

Untersuchungen zur Restgaszusammensetzung
und Treibmittelrückströmung über Öl-
diffusionspumpen. +)

Investigations on the Composition of the
Residual Gas and on the Backstreaming of
the Working Fluid from Oil Diffusion Pumps.

Helga Schulze

IPP 2/55

Januar 1967

I N S T I T U T F Ü R P L A S M A P H Y S I K

G A R C H I N G B E I M Ü N C H E N

INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK**GARCHING BEI MÜNCHEN**

Untersuchungen zur Restgaszusammensetzung
und Treibmittelrückströmung über Öl-
diffusionspumpen. +)

Investigations on the Composition of the
Residual Gas and on the Backstreaming of
the Working Fluid from Oil Diffusion Pumps.

Helga Schulze

IPP 2/55

Januar 1967

A b s t r a k t

The aim of this paper is to determine whether CO evolved back from the pump thus making it a constituent of the residual gas, or whether CO is only formed during the measurements by the measuring gauges itself.

The investigation is performed on a glass UHV pump system with a NICKMAN-type two-stage oil diffusion pump with fractionating stage. The working fluid was Octoil 5 or DC 705. The backstreaming gas was collected either in a liquid nitrogen or liquid helium cooling trap and then released again after the trap was sealed off from the pump and warmed up. The pressure measurement in the sealed volume was performed with a quartz fibre gauge, the

- +)
- Eine Kurzfassung wird veröffentlicht in
VAKUUMTECHNIK sowie im Auszug vorgetra-
gen auf dem Deutsch-Niederländischen
Vakuum-Symposium, Aachen 1967

By using Octoil 5 in the pump the main constituents of the trapped residual gas were hydrogen and carbon dioxide. In addition, a slight amount of cracking products was observed. With DC 705 the cracking products of the DC 705 and hydrogen were obtained.

Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem Institut für Plasmaphysik GmbH und der Europäischen Atomgemeinschaft über die Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.

Untersuchungen zur Restgaszusammensetzung und Treibmittelrückströmung über Öldiffusionspumpen.

Investigations on the composition of the residual gas and on the backstreaming of the working fluid from oil diffusion pumps.

Januar 1967 (in German)

In der vorliegenden Arbeit sollte die Frage geklärt werden, ob CO aus den Pumpen zurückströmt und somit Bestandteil des Restgases ist, oder ob CO nur während der Messungen durch die Meßgeräte selbst gebildet wird.

Die Untersuchung wurde durchgeführt an einem UHV-Pumpstand aus Glas mit einer zweistufigen Öldiffusionspumpe mit Fraktionierstufe nach HICKMAN. Treibmittel war Octoil S oder DC 705. Das rückströmende Gas wurde entweder in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff oder in einer Kühlfalle mit flüssigem Helium aufgesammelt und nach dem Abschließen des Aufsammlervolumens von der Pumpe durch Erwärmen wieder freigesetzt. Die Druckmessung im abgeschlossenen Volumen erfolgte mit Quarzfadenmanometern, die Restgasanalyse über eine Schleuse mit dem Farvitron. Damit wurde die Zersetzung des unbekanntes Restgases bei der Totaldruckmessung ganz und bei der Partialdruckmessung weitgehend vermieden.

Es zeigte sich, daß die Hauptbestandteile des aufgesammelten Restgases über Octoil S Wasserstoff und Kohlendioxyd waren. Daneben traten im geringen Maß Crackprodukte auf. Über DC 705 waren die Crackprodukte des DC 705 und Wasserstoff zu finden.

A b s t r a c t

The aim of this paper is to determine whether CO streams back from the pumps thus making it a constituent of the residual gas, or whether CO is only formed during the measurements by the measuring gauges itself.

The investigation is performed on a glass UHV pump system with a HICKMAN-type two-stage oil diffusion pump with fractionating stage. The working fluid was Octoil S or DC 705. The backstreaming gas was collected either in a liquid nitrogen or liquid helium cooling trap and then released again after the trap was sealed off from the pump and warmed up. The pressure measurement in the sealed volume was performed with a quartz fibre gauge, the residual gas analysis being done with the Farvitron via a sluice. In this way cracking of the unknown residual gas was avoided completely in the total pressure measurement and to a large extent in the partial pressure measurement.

By using Octoil S in the pump the main constituents of the trapped residual gas were hydrogen and carbon dioxide. In addition, a slight amount of cracking products was observed. With DC 705 the cracking products of the DC 705 and hydrogen were obtained.

1. E I N L E I T U N G

Es sind verschiedentlich Versuche angestellt worden, die Treibmittelrückströmung der Diffusionspumpe quantitativ zu messen und die Zusammensetzung des Restgases über der Diffusionspumpe zu analysieren. Die Methode, das zurückgeströmte Treibmittel in einer geeigneten Anordnung über der Pumpe aufzufangen und zu wiegen, ist nur für Pumpen mit großen Durchmessern und großen Saugvermögen möglich^{1,2)}. Bei kleineren Pumpen ist als Meßmethode die Bestimmung der zurückgeströmten Menge durch radioaktiv dotiertes Treibmittel³⁾ angewendet worden. Zur qualitativen Analyse wurde die UV-Absorption des im Hochvakuumteil niedergeschlagenen Ölfilms mit der UV-Absorption des Vorpumpenöles und des Diffusionspumpenöles verglichen, um Aufschlüsse über die Herkunft der Verunreinigungen zu bekommen⁴⁾. Meßmethoden dieser Art verlangen noch zu große Mengen Substanz, um im Ultrahochvakuum vorteilhaft angewendet werden zu können.

