

Cz. Reczyński und B. Skorobohatyj.

Über das Durchdringen des aktiven Wasserstoffs durch eine Quecksilbersäule.¹⁾

*O przenikaniu aktywnego wodoru przez słupkę rtęci.*²⁾

Streszczenie.

Wprowadzony pod ciśnieniem kilku mm *Hg* do lampy rtęciowej wodór nabywał, po krótkim jej paleniu (1 min.), własności przenikania przez słupkę rtęci kilku cm długości; stwierdzono to, mierząc ciśnienie w lampie — mało ono od kilku mm *Hg* prawie do zera, oraz ciśnienie w naczyniu oddzielonem słupkiem rtęci od lampy, które wzrastało od dziesięciotysięcznych mm *Hg* do 1 mm *Hg*.

Prędkość przenikania jest tem większa, im temperatura rtęci jest niższa.

II Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej.

Rękopis otrzymany dn. 8 listopada 1932.

Es wurde beobachtet³⁾, dass die Anwesenheit einer gewissen Menge von Stickstoff in dem Lichtbogenraum einer brennenden Quecksilberlampe eine Erhöhung der Elektrodenspannung verursacht. Sind dabei die Wände der Lampe nicht allzu heiss, so bildet sich an ihnen ein dunkler Niederschlag. Bereits nach kurzem Brennen des Bogens kann aber eine

¹⁾ Vorgetragen bei der VI. Tagung der Polnischen Physiker in Warschau, Oktober 1932.

²⁾ Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, w październiku 1932.

³⁾ Cz. Reczyński, Sur la réaction chimique dans un arc électrique. C. R. de la Soc. Pol. de Physique, fasc. III, 18, 1925.

Abnahme sowohl des Partialdruckes (bis 0,002 mm Hg) wie auch der Elektrodenspannung bis auf ihren ursprünglichen Wert festgestellt werden. Die chemische Analyse des an den Glaswänden haftenden Niederschlags ergab, dass als Folge der Bogenentladung in der Stickstoffatmosphäre eine Bildung des Quecksilbernitrids stattfindet.

Die Resultate der Bogenentladung in Anwesenheit von Wasserstoff sind dagegen nach M. D z i e d z i c k i¹⁾ etwas verschieden. Der Niederschlag wird nicht gebildet und die Verzehung des Gases im Bogenraume ist nicht vollständig. Nach dem Unterbrechen des Brennens wird der verzehrte Wasserstoff wieder teilweise frei, was eine Steigerung des Druckes verursacht. Die spektrale Analyse zeigt ausser der Anwesenheit von atomarem und molekularem Wasserstoff, noch die des Quecksilberhydrids. Längere Zeit nach dem Abstellen der Entladung lassen sich unter der Quecksilberoberfläche zwischen der Glaswand und der Quecksilbersäule kleine Gasbläschen beobachten, die sich beim Anklopfen nach oben verschieben. Aus dieser Erscheinung wurde der Schluss gezogen, dass bei der Lichtbogenentladung in Wasserstoffatmosphäre eine Bildung des im Quecksilber löslichen Quecksilberhydrids zutage tritt, das aber wieder leicht zersetzlich ist.

Es muss noch angegeben werden, dass die während der Bogenentladung von M. D z i e d z i c k i angewandten Druckhöhen sehr gering waren. Der Quecksilberdampfdruck variierte hierbei von 0,01—0,1 mm Hg.

Geht man dagegen zu höheren Dampfdrucken über (etwa 50 mm Hg), so zeigt sich ein Verhalten, das nach den Versuchen von B. S k o r o b o h a t y j²⁾ sich zu den bis jetzt beobachteten Erscheinungen als entgegengesetzt erwiesen hat. Die Verzehung des Stickstoffs wird nur teilweise, dagegen die des Wasserstoffs vollständig.

Um dieses Ergebnis aufzuklären, wurde untersucht, wo sich der in der heissen Lampe verzehrte Wasserstoff sammelt. Durch Anschmelzen einer mit einem Vakuummeter verbundenen Quarzglasschülle über der Quarzglaslampe, liess sich mit Sicherheit feststellen, dass der Wasserstoff durch die Quarzglaswände der Lampe nicht entwich. Das Erhitzen der Lampenwände von aussen erwies, dass auch im Glase selbst keine Ansammlung des verzehrten Wasserstoffs stattfand. Dass auch im Quecksilber Wasserstoff nicht vorhanden war, konnte man durch Destillation des Quecksilbers nachweisen.

¹⁾ M. D z i e d z i c k i, Sur la formation et le spectre de l'hydrure de mercure. C. R. de la Soc. Pol. de Physique, IV, 27, 1929.

²⁾ B. S k o r o b o h a t y j. Über die Sorption der Gase im Quecksilberlichtbogen bei höherem Dampfdruck. Acta Phys. Pol. I, 419, 1932.

Zur weiteren Aufklärung der oben erwähnten merkwürdigen Erscheinungsdifferenzen wird hier am Platz sein, einen Vergleich zwischen den in beiden Fällen benutzen Konstruktionstypen der Lampen durchzuführen. Wir wollen es an Hand der beiliegenden Fig. 1 versuchen.

