

# ИСЧЕЗНОВЕНИЕ ГАЗА ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ

*Н. А. Шишаков, Москва*

Прохождение электрического разряда через трубку, содержащую газ при небольшом давлении, обычно сопровождается уменьшением давления газа (clean up, disappearance of gas, Aufzehrung). Все трубки, в которых наблюдается это явление, можно разделить на два типа: 1) трубки с холодными электродами, например гейслеровы, рентгеновы, а также и безэлектродные трубки, и 2) трубки с накаливаемыми электродами, например катодные трубки или лампы накаливания. В обоих случаях явления исчезновения газа носят совершенно различный характер, что зависит прежде всего от различия характеристики самого разряда.

В трубках первого типа разряд может иметь место лишь при давлениях выше  $10^{-3}$  —  $10^{-2}$  мм. Действие их зависит от образования положительных ионов, что, в свою очередь, обусловлено большой величиной катодного падения потенциала. Характерным в этих трубках является большое расстояние электродов друг от друга. В трубках с накаливаемыми катодами и лампах накаливания положительные ионы играют незначительную роль. Благодаря высокой температуре катода и малому расстоянию электродов друг от друга, перенос электричества осуществляется при помощи термоэлектронного тока. При достаточной температуре накала ток насыщения достигается при небольшой разности потенциалов.

Явления исчезновения газа в трубках первого типа представляются нам необычайно сложными. Несмотря на огромное количество исследований в этой области, мы до сих пор не имеем такой теории, которая удовлетворительно объясняла бы все относящиеся сюда явления. Поэтому всю эту область мы оставляем без рассмотрения. В нашем обзоре будет идти речь лишь о явлениях в трубках второго типа. К этому выбору побуждает нас не только значительно большая простота этих явлений, но, главным образом, то обстоятельство, что они в настоящее время имеют огромное техническое значение, в особенности для ламп накаливания.

Рассматриваемые нами ниже явления исчезновения газа в катодных трубках и лампах накаливания представляют собой основы современной заводской техники высокого вакуума, которая позволяет понизить период эвакуации до одной минуты и даже менее. В настоящее время почти

совершенно устранена необходимость пользоваться для откачки ламп накаливании насосами высокого вакуума и довольствуются откачкой лишь до 0,001—0,1 мм. После снятия лампы с насоса этот остаточный газ заставляют исчезать при первом зажигании лампы, когда, благодаря достаточному напряжению на близких друг к другу концах нити, имеет место ионизация газа и происходит электрический разряд. Эти явления были детально изучены Кэмпбеллом с сотрудниками<sup>1)</sup>. Для того чтобы избежать влияния различных помех, которые затуманивают истинную картину явлений, Кэмпбелл пользовался вместо обыкновенных ламп накаливании катодными трубками своеобразной формы; катодом

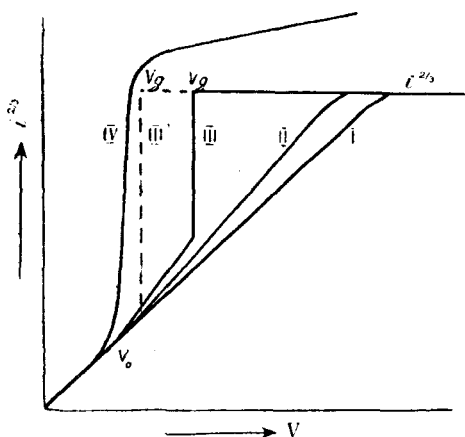


Рис. 1.

служила вольфрамовая нить, расположенная по оси трубки; анодом — параллельная ей никелевая проволока.

В своих первых работах Кэмпбелл подтверждает бывший известным и ранее факт, что исчезновение газа имеет место только в тот момент, когда разряд сопровождается свечением. Поэтому было бы очень важным выяснить, какая связь существует между этим свечением, тлеющим разрядом и исчезновением газа. Дальнейшие работы Кэмпбелла касаются

связи исчезновения газа с ионизацией и диссоциацией, влияния на исчезновение газа стенок сосуда, влияния давления и природы газа и целого ряда других факторов. На всем этом мы последовательно и остановимся.

