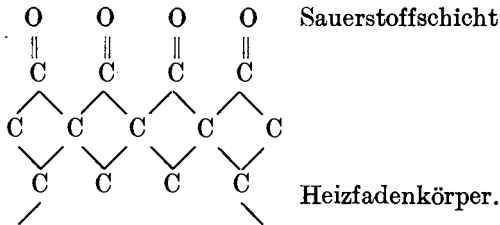


d. h. es werden an der Oberfläche Sauerstoffatome durch primäre Valenzkräfte der Wolframatomte gehalten. Treffen nun Sauerstoffmoleküle auf diese erste Schicht, so kombinieren sie sich mit der Gruppe  $WO$  zu  $WO_3$ , welches sofort als Molekül abdestilliert. Die erste Sauerstoff-Wolfram-Schicht an der Oberfläche ist außerordentlich stabil und reagiert nicht einmal mit Wasserstoff bei Temperaturen von  $1500^\circ$  abs., was bedeutet, daß die Wolframoberfläche bei dieser Temperatur vollständig mit einer Sauerstoffschicht von der Dicke eines Atomdurchmessers bedeckt sein muß. Dieser Sauerstoff hat für die Reaktion Sauerstoff—Wasserstoff die Wirkung eines Antikatalysators, eines katalytischen Giftes.

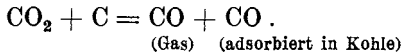
In ähnlicher Weise reagiert auch Kohlenoxyd nicht mit Sauerstoff, wenn ein Wolframfaden in einer Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff, selbst auf Temperaturen von  $2800^\circ$  abs., erhitzt wird. Dabei greift aber der Sauerstoff den Wolframfaden in derselben Weise an, als wenn kein  $CO$  vorhanden wäre.

Wegen der Struktur der aktiven Holzkohle und ihrer hohen Adsorptionskapazität für Gase sind die Versuche über die Reaktion zwischen Sauerstoff und Kohle von großem Interesse. „Versuche an Kohlenfäden in Sauerstoff und Kohlenmonoxyd oder Kohlendioxyd haben gezeigt, daß der Sauerstoff für die Reaktion Sauerstoff—Kohle und auch für die zwischen Kohlendioxyd und Kohle als Antikatalysator wirkt. Dabei wurde nachgewiesen, daß dieser „Vergiftungseffekt“ durch eine Schicht von adsorbiertem Sauerstoff bedingt wurde. Diese war in der Tat so stabil, daß der Faden in gutem Vakuum nahezu eine halbe Stunde auf  $2300^\circ$  abs. geheizt werden mußte, um sie von der Oberfläche fortzubringen.

Für diesen Fall ist es klar erwiesen, daß die Schicht aus Sauerstoffatomen besteht, die chemisch durch primäre Valenzkräfte mit den Kohleatomen des Fadens etwa gemäß folgender Beziehung kombiniert sind:



Für die Reaktion mit Kohlendioxyd erhielt man den Nachweis des Vorganges nach der Formel:



Die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff in Berührung mit Platin ist ein anderes Beispiel des katalytischen Effektes einer adsorbierten Schicht<sup>1)</sup>. In diesem Falle fand man, daß die Aufzehrung dem Druck des Sauerstoffs direkt proportional, dem des Kohlenoxyds dagegen umgekehrt proportional war. Um diesen Vorgang zu erklären, nimmt man an, daß die Reaktion eintritt, wenn CO-Moleküle Sauerstoff auf der Oberfläche treffen und daß sie nicht eintritt, wenn umgekehrt Sauerstoffmoleküle Kohlenoxyd auf der Oberfläche vorfinden. So wirkt dann Kohlenoxyd als katalytisches Gift für die Reaktion an einer Platinoberfläche.

## 2. Die Adsorptionstheorie und der Einfluß, den Gas und Thorium auf die Elektronenemission von Wolfram ausüben.

Der Einfluß, den Gase auf die Stärke der Elektronenemission von geheizten Metallen ausüben<sup>2)</sup>, stützt die Anschauung über

<sup>1)</sup> Langmuir, J.: Trans. Farad. Soc. 17, Teil 3, 1921. Diese Veröffentlichung ist von besonderem Interesse, da sie zwei Anwendungen der Kondensationstheorie auf die Katalyse durch Platin enthält, nämlich die Reaktionen  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  und  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>2)</sup> Langmuir, J.: Phys. Rev. 2, 450, 1913, „The Effect of Space Charge and Residual Gases on Thermionic Currents in High Vacuum“. Phys. Z. 15, 516, 1914, „Die Elektronenemission von Wolfram und der Einfluß von Restgasen“. Vgl. auch Fußnote 1, S. 281.

die Adsorption. Es besteht in der Tat eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zwischen der Einwirkung von Adsorptionsschichten auf die katalytische Aktivität eines Fadens und der Elektronenemission.

So erniedrigen sowohl Sauerstoff<sup>1)</sup> als auch Wasserdampf die Emission von glühendem Wolfram, mit dem sie in Berührung kommen, selbst noch bei Drucken von  $10^{-6}$  mm Hg dadurch außerordentlich stark, daß sie auf der emittierenden Oberfläche eine Adsorptionsschicht von Sauerstoffatomen bilden. Da diese Schicht so stabil ist, daß die Verdampfung derselben selbst noch bei Temperaturen von  $1800^{\circ}$  abs. langsam genug vor sich geht, um gemessen werden zu können, kann man sowohl die Verdampfung als auch die Bildung derartiger Adsorptionsschichten eingehend studieren, indem man bei verschiedenen Temperaturen das Zunehmen der Emission bei der Verbesserung des Vakuums und den Rückgang derselben bei der Erhöhung des Druckes — etwa durch Einlassen von Gas — beobachtet.

Stickstoff<sup>2)</sup> erniedrigt die Emission nur, wenn die Potentiale an den Elektroden hoch genug sind, um Ionisation zu ermöglichen. Die positiven Ionen, die alsdann durch Stoß von Elektronen auf Stickstoffmoleküle entstehen, bilden eine adsorbierte Schicht auf der Oberfläche des Fadens und verringern dadurch die Emission. Pumpt man den Stickstoff ab und erhitzt den Faden auf hohe Temperaturen, so destilliert diese Schicht allmählich ab und die Emission erreicht wieder ihren normalen Wert.

Interessante Erscheinungen sind mit Wolframfäden erhalten worden, die geringe Mengen, etwa 1—2%, von Thoriumoxyd enthielten<sup>2)</sup>. Wurde ein derartiger Faden für kurze Zeit in gutem Vakuum auf  $2900^{\circ}$  abs. erhitzt und darauf der Elektronenstrom bei  $1800^{\circ}$  abs. gemessen, so zeigte die Emission, verglichen mit der von reinen Wolframfäden, keinen Unterschied. Brachte man aber die Fadentemperatur nach einer Erhitzung auf etwa  $2600^{\circ}$  bis  $2800^{\circ}$  für kurze Zeit auf  $2200^{\circ}$ — $2300^{\circ}$  abs., dann stieg der Elektronenstrom schon bei  $1800^{\circ}$  auf über das 10000fache des Emissionsstromes bei reinem Wolfram, wobei natürlich gutes Vakuum Vorbedingung war. Dieser Effekt wird durch die

---

<sup>1)</sup> Kingdon, K. H.: Phys. Rev. 5, 512, 1924, „The Electron Emission from Adsorbed Films on Tungsten“.

