

Über Kondensationsvorgänge in der Glimmentladung durch organische Dämpfe

Von A. MICHEL

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. 9a, 788–790 [1954]; eingegangen am 28. Juni 1954)

Herrn Professor Dr. H. Schüler zum 60. Geburtstag gewidmet

In der Glimmentladung durch organische Dämpfe werden unter geeigneten Bedingungen feine Nebel beobachtet, die bevorzugt am Ort der Schichten der positiven Säule entstehen. Auffallend ist, daß diese Nebel nicht nur die Struktur der positiven Säule wiedergeben, sondern darüber hinaus eine Feinstruktur innerhalb einer einzelnen Schicht zeigen.

Die von Schüler und Mitarbeitern entwickelte Methode der Elektronenstoßanregung organischer Dämpfe in der Glimmentladung¹ erbrachte neben bereits bekannten einer großen Zahl neuer Spektren, die weder in Fluoreszenz noch in Phosphoreszenz erhalten werden. Ferner zeigt sie bei vielen Substanzen, daß die den Absorptionsspektren entsprechenden Emissionsspektren nicht auftreten. Eine mögliche Ursache dafür ist die Dissoziation, die zur Bildung von Molekülbruchstücken (Radikalen) führt. Diese Radikale bilden durch Dimerisation bzw. Polymerisation neue Substanzen. Solche neuen Substanzen findet man regelmäßig in der Glimmentladung durch organische Dämpfe als Wandbeschläge, und, falls man mit strömenden Dämpfen arbeitet, als Niederschläge in den Kühlfallen. Unter bestimmten Bedingungen läßt sich nun zeigen, daß die in der Entladung gebildeten Sekundärprodukte bereits im Gasraum kondensieren und in Form von feinen Nebeln in Erscheinung treten. Eine solche Beobachtung wurde erstmals im Verlauf von Untersuchungen an Toluol in der Glimmentladung gemacht.

Die experimentelle Anordnung ist halbschematisch in Abb. 1 wiedergegeben. Das Entladungsgefäß war eine Schülersche Röhre²; die Röhre hatte eine Länge von 195 cm und einen Durchmesser von 3,8 cm. Die Beleuchtung des Rohrinnern erfolgte mittels einer Xenon-Hochdrucklampe und einer Linse auf der Rohrachse, so daß mit Hilfe geeigneter Blenden das Rohrinnere gerade von einem Parallellichtbündel ausfüllt war. Beobachtet wurde senkrecht zur Rohrachse. Die Entladung wurde im allgemeinen mit Wechselstrom von 50 Perioden betrieben. Als Trägergas diente Helium von einigen mm Hg Druck. Der organische

Dampf strömte aus einem Seitenarm in die Mitte der positiven Säule und von dort aus zu den beiden Kühlfallen vor den Elektroden. Das für den Entladungsmechanismus wesentliche Verhältnis von Dampfdruck zu Heliumdruck³ wurde bei konstantem Heliumdruck durch ein Bad geeigneter Temperatur eingestellt, in welchem sich die Untersuchungssubstanz befand.

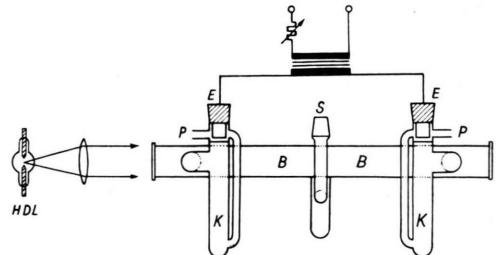


Abb. 1. Versuchsanordnung. HDL Xenon-Hochdrucklampe, E wassergekühlte Elektroden, P Pumpstutzen, K Kühlfallen, B Beobachtungsraum, S Ansatzstutzen für Substanz-Vorratsgefäß.

Verdampft man nun Toluol in die positive Säule der Entladung mit Helium als Trägergas, so werden je nach dem Mischungsverhältnis von Toluol zu Helium verschiedene Spektren emittiert. Bei einer Stromdichte von 1 mA/cm², einem Heliumdruck von 2,5 mm Hg und einem Toluoldruck von ungefähr 1 mm am Verdampfungsort erscheint ein Spektrum, welches neuerdings dem Diacetylen⁴ zugeordnet werden konnte. Unter diesen Bedingungen zeigt die positive Säule ausgeprägte Schichtbildung (s. Abb. 2g). Wird die Spannung in diesem Stadium abgeschaltet, so sieht man bei intensiver Beleuchtung an den Stellen, wo sich vorher leuchtende Schichten befanden, weiße Nebelschichten stehen,

¹ H. Schüler u. A. Woeldike, Phys. Z. 42, 390 [1941].