Für die Untersuchung der Restgasatmosphäre in UHV-Pumpständen verwendet man im allgemeinen Ionisationsmanometer und empfindliche, ausheizbare Massenspektrometer. Es ist schwierig, die Spektren richtig zu deuten, denn die Kohlenwasserstoffe werden durch die Einwirkung von Elektronen oder durch den Stoß mit dem heißen Heizfaden zersetzt. Sie bilden aktive Reaktionspartner und können z.B. auch polymerisieren. Sogar an kalten, reinen metallischen Oberflächen wie Rhodium und Iridium haben ROBERTS⁵⁻⁸⁾ und ROBERTSON⁹⁾ die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen beobachtet. Wenn Aussagen über das wirklich vorhandene Gas bei Total- und Partialdruckmessungen, Leitwertmessungen usw. im UHV gemacht werden sollen, müssen diese Effekte berücksichtigt werden.

In der vorliegenden Arbeit sollen nähere Aussagen über Art und Menge des aus einer Öldiffusionspumpe in den UHV-Rezipienten zurückströmenden Treibmittels gewonnen werden. Dabei werden bei den Totaldruckmessungen die störenden Einflüsse von heißen Heizfäden und freien Elektronen ganz und bei den Partialdruckmessungen weitgehend vermieden. Die Meßmethode besteht darin, das zurückgeströmte Gas in einer als Kryopumpe wirkenden Kühlfalle aufzusammeln. Schließt man das Volumen nach dem Aufsammeln ab und erwärmt die Kühlfalle, so ist der entstehende Druck so hoch, daß er mit einem Quarzfadenmanometer gemessen werden kann. Für die Partialdruckanalyse wird das Gas über eine Schleuse in ein Farvitron eingelassen, wo sofort nach dem Einlassen das Gesamtspektrum beobachtet werden kann. Diese Methode erwies sich als gut brauchbar und aufschlußreich. Die Messungen waren auch gut reproduzierbar.

Bei den Untersuchungen wurde auf drei Fragenkomplexe besonderes Gewicht gelegt: 1.) Strömt das unzersetzte Treibmittel in den Rezipienten zurück, d.h. bilden hochmolekulare Gase den Hauptbestandteil im Restgas? 2.) Ist Kohlenmonoxyd in einem UHV-Pumpstand zu erwarten, wenn keine Manometer mit heißen Heizfäden vorhanden sind? 3.) Wie hoch sind die Rückströmraten?

2. G A S A N A L Y S E

a) Apparatur und Meßmethode

Ein Schema des verwendeten Pumpstandes zeigt Fig. 1. Die Diffusionspumpe war eine wassergekühlte zweistufige Glasdiffusionspumpe mit Fraktioniereinrichtung der Type GF-20-W von der Firma Consolidated Vacuum Corporation. An ihrer Vorvakuumseite befand sich eine Metaldiffusionspumpe der Type DO 30 der Firma Leybold. Beide Diffusionspumpen arbeiteten mit Octoil S. Als Vorpumpe wurde die mit N 62 gefüllte Rotationspumpe D 2 der Firma Leybold benutzt. Der Ultrahochvakuumteil der Apparatur bestand bis auf die Metallventile aus Pyrex. Er war bis 450°C ausheizbar. Über der Diffusionspumpe Diff. 2 befand sich der Leitwert L. Dieser bestimmte den Treibdampf-rückstrom von der Diffusionspumpe in das Aufsammelvolumen, das sich zwischen den Ventilen V 4 und V 5 befand. Er wurde von einer Strömungskapillare mit einem Durchmesser von 1,46 cm und einer Länge von 40 cm gebildet. Damit ergab sich der Leitwert für Stickstoff zu 0,96 l/s und für Öl mit der Masse 426 zu 0,25 l/s, berechnet für Molekularströmung bei 20°C. In einer weiteren Reihe von Experimenten wurde diese Strömungskapillare ausgebaut und die Rohrleitung zwischen der Diffusionspumpe und dem Ventil V 4 so kurz wie möglich gehalten. Damit ergab sich der Leitwert L für Stickstoff zu etwa 6 l/s und für Öl zu 1,6 l/s. Da der Leitwert zwischen der Diffusionspumpe und der Kühlfalle KF 1 nur 0,1 l/s für Stickstoff und 0,026 l/s für Öl betrug, war der Leitwert L in allen Experimenten groß gegen den Leitwert zur Kühlfalle KF 1.