<sup>2)</sup> s. Fußnote 1 und Langmuir: Phys. Rev. 22, 357, 1923.

Theorie wie folgt erklärt: Die enorme Emissionserhöhung verdanken die Drähte einer an der Wolframoberfläche adsorbierten Schicht von Thoratomen. Um dieselbe zu bilden, muß zunächst einmal das über das ganze Volumen verteilte Thoroxyd teilweise zu Thor reduziert werden, was durch die Erhitzung des Drahtes auf  $2600^{\circ}$ — $2800^{\circ}$  abs. geschieht. Wird alsdann derselbe eine gewisse Zeitlang auf einer Temperatur von  $2000^{\circ}$ — $2100^{\circ}$  abs. gehalten, dann diffundieren Thoratome schneller aus dem Inneren auf die Oberfläche zu, als sie von derselben verdampfen, so daß auf derselben eine Anreicherung stattfindet und schließlich ein Teil der Gesamtoberfläche mit Thoratomen bedeckt ist. Bei Temperaturen unter  $1800^{\circ}$  abs. ist die Diffusion so gering, daß keine merklichen Mengen die Oberfläche erreichen können, während bei solchen über  $2800^{\circ}$  abs. die Verdampfung von Thoratomen so schnell vor sich geht, daß sich keine Oberflächenschicht ausbilden kann. Die Untersuchungen haben ergeben, daß das Elektronenemissionsvermögen bei Temperaturen von  $1400^{\circ}$ — $1500^{\circ}$  K logarithmisch mit  $\theta$ , dem gleichförmig mit Thoratomen bedeckten Teil der Gesamtoberfläche, wächst. Für einen gegebenen Draht bleibt die Emission praktisch so lange konstant, als der Draht nicht über  $1900^{\circ}$  abs. erhitzt und die adsorbierte Schicht nicht oxydiert wird. Die Aktivierungsgeschwindigkeit wurde proportional der Differenz aus der Diffusionsgeschwindigkeit zur Oberfläche und der Verdampfungsgeschwindigkeit gefunden, und schließlich deuten die Beobachtungen über sich auf längere Zeiträume erstreckende Aktivierungen darauf hin, daß auch hier die adsorbierte Thoratomschicht nie mehr als ein Atom tief ist.

Man hat ferner beobachtet, daß ein reiner Wolframfaden in der Nähe eines thorierten allmählich dieselbe Elektronenemissionsfähigkeit wie der thorierte zeigt, wenn dieser auf eine solche Temperatur gebracht wird, daß das Thorium schnell verdampft. Auch diese Erscheinung macht es außerordentlich wahrscheinlich, daß eine monoatomare Thoriumschicht eine ebenso hohe Emission gibt wie eine Schicht von größerer Dicke.

Der Einfluß von Gasen auf die Emission des Thoriums ist noch viel ausgesprochener als bei Wolfram, denn eine auf der Oberfläche von Thorium adsorbierte Sauerstoffschicht ist so stabil, daß sie erst bei Elektrodentemperaturen von über  $2900^{\circ}$  K abdestilliert.



Ähnliche Erscheinungen sind beim Studium der Gaseffekte auf die photoelektrische Aktivität<sup>1)</sup> von Metallen beobachtet worden, und es unterliegt keinem Zweifel, daß in all diesen Fällen adsorbierte Gasschichten eine wichtige Rolle bei der Veränderung des Elektronenstromes spielen.

### 3. Die Adsorptionstheorie und die Reibungserscheinungen bei geringen Drucken.

Eine fundamentale Voraussetzung der Adsorptionstheorie ist, daß nahezu keine Moleküle, die auf Oberflächen treffen, reflektiert werden. Diese Annahme wird durch die Viskositätserscheinungen bei geringen Drucken unterstützt.

Bei der Mitteilung der Theorie der Reibungsmanometer ist ausgeführt worden, daß bei geringen Drucken ein Gleiten der Gasmoleküle an den Oberflächen auftritt. Dort wurde auch angegeben, daß bei geringen Drucken die Größe des Momentes  $B$ , welches von einer Ebene mit der Geschwindigkeit  $u$  parallel zu einer ruhenden übertragen wird, durch die Beziehung:

$$B = \frac{\eta u}{2\delta} = \frac{\eta u}{2a\bar{L}} \quad (46b)$$

dargestellt werden kann, worin  $\delta$  der „Gleitungskoeffizient“,  $\bar{L}$  die mittlere freie Weglänge,  $\eta$  der Koeffizient der inneren Reibung und  $a$  eine Konstante von der Form:

$$a = \frac{\delta}{\bar{L}} \quad (46c)$$

ist. Diese Beziehung gilt jedoch nur für den Fall, daß die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle größer als der Abstand der beiden Ebenen ist. Physikalisch wird die Beziehung dadurch erklärt, daß die Moleküle bei sehr geringen Drucken ohne gegenseitige Zusammenstöße von einer Oberfläche zur anderen gelangen können, ein Vorgang, den Knudsen mit „Molekularströmung“ bezeichnet hat.

Knudsen<sup>2)</sup>, Timiriazeff<sup>3)</sup> und Baule<sup>4)</sup> haben versucht,

<sup>1)</sup> Suhrmann, R.: Z. techn. Phys. 9, 304, 1923.

<sup>2)</sup> Knudsen, M.: Ann. Physik 28, 75, 1908 u. 35, 389, 1911.

<sup>3)</sup> Timiriazeff, A.: Ann. Physik 40, 971, 1913.

<sup>4)</sup> Baule, B.: Ann. Physik 44, 145, 1914.

eine Beziehung zwischen dem Gleitungskoeffizienten  $\delta$  und der mittleren freien Weglänge  $\bar{L}$  herzuleiten. Nach der kinetischen Theorie der Gase ist:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{c} \bar{L},$$

worin  $\rho$  die Dichte und  $\bar{c}$  die durchschnittliche (arithmetische) Geschwindigkeit ist. Der Faktor  $\frac{1}{3}$  ist ein Mittelwert aus den Werten von Meyer (0,31) und Boltzmann (0,35)<sup>1)</sup>.

Führt man die Werte:

$$\rho = \frac{\mu p}{RT}$$

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \quad (5)$$

ein, so erhält man:

$$\bar{L} = \frac{3}{4} \frac{\eta}{p} \sqrt{\frac{2\pi RT}{\mu}} \quad (85)$$

und folglich auch:

$$\delta = \frac{3a}{4} \frac{\eta}{p} \sqrt{\frac{2\pi RT}{\mu}}. \quad (86)$$

Sämtliche obengenannten Forscher stimmen darin überein, daß der genaue Wert von  $a$  von dem Verhältnis der Moleküle, die nach den Spiegelgesetzen reflektiert werden, zu denen, die wirklich auf die Oberfläche auftreffen, abhängen muß.

Knudsen nimmt an, daß dieses Verhältnis im allgemeinen praktisch Null ist, d. h. mit anderen Worten, daß der Impuls sämtlicher Moleküle, die auf die Oberfläche treffen, praktisch vollständig auf dieselbe übertragen wird. Danach leitete er die Beziehung:

$$a = \frac{32}{9\pi} \frac{C_1}{C_2} \quad (87)$$

ab und bestimmte den Wert von  $\frac{C_1}{C_2}$  experimentell zu

$$\frac{C_1}{C_2} = 0,81.$$

<sup>1)</sup> S. I. Kapitel Gleichung (11) u. (12).

