Mitteilungen

aus dem

Max Planck-Institut für Physik der Stratosphäre
Weissenau bei Ravensburg

Nr. 3 1954

ERICH REGENER

Optische Interferenzen an dünnen, bei – 190° C kondensierten Eisschichten.

Herrn ERNST TELSCHOW

zum 65. Geburtstage gewidmet

W
1954/2
3

Optische Interferenzen an dünnen, bei -190° C kondensierten Eisschichten

von

Erich Regener

Herrn Ernst Telschow zum 65. Geburtstage gewidmet.

Zusammenfassung:

Die bei -190° C kondensierte H_2O-Schicht [1] ist so homogen, daß sich an ihr optische Interferenzen bis zu 60 und mehr Wellenlängen Gangunterschied beobachten lassen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Dicke und Menge des in einer bestimmten Zeit entstandenen Niederschlages zu bestimmen und Dampfdrucksmessungen bei sehr tiefen Temperaturen zu machen.

Vor kurzem habe ich über einige Erscheinungen berichtet [2], die in einem sehr hohen Vakuum auftreten. Das letztere wird in der Weise hergestellt, daß in ein passendes Glasgefäß Wasser hereingebracht und dasselbe zunächst bei Atmosphärendruck, dann bei dem Druck einer Wasserstrahlpumpe so lange ausgekocht wird, bis sicher alle absorbierte Luft aus dem Wasser entfernt und auch alle adsorbierten Gase von den Glaswänden weggeschwemmt oder durch Wasser ersetzt sind. Während das Auskochen noch in Gang ist, wird das Gefäß von der Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe durch Abschmelzen gelöst. Wird dann das einen Rest von Wasser enthaltende Gefäß in flüssige Luft getaucht, dann stellt sich der Druck auf den Dampfdruck des Eises bei -190° C ein, ein Druck, der so niedrig ist, daß er sich der direkten Messung entzieht. Extrapoliert man ihn aus der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung unter plausiblen Annahmen (Konstanz der Verdampfungswärme des Eises), so kommt man zu Drucken unter 10^{-20} Torr.

---

1) In Anlehnung an die in Wilhelm Westphal's Physikalischem Wörterbuch unter dem Stichwort Sublimation gegebene Definition wird auch der Übergang aus dem gasförmigen unmittelbar in den festen Aggregatzustand als "Kondensation" bezeichnet, mit "Sublimation" nur die direkte Verdampfung aus der festen in die gasförmige Phase.

2) E. Regener, ZS. f. Naturforschg. 9a, 276, 1954.

Wie gezeigt worden ist, kann man in einem solchen evakuierten Gefäß, während der grössere Teil desselben durch flüssige Luft abgekühlt wird, an einem kleinen Eisstück das Leidenfrost'sche Phänomen erzeugen, wobei das Eis beim Erwärmen von aussen nicht schmilzt sondern von der erwärmten Glaswand hochspringt. Der Rückstoß der in dem hohen Vakuum auftretenden H_2O-Molekularstrahlen ist augenscheinlich die Hauptursache dieser Erscheinung. Unter bestimmten Bedingungen lassen sich auch Bündel von Molekularstrahlen erzeugen.

Im weiteren Verfolg dieser Versuche wurde gefunden, daß im Hochvakuum der Niederschlag der H_2O-Moleküle auf einer auf -190° C abgekühlten Fläche so homogen erfolgt, daß sich optische Interferenzen bis zu ziemlich hohen Gangunterschieden erzeugen lassen. Daraus ergeben sich allerhand meßtechnische Möglichkeiten. Die Versuchstechnik ist bei dieser Art von Vakuumerzeugung allerdings anders als bei der gewöhnlichen Pump-Technik. Der Stoff, dessen Verhalten untersucht werden soll (hier das H_2O), ist gleichzeitig das Mittel zur Entgasung der Versuchsanordnung und zur Vakuumerzeugung. Der das Vakuum aufrecht erhaltende Teil muss eine grosse, tiefgekühlte Oberfläche haben. Die folgende Beschreibung der einzelnen Versuche wird dies näher erläutern.

Die Interferenzfähigkeit der bei -190° C kondensierten Schicht lässt sich am einfachsten in einem Glasgefäß nach Abb. 1 zeigen [1]. Der obere, mit flüssiger Luft zu füllende Teil ist unten durch eine schräge, einigermaßen plane, eventuell polierte und verchromte Fläche abgeschlossen.