§ 1. Потенциал тлеющего разряда. Если трубка очень хорошо откачана ( $p \ll 10^{-3}$  мм), то электронный ток, как известно, независимый в широких пределах от температуры и электронной эмиссии, возрастает с потенциалом по закону „ $3/2$ “. При токе насыщения  $i_0$  электронный ток будет зависеть только от температуры. Это и представлено на кривой I рис. 1. Если в трубке содержится газ при давлении около  $10^{-3}$  мм, то зависимость между  $i$  и  $V$  будет несколько иная, именно анодный ток, начиная с ионизационного потенциала  $V_0$ , будет возрастать быстрее с возрастанием потенциала (кривая II). Благодаря малому коли-

<sup>1)</sup> Campbell, Phil. Mag. 6, 41, 685 (1921); 42, 227 (1921); Campbell and New, Id. 6, 48, 553 (1924); Campbell and Ryde, Id. 6, 40, 585 (1920); Campbell and Ward, Id. 6, 43, 914 (1922); Research Staff of G. E. C., Id., 44, 183 (1923).

честву положительных ионов, ток насыщения останется прежним. При  $p = 2 \cdot 10^{-3}$  мм характеристика сначала останется такой же (кривая III), но при некотором потенциале  $V_g$  появляется внезапный скачок до тока насыщения; в этот момент и происходит тлеющий разряд, почему величина  $V_g$  и называется потенциалом тлеющего разряда. Этот потенциал зависит от расположения электродов и размеров трубки, чем и отличается от ионизационного потенциала  $V_0$ , который зависит только от природы газа. Если теперь начать уменьшать потенциал, то тлеющий разряд прекратится не сразу, а при некотором потенциале  $V_g$  (кривая III'). Только ниже этой величины ток получает величину, соответствующую кривой III. При еще более высоких давлениях ( $5 \cdot 10^{-2}$  мм) ионный ток уже не будет малым в сравнении с электронным (кривая IV): необратимость исчезает.

Кэмпбелл и Райд нашли, что на потенциал тлеющего разряда не влияют температура нити и термическая эмиссия, но что он сильно зависит от природы и давления газа. Что касается последней зависимости, то, как показывает рис. 2,

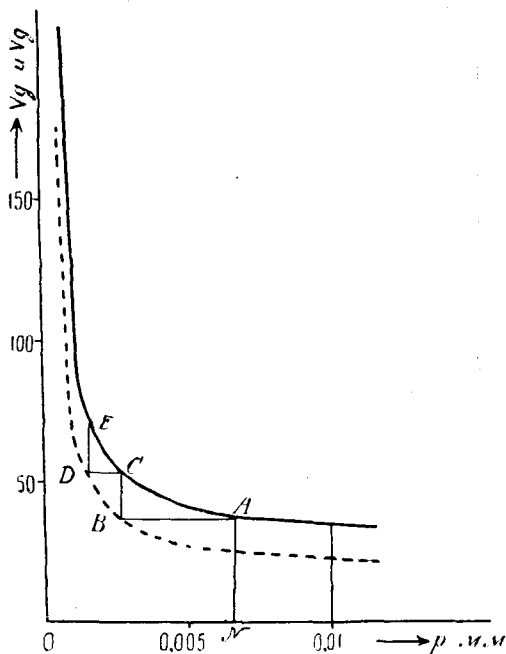


Рис. 2.

разность  $V_g - V_g'$  уменьшается с увеличением давления. Очевидно, что при очень большом потенциале можно достичь очень малых давлений. Обычно, при изготовлении ламп и пользуются этим неравенством величин  $V_g'$  и  $V_g$ . Чтобы не подвергать нити опасному для лампы высокому напряжению, сначала удаляют часть газа при некотором напряжении, соответствующем точке А; затем, когда в точке В разряд прекращается, повышают напряжение до точки С и т. д.