Führt man diese Werte in Gleichung (46c) ein, so ergibt sich:

$$\delta = 0,917 \bar{L}. \quad (88)$$

Timiriaseff nimmt dagegen an, daß die Reflexion bei den Reibungserscheinungen dieselbe wie bei der Wärmeleitung bei geringen Drucken ist und leitet ab:

$$\delta = \frac{2-f}{f} \cdot \frac{2}{3} \bar{L}, \quad (89)$$

worin  $f$  der sog. „Akkommodationskoeffizient“ für die Wärmeübertragung in Gasen ist.

Setzt man mit Knudsen für  $f = 1$  an, so wird:

$$\delta = 0,67 \bar{L}. \quad (90)$$

Man sieht hier einen Unterschied in den Herleitungen von Knudsen und Timiriaseff.

B. Baule, der das Problem weitgehend theoretisch untersucht hat, läßt die Annahme von Timiriaseff fallen, daß  $f$  für die innere Reibung und die Wärmeleitung denselben Wert hat. Die von ihm hergeleitete Beziehung lautet in der einfachsten Form:

$$\delta = \frac{1+s}{1-s} \frac{2}{3} \bar{L}. \quad (91)$$

Hierin ist  $s$  eine komplizierte Funktion der Dimensionen der Moleküle im Gas und derjenigen, die die Oberfläche bilden. Der Wert dieser Konstanten kann zwischen 0 und 0,5 variieren und mithin derjenige von  $a$  zwischen 0,67 und 2,0.

Die experimentellen Daten über diesen Gegenstand sind jedoch nicht exakt genug, um zu irgendwelchen Schlußfolgerungen benutzt werden zu können. Knudsen nimmt auf Grund seiner Arbeiten über die Strömung von Gasen bei geringen Drucken durch Kapillaren an, daß bei Wasserstoff eine Reflexion nach den Spiegelgesetzen für mehr als 1% der Moleküle nicht stattfinden kann. Dagegen hat Millikan<sup>1)</sup> den Gleitungskoeffizienten aus seinen Messungen des Falles von Kugeln berechnet und gefunden, daß die Gleitung in Luft um 10% und in Wasserstoff etwa

---

<sup>1)</sup> Der Veröffentlichung von Langmuir, Phys. Rev. 8, 155, 1916 entnommen.

um 8% größer ist, als man sie nach der Knudsenschen Annahme erwarten kann.

W. Gaede<sup>1)</sup> hat die interessante Beobachtung gemacht, daß bei Drucken im Intervall von 0,001—20 mm Hg die Gasmenge, welche durch enge Rohre fließt, geringer ist, als sie nach der Knudsenschen Theorie erwartet werden muß. Dies würde einem negativen Wert des Gleitungskoeffizienten entsprechen. Er nimmt auf Grund seiner Messungen an, daß ein gewisser Teil der einfallenden Moleküle bestrebt ist, nach dem Zusammenstoß in derselben Richtung, aus der er kam, zurückzufliegen.

#### 4. Der „Temperaturfall“ an einer Oberfläche in Gasen bei geringen Drucken.

In Analogie mit der Gleitungserscheinung bei geringen Drucken ist bei der Wärmeleitung zwischen zwei Oberflächen unter denselben Bedingungen die Existenz eines „Temperaturfalles“ an jeder Oberfläche, entsprechend einer fiktiven Entfernung  $\gamma$ , beobachtet worden. Diese Konstante wird mit „Koeffizient der Temperaturdiskontinuität“ bezeichnet. Die Analogie zwischen diesem Koeffizienten und dem der Gleitung erkennt man aus der Beziehung für die pro Flächen- und Zeiteinheit übertragene Wärme, welche folgende Form hat:

$$\frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{\alpha}{d + 2\gamma} \quad (92)$$

$\alpha$  ist hierin die Wärmeleitfähigkeit.

Die Existenz dieses Effektes, der von Kundt und Warburg anlässlich ihrer Untersuchungen über den Gleitungskoeffizienten vorausgesagt wurde, beobachtete als erster Smoluchowski<sup>2)</sup> im Jahre 1898, der ihn alsdann auch theoretisch untersuchte.

Er nahm an, wie es auch Maxwell bei der Behandlung der Gleitung tat, daß der Bruchteil  $f$  der einfallenden Moleküle adsorbiert und dann mit einer Geschwindigkeitsverteilung entsprechend der eines ruhenden Gases bei der Temperatur des festen

1) Gaede, W.: Ann. Phys. 41, 289, 1913.

2) Smoluchowsky: Phil. Mag. 46, 192, 1898; Ann. Physik 35, 983, 1911.

Körpers wieder verdampft, während der Teil  $(1 - f)$  reflektiert wird und leitet eine Beziehung von der Form:

$$\gamma = \frac{2-f}{f} \cdot \frac{5}{4} \bar{L}^1) \quad (93)$$

ab.

Nimmt man an, daß  $f$  für die Wärmeübertragung denselben Wert hat wie für die Gleitung, so folgt durch Vergleich mit Gleichung (89), daß

$$\gamma = \frac{15^1}{8} \delta.$$

Man sieht, daß für  $f = 1$  Gleichung (93):

$$\gamma = 1,25 \bar{L}$$

wird.

Es wurde in der Tat beobachtet, daß zwischen Glasoberflächen in Luft  $\gamma = 1,70 \bar{L}$  und in Wasserstoff  $\gamma = 6,96 \bar{L}$  betrug. Nach der Gleichung (93) würde dies den Werten 0,85 und 0,305 für  $f$  in Luft und Wasserstoff entsprechen, d. h. im Fall von Wasserstoff würden 69,5% der Moleküle, die auf eine geheizte Glasoberfläche treffen, gespiegelt reflektiert.

Smoluchowski hat noch eine andere Art der Betrachtung dieser Erscheinung eingeführt. Wenn Moleküle mit der kinetischen Energie, entsprechend einer Temperatur  $T_1$ , auf eine Oberfläche mit höherer Temperatur, etwa  $T_2$  treffen, so haben diejenigen, welche die Oberfläche wieder verlassen, die Temperatur  $T_2$  nur dann, wenn während des Aufpralls auf die Ebene ein vollständiger Temperatenausgleich stattfindet. Ist dies nicht der Fall, so haben die Moleküle, die die Oberfläche verlassen, eine Temperatur zwischen  $T_1$  und  $T_2$ , und es wird:

$$T - T_1 = \alpha(T_2 - T_1)$$

oder

$$T = \alpha T_2 + (1 - \alpha)T_1, \quad (94)$$

worin  $\alpha$  kleiner als 1 ist. Knudsen hat  $\alpha$  mit „Akkommodationskoeffizient“ bezeichnet.

<sup>1)</sup> Bei der Verwendung des Faktors 0,31 aus Meyers Gleichung für die mittlere freie Weglänge und den Koeffizienten der inneren Reibung leitet Smoluchowsky eine Beziehung mit dem Koeffizienten  $\frac{1,5}{4}$  an Stelle von  $\frac{5}{4}$  ab.

Für sehr geringe Drucke, bei denen die mittlere freie Weglänge größer als der Abstand der beiden Platten ist, kann gezeigt werden, daß die pro Flächen- und Zeiteinheit von der Einheit der Temperaturdifferenz übertragene Wärmemenge zwischen Platten ist:

$$Q = \frac{\alpha}{2 - \alpha} E \cdot p. \quad (95)$$

$E$  ist darin die Molekularwärmeleitfähigkeit bei der Temperatur  $T$ .