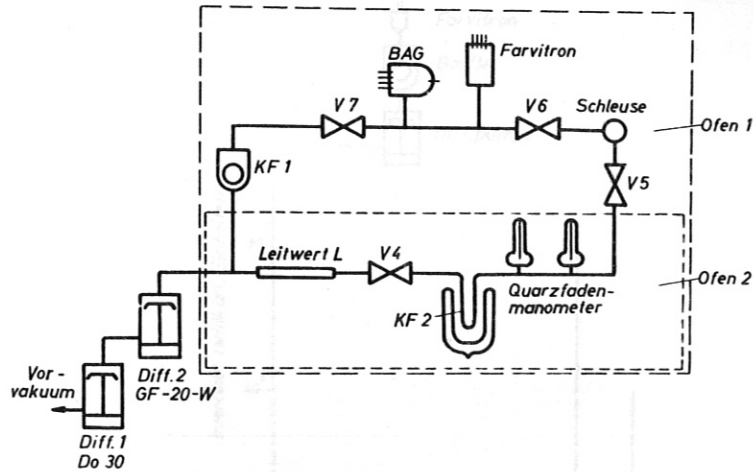


Fig. 1 Schema der Apparatur

Die Kühlfalle KF 1 blieb nach dem Ausheizen immer mit flüssiger Luft gefüllt und sollte das Meßvolumen zwischen V 7 und V 6 und die Schleppe zwischen V 6 und V 5 frei von rückströmendem Treibmittel halten. Nach dem Ausheizen wurde das Ventil V 5 sofort geschlossen. Damit war das Aufsammlervolumen vom Meßvolumen und der Schleppe getrennt. Die Kühlfalle KF 2 wurde dann gekühlt, je nach der gewünschten Temperatur mit flüssigem Helium, flüssigem Stickstoff oder einem Kältebad von -50°C . Nach einer Aufsammlzeit von mehreren Tagen wurde das Ventil V 4 geschlossen und die Kühlfalle KF 2 aufgewärmt. Das aufgesammelte Gas desorbierte entsprechend der Wandtemperatur in der Kühlfalle. Es bot sich an, die Kühlfalle in Stufen aufzuwärmen, um die Gasanalyse zu erleichtern. Zur Analyse des aufgesammelten Gases wurde das Ventil V 6 geschlossen und das Ventil V 5 geöffnet, wodurch das Schleppevolumen zu dem Aufsammlervolumen hin geöffnet war. Nach einigen Minuten wurde V 5 wieder geschlossen und durch schnelles Öffnen des Ventils V 6 der Schleppeinhalt in das Farvitron entleert, wobei das Meßvolumen zu der Kühlfalle KF 1 und den Pumpen hin verschlossen war. Mit einer Bayard-Alpert-Röhre BAG konnte gleichzeitig der Druckanstieg gemessen werden. Es zeigte sich, daß das Öffnen schnell vor sich gehen mußte, weil der Totaldruck nach einer kurzen Druckspitze sofort wieder sank und weil sich im allgemeinen schon nach weniger als 1 sec die Gaszusammensetzung wesentlich geändert hatte. Das Farvitron ermöglichte es jedoch, sofort nach dem Einströmen des Gases das Gesamtspektrum aufzunehmen. Danach machte sich die Pumpwirkung des Farvitrons und des Ionisationsmanometers BAG störend bemerkbar. Außerdem trug die Sorption an den Wänden des Meßvolumens zur schnellen Druckabnahme bei.

Das Farvitron wurde zur Massenbestimmung als Oszillotron ^{10,11)} und zur Partialdruckbestimmung mit Hochfrequenz-Anregung betrieben. In einem getrennten Versuch wurde geprüft, ob mit ihm Moleküle mit hohem Molekulargewicht (etwa Octoil S mit dem Molekulargewicht $M = 426$) nachgewiesen werden können. Dazu war die Farvitronröhre über einer mit Octoil S arbeitenden Hickmandiffusionspumpe montiert worden. Die direkte optische Verbindung zwischen der Diffusionspumpe und dem Massenspektrometer wurde ohne wesentliche Verringerung des Leitwertes durch ein Baffle unterbrochen, Fig. 2. Das Massenspektrum wies als Hauptlinien die bei den Massenzahlen $A \approx 260$ und 420 auf, wie in Fig. 2 zu sehen ist. Die schwächsten Linien (mit der Intensität 4) liegen an der unteren Nachweisgrenze. In derselben Anordnung zeigte ein 90° -Massenspektrometer ein wesentlich linienreicheres Spektrum, das jedoch nur Massenlinien bis $A = 140$ enthält. Es war mit dem von SITES und BALDOCK ¹²⁾ für auf 155°C erhitztes Octoil S angegebenen Spektrum identisch und bestand im wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffketten $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ mit $n = 1$ bis 8 .

neben traten noch schwach gegenüber CO_2 die Linien mit den Massenzahlen 2, 12, 15, 16, 18, 20 und etwa 37, 65, 74, 83, 110-114, 141 und 140 auf, wobei die genaue Massenzahl bei den höheren Massen mit dem Farvitron schwer feststellbar war, weil eine relativ hohe Linie im Spektrum die Resonanzfrequenzen für schwache Linien vernichtet. Bei kürzeren Aufsammlzeiten von 3 Tagen und bei dem klaren Leitwert von ... neben CO_2 die Linien mit den