² H. Schüler, Spectrochim. Acta 4, 85 [1950].

³ H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. 5a, 658 [1950].

⁴ H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg.

9a, 350 [1954].



die in ungefähr 20 sec auf den Boden der Röhre sinken. Die Nebelschichten haben Form und Größe der Schichten bei brennender Entladung, zeigen aber darüber hinaus eine Feinstruktur, die bei brennender Entladung ohne intensive Beleuchtung nicht beobachtet werden kann.

In Abb. 2 sind charakteristische Aufnahmen der beim Toluol gemachten Beobachtungen als photographisches Positiv wiedergegeben. Abb. 2g zeigt zwei leuchtende Schichten während der Entladung. Schaltet man die Entladung aus und die seitliche Beleuchtung ein, so beobachtet man Bilder, wie sie in 2d, 2e und 2f wiedergegeben sind; und zwar entsprechen diese Aufnahmen verschiedenen Werten des Toluoldrucks bei konstantem Heliumdruck. Die Änderung der Feinstruktur von d nach f ist bedingt durch die Abnahme des Toluoldampfdrucks. Zur Beschreibung des gesamten Erscheinungsbildes sind noch die Aufnahmen 2a bis 2c beigefügt. Bei hohem Toluoldruck (ungefähr 1,5 mm am Verdampfungs-ort) erscheint in der Röhre nach Abschalten der Entladung und seitlicher Beleuchtung ein feiner, strukturloser Nebel (Abb. 2a). Läßt man den Toluoldruck durch Abkühlen des Temperaturbades etwas abnehmen, so machen sich erste Anzeichen einer sehr engen Struktur bemerkbar (Abb. 2b). Eine weitere Verringerung führt zu einer Verstärkung der engen Schichtung (Abb. 2c). Hier erkennt man bereits an der Intensitätsverteilung, daß sich eine weite Schichtung auszubilden beginnt, die ab Abb. 2d die Erscheinung beherrscht.

Einen ersten Hinweis zur Erklärung des Phänomens gibt die Tatsache, daß die Nebel innerhalb 20 sec auf den Boden der Röhre sinken. Es ist zu vermuten, daß es sich um eine Kondensationserscheinung handelt, die zur Bildung feiner Tropfen führt. Dies läßt sich durch Streuversuche direkt belegen. Zu diesem Zweck wurde parallel zum Entladungsrohr eine Quecksilberdampflampe angeordnet. Bei brennender Entladung im Stadium intensiver Nebelbildung konnte neben dem Diacetylen-Spektrum das gestreute Quecksilberspektrum nachgewiesen werden.

Erwärmst man das Entladungsrohr langsam von außen, so werden die Nebel schwächer, um bei einer Temperatur von $+55^{\circ}\text{C}$ ganz wegzubleiben. Die Kondensationserscheinung läßt sich auch dadurch zum Verschwinden bringen, daß man durch Steigerung der Stromdichte die Temperatur im Entladungsraum erhöht. Bei Stromdichten von $0,4 \text{ mA/cm}^2$ ist der ganze Rohrquerschnitt von den Nebel-