Da bei diesen Drucken

$$Q = \frac{\kappa}{2\gamma}$$

ist, so folgt:

$$\gamma = \frac{\kappa}{p \cdot E} \cdot \frac{2 - \alpha}{\alpha}. \quad (96)$$

Für einatomige Gase ist:

$$\frac{\kappa}{pE} = 2,5 \bar{L}^1) \quad (97 a)$$

und für zweiatomige:

$$\frac{\kappa}{pE} = 1,83 \bar{L}, \quad (97 b)$$

mithin wird für einatomige Gase:

$$\gamma = \frac{2 - \alpha}{2\alpha} (2,5 \bar{L})$$

und für zweiatomige:

$$\gamma = \frac{2 - \alpha}{2\alpha} (1,83 \bar{L}).$$

Für  $\alpha = 1$  muß man alsdann Werte für  $\gamma$  erhalten, welche von  $0,915 \bar{L}$  bei zweiatomigen bis zu  $1,25 \bar{L}$  bei einatomigen Gasen variieren.

Baule, welcher, wie vorher schon erwähnt wurde, das Problem der Gleitung und des Temperaturfalles kritisch behandelt hat, zeigte, daß der Akkommodationskoeffizient für diese

---

<sup>1)</sup> Diese Beziehungen sind aus den Gleichungen hergeleitet, die Baule für  $E$  und  $\kappa$  in der kinetischen Gastheorie entwickelt hat (s. Kapitel I, Gleichung (10) u. (15 b)).

beiden Fälle durchaus nicht derselbe ist. An Stelle des Wertes  $\frac{\delta}{\gamma} = \frac{8}{15}$ , wie er von Smoluchowski hergeleitet ist, schloß er, daß  $\left(\frac{\delta}{\gamma}\right)$  mit der Natur des Gases und der Oberfläche variieren muß. Für eine Nickeloberfläche berechnete er für Luft, Kohlendioxyd und Wasserstoff die bezüglichen Werte zu  $\frac{8}{13}$ ,  $\frac{8}{13}$ ,  $\frac{8}{10}$ , die auch mit experimentellen Resultaten in guter Übereinstimmung sind.

Langmuir<sup>1)</sup> benutzte Baules Theorie als Ausgangspunkt, wies aber darauf hin, daß dieser die Existenz von Kräften zwischen den Atomen der Oberfläche und den stoßenden Molekülen nicht berücksichtigte. Dieselben würden die Geschwindigkeit der Moleküle nach dem Stoß zu vermindern suchen und so die von Baule aus theoretischen Betrachtungen hergeleiteten Werte in gewissem Maße modifizieren. Er kommt schließlich zu dem Schluß, daß eine beträchtliche Anzahl spiegelähnlicher Reflexionen außer bei Wasserstoff außerordentlich unwahrscheinlich ist.

Experimentell ist gefunden, daß der Akkommodationskoeffizient für die Wärmeübertragung bei Wasserstoff nur ungefähr 0,19 ist, also geringer als in irgendeinem anderen beobachteten Fall, wofür Langmuir verschiedene Gründe angibt. Alles in allem führen die experimentellen Arbeiten über den Temperaturfall an der Oberfläche bei geringen Drucken zu dem Schluß, daß spiegelähnliche Reflexionen bei der Wärmeübertragung im allgemeinen zu vernachlässigen sind, da sie einige Prozente nicht übersteigen.

## 5. Der Dichtesprung an einer Oberfläche.

„Die Diffusion eines Gases durch ein anderes ist eine Erscheinung, die sehr stark mit der Wärmeleitfähigkeit zusammenhängt<sup>2)</sup>. Im Fall der Verdampfung eines festen Körpers, der von einem Gas umgeben ist, wo also der Dampf durch das Gas hindurch diffundieren muß, ist der Partialdruck des Dampfes an der Ober-

1) Eine Zusammenfassung von Baules Resultaten findet man in Langmuirs Veröffentlichungen, Phys. Rev. 8, 149, 1916.

2) Langmuir, J.: J. Am. Chem. Soc. 37, 419, 1915.

fläche des festen Körpers geringer als der des gesättigten Dampfes, mit anderen Worten, an der Oberfläche wird ein Dichtefall stattfinden, geradeso, wie es einen Temperatursprung im analogen Fall der Wärmeleitung und eine Gleitung bei Reibungserscheinungen in Gasen gibt. Analogieschlüsse lassen vermuten, daß dieser Dichtesprung dem Druck umgekehrt proportional sein wird.“

So wird man bei einem Wolframfaden, der in Argon verdampft, erwarten, daß eine Differenz zwischen der Dichte des Wolframdampfes an der Oberfläche und der in einiger Entfernung davon vorhanden ist, was der mittleren freien Weglänge der Wolframatome in dem Partialdruck des Argons entspricht.

Dieser Dichtefall hat im Vakuum ein Maximum, nimmt mit wachsendem Argondruck ab und verhindert auf diese Weise das Entweichen der Wolframatome von dem Heizfaden mehr und mehr. Folglich nimmt die wirkliche Verdampfungsmenge von Wolfram bei der Gegenwart von Gas ab, da Wolframatome, welche mit Gasmolekülen zusammenstoßen, eine Tendenz zur Rückkehr auf die Wolframoberfläche bekommen<sup>1)</sup>.

Treffen Wasserstoffmoleküle auf einen geheizten Faden, so werden sie teilweise in Atome dissoziiert. Daraus resultiert ein Dichtefall an der Oberfläche des Heizfadens sowohl der Atome als auch der Moleküle und Langmuir hat gezeigt, wie die Größe gerade dieses Dichtefalles berechnet werden kann.

## 6. Die Bedeutung von $\varepsilon$ und seine Beziehung zum Akkommodationskoeffizienten.

Langmuir hat in seiner Diskussion der chemischen Reaktionen bei geringen Drucken  $\varepsilon$  als das Verhältnis aus der Anzahl von Molekülen, die bei irgendeiner Reaktion wirklich aufgebraucht sind, und der Gesamtzahl der Zusammenstöße in der Zeiteinheit eingeführt. So ist z. B. für den Fall, daß Sauerstoff mit einem heißen Wolframfaden reagiert,  $\varepsilon$  das Verhältnis aus der Anzahl von Sauerstoffmolekülen, die pro Zeit- und Flächeneinheit verschwinden, und derjenigen, welche auf die Flächeneinheit treffen. Bei Reaktionen zwischen zwei Gasen, wie etwa Wolframdampf

---

<sup>1)</sup> Langmuir, J.: Am. Inst. Electr. Eng., Oct. 10, S.1895, 1913.  
Mackay, G. M. J.: Trans. Illum. Eng. Soc., Sept. 1914.



und Stickstoff, ist  $\epsilon$  dagegen das Verhältnis aus der Anzahl der Wolframatome, die sich mit Stickstoffmolekülen zur Bildung von  $WN_2$  kombinieren und der Anzahl der überhaupt stattfindenden Zusammenstöße zwischen Wolframatomen und Stickstoffmolekülen in der gleichen Zeit.