На рисунке 3 представлена зависимость потенциала тлеющего разряда от длины свободного пути газовых молекул. Очевидно, что с увеличением молекулярного веса потенциал тлеющего разряда уменьшается и оказывается притом чрезвычайно чувствительным к небольшим примесям газов с большим молекулярным весом. Особенно сильно в этом отношении

влияет ртутный пар, не только при обыкновенных температурах, но даже при  $-78^{\circ}\text{C}$ . Это и понятно, так как пары ртути обладают способностью переносить ток даже при очень малых напряжениях. Однако в присут-

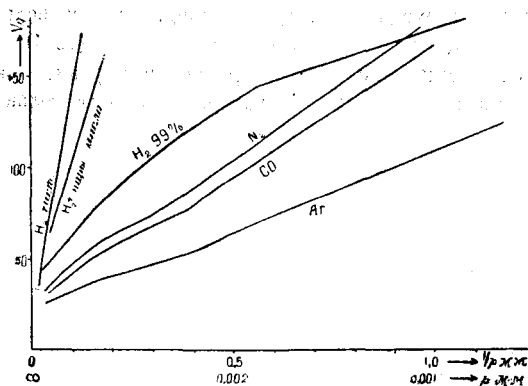


Рис. 3.

ствии ртутного пара, сильно понижающего потенциал тлеющего разряда газов, процесс исчезновения идет совсем не так, как этого можно было бы ожидать. Кэмпбелл нашел, что при разряде в чистом ртутном паре даже со стенок чистого стекла выделяется огромное количество газов, особенно водорода. Шваб и Питч<sup>4)</sup> пропускали сначала разряд в чистом азоте и потом,

после хорошей откачки, в ртутном паре. Во втором случае со стенок трубки выделялся азот. Можно представить себе, что в присутствии

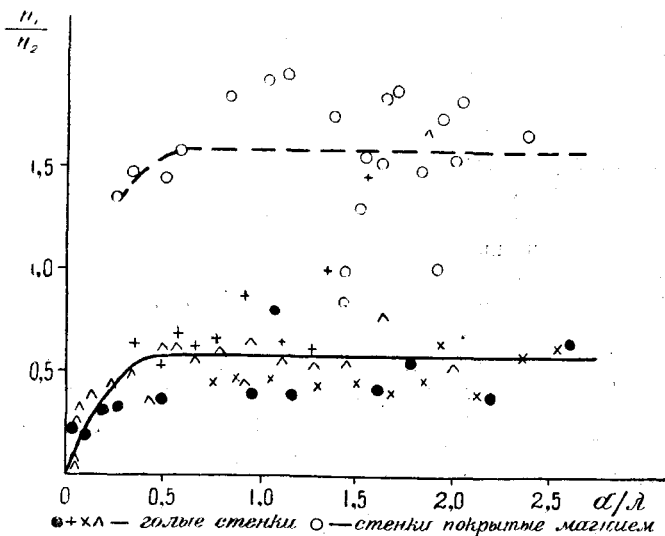


Рис. 4.

паров ртути одновременно происходят два процесса: элиминация газа вследствие понижения потенциала тлеющего разряда и обратное вые-

<sup>4)</sup> Pietsch, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* 5, 235, 1926.

ление газа под влиянием бомбардировки отрицательно заряженных стенок тяжелыми ионами ртути.

§ 2. Ионизация и исчезновение газа. Этому вопросу была посвящена специальная работа Кэмпбелла и Нью. Пользуясь трубкой с тремя электродами, они могли измерять ионный ток  $i_g$  в зависимости от электронного  $i_a$  и наблюдать за изменением  $\frac{i_g}{i_a}$  со временем. Таким путем можно было решать вопрос о числе исчезающих молекул, приходящемся на каждый ион, и рассматривать отношение этих величин  $\frac{n_1}{n_2}$  в зависимости от давления или от свободной длины пути нейтральной