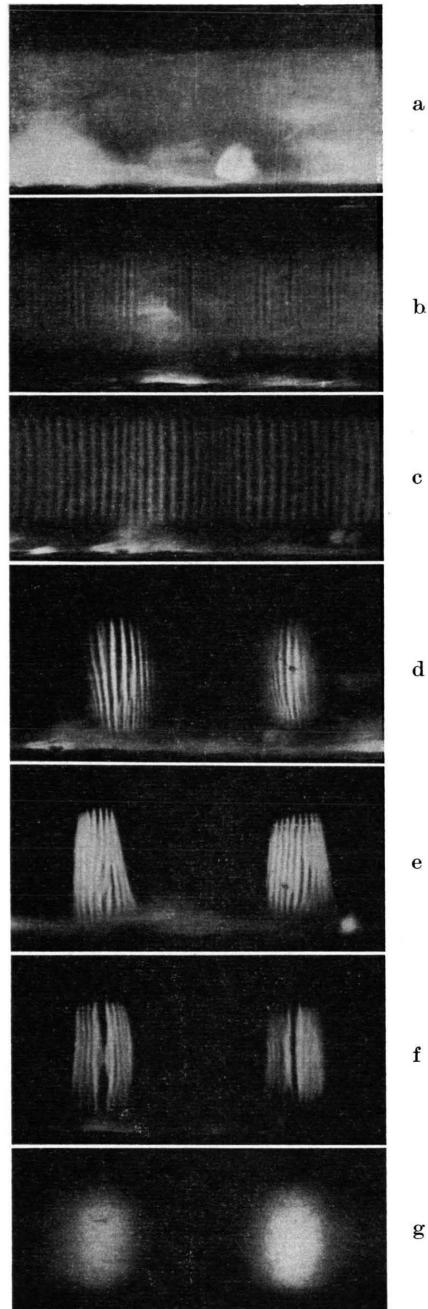


Abb. 2. Nebelbilder einer Wechselstromglimmentladung durch Toluoldampf und Helium nach Abschalten der Entladung als Funktion des Verhältnisses Toluoldampfdruck: Heliumdruck. Entladungsstrom 5 mA. Heliumdruck 2,5 mm Hg. Toluoldruck = Parameter. (Die weißen Flecken am unteren Rand der Bilder sind Reflexe von Beschlägen der Rohrwand).

a-f: Entwicklung der Nebelschichten mit abnehmendem Druckverhältnis (Abb. 2a $\approx 1:2$, Abb. 2f $\approx 1:30$)
g: Brennende Entladung mit geschichteter positiver Säule ohne Beleuchtung.

schichten ausgefüllt. Wird die Stromdichte nun auf ungefähr $1,5 \text{ mA/cm}^2$ gesteigert, so weicht die Temperatur in der Rohrachse stark von der Wand- bzw. Außentemperatur ab. Die Nebel verschwinden in der Rohrachse und statt der Nebelscheiben sieht man Ringe. Bei einer Stromdichte von $3,5 \text{ mA/cm}^2$ bleiben die Nebel ganz aus.

Die angeführten Versuche zeigen eindeutig, daß es sich bei der Nebelbildung um eine Kondensationserscheinung handelt. Die Frage nach der Natur der Kondensate läßt sich dagegen für den Fall der Glimmentladung durch Toluoldampf + Helium nicht eindeutig beantworten. Es ist aus früheren Arbeiten⁵ bekannt, daß sich in der Toluolentladung Dibenzyl bildet. Weiterhin entstehen jedoch noch andere Substanzen, vermutlich Polymerisate, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Nebeltropfen im Falle der Entladung durch Toluol sowohl aus Dibenzyl als auch aus noch unbekannten Polymerisaten bestehen. Analoge Versuche mit Diacetylen führten bei Stromdichten von $0,4 \text{ mA/cm}^2$ zu so intensiver Nebelbildung, daß das Licht der Xenon-Hochdrucklampe auf 195 cm Weglänge völlig zerstreut wurde. Versuche an Benzol führten unter ähnlichen Bedingungen zu schwacher, an Ammoniak zu gar keiner Nebelbildung. Von der Benzolentladung ist die Bildung von Diphenyl und der Ammoniakentladung die Bildung von Hydrazin⁶ bekannt. Bei Ammoniak besteht jedoch die Möglichkeit, daß durch geeignete Kühlung der Entladungsrohre eine ausrei-

chende Übersättigung des Hydrazindampfes und damit eine Nebelbildung erreicht werden kann.

Wird die Entladung mit Gleichstrom betrieben, so kann zwar auch Nebelbildung nachgewiesen, eine Bildung stehender Schichten aber nicht erreicht werden. Dasselbe gilt für Hochfrequenzanregung.

Die Bildung von Sekundärprodukten und anschließende Kondensation im Gasraum läßt sich auch auf photochemischem Weg erreichen. Bei Fluoreszenzversuchen an Diacetylen-, Toluol- und Benzoldampf zeigte sich intensive Nebelbildung, sofern der Druck hoch genug war und innerhalb der ersten Absorption der genannten Dämpfe eingeschaltet wurde.

Versucht man die Kondensationserscheinung in der Glimmentladung zu deuten, so liegt der Vergleich mit der Wilsonschen Nebelkammer nahe. Danach wäre der Ort der Nebel gleichbedeutend mit dem Ort erhöhter Ionendichte. Ob im Hinblick auf die Feinstruktur der Nebelschichten eine bisher unbekannte feinere Struktur der Ionendichte innerhalb einer Schicht vorhanden ist, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Da der Übersättigungsgrad der Tropfensubstanz eine Funktion des Ortes ist, muß auch dieser Umstand noch bei der Erklärung der Nebelbildung berücksichtigt werden.

Dem Leiter der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Herrn Professor Schüler, sei für sein stetig förderndes Interesse und viele wertvolle Diskussionen gedankt.

⁵ H. Schüler u. V. Degenhart, Z. Naturforschg. **7a**, 753 [1952].

⁶ H. Schüler u. V. Degenhart, Z. Naturforschg. **8a**, 251 [1953].