Langmuir fand, daß für den letzteren Fall  $\epsilon = 1$  ist, d. h. die Kombinationen finden bei jedem Zusammenstoß statt, während bei Reaktionen von Sauerstoff und Wolfram bei niedrigen Temperaturen  $\epsilon$  außerordentlich klein ist und erst gegen 1 konvergiert, wenn die Temperatur sehr hoch getrieben wird. Um diese Beobachtungen zu erklären, nimmt er an<sup>1)</sup>, daß Sauerstoffmoleküle, die auf den Heizfaden treffen, entweder als  $O_2$  oder  $O - O$  kondensieren und so entweder  $WO_2$  oder  $WO$  auf der Oberfläche bilden, und daß diese zwei Formen bei jeder Temperatur im Gleichgewicht sind. Trifft nun ein Sauerstoffmolekül auf  $WO$ , so bildet es das schnell destillierende  $WO_3$ , während es beim Aufprall auf  $WO_2$  mit demselben nicht reagiert. Man muß demnach annehmen, daß der geringe Wert von  $\epsilon$  bei niedrigen Temperaturen durch die Gegenwart einer sehr stabilen  $WO_2$ -Schicht auf der Oberfläche bedingt wird, was durch das Verhalten von Wasserstoff-Sauerstoff-Mischungen in Berührung mit heißen Wolframfäden bestätigt werden kann.

In ähnlicher Weise erklärt Langmuir geringe Werte von  $\epsilon$  bei anderen Reaktionen zwischen Gasen und Metalloberflächen durch die Theorie, daß gewisse adsorbierte Niederschläge auf der Oberfläche als katalytische Gifte für die Reaktion wirken und daß der geringe Wert von  $\epsilon$  nicht von irgendwelchen Reflexionen der Gasmoleküle an den Metalloberflächen herrührt. Wie wiederholt festgestellt wurde, ist der Akkommodationskoeffizient im allgemeinen angenähert gleich 1, aus welchem Grunde geringe Werte von  $\epsilon$ , wo sie auch immer in heterogenen chemischen Reaktionen beobachtet werden, durch Oberflächenvorgänge erklärt werden.

Es ist bereits festgestellt worden, daß der Akkommodationskoeffizient für Wasserstoff bei Vorgängen der inneren Reibung praktisch gleich 1 ist. Bei der Wärmeübertragung gibt es jedoch Beweise dafür, daß derselbe Koeffizient viel geringer ist. Lang-

---

<sup>1)</sup> Langmuir, J.: J. Am. Chem. Soc. 37, 1139, 1915.  
Dushman, Hochvakuumtechnik.

mair<sup>1)</sup> hat ihn z. B. für Wolframflächen bei etwa 1500° abs. zu 0,19 beobachtet. Mit anderen Worten, nur etwa 19% aller Wasserstoffatome, welche den Faden treffen, erreichen das thermische Gleichgewicht mit ihm, bevor sie ihn wieder verlassen. Das ist mit dem Wert 0,26 in guter Übereinstimmung, den Knudsen mit Platin bei Raumtemperatur erhalten hat. Andererseits ist für hohe Temperaturen beobachtet, daß 68% aller Wasserstoffmoleküle, die den Heizfaden treffen, ein chemisches Gleichgewicht erreichen, bevor sie ihn verlassen. „Die Erklärung für dieses scheinbare Paradoxon ist, daß die Oberfläche des Wolframs bei geringen Temperaturen sehr stark mit adsorbiertem Wasserstoff bedeckt ist, während man es bei höheren Temperaturen mit einer praktisch reinen Metalloberfläche zu tun hat. Die 19% entsprechen demnach dem Teil der Moleküle, welche kondensieren, wenn sie auf eine bereits mit Wasserstoff bedeckte Oberfläche treffen, während die 68% den Teil darstellen, der auf einer reinen Oberfläche kondensiert.“

Im Fall von gleichartigen Gasreaktionen wurde  $\varepsilon = 1$  beobachtet. Sollten irgendwelche Fälle gefunden werden, in welchen  $\varepsilon$  kleiner als 1 ist, so liegt die Annahme nahe, daß die Moleküle in einer besonderen Art kondensieren und reagieren, was man vor allem bei großen und komplizierten Molekülen erwarten kann.

Der Verfasser<sup>2)</sup> führte, allerdings in anderer Verbindung, in neuerer Zeit einige Berechnungen über die Geschwindigkeit der Zerlegung und Bildung von Jodwasserstoff aus und fand, daß die beobachteten Geschwindigkeiten quantitativ durch die Annahme erklärt werden konnten, daß jeder Zusammenstoß von Wasserstoff- und Jodmolekülen zur Bildung von Jodwasserstoff führt und ähnlich jeder Zusammenstoß zwischen Jodwasserstoffmolekülen zur Bildung von Jod und Wasserstoff. Desgleichen kam man zu dem Schluß, daß bei der Dissoziation von Joddampf ( $J_2$ ) in Atome jeder Zusammenstoß zwischen den Atomen zur Bildung eines Moleküls  $J_2$  führen muß. So besteht also keine Aussicht, daß Reflexion bei Zusammenstößen zwischen Atomen oder einfach gebauten Molekülen auftritt, jedoch ist es wahrscheinlich, daß

---

<sup>1)</sup> Langmuir, J.: J. Am. Chem. Soc. 38, 1147, 1916.

<sup>2)</sup> Dushman, S.: J. Am. Chem. Soc. 43, 397, 1921.

bei der Dissoziation eines komplizierten Moleküls, wie des  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ , nicht jeder Zusammenstoß zwischen den Dissoziationsprodukten zur Bildung eines Doppelmoleküls führen wird. Verbindungen werden nur dann eintreten, wenn gewisse Gruppen in jedem Molekül nahe gelagert sind. Die mögliche Existenz solch eines „steric“-Faktors ist schon von anderen Forschern erwogen worden, jedoch sind noch weitere Untersuchungen notwendig, um in dieser Hinsicht bestimmte Schlüsse ziehen zu können.

## Anhang.

Für Versuchsarbeiten der Hochvakuumtechnik sind einige Tabellen hinzugefügt, die Formeln aus der kinetischen Gastheorie, Moleküldaten und verschiedene Konstanten enthalten. Die Formeln in Tabelle I sind sämtlich bereits diskutiert worden und nur der Übersicht wegen zusammengestellt. Tabelle II enthält Formeln und Werte, die für die Erscheinungen der Elektronenemission im Hochvakuum von Wichtigkeit sind<sup>1)</sup>. Tabelle III und IV bilden eine Vervollständigung der Werte, die der Verfasser im Jahre 1915 als Anhang zu einer Artikelserie über kinetische Gastheorie veröffentlicht hat<sup>2)</sup>. Der Leser wird in bezug auf die Ableitung dieser Konstanten und die entsprechende Literatur auf diese Veröffentlichungen verwiesen.

Tabelle III gibt Molekülwerte wieder, die in der Hochvakuumtechnik von besonderem Interesse sind. Sie sind aus den Gleichungen der Tabelle I für Temperaturen von  $25^\circ\text{C}$  als normale Zimmertemperatur ermittelt. Bei der Berechnung der mittleren freien Weglänge wurden die Werte von  $\eta$  aus dem Koeffizienten der inneren Reibung bei  $0^\circ\text{C}$  ermittelt und mit Hilfe der Formel von Sutherland auf  $25^\circ\text{C}$  korrigiert. Die angegebenen Werte

<sup>1)</sup> Langmuir, J.: Phys. Rev. 2, 450, 1913; Trans. Am. Electrochem. Soc. 29, 125, 1916; Hull, A. W.: Phys. Rev. 18, 31, 1921; Arnold, H. D.: Phys. Rev. 16, 70, 1920; Dushman, S.: Phys. Rev. 20, 109, 1923 u. daselbst März 1925.