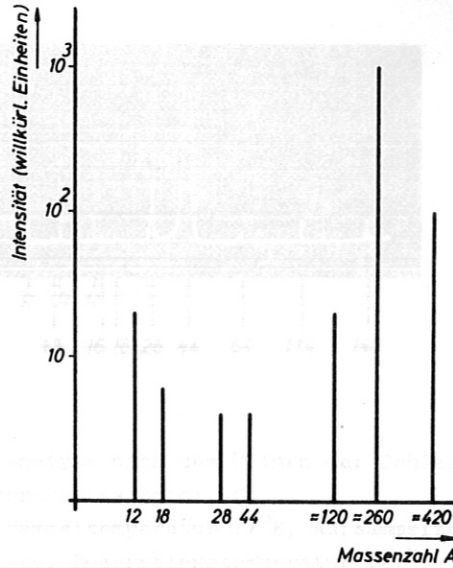
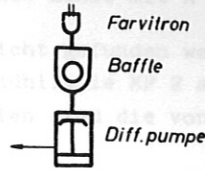


Fig. 2 Massenspektrum über einer Diffusionspumpe mit Octoil S, aufgenommen mit einem als Oszillotron betriebenen Farvitron.
Oben: Schema der benutzten Apparatur

b) Messungen

Aufsammlen bei flüssig-Stickstoff-Temperatur

In den ersten Experimenten zur Analyse des aus der Diffusionspumpe zurückströmenden Treibmittels wurde die Kühlfalle KF 2, Fig. 1, während des Aufsammelns auf flüssig-Stickstoff-Temperatur gehalten. Zur Massenanalyse des aufgesammelten Gases nach dem oben beschriebenen Verfahren wurde die Temperatur der Kühlfalle KF 2 in Stufen erhöht. Wenn sich dann eine konstante Desorptionstemperatur eingestellt hatte, wurde eine Gasanalyse durchgeführt. Als Desorptionstemperaturen wurden jeweils -196, -78, -50, -15, +20 und +127°C eingestellt. Die Aufsammelzeiten betragen 3 bzw. 9 Tage.

Das in der Diffusionspumpe verwendete Octoil S hatte bei verschiedenen Versuchsreihen verschiedenen Alterungszustand. Es wurden verwendet: 1. normal gebrauchtes Octoil S, das über 3 Monate in der Pumpe in Betrieb gewesen war, 2. dasselbe Octoil S nach einem Lufteinbruch bei laufender Pumpe und 3. fabrikneues Octoil S.

Außerdem wurde der Leitwert L (Fig. 1) verändert. Er betrug entweder 1 l/s oder ca. 6 l/s, berechnet für Stickstoff und Molekularströmung bei 20°C.

Alle Gasanalysen ergaben, daß CO₂ den Hauptbestandteil des aufgesammelten Gases bildete. Daneben traten noch schwach gegenüber CO₂ die Linien mit den Massenzahlen 2, 12, 15, 16, 18, 28 und etwa 57, 64, 74, 89, 110-114, 121 und 140 auf, wobei die genaue Massenzahl bei den höheren Massen mit dem Farvitron schwer feststellbar war, weil eine relativ hohe Linie im Spektrum die Resonanzfrequenzen für schwache Linien verschiebt. Bei kürzeren Aufsammelzeiten von 3 Tagen und bei dem kleinen Leitwert von 1 l/s waren von den Nebenlinien neben CO₂ die Linien mit den

Massenzahlen $A \approx 114$ oder 140 die intensivsten, während bei längeren Aufsammelzeiten von 9 Tagen und bei dem größeren Leitwert von 6 l/s die Linie mit $A = 57$ die intensivste war.

Hohe Massen über 144 konnten überhaupt nicht gefunden werden, auch nicht nach einer Aufsammelzeit von 9 Tagen oder beim Erwärmen der Kühlfalle KF 2 auf $+270^\circ\text{C}$. Ein typisches Spektrum zeigt Fig. 3. Die mit R bezeichneten Linien sind die von TRETNER beschriebenen Geisterlinien bei $A \approx 19$.

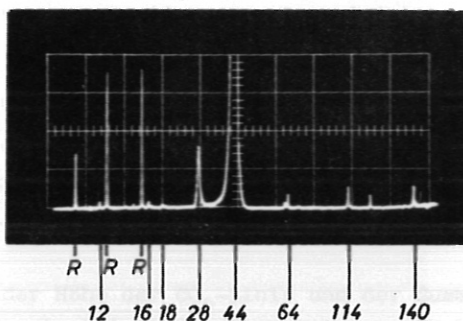


Fig. 3 Gasanalyse nach dem Öffnen der Schleuse (gebrauchtes Octoil S)
Aufsammeltemperatur 77°K , Aufsammelzeit
3 Tage, Desorptionstemperatur 127°C

Im einzelnen ergaben die Analysen in den Experimenten mit $L = 1 \text{ l/s}$ folgendes:

Der Alterungszustand des Octoil S hatte fast keinen Einfluß auf die gemessene Gaszusammensetzung. Die sehr schwache H_2O -Linie trat bei normal gebrauchtem Octoil S am stärksten auf, bei neuem Octoil S erst bei der Desorptionstemperatur von 100°C und bei dem Octoil S mit Luft einbruch überhaupt nicht, abgesehen vom Restgasspektrum des Farvitrons selbst. Beim Restgasspektrum ist das angezeigte H_2O wahrscheinlich erst im Farvitron gebildet worden. Die höheren Massen über 44 traten bevorzugt bei dem normal gebrauchten Octoil S auf. Der Hauptunterschied bezüglich des Alterungsgrades des Treibmittels lag in der Druckspitze, die mit dem Ionisationsmanometer BAG beim Öffnen der Schleuse gemessen wurde. Sie lag bei neuem Octoil S zwischen $4 \cdot 10^{-8}$ und 10^{-7} Torr je nach Desorptionstemperatur an der Kühlfalle KF 2 und bei den beiden gebrauchten Ölsorten zwischen 10^{-7} und $3 \cdot 10^{-6}$ Torr. Die Gasanalysen wurden immer während der Druckspitzen vorgenommen, und der Druck bei der Gasanalyse war groß gegen den Restgasdruck von einigen 10^{-9} Torr im Farvitron vor dem Öffnen der Schleuse.

Mit dem Aufwärmen der Kühlfalle KF 2 änderte sich die Zusammensetzung des desorbierten Gases nur unwesentlich. CO_2 bildete immer den Hauptbestandteil.

Im einzelnen ergaben die Farvitronanalysen der über die Schleuse entnommenen Proben bei verschiedenen Desorptionstemperaturen der Kühlfalle KF 2 folgendes:

Restgasspektrum des Farvitrons vor dem Öffnen der Schleuse: Es bestand aus CO und CO_2 im Verhältnis von etwa $10:1$.

Spektren $0,5 \text{ sec}$ nach dem Öffnen der Schleuse bei der Desorptionstemperatur

- 196°C : Ansteigen der Restgaslinien jeweils um weniger als 10% im Verhältnis der Restgasintensitäten. Bei dem Octoil S mit Luft einbruch trat geringfügig die Masse 16 auf.

- 78°C : Die CO_2 Linie stieg stark an. Ihre angezeigte Linienhöhe verhielt sich $0,5 \text{ sec}$ nach dem Öffnen der Schleuse zur Summe der Höhen aller anderen Linien wie etwa $20:1$. Die anderen Linien waren untereinander etwa gleich hoch. Sie lagen bei den folgenden Massenzahlen:

1. bei gebrauchtem Octoil S:	16	18	28	44	110	142
2. bei Octoil S mit Lufteinbruch:	12	16	28	44	142	
3. bei neuem Octoil S:	14	16	28	44	110	

-15°C und +20°C: Die Linienhöhe der CO₂-Linie betrug bei -15°C etwa das 20-fache und bei +20°C bis über das 30-fache der anderen Linien zusammen.

Die anderen Linien waren untereinander etwa gleich hoch. Es traten folgende Massenzahlen auf:

1. bei gebrauchtem Octoil S:	12	16	18	28	44	64	114	140
2. bei gebrauchtem Octoil S mit Lufteinbruch:	12	16	28	44				142
3. bei neuem Octoil S:	12	14	16	28	44		121	144

+127°C: Das Verhältnis aus der Höhe der CO₂-Linie und der Summe der Linienhöhen aller anderen Massen ist niedriger als bei tiefen Temperaturen. Es betrug zwischen 2,5 und 10:1. An neuen Linien gegenüber 20°C trat nur eine schwache Linie mit A = 18 bei neuem Octoil S auf.

In allen Spektren erscheint neben CO₂ auch CO. Das CO wird aus dem CO₂ z.B. durch Reaktion am heißen Heizfaden gebildet. Das Verhältnis der Linienhöhen von CO und CO₂ hängt von dem Zeitpunkt der Aufnahme des Spektrums nach dem Öffnen der Schleuse ab. Zwei Spektrenreihen, Fig. 4, veranschaulichen das. Die CO-Intensität ist anfangs sehr klein, später bildet CO den Hauptbestandteil des Restgases. In Fig. 4 b sieht man außerdem das Auftreten der Linien mit A = 15 und A = 16 zu einem späteren Zeitpunkt.

Experimente, bei denen die Strömungskapillare mit dem Leitwert L = 1 l/s ausgebaut wurde, so daß der Leitwert zwischen Diffusionspumpe und Aufsammelvolumen etwa 6 l/s betrug, hatten den Sinn, die Rückströmrate zu vergrößern, so daß eventuell vorhandene hochmolekulare Gase leichter nachweisbar waren. Es zeigte sich jedoch kein wesentlicher Unterschied zu den Messungen bei L = 1 l/s. Aber durch die höhere Intensität wurde teilweise die Bestimmung der Massenzahlen A erleichtert.