Die mit Wasser gekühlte Niederdrucklampe von Dziedzicki (Fig. 1, Lampe I) war mit einem H_2 -Behälter unmittelbar verbunden; die von aussen geheizte Hochdrucklampe von Skorobohatyj (Fig. 1, Lampe II) war dagegen im Arbeitszustande von beiden Seiten mit Quecksilbersäulen abgesperrt.

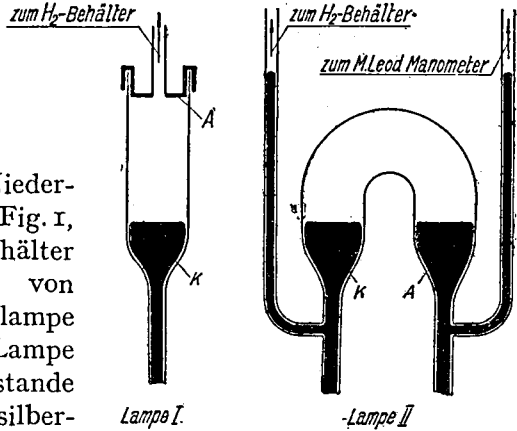


Fig. 1.

Das in der Quecksilberkathode der ersten Lampe aufgelöste Quecksilberhydrid konnte den im Zersetzungsprozess befreiten Wasserstoff nur in den Lichtbogenraum zurück abgeben, während in der Lampe II der befreite Wasserstoff noch durch die beiden Quecksilbersäulen durchdringen konnte. Die Druckmessungen bei brennender Lampe mittels eines MacLeod Manometers (Fig. 1, rechts) durchgeführt, ergaben, dass durch das Durchdringen des Wasserstoffs durch die etwa 100 mm lange Quecksilbersäule zustande kommt, wobei die durchgedrungene Gasmenge sich in dem Manometer tatsächlich sammelt.

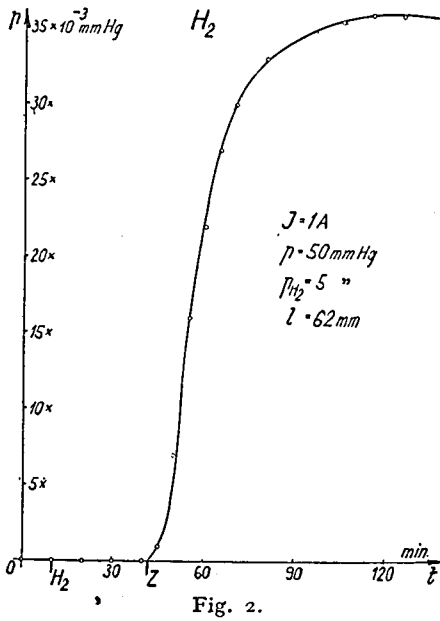


Fig. 2.

wurde der Wasserstoff unter einem Druck von $p_{H_2} = 5 \text{ mm Hg}$ aus dem Vorratsgefäß hineingelassen. Die Drucke wurden mit dem Mac

Leod Manometer jedesmal kontrolliert. Der Augenblick des Gaseinlassens ist an der Kurve in Fig. 2 mit H_2 angedeutet worden. Mit Z wurde der Augenblick angedeutet, wo die Lampe gezündet wurde. Nach dem Inbetriebsetzen der Lampe liess sich an der Manometerseite eine Drucksteigerung beobachten, obwohl der Lichtbogenraum von dem Manometerraum durch die Quecksilbersäule abgesperrt war. In den ersten 10 Minuten stieg der Druck vom Klebevakuum bis 0,01 mm Hg an. Während den nächsten 6 Minuten war eine weitere Druckzunahme bis 0,02 mm Hg bemerkbar. In der darauf folgenden Zeit wird die Geschwindigkeit des Durchdringens allmählich immer kleiner, bis schliesslich nach einer Stunde der Druck seinen Endwert von etwa 0,035 mm Hg erreichte.

Der Versuch kann wiederholt werden, indem nach dem Abstellen des Brennens ein neuer Gasvorrat in den Lichtbogenraum hineingelassen und die Lampe von neuem gezündet wird. Diesem Vorgang entspricht die Kurve, die in Fig. 3 gezeigt ist. Dem ersten Einlassen (H_2) und Zünden

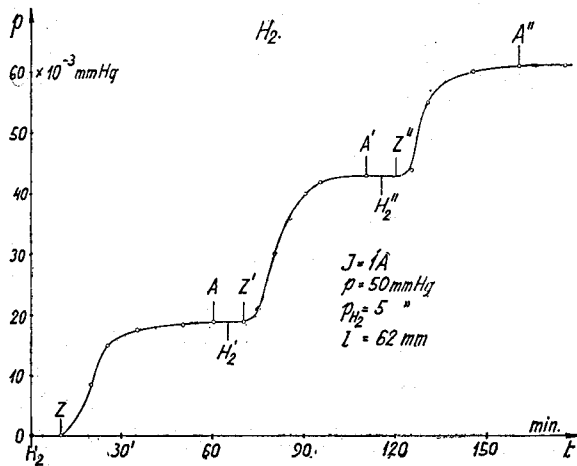


Fig. 3

(Z) entspricht der am Manometer abgelesene Druck von ca. 0,019 mm Hg. Nach dem Abstellen (A), nochmaligem Gaseinlassen (H_2') und Zünden (Z') erhöht sich der abgelesene Wert des Druckes auf 0,043 mm Hg. Der nochmals wiederholte Vorgang (A'' , H_2'' , Z'') bewirkt eine Drucksteigerung auf ca. 0,061 mm Hg. Durch weitere Wiederholungen kann man den Manometerdruck auf den Wert von etwa 1 mm Hg steigern. Die Menge des durch die Quecksilbersäule durchgedrungenen Gases ist von derselben Grössenordnung wie die des in der Quecksilberlampe verzehrten Wasserstoffs.

Die Lampe braucht nicht die ganze Zeit während des Durchdringens des Wasserstoffs zu brennen. Es genügt, wenn sie nur etwa eine Minute

gebrannt hat. Schon während dieser Zeit erlangt der Wasserstoff die Fähigkeit, die Quecksilbersäule durchzudringen, und, trotz der abgestellten Bogenentladung, entweicht er ununterbrochen in den Manometerraum. Diese Erscheinung ist in der Fig. 4 dargestellt. Die Bezeichnungen (H_2) (Z) und (A) haben die vorher erklärte Bedeutung.

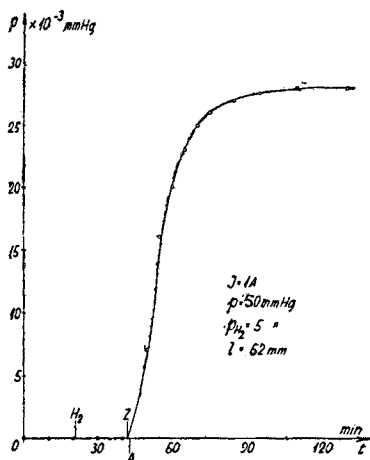


Fig. 4

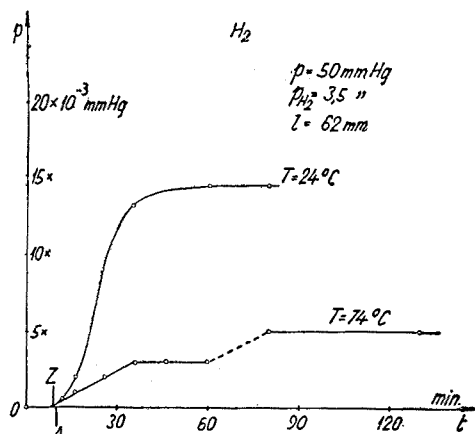


Fig. 5

Die Geschwindigkeit, mit welcher der auf diese Weise „aktivierte“ Wasserstoff durch die Quecksilbersäule durchdringt, ist von der Temperatur dieser Säule abhängig. Wie aus der Fig. 5 ersichtlich ist, fällt die Geschwindigkeit des Durchdringens mit wachsender Temperatur der Säule. Das Zeitintervall zwischen dem Zünden (Z) und Abstellen (A) betrug eine Minute, folglich im Verlauf einer Stunde steigt der Manometerdruck auf etwa 0,015 mm Hg, wobei die Temperatur der Quecksilbersäule 24° C beträgt. Bei wiederholtem Versuch, in dem man jedoch die Säulentemperatur auf 74° C erhöht hatte, stieg die Druckerhöhung nur bis zu 0,004 mm Hg.

Es ist nicht leicht, den Mechanismus der hier beschriebenen Erscheinungen zu deuten.

Man könnte annehmen, dass bei der Bogenentladung in der Wasserstoffatmosphäre Quecksilberhydrid gebildet wird, das im flüssigen Quecksilber löslich ist. Dieses Hydrid diffundiert dann durch die Quecksilbersäule, unterliegt aber an den Glaswänden einem Zersetzungsprozess in H_2 und Hg , und zwar dort, wo sich die sichtbaren Gasbläschen aus dem Quecksilber entwickeln. Die Annahme scheint jedoch deshalb wenig wahrscheinlich zu sein, da die Diffusionsgeschwindigkeit zu gross sein müsste.

Eine andere Deutung wäre die, dass der atomare Wasserstoff an den Gefäßwänden haftet und das sogenannte „zweidimensionale Gas“ bildet. Dieses kriecht zuerst an der Oberfläche des Glases, um dann längs der Berührungsfläche zwischen dem Glas und dem Quecksilber weiterzuwandern. An bestimmten Orten verbindet sich der atomare Wasserstoff zum molekularen wieder. Besonders die Abzweig- und die Lötstellen der Quarzglaslampe erwiesen sich als Orte, wo der molekulare Wasserstoff in Form von sichtbaren Gasbläschen zwischen dem Glas und dem Quecksilber hervortritt, um von hier aus in das Nachbargefäß zu entweichen.

II Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Lwów.

Eingegangen am 8. November 1932.