<sup>2)</sup> Dushman, S.: Gen. Electr. Rev. 18, 952, 1042, 1159, 1915; ferner: Lewis, W. C. Mc.: A System of Physical Chemistry, Bd. III, Quantum Theory 1919; Eine gute Veröffentlichung über diesen Gegenstand ist in neuerer Zeit bei Armand Colin, Paris, mit dem Titel „Théorie Cinétique des Gaz“ von E. Bloch herausgebracht.

für die Moleküldurchmesser wurden den bereits angegebenen Tabellen entnommen. Für einatomige Dämpfe von Metallen kann ein angenäherter Wert des Molekül- oder Atomdurchmessers  $d_m$  aus der Dichte  $\rho$  und dem Atomgewicht  $A$  auf Grund der Gleichung

$$\frac{1}{d_m} = \sqrt[3]{\frac{\rho \cdot N}{A}} = \sqrt[3]{\frac{\rho \cdot 6,062 \cdot 10^{23}}{A}}$$

erhalten werden.

Da die Zahl der Atome, die zur Bildung einer Schicht von der Dicke eines Molekül- oder Atomdurchmessers pro  $\text{cm}^2$  nötig ist, umgekehrt proportional dem Quadrat des Atomdurchmessers ist, sind also:

$$\frac{1}{d_m^2} = 10^{15} \cdot 7,163 \left(\frac{\rho}{A}\right)^{\frac{2}{3}}$$

erforderlich.

Vergleicht man die Werte in Tabelle IV mit den 1915 veröffentlichten, so bemerkt man, daß der Wert der Planckschen Konstanten  $h$  gegenwärtig allgemein zu  $6,554 \cdot 10^{-27}$  erg · sec angenommen wird. Derselbe ist wahrscheinlich auf 15% genau. Die große Anzahl von Versuchen zur Bestimmung dieses Wertes sind von R. T. Birge<sup>1)</sup> und R. Ladenburg<sup>2)</sup> zusammengefaßt.

Der erstere gelangt zu dem Wert  $h = (6,5543 \pm 0,0025) 10^{-27}$ , während Ladenburg  $h = 6,54 \cdot 10^{-27}$  erg · sec als den wahrscheinlichsten ansieht. Zur Berechnung der Strahlungskonstanten ist in der Plank-Wienschens Gleichung ein angenäherter Durchschnittswert der oberen benutzt worden.

$$\frac{e}{m} = 1,769 \cdot 10^{+7} \text{ ist der von Ladenburg angegebene Wert.}$$

Sommerfeld berechnet denselben in seinem Werk „Atombau und Spektrallinien“ (November 1919) zu  $1,7686 \cdot 10^7$ . In einer neueren Veröffentlichung hat Langmuir<sup>3)</sup> die Aufmerksamkeit auf eine Methode zur Herleitung von  $h$  gelenkt, welche unabhängig von der Millikanschen Bestimmung des Wertes von  $e$  ist. Die „chemische Integrationskonstante“  $C$  hat in den letzten Jahren in bezug auf Dampfdruckberechnungen und Berechnung

<sup>1)</sup> T. Birge, R.: Phys. Rev. 14, 361, 1919.

<sup>2)</sup> Ladenburg, R.: Jahrb. d. Elektronik 17, 93, 1920.

<sup>3)</sup> Langmuirs, J.: J. Frankl. Inst., Mai S. 603, 1920.

von Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen große Wichtigkeit erlangt<sup>1)</sup>. Der zur Zeit allgemein gebräuchliche Wert ist der, welcher sich aus der Gleichung der Tabelle IV ergibt.

### Formeln und Tabellen.

#### I. Formeln der kinetischen Gastheorie.

##### 1. Molekulargeschwindigkeiten

durchschnittliche Geschwindigkeit (arithmetischer Mittelwert)

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = 14551 \sqrt{\frac{T}{\mu}} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

mittlere Geschwindigkeit (Wurzel aus dem Quadrat der durchschnittlichen Geschwindigkeit)

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = 15800 \sqrt{\frac{T}{\mu}} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

wahrscheinlichste Geschwindigkeit

$$\alpha = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = 12900 \sqrt{\frac{T}{\mu}} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

##### 2. Gasmengen, die in der Zeiteinheit auf die Oberflächeneinheit treffen:

Molekülzahl pro Flächen- und Zeiteinheit

$$z = \frac{1}{4} n \bar{c}$$

$$z = 2,653 \cdot 10^{19} \frac{p}{\sqrt{\mu T}} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (p \text{ in Dyn/cm}^2)$$

$$z = 3,535 \cdot 10^{22} \frac{p}{\sqrt{\mu T}} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (p \text{ in mm Hg})$$

Gasmasse pro Flächen- und Zeiteinheit

$$w = \frac{1}{4} n \cdot m \cdot \bar{c} = \frac{1}{4} \rho \bar{c}; \quad \rho = \text{Dichte}$$

$$w = 43,74 \cdot 10^{-6} \cdot p \sqrt{\frac{\mu}{T}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (p \text{ in Dyn/cm}^2)$$

$$w = 58,32 \cdot 10^{-3} \cdot p \sqrt{\frac{\mu}{T}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (p \text{ in mm Hg})$$

##### 3. Mittlere freie Weglänge

$$\bar{L} = \frac{3\eta}{\rho \bar{c}} = 17,15 \cdot 10^3 \cdot \frac{\eta}{p} \sqrt{\frac{T}{\mu}} \text{ cm}$$

(p in Dyn/cm<sup>2</sup>, η in C-G-S-Einheiten)

$$\bar{L} = 12,86 \frac{\eta}{p} \sqrt{\frac{T}{\mu}} \text{ cm} \quad (p \text{ in mm Hg, } \eta \text{ in C-G-S-Einheiten)}$$

<sup>1)</sup> Ladenburg, R.: Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 17, 273, 1921.

## 4. Pumpgeschwindigkeit

$$S = 2,303 \frac{V}{t} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$V =$  Volumen in  $\text{cm}^3$ ,  $p_1$  Anfangs- und  $p_2$  Druck am Ende einer Periode nach  $t$  sec

## 5. Durchflußmenge von Gasen durch Öffnungen und Rohre

$$F = \frac{Q}{p_b - p_a} = \frac{9,118 \cdot 10^3}{W} \sqrt{\frac{T}{\mu}} \text{ cm}^3$$

bezogen auf einen Druck von 1 Dyn/cm<sup>2</sup>

$p_b - p_a =$  Druckdifferenz in Dyn/cm<sup>2</sup>

$$W_1 = \frac{3,184}{D^2} \text{ für runde Öffnungen mit } D \text{ cm Durchmesser}$$

$$W_2 = \frac{2,394}{D^3} \cdot l + \frac{3,184}{D^2} \text{ für Rohre mit } D \text{ cm Durchmesser und } l \text{ cm Länge}$$

Durchflußmengen von Luft und Wasserstoff durch Rohre bei geringen Drucken und 20° C.

| $l$<br>cm | $D$<br>cm | $W$     | $F^{\text{Luft}}$ | $F^{\text{Wasserstoff}}$ |
|-----------|-----------|---------|-------------------|--------------------------|
| 1         | 1         | 5,58    | 5204,0            | 19710,0                  |
| 10        | 1         | 27,12   | 1070,0            | 4053,0                   |
| 1         | 0,1       | 2712,4  | 10,70             | 40,53                    |
| 10        | 0,1       | 24258,4 | 1,196             | 3,60                     |

Diese Werte gelten nur für  $L \geq D$ .