Aufsammeln bei -50°C

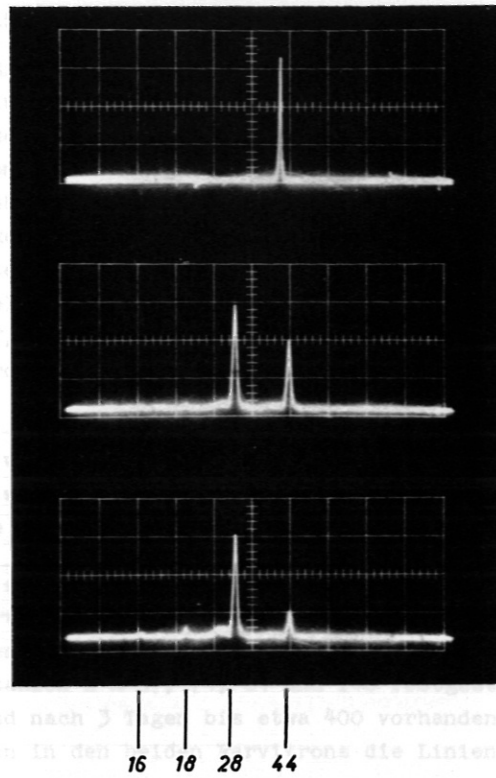
Da im Farvitron eine relativ hohe Massenzahl die übrigen weniger intensiven Linien unterdrückt, war es wünschenswert, die starke CO₂-Linie zu verringern. Eine Möglichkeit bietet das Aufsammeln bei einer Temperatur, bei der CO₂ noch einen relativ hohen Dampfdruck besitzt und dementsprechend schwach kondensiert. Darum wurde in den folgenden Versuchen bei der höheren Temperatur von -50°C aufgesammelt.

Die Versuche wurden genauso wie die vorstehend beschriebenen durchgeführt, nur wurde die Kühlfalle KF 2 zum Aufsammeln auf -50°C statt auf flüssig-Stickstoff-Temperatur gehalten. Der Leitwert L betrug 1 l/s. Nach Aufsammelzeiten von 5 und 15 Tagen wurden Gasanalysen durchgeführt, wobei die Desorptionstemperatur an KF 2 jeweils -50, -15, +20 und +120°C betrug. Jedoch konnte bei keiner Analyse nach dem Entleeren der Schleuse irgendeine Änderung im Spektrum gegenüber dem aus CO bestehenden Restgasspektrum des Farvitrons festgestellt werden. Auch beim völligen Öffnen der Schleuse zum Aufsammelvolumen hin, wobei die Kühlfalle KF 2 auf 120°C aufgeheizt war, trat nur eine Linie zusätzlich auf bei der Massenzahl 4. Sie rührte von dem Helium her, das durch die 120°C warme Pyrexwand in das Aufsammelvolumen eingeströmt war.

Aufsammltemperatur: 77°K, Aufsammelzeit: 3 Tage

a) Desorptionstemperatur: -50°C

b) Desorptionstemperatur: 120°C



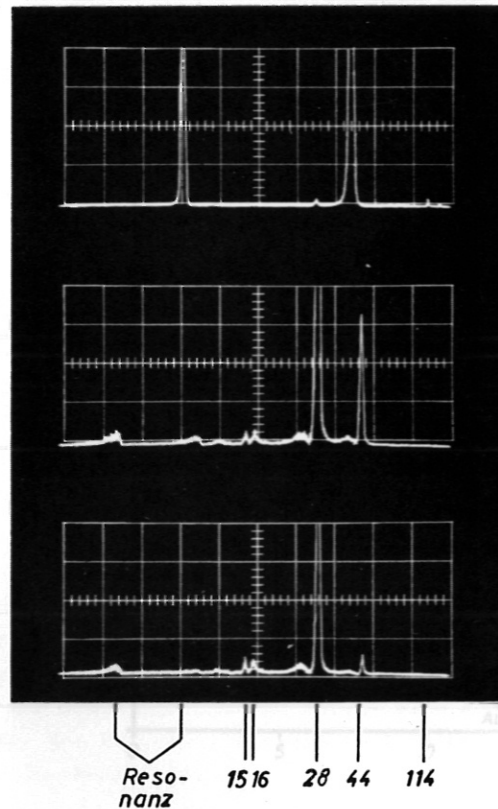
0,5 sec nach dem Öffnen

10 sec

30 sec

den Nachweis jeweils die Volumens mit den aufgesammelten Gasen möglich ist. Bei geringen Drücken steigt werden, bevor stark adsorbierbaren Bestandteilen (etwa nach Massen im Aufgabematerial) entfernt werden, dazu wurde ein Karbitron eingesetzt, das sich von etwa 200 bis 1000 mV bewegt. Die direkte optische Messung wird durch 90°-Knicke in der Rohrleitung über die Diffusionspumpe gesteuert. nacheinander kurzzeitig eingeschaltet, die

ge wurden 15 Stunden bei 400 - 440°C schon einige Stunden nach dem Ausgasen mit niedrigem Molekulargewicht die Masse werden. Nach einem Tag waren die Linien für hohe Massenzahlen sichtbar, wie mit der



0,5 sec nach dem Öffnen

10 sec

30 sec

Fig. 4 Gasanalyse nach dem Öffnen der Schleuse (Octoil S)
 Aufsammeltemperatur: 77°K, Aufsammelzeit: 3 Tage
 oben a) Desorptionstemperatur: -80°C
 unten b) Desorptionstemperatur: 127°C