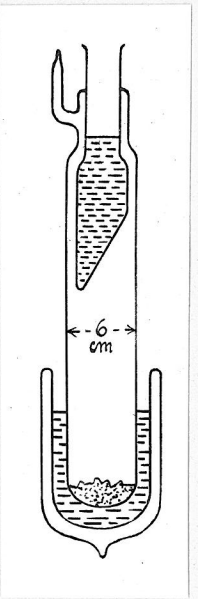

Abb. 1

Der Versuch verläuft dann in folgender Weise: nachdem, wie bereits oben beschrieben, das Gefäß mehrmals ausgekocht und zuletzt, wenn noch ein Rest von Wasser im Gefäß ist, an der Wasserstrahlpumpe abgeschmolzen ist, wird zunächst der untere Teil des Gefäßes in flüssige Luft getaucht. Bald stellt sich dann der niedrige, dem Dampfdruck des

[1] Aus Pyrexglas oder Jenaer Duranglas 50.

Wassers bei -190° C entsprechende Druck ein. Daß dieses tatsächlich der Fall ist, kann man daran erkennen, daß, wenn in das obere Gefäß flüssige Luft eingefüllt wird, auf der schrägen Fläche kein Beschlag mehr entsteht.

Nun wird das untere Dewar-Gefäß mit der flüssigen Luft schnell durch ein solches ersetzt, das ein Gemisch von Kohlensäure mit Alkohol enthält, sodaß die Temperatur des Eises in dem unteren Teil des Gefäßes auf -80° bis -75°C heraufgeht. Es entsteht dann auf der schrägen Fläche durch die auftreffenden H_2O-Moleküle langsam ein Beschlag, der aber zunächst ohne besondere Hilfsmittel gar nicht sichtbar ist. Will man dieses Anfangsstadium beobachten, so muss man die Anordnung von vornherein auf Beobachtung der Interferenzen einstellen, wofür im Winkel von etwa 45° zur schrägen Fläche eine hell beleuchtete Fläche aufgestellt wird. Hierzu eignet sich am besten eine grosse, innen mit einer Glühlampe versehene Milchglaskugel, wie solche für Beleuchtungszwecke hergestellt werden. Wegen des Lambert'schen Gesetzes erscheint eine solche Kugel sehr vollkommen als gleichmäßig leuchtende Fläche. Das Auge bzw. das Kameraobjektiv ist dann so zu stellen, daß im reflektierten Licht die schräge Fläche gleichmäßig beleuchtet erscheint.

Die beginnende Kondensation ist dann im weissen Licht durch das Auftreten eines schwer definierbaren gelblich-braunen Scheines in dem untersten Teile der schrägen Fläche zu erkennen, der bald in helles Blau, dann in Gelblich-Rot, Violett, Grün usw., d.h. in die Farben erster Ordnung dünner Blättchen übergeht [1]. Mit fortschreitender Kondensation, d.h. mit zunehmender Dicke der kondensierten Schicht, steigen die Farben von unten nach oben und nehmen gleichzeitig unten an Brillanz ab, werden immer blasser und gehen schliesslich in Weisslich über, das dann auch bei direkter diffuser Beleuchtung sichtbar wird.

Bei Beleuchtung mit Natriumlicht (erzeugt durch eine Osram-Spektrallampe im Innern der Milchglaskugel) erscheinen an Stelle der Farben dunkle Interferenzstreifen. Mit panchromatischen Platten lässt sich, wie Abb. 2 und 3 zeigen, die Erscheinung auch gut photographieren. Die Krümmung der Interferenzstreifen rührt dabei von den Unebenheiten der schrägen Fläche her.

Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß die Homogenität der Schicht, die die Bedingung für gleichmäßige Reflexion an Vorder- und Hinter-

---

1) Durch Farbenphotographien mit Agfacolor-Platten lässt sich ein bestimmter Zustand einigermaßen gut festhalten.