## II. Gesetze des Elektronenstroms im Hochvakuum.

Gesetz von Richardson:  $i = A \sqrt{T} \varepsilon^{-\frac{b}{T}}$

$i$  ist der Sättigungsstrom in Amp cm<sup>-2</sup> bei  $T^0$  abs.,  $A$  und  $b$  sind Konstanten:

| Substanz         | $A$                | $b$   | $i$ bei 2000° K |
|------------------|--------------------|-------|-----------------|
| W                | $23,6 \cdot 10^6$  | 52500 | 0,0042          |
| Mo               | $21,0 \cdot 10^6$  | 50000 | 0,013           |
| Th               | $200,0 \cdot 10^6$ | 39000 | 30,0            |
| Oxyde auf Platin | $16,0 \cdot 10^4$  | 20000 | 325,0           |

Richardsons Gesetz in der Form von Dushman:

$$i = A T^2 \varepsilon^{-\frac{b}{T}}$$

$i$  ist der Sättigungsstrom in Amp cm<sup>-2</sup> bei  $T^0$  abs.,  $A$  und  $b$  sind Konstanten:

| Substanz | $A$  | $b$   | $i$ bei 2000° K      |
|----------|------|-------|----------------------|
| W        | 60,2 | 52600 | $9,12 \cdot 10^{-4}$ |
| Mo       | 60,2 | 50000 | $3,31 \cdot 10^{-3}$ |
| Ta       | 60,2 | 47800 | $1,00 \cdot 10^{-2}$ |
| Th       | 7,0  | 31200 | 4,67                 |

Raumladungsgesetz von Langmuir-Schottky:

$$i = k \cdot V^{\frac{3}{2}}$$

Kathode in der Achse einer zylindrischen Anode vom Radius  $r$  cm,  $V$  Anodenspannung in Volt

$$\text{Strom } i \text{ für 1 cm Länge} = \frac{2\sqrt{2}}{9} \sqrt{\frac{e}{m} \frac{V^{\frac{3}{2}}}{r}} = \frac{14,69 \cdot 10^{-6}}{r} \cdot V^{\frac{3}{2}} \text{ Amp}$$

für parallele, ebene Elektroden im Abstand  $d$  cm

$$\text{Strom } i \text{ für 1 cm}^2 = \frac{2,33 \cdot 10^{-6}}{d^2} \cdot V^{\frac{3}{2}} \text{ Amp.}$$

## III. Molekül-daten bei 25° C.

|   | H <sub>2</sub> | He    | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | Ar    | Hg                   | CO    | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O     |
|---|----------------|-------|----------------|----------------|-------|----------------------|-------|-----------------|----------------------|
| Molekülmasse<br>in $g \cdot 10^{24}$  | 3,326          | 6,582 | 46,23          | 52,78          | 65,79 | 330,9                | 46,20 | 72,59           | 29,73                |
| Mittl. Geschwindigkeit<br>$\bar{v}$ in $cm \cdot 10^{-5} \cdot sec^{-1}$  | 1,922          | 1,366 | 0,515          | 0,482          | 0,432 | 0,193                | 0,515 | 0,411           | 0,643                |
| Durchschnittliche Ge-<br>schwindigkeit<br>$\bar{v}$ in $cm \cdot 10^{-5} \cdot sec^{-1}$  | 1,769          | 1,257 | 0,475          | 0,444          | 0,398 | 0,177                | 0,474 | 0,379           | 0,592                |
| Mittlere freie Weglänge<br>bei 1 Dyn $\cdot cm^{-2}$ Druck<br>in cm   | 19,2           | 29,6  | 10,0           | 10,7           | 10,6  | [3,24] <sup>1)</sup> | 9,92  | 6,68            | [6,03] <sup>1)</sup> |
| Moleküldurchmesser $\sigma$<br>in $cm \cdot 10^8$   | 2,4            | 1,91  | 3,15           | 3,0            | 2,9   | 3,0                  | 3,2   | 3,3             | 2,9                  |
| $\left(\frac{1}{\sigma}\right)^2 \cdot 10^{-15}$<br>Molekülzahl pro $cm^2$  | 1,74           | 2,74  | 1,01           | 1,11           | 1,19  | 1,11                 | 0,98  | 0,92            | 1,19                 |
| Gasmasse, die bei<br>1 Dyn $\cdot cm^{-2}$ Druck in<br>1 sec auf 1 $cm^2$ Oberfl.<br>trifft<br>$w$ in $g \cdot 10^6$                                  | 3,597          | 5,062 | 13,42          | 14,33          | 16,01 | 35,89                | 13,42 | 16,81           | 10,76                |
| Zahl $Z \cdot 10^{-17}$ der Mole-<br>küle, die bei 1 Dyn<br>$\cdot cm^{-2}$ Druck in der<br>Zeiteinheit auf die<br>Flächeneinheit 1 $cm^2$<br>treffen | 10,82          | 7,693 | 2,837          | 2,717          | 2,433 | 0,1085               | 2,837 | 2,317           | 3,620                |

<sup>1)</sup> Werte in eckigen Klammern beziehen sich auf 0° C.

## IV. Atomkonstanten.

Volumen eines Grammküls (Molvolumen) eines idealen Gases  
bei 0° C und 760 mm Hg

$$\bar{v} = 22412 \text{ cm}^3$$

bei 0° C und 750 mm Hg ( $10^6 \text{ Dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

$$\bar{v} = 22708 \text{ cm}^3$$

Allgemeine Gaskonstante

$$\bar{R} = 83,15 \cdot 10^6 \text{ erg} \cdot \text{grad}^{-1}$$

Faradaysche Konstante

$$F = 96500 \text{ Coulomb.}$$

Elektrische Elementarladung

$$e = 4,774 \cdot 10^{-10} \text{ el. stat. Einh.}$$

Zahl der Moleküle im Mol

$$\frac{F}{e} = N = 6,062 \cdot 10^{23}$$

Zahl der Moleküle im  $\text{cm}^3$

bei 0° C und 760 mm Hg

$$\frac{N}{\bar{v}} = 2,7048 \cdot 10^{19}$$

bei 0 C° und 750 mm Hg

$$= 2,6696 \cdot 10^{19}$$

Boltzmansche Konstante

$$\frac{\bar{R}}{N} = k = 1,372 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{grad}^{-1}$$