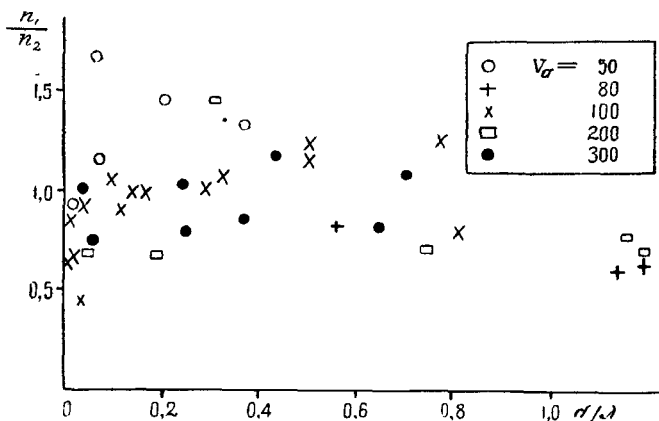


Рис. 5.

молекулы  $\lambda$  ( $d$  на рис. 4 означает длину, характеризующую размеры сосуда). Из нижней части рисунка видно, что при высоких давлениях  $\frac{n_1}{n_2}$  почти не зависит от давления и при низких давлениях быстро падает; максимальное значение  $\frac{n_1}{n_2}$  лежит несколько ниже единицы. На рис. 5 показана зависимость  $\frac{n_1}{n_2}$  от напряжения на анод. Впрочем, судя по обоим этим рисункам, полученные Кэмпбеллом и Нью результаты нельзя признать бесспорными.

§ 3. Влияние стенок сосуда. Кэмпбелл и Нью указывают, что исчезновение газа почти не зависит ни от материала стенок, ни от природы газа. Надо, однако, заметить, что состояние поверхности стекла играет существенную роль. Каждая обработка стекла, которая ведет к уменьшению газовой оболочки, например предварительная бомбардировка электронами или ртутным паром, охлаждение жидким воздухом, покрытие стенок некоторыми элементами (в особенности фосфором), ведут

к более интенсивному исчезновению газа. В этом же направлении действует и увеличение размеров сосуда.

При известной степени нагрузки стенок газом наступает утомление, зависящее от каких-то условий на поверхности стекла. Что в появлении утомления виноваты стеклянные стенки, видно из того, что при перемене нити накаливания активность стенок несколько не возрастает. Степень нагрузки стенок лежит примерно в пределах от 0,2 толщины мономолекулярного слоя до 20 таких слоев (водород).

§ 4. Давление и природа газа. Измерение ионизации при больших давлениях представляет большие трудности, поэтому систематических исследований на этот счет было очень мало. Что касается низких давлений, то мы упомянем о работе Дешмана, Эндрьюса и Юстипера<sup>1)</sup>, которые нашли, что при постоянной силе тока исчезновение газа линейно возрастает с давлением. Обратимся к поведению различных газов.

а) *Благородные газы.* Все исследования на этот счет до сих пор касались только наименее редких аргона и гелия. Эти газы оказываются мало активными. Кэмпбелл находит, например, что для аргона  $\frac{n_1}{n_2} < 0,1$ , т. е. значительно ниже, чем для азота. Известно далее (Шваб и Питч), что при разряде в смеси  $\text{Ar} - \text{H}_2$  (45:55) или в азоте с 1—2%  $\text{Ar}$  и водород и азот целиком исчезают, в то время как аргон почти весь остается в свободном состоянии.

Для объяснения исчезновения гелия Мэнли<sup>2)</sup> поставил ряд экспериментов, имевших целью выяснить возможность химической реакции гелия с парами некоторых элементов и последующей конденсации полученного соединения на стенках. Мэнли нашел, что в присутствии ртутного пара при малых давлениях образуются соединения  $\text{Hg He}$  и  $\text{Hg He}_{10}$ . Возможность образования способной к реакции формы гелия была подтверждена Йосом<sup>3)</sup>. Бумер<sup>4)</sup> доказал существование соединения  $\text{WHe}_2$ . Он считает также возможным образование при электронной бомбардировке в парах  $\text{Hg}$ ,  $\text{J}$  и  $\text{S}$  соответствующих гелидов, в виде которых гелий и может исчезать из трубки и появляться обратно лишь после нагревания.