Abb. 2

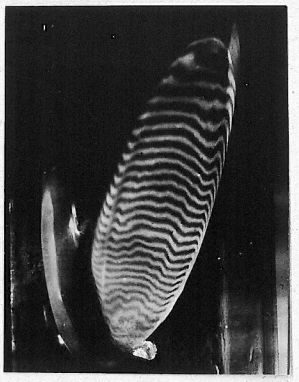

Abb. 3

fläche der Schicht, d.h. für die Interferenzfähigkeit der beiden Strahlenbündel ist, grösser ist, als aus der Erscheinung bei weissem Licht geschlossen werden kann. Unter passenden Versuchsbedingungen kann man noch 60 und mehr Streifen zählen [1]. Dann erst wird die Oberfläche unregelmäßig und geht bei langer Dauer der Kondensation, wie Abb. 4 zeigt, in eine Struktur mit warzenförmiger Oberfläche über, die noch nicht näher untersucht ist.

Die Möglichkeit, die Dicke der kondensierten Schicht durch die auftretenden Interferenzstreifen zu kontrollieren, kann für manche Zwecke, z.B. für das Arbeiten mit Molekularstrahlen [2], nutzbringend verwertet werden.

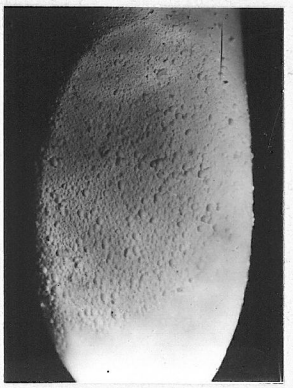

Abb. 4

Abb. 5 zeigt den Niederschlag eines Molekularstrahles von H_2O, der durch 2 Löcher von 0,2 cm Durchmesser in 8 cm Abstand ausgeblendet ist. Ein Kreuz aus dünnen Glasstäbchen befindet sich im Wege dieses wenig scharf ausgeblendeten Strahlenbündels. Die

---

1) Die erste Phase der Kondensation, wo der Niederschlag noch sehr dünn ist, lässt sich übrigens im weissen Licht besser verfolgen als im homogenen Licht, da der Wechsel der Farben erster Ordnung eine schärfere Beobachtung gestattet als der Wechsel von Hell und Dunkel bei Beleuchtung mit Natriumlicht.

2) Siehe dafür die Abb. 4 in der eingangs zitierten Arbeit.

auftretenden Halbschatten sind an den entstehenden Interferenzstreifen gut zu erkennen, ebenso, daß die Achse des Strahlenbündels zu dem Mittelpunkt des Kreuzes nicht gut zentriert ist.

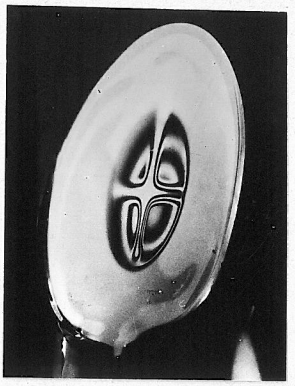

Abb. 5

Wenn die Versuchsanordnung so getroffen ist, daß die seitliche Ausdehnung der kondensierten Schicht ringsum begrenzt ist und alle jetzt auftretenden Interferenz r i n g e abgezählt und geometrisch ausgemessen werden können, dann lässt sich aus Dicke und Ausdehnung des Kondensates dessen Volumen und durch Multiplikation mit der Dichte auch seine Masse bestimmen. Die Versuchsbedingung ist einfach dadurch zu erhalten, daß ein Molekularstrahl aus einer feinen Öffnung auf die schräge, tiefgekühlte Platte auftrifft. Wenn der Molekularstrahl aus einem Gefäß kommt, in welchem durch mäßig erhöhte Temperatur ein etwas höherer Dampfdruck über Eis besteht, so lässt sich aus der Masse des in einer bestimmten Zeit auftretenden Kondensates nach den Formeln von Knudsen für die Molekularströmung durch enge Öffnungen der Dampfdruck berechnen [1].