Kinetische Energie eines Moleküls bei 0° C

$$= \frac{3}{2} k \cdot 273,1 = 5,621 \cdot 10^{-14} \text{ erg}$$

Masse des Wasserstoffatoms

$$m_H = \frac{1,008}{N} = 1,663 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Verhältnis von Ladung zu Masse eines Elektrons

$$\frac{e}{m_0} = 1,769 \cdot 10^7 \text{ el. magn. Einh. g}^{-1}$$

Masse eines Elektrons

$$m_0 = 8,955 \cdot 10^{-28} \text{ g}$$

Lichtgeschwindigkeit

$$c = 2,9986 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Plancksches Wirkungsquantum

$$h = 6,554 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$$



Einsteinsche Konstante

$$\frac{h}{e} = 1,373 \cdot 10^{-17} \text{ C. G. S.}$$

Potential der Frequenz  $\nu$ 

$$V = \frac{h \cdot \nu}{e} = 4,117 \cdot 10^{-15} \cdot \nu \text{ Volt}$$

Potential der Wellenlänge  $\lambda$  (Ångström)

$$V = \frac{h \cdot c}{\lambda e} = \frac{12344}{\lambda} \text{ Volt}$$

Konstante der spezifischen Wärmegleichung

$$\beta = \frac{h}{k} = 4,774 \cdot 10^{-11} \text{ sec} \cdot \text{grad}$$

Plancksches Strahlungsgesetz des schwarzen Körpers

$$I_{\lambda} = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{\frac{c_2}{\lambda T} - 1}$$

$$c_1 = 2 \pi c^2 \cdot h = 3,703 \cdot 10^{-5} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$$

$$c_2 = \frac{c \cdot h}{k} = 1,433 \text{ cm grad}$$

Wiensches Verschiebungsgesetz

$$\lambda_m T = \frac{c \cdot h}{4,9651} = 0,2883 \text{ cm} \cdot \text{grad}$$

Intensitätsmaximum

$$I_m = \frac{2 \pi k^5 (4,9651)^5 T^5}{c^3 \cdot h^4 (\epsilon + 4,9651 - 1)}$$

$$= 1,301 \cdot 10^{-4} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3} \text{sec}^{-1} \text{grad}^{-5}$$

Stefan-Boltzmannsches Gesetz über die Gesamtstrahlung einer schwarzen Oberfläche

$$S = \int_0^{\infty} I_{\lambda} d\lambda = \sigma (T^4 - T_0^4)$$

$$\sigma = \frac{12 \pi \cdot 1,0823 k^4}{c^2 h^3} = 5,709 \cdot 10^{-5} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1} \text{grad}^{-4}$$

Rydbergsche Konstante

$$\nu_0 = 2 \pi^2 m_0 e^4 \cdot h^{-3} = 3,2775 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$$

Radius der 1. Bohrschen Elektronenbahnen im Wasserstoffatom

$$r_1 = \frac{e}{m_0} \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 e^3} = 0,5305 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Chemische Konstante

$$C = C_0 + 1,5 \log \mu$$

$\mu$  = Molekulargewicht

$$C_0 = \log \left( \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}} \cdot k^{\frac{1}{2}}}{N^{\frac{3}{2}} \cdot h^3 \cdot 1,013 \cdot 10^6} \right)$$

$$C_0 = -1,5877 \text{ (} p \text{ in atm)}$$

$$C_0 = 1,2931 \text{ (} p \text{ in mm Hg)}$$

---

**Elektronen- und Ionen-Ströme.** Experimental-Vortrag bei der Jahresversammlung des Verbandes Deutscher Elektrotechniker am 30. Mai 1922. Von Prof. Dr. **J. Zenneck**, München. Mit 41 Abbildungen. (48 S.) 1923. RM. 1.50

---

**Elektrische Durchbruchfeldstärke von Gasen.** Theoretische Grundlagen und Anwendung. Von Prof. **W. O. Schumann**, Jena. Mit 80 Textabbildungen. (253 S.) 1923. RM. 7.20; gebunden RM. 8.40

---

**Die Grundlagen der Hochfrequenztechnik.** Eine Einführung in die Theorie von Dr.-Ing. **Franz Ollendorff**, Charlottenburg. Mit 379 Abbildungen und 3 Tafeln. (656 S.) 1926. Gebunden RM. 36.—

---

**Hochfrequenzmeßtechnik.** Ihre wissenschaftlichen und praktischen Grundlagen. Von Dr.-Ing. **August Hund**, Beratender Ingenieur. Mit 150 Textabbildungen. (340 S.) 1922. Gebunden RM. 11.—

---

**Überströme in Hochspannungsanlagen.** Von Oberingenieur **J. Biermanns**, Chiefelektriker. Mit etwa 320 Textabbildungen. Erscheint im März 1926.

---

**Elektrische Hochspannungszündapparate.** Theoretische und experimentelle Untersuchungen. Von Prof. Dipl.-Ing. **Viktor Kulebakin**, Moskau. Mit 100 Textabbildungen. (89 S.) 1924. RM. 4.20

---

**J. Scott-Taggart, Die Vakuumröhren und ihre Schaltungen für den Radio-Amateur.** Deutsche Bearbeitung von Dr. **Siegm. Loewe** und Dr. **E. Nesper**. Mit 136 Textabbildungen. (188 S.) 1925. Gebunden RM. 13.50

---

**Drahtlose Telegraphie und Telephonie.** Ein Leitfaden für Ingenieure und Studierende von **L. B. Turner**. Ins Deutsche übersetzt von Dipl.-Ing. **W. Glitsch**, Darmstadt. Mit 143 Textabbildungen. (229 S.) 1925. Gebunden RM. 10.50

**Anleitungen zum Arbeiten im Elektrotechnischen Laboratorium.** Von E. Orlich. Erster Teil. Mit 74 Textbildern (100 S.) 1923. RM. 2.40

---

**Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers.** Von Dr. Erwin Madelung, ord. Professor der Theoretischen Physik an der Universität Frankfurt a. M. Zweite, verbesserte Auflage. (Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften, Band IV.) Mit 20 Textfiguren. (298 S.) 1925. RM. 13.50; gebunden RM. 15.—

---

**Methoden der mathematischen Physik.** Von R. Courant, ord. Professor der Mathematik an der Universität Göttingen, und D. Hilbert, Geh. Reg.-Rat, ord. Professor der Mathematik an der Universität Göttingen. Erster Band. Mit 29 Abb. (Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen. Herausgeg. von Prof. R. Courant, Göttingen, Band XII.) (463 S.) 1924. RM. 22.50; gebunden RM. 24.—

---

**Hilfsbuch für die Elektrotechnik.** Unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen bearbeitet und herausgegeben von Dr. Karl Strecker. Zehnte, umgearbeitete Auflage. Starkstromausgabe. Mit 560 Abbildungen. (751 S.) 1925. Gebunden RM. 13.50

---

**Die wissenschaftlichen Grundlagen der Elektrotechnik.** Von Prof. Dr. Gustav Benischke, Berlin. Sechste, vermehrte Auflage. Mit 633 Abbildungen im Text. (698 S.) 1922. Gebunden RM. 18.—

---

**Kurzes Lehrbuch der Elektrotechnik.** Von Prof. Dr. Adolf Thomälen, Karlsruhe. Neunte, verbesserte Auflage. Mit 555 Textbildern. (404 S.) 1922. Gebunden RM. 9.—

---

**Theorie der Wechselströme.** Von Dr.-Ing. Alfred Fraenckel. Dritte, erweiterte und verbesserte Auflage. In Vorbereitung

---

**Fluchtlinientafeln zur Berechnung des  $\cos \varphi$ .** Von Dipl.-Ing. W. Groezinger, Gleiwitz. 1925. RM. 1.—  
bei Abnahme von 10 Expl. RM. —.90  
bei 25 Expl. RM. —.80  
bei 50 Expl. RM. —.70  
bei 100 Expl. RM. —.60