б) *Водород.* В противоположность другим газам, исчезновение водорода может иметь место и без поля; для этого необходимо, чтобы температура нити накаливания была не ниже 1250—1300° К. Лэнгмюром<sup>5)</sup> было установлено, что при таких условиях водород диссоциирует и в атомном

<sup>1)</sup> Dushman, Andrews and Huthsteiner. См. Dushman, High Vacuum, 1922, p. 195.

<sup>2)</sup> Manley, Nature, 114, 861 (1924); 115, 337, 947 (1925); 117, 587 (1926).

<sup>3)</sup> Joos, Naturwissenschaften, 13 697 (1925).

<sup>4)</sup> Boomer, Nature, 115, 16 (1925).

<sup>5)</sup> Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 34, 816, 1310 (1912).

состоянии летит на стенки сосуда, где и может удерживаться в значительных количествах, особенно на тех частях стенок, которые охлаждаются жидким воздухом. Если нить охладить и удалить жидкий воздух, то часть водорода освобождается, но уже в виде обыкновенного водорода  $H_2$ , который при новом охлаждении стенок жидким воздухом уже не конденсируется (non-recondensable gas).

В поле водород может исчезать и при низкой температуре нити. Юз и Тиндаль<sup>1)</sup> находят, что в трубке с окисированным катодом исчезновение водорода начинается при 13 V и имеет максимум около 70 V (рис. 6). Из того, что этот исчезнувший газ показывает такие же свойства, как лэнгмюровский NR газ, можно заключить, что и здесь имеет место конденсация атомной модификации водорода.

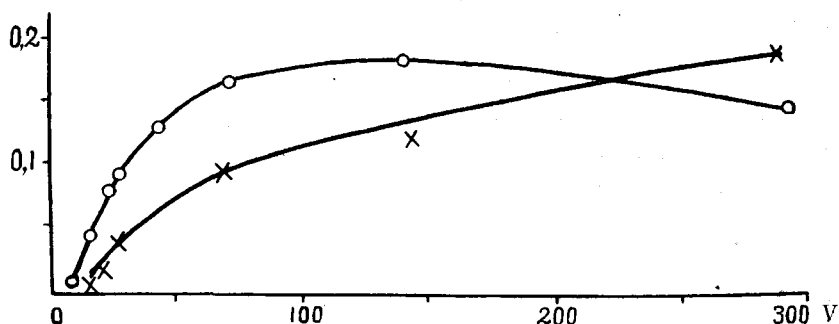


Рис. 6.

Шваб и Питч<sup>2)</sup> поставили тщательные опыты с удалением водорода. Они также пользовались окисированными катодами. Скорость исчезновения водорода оказалась независимой от давления и зависящей от предварительной обработки стекла. Из трех возможных продуктов реакции (водородные ионы, атомный водород и вода) наиболее вероятным приходится считать воду.

В самом деле: никакого NR газа здесь не образуется; далее — в присутствии концентрированной серной кислоты и  $P_2O_5$  количество исчезнувшего газа сильно возрастает и, наконец, в присутствии искусственно введенного в колбу малого количества водяного пара исчезновение газа идет тем слабее, чем больше концентрация пара.

На вопрос о водородных ионах приходится ответить отрицательно, ибо никакого изменения в скорости и степени исчезновения газа — при движении продуктов реакции к серной кислоте через поле конденсатора в 110 V — не наблюдается. Против атомного водорода говорит то обстоятельство, что не замечается никаких химических действий, свойственных

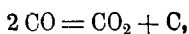
<sup>1)</sup> Hughes and Tyndall, Phil. Mag., 6, 27, 415 (1914).

<sup>2)</sup> Pietsch, l. c.

этой активной форме водорода. Что касается кислорода, необходимого для образования воды, то он может браться из оболочек окиси катода и других металлических частей.

с) *Азот*. Исчезновение азота сопровождается сильным распылением катода, особенно вольфрамового. Кэмпбелл считает, что образующийся на стенках сосуда коричневый осадок не является соединением  $WN_2$ , как это считает Лэнгмюр<sup>1)</sup>, но образуется через замуравывание азота распыленным вольфрамом. Азот может исчезать в огромных количествах, причем при нагревании колбы возвращается лишь небольшая часть его. Юз и Тиндаль считают, что азот, так же как и водород, может исчезать в атомном состоянии (см. рис. 5).