Massenspektrometer am Aufsammelvolumen

Die Gasanalyse durch die Probeentnahme über eine Schleuse hat den Nachteil, daß jeweils die Wände des Aufsammelvolumens, der Schleuse und später des Meßvolumens mit dem aufgesammelten Gas belegt werden müssen, bevor ein Nachweis des Gases im Volumen möglich ist. Bei geringen Rückströmraten kann somit eine lange Zeit für den Anlauf benötigt werden, bevor stark adsorbierende Gase nachweisbar werden. Die Rückströmrates an hochmolekularen Bestandteilen ist nach den bisherigen Messungen sehr gering. Um die hochmolekularen Massen im Aufsammelvolumen nachweisen zu können, mußte der Einfluß der Wandsorption verringert werden. Dazu wurde ein Farvitron direkt an das Aufsammelvolumen angesetzt, so daß es über einen Leitwert von etwa 5 - 6 l/s, berechnet für Stickstoff, mit der Diffusionspumpe verbunden war. Die direkte optische Sicht zwischen dem Massenspektrometer und der Diffusionspumpe war durch vier 90°-Knicke in der Rohrleitung verhindert.

Ein zweites Farvitron wurde zum Vergleich in optischer Sicht über die Diffusionspumpe gesetzt. Beide Farvitronröhren wurden in verschiedenen Zeitabständen nacheinander kurzzeitig eingeschaltet, und das Spektrum wurde jeweils sofort nach dem Einschalten aufgenommen.

Der Pumpstand und das zweite Farvitron über der Diffusionspumpe wurden 15 Stunden bei 400 - 440°C ausgeheizt. In dem Farvitron über der Diffusionspumpe konnten schon einige Stunden nach dem Ausheizen außer den Linien für die üblicherweise vorhandenen Gase mit niedrigem Molekulargewicht die Linien bei den Massenzahlen $A \approx 57, 74, 84$ und 148 festgestellt werden. Nach einem Tag waren Linien bis etwa 190 und nach 3 Tagen bis etwa 400 vorhanden. Fig. 5 veranschaulicht, wie mit der Zeit nach dem Ausheizen in den beiden Farvitrons die Linien für hohe Massenzahlen auftreten.

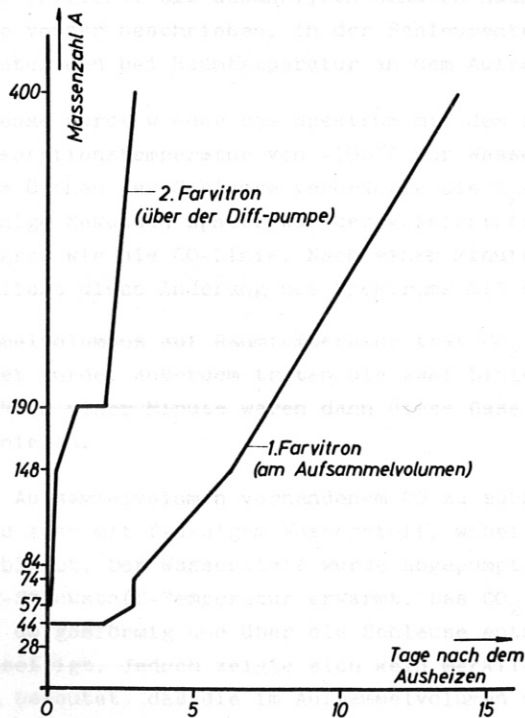


Fig. 5 Höchste nachweisbare Massenlinie nach dem Ausheizen

In dem Farvitron am Aufsammelvolumen war 2 Tage lang die Linie bei $A = 44$ die mit der höchsten Massenzahl, am 3. Tag traten 57 und 74 zusätzlich auf und am 6. Tag 84. Die letzteren drei Massenlinien waren jedoch äußerst schwach und nur kurzzeitig nach dem Einschalten des Farvitrons überhaupt zu sehen. Danach waren Sie verschwunden. Nach 14 Tagen traten in dem Farvitron am Aufsammelvolumen Linien bis etwa zur Massenzahl 400 auf. Die Linien mit den höchsten Massenzahlen waren wieder schwach und nur kurzzeitig nach dem Einschalten sichtbar. Sie verschwanden nach einigen Minuten. Die intensivste Linie des Spektrums blieb die bei der Massenzahl $A \approx 148$.