Abb. 6 zeigt einen Glasapparat für einen ersten dahinzielenden Versuch. Das aus den zwei Hälften A und B bestehende Glasgefäß wird mit Wasser in beiden Teilen mehrmals ausgekocht und schliesslich, wie oben beschrieben, vom Wasserstrahlvakuum abgeschmolzen. Dann werden beide Teile, wie die Abbildung zeigt, in zwei getrennte Dewargefäße mit flüssiger Luft getaucht. Das Wasser gefriert in beiden Teilen und unterbricht dadurch auch die Verbindung zwischen A und B durch die Kapillare, die nur zur Erleichterung des Auskochens angebracht ist. Es stellt sich in A und B ein sehr hohes Vakuum ein, das dadurch kontrolliert werden kann, daß sich nach Eingießen von flüssiger Luft in das obere

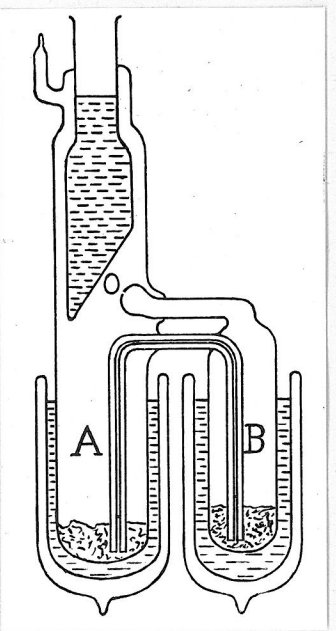

Abb. 6

[1] M. Knudsen, Ann. d. Phys. (4), 28, 75, 1909.

Gefäß auf der schrägen Fläche kein durch Interferenzen nachweisbarer Beschlag zeigt. Nun wird das B umgebende Dewargefäß mit flüssiger Luft durch ein solches mit einem Alkoholbad und fester Kohlensäure, das auf eine passende Temperatur, z.B. -50° C, gebracht wird, ersetzt. Es stellt sich dann in dem Gefäße B der dieser Temperatur entsprechende Dampfdruck über dem Eis ein. Durch eine etwa 1 mm grosse Öffnung O in dem Verbindungsrohr strömt der H_2O-Dampf in das Hochvakuum in A und schlägt sich als dünne Schicht auf der schrägen Fläche nieder. Die 4 Bilder 7-10 zeigen mit den

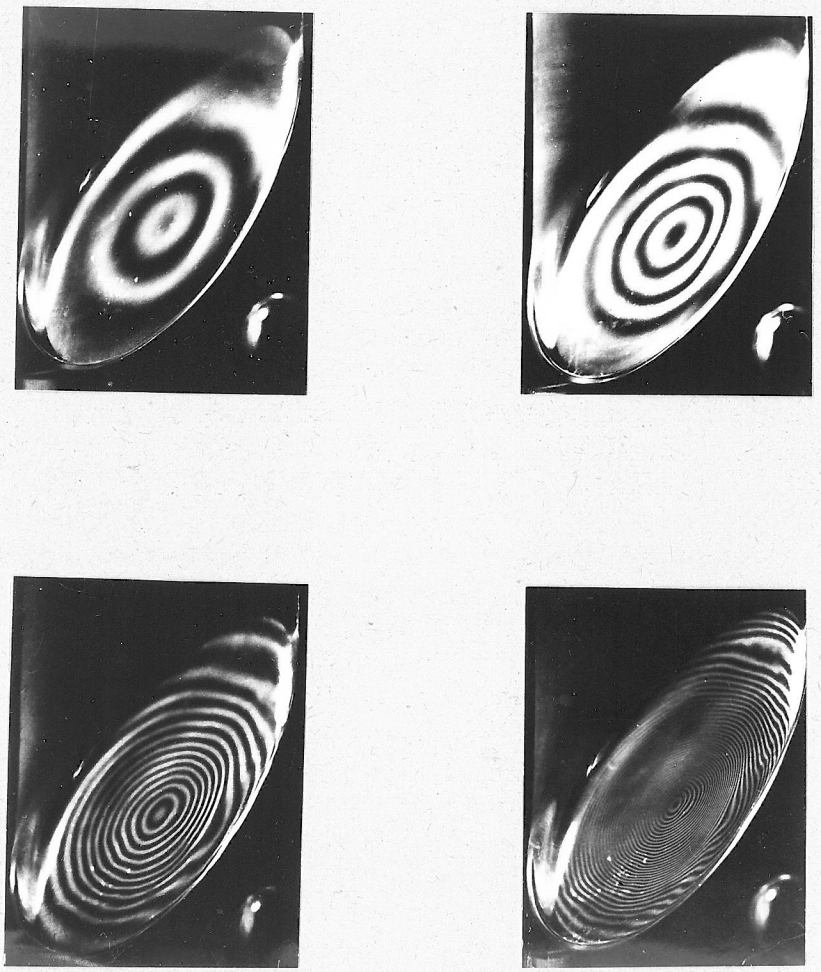

Abb. 7 - 10

Interferenzstreifen im Natriumlicht den zeitlichen Verlauf der Erscheinung, d.h. das Wachsen der kondensierten Schicht im Zeitraum von etwa 1/2 Stunde. Die Dicke der Schicht kann unter Berücksichtigung des Winkels der abbildenden Strahlen überall ausgemessen