д) *Окись углерода*. Исчезновение этого газа подробно было изучено Кэмпбеллом с сотрудниками. Они установили, что здесь имеет место химическая реакция, идущая по уравнению



причем реагируют друг с другом нейтральная молекула и ион окиси углерода. Возможно, впрочем, что наряду с этой главной реакцией в трубке имеют место и другие явления.

§ 5. Лампы накаливания. Практикам лампового дела хорошо известно, что при первом зажигании вакуумной лампы в ней появляется синее свечение, которое через несколько секунд исчезает, и что это свечение сопровождается улучшением вакуума. Это явление „синевы“ совершенно идентично с тлеющим разрядом в катодных трубках. Происходит оно также вследствие ионизации газа под действием электронов, испускаемых отрицательным концом нити и приобретающих ускорения под действием разности потенциалов между обоими концами нити. Ниже потенциала тлеющего разряда (см. стр. 107) никакого разряда не наблюдается и исчезновение газа идет очень слабо. Если в лампу ввести некоторое количество красного фосфора, то, как впервые заметил Малиньяни (Malignani, 1894), исчезновение газа сильно ускоряется. Уитней<sup>2)</sup> нашел, что аналогичное действие оказывают и некоторые другие элементы (As, S, J). Так как при помощи таких вспомогательных средств оказалось возможным в кратчайшее время достигать иногда очень высокого вакуума, то естественно, что этим делом занялись многие исследователи, главным образом на ламповых фабриках. Вскоре было открыто огромное количество различных веществ, которые ведут себя аналогично фосфору.

а) *Действие фосфора*. Этот вопрос изучался Гамбургером<sup>3)</sup>, Кольшюттером и Фрумкиным<sup>4)</sup> и особенно Кэмпбеллом с

<sup>1)</sup> Langmuir, J. Am. Ch. Soc., 37, 417 (1915).

<sup>2)</sup> Whitney, Trans. A. I. E. E., 31, 921 (1912).

<sup>3)</sup> Hamburger, Engineering, 108, 365 (1919).

<sup>4)</sup> Kohlschütter und Frumkin, Zs. f. Elektrochem., 20, 110 (1914).



сотрудниками. Фосфор вводится в лампу либо в состоянии паров белого фосфора, либо в виде красного фосфора, причем последний может быть расположен либо на стенках колбы, либо нанесен на нить. Кэмпбелл находит, что при испарении фосфора с нити во время ее зажигания количество исчезнувшего газа растет с количеством отложенного на нити фосфора. При медленном испарении фосфора со стенок колбы газ исчезает значительно медленнее.

Картина явлений в общем следующая. Исчезновение газа имеет место во время тлеющего разряда. В присутствии фосфора исчезновение газа при больших давлениях ( $p > 0,04$  мм) идет так же, как и в отсутствии фосфора. Но при слишком малых давлениях газ сам по себе не исчезает; примесь фосфорного пара (в момент испарения) увеличивает общее давление и уменьшает потенциал тлеющего разряда. Это способствует продолжению разряда и исчезновению газа вместе с паром фосфора. Давление газа при таких условиях может падать до  $10^{-5}$  мм и ниже.

Казалось бы, что благодаря высокой реакционной способности фосфора, свободного от поверхностного слоя окиси, при испарении фосфора может иметь место химическая реакция. Однако против этого говорит целый ряд фактов: во-первых, отсутствие стехиометрических соотношений между фосфором и каким-либо газом; дальше — независимость действия фосфора от природы газа <sup>1)</sup>, и, наоборот, зависимость от состояния поверхности сосуда (мытьё, вытравливание, серебрение и т. д.) и, наконец, то обстоятельство, что при нагревании газ возвращается в том виде, в каком находился до начала действия фосфора.