Aufsammeln bei $4,2 - 15^{\circ}\text{K}$

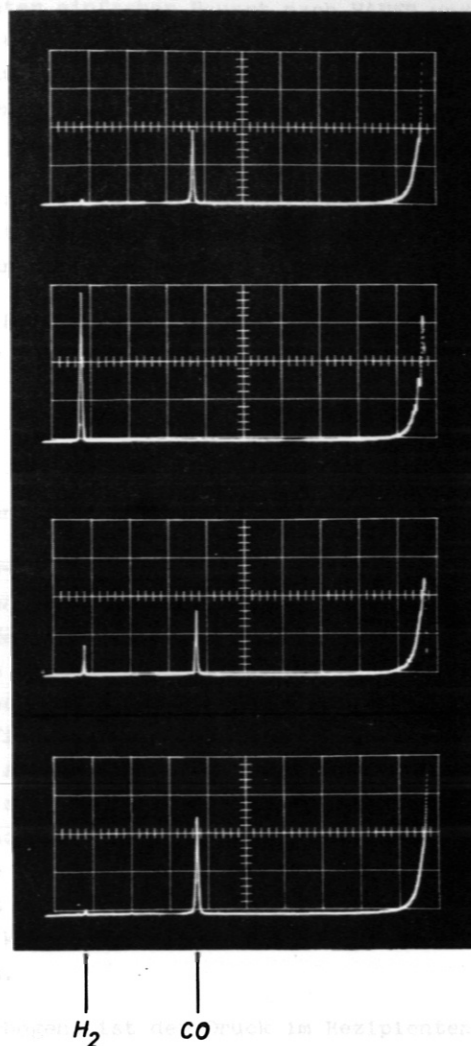
In der Literatur über Restgaszusammensetzung in Ultrahochvakuumsystemen findet man meistens, daß die höchsten Linien des Restgasspektrums die CO-Linie, die H_2 -Linie und bei tiefen Drücken eventuell die He-Linie sind (20-25). Diese Spektren werden im allgemeinen so gedeutet, daß CO wirklich einen wesentlichen Bestandteil des Restgases bildet. So geben CARMICHAEL und LANGE (26) an, daß über Kupferfolienfallen CO und nicht Ölmoleküle vor der Sättigung der Falle zu finden sind. LEWIN (27) schreibt, es sei als allgemeiner Leitfaden zu betrachten, daß gleiche Mengen Wasserstoff und CO in einem Glas-Vakuum-System vorhanden sind. Mehrere Autoren wie z.B. ALPERT (28) und KLOPPER (29) haben jedoch darauf hingewiesen, daß verschiedene Prozesse möglich sind, in denen aus Gasen wie Kohlenwasserstoffen, Wasser, Sauerstoff u.a. durch die Wechselwirkung mit heißen Heizfäden CO entsteht. Das kann bedeuten, daß auch bei uns CO erst durch den Meßprozeß gebildet wird. Wir müssen also demnach prüfen, ob CO nicht schon Bestandteil des von der Diffusionspumpe zurückgeströmten Gases ist. Dazu wurde als Aufsammeltemperatur $8 - 15^{\circ}\text{K}$ mit Hilfe flüssigen Heliums eingestellt, so daß der CO-Sättigungsdampfdruck unter 10^{-10} Torr blieb und eine CO-Kondensation zu erwarten war, wenn überhaupt CO aus den Pumpen zurückströmte. Bei diesen Experimenten betrug der Leitwert L (Fig. 1) etwa 6 l/s, berechnet für Stickstoff, was der kürzesten Verbindung zwischen der Diffusionspumpe und dem Aufsammelvolumen entsprach. Damit wurde die an dieser Apparatur maximal mögliche Rückströmrates erreicht. Die Gasanalysen konnten nach 32 Stunden Kaltzeit vorgenommen werden. Sie wurden, wie vorher beschrieben, in der Schleusentechnik durchgeführt und zwar bei flüssig-Stickstoff-Temperatur und bei Raumtemperatur an dem Aufsammelvolumen.

Kurz nach dem Öffnen der Schleuse wurde wieder das Spektrum mit dem Farvitron aufgenommen. Es zeigte sich, daß bei einer Desorptionstemperatur von -196°C nur Wasserstoff im Aufsammelvolumen vorhanden war. Sofort nach dem Öffnen der Schleuse verdrängte die H_2 -Linie die CO-Linie des Restgases im Farvitron völlig. Einige Sekunden später war der Wasserstoff weitgehend aufgezehrt, und die H_2 -Linie war etwa gleich groß wie die CO-Linie. Nach einer Minute war wieder die CO-Linie die Hauptlinie. Fig. 6 veranschaulicht diese Änderung des Spektrums mit der Zeit.

Nach dem Aufwärmen des Aufsammelvolumens auf Raumtemperatur trat CO_2 etwa gleich intensiv wie H_2 auf, wenn die Schleuse geöffnet wurde. Außerdem traten die zwei Linien mit der Massenzahl $A \approx 89$ und 168 relativ schwach auf. Nach einer Minute waren dann diese Gase wieder aufgezehrt und das Spektrum zeigte nur die CO-Linie an.

Um empfindlicher nach etwa im Aufsammelvolumen vorhandenem CO zu suchen, wurde das Aufsammelvolumen nochmals abgekühlt und zwar mit flüssigem Wasserstoff, wobei CO und CO_2 kondensieren, Wasserstoff jedoch gasförmig bleibt. Der Wasserstoff wurde abgepumpt, das Aufsammelvolumen wieder abgeschlossen und auf flüssig-Stickstoff-Temperatur erwärmt. Das CO_2 war bei dieser Temperatur noch kondensiert, während das CO gasförmig und über die Schleuse entnehmbar gewesen wäre. Die hohe störende H_2 -Linie war beseitigt. Jedoch zeigte sich kein merklicher Anstieg der CO-Linie beim Öffnen der Schleuse. Das bedeutet, daß die im Aufsammelvolumen vorhandene Menge CO kleiner als 0,3 % der H_2 - bzw. CO_2 -Menge war.

In einem getrennten Versuch wurde noch sichergestellt, daß der Wasserstoff nicht durch ein Leck oder durch das Glas selbst von dem Wasserstoff-Dampfdruckthermometer in das Aufsammelvolumen diffundiert