werden, ebenso die seitliche Ausdehnung aus dem Abbildungsmaßstab. Daraus ergibt sich dann die aus der Öffnung in einer bestimmten Zeit austretende Anzahl Moleküle und damit der Dampfdruck des H_2O in dem Gefäße B.

Eine solche Ausmessung ist hier nicht vorgenommen worden, denn offensichtlich war die schräge Fläche zu klein, um den ganzen zum Teil divergierenden Molekularstrahl aufzufangen. Dazu muss die Öffnung näher an die schräge Platte herangebracht werden. Bei der benutzten Anordnung liessen sich bis an 70 Interferenzringe auszählen, dann verschwimmen die einzelnen Ringe, und es entsteht ein weisslicher, direkt sichtbarer Beschlag.

Wenn man auf die absolute Auswertung verzichtet, kann man die Anordnung in dem bekannten Bereich der Dampfdruckskurve eichen (bei H_2O nach Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen", bis $-65^{o}C$, nach den Critical Tables bis $-99^{o}C$ reichend) und auf tiefere Temperaturen extrapolieren. Es ist zu erwarten, daß auf solche Weise noch der Dampfdruck bei viel tieferen Temperaturen bestimmt werden kann, denn nach der Methode der Interferenzringe lassen sich äusserst geringe kondensierte Mengen messen, andererseits lässt sich ja die Zeit für die Kondensation stark vergrössern. Würde man sich auf die Zeitmessung für das Auftreten einer bestimmten Anzahl Ringe einstellen, dann wäre eine relative Dampfdrucksmessung bei verschiedenen Temperaturen auf die Messung der dafür benötigten Zeit zurückgeführt.

Es sei noch kurz die Frage diskutiert, ob der eingangs errechnete niedrige Druck auch wirklich zustande kommt. Sucht man nach Gründen, weswegen dieser extrem kleine Druck vielleicht nicht erreicht wird, so kann man zunächst an den Abschmelzvorgang denken. Die kapillare Abschmelzstelle wird bei diesem Vorgang bis zum Erweichen des Glases erhitzt, wobei natürlich noch Gase frei werden können. Dieselben dürften aber wenig stören, denn sie werden durch den nachströmenden Wasserdampf weggeschwemmt, solange sich die Kapillare noch nicht geschlossen hat. Beim Erkalten des geschlossenen Rohres dürfte andererseits die Gasabgabe keine merkliche Rolle mehr spielen, da ja die betreffenden Glasteile, solange sie noch weich waren, alles Gas abgegeben haben sollten. Am ehesten denkbar dürfte eine geringe thermische Dissoziation des Wasserdampfes und damit das Auftreten von Wasserstoff in der kurzen Zeit, während der sich die Abschmelzstelle abkühlt, in Frage kommen. Für die beschriebenen Versuche, und wahrscheinlich für manche ande-

re, spielt die dadurch etwa entstehende Verschlechterung des Vakuums keine Rolle. Etwas anderes ist es mit der Frage, wie lange ein extrem hohes Vakuum sich in einem Glasgefäß aufrecht erhalten kann. Hier spielt sicher die Möglichkeit der Diffusion von Bestandteilen der atmosphärischen Luft an leichten Gasen, insbesondere von Helium, eine Rolle, die für Pyrexglas durch amerikanische Versuche nachgewiesen ist [1]. Wenn es darauf ahkommen sollte, kann dem durch Umgeben des Glasgefäßes mit einem Vakuum-Mantel oder mit einem Helium-undurchlässigen Material entgegengewirkt werden.

---

[1] D. Alpert and R.S. Buritz, Journ. of Appl. Phys. 25, 202, 1954.