Кэмпбелл придерживается механической теории действия фосфора. В пользу этого говорит то, что при непрерывном пропускании паров фосфора через трубку газ может исчезать в огромных количествах. Можно представить себе, что при разряде прилипают к стеклу все газы, причем при дальнейшем действии разряда часть их возвращается (см. стр. 108), и далее, что по мере накопления на стекле осадка фосфора последний оказывает препятствие для обратного выделения газов.

Дэтчер <sup>2)</sup> считает, что при разряде фосфорный пар легко ионизируется и осаждается в виде бесчисленного множества мельчайших частичек. В момент осаждения к этим частичкам, поверхность которых свободна от газа, быстро притягиваются частицы газа, которых в сравнении с частичками фосфора очень мало. Приблизительно такого же взгляда придерживаются Лидбери (Lidbury) и отчасти Дешман <sup>3)</sup>. Эти взгляды находят свое подтверждение в опытах Вилсона <sup>4)</sup> с конденсацией ионов на поверхности малых капель воды.

<sup>1)</sup> Впрочем благородные газы исчезают в меньшей степени, чем, например азот или водород.

<sup>2)</sup> Thatcher, Trans. Am. Electrochem. Soc., 44, 98 (1923).

<sup>3)</sup> Duschman, l. c.

<sup>4)</sup> C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc., 85, 285 (1911).

б) *Действие других веществ.* Существует огромное количество веществ, которые ведут себя в лампах накаливания подобно фосфору, например сплавы щелочных или щелочно-земельных металлов с другими металлами, галогидные соединения щелочных металлов, некоторые силикаты и много других.

Действие этих веществ бывает большей частью двойное. С одной стороны, они способствуют улучшению вакуума, как, например, соединение  $P_2O_5$ , которое при первом зажигании нити разлагается на  $P$  и  $P_2O_3$ , действующие оба как хорошие высушивающие средства. С другой стороны, эти вещества могут действовать химически на расплаиваемые нитью накаливания частички металла, благодаря чему в иных случаях могут служить хорошим предохранительным средством против покрывания стенок колбы непрозрачным слоем металла. Оба эти обстоятельства послужили поводом к широкому применению этих веществ в технике ламп накаливания. Благодаря этому в настоящее время удалось достигнуть увеличения полезной продолжительности горения (2)%, потери силы света) в 2—3 раза по сравнению с лампами, обработанными одним фосфором.

§ 6. **З а к л ю ч е н и е.** Описанные выше результаты и основанные на них представления являются далеко не совершенными. Причина этого кроется прежде всего в тех затруднениях, которые приходится преодолевать при исключении отдельных накладывающихся друг на друга явлений. Мы укажем в заключение на явления выделения газов при электрическом разряде, которые в большинстве случаев являются главной помехой к точной постановке опытов (ср. стр. 108).

Вместе с явлениями термического выделения газов из стенок стекла и металлов, эти явления играют колоссальную роль и во всей вакуумной технике. Поэтому очень часто для достижения высшей степени обезгаживания стенок на практике пользуются параллельно с нагреванием еще и электронной бомбардировкой <sup>1)</sup> стенок или бомбардировкой тяжелыми ионами ртути <sup>2)</sup>. Однако это не всегда достигает цели.

Отдача газов металлическими частями трубки также играет большую роль. Особенно активными в этом отношении являются  $Pt$ ,  $Ag$  и  $Ni$ .

Выделяемые стеклом газы состоят, большей частью, из водорода и благородных газов. Стрётт <sup>3)</sup> считает, что последние появляются в результате распада элементов. Рамзай <sup>4)</sup> допускает возможность диффузии  $He$  и  $Ne$  через стекло. Что касается металлов, то, помимо водорода и газов инертной группы, они могут выделять и другие газы.

---

<sup>1)</sup> Daudt und Ewest, ZS. f. techn. Phys., 6, 7a, 329 (1925).

<sup>2)</sup> Pirani, ZS. f. Phys., 9, 327 (1922).

<sup>3)</sup> Strutt, Proc. Roy. Soc. A. 89, 499 (1914).

<sup>4)</sup> Ramsay, Journ. Chem. Soc. (Lond.), 103, 264 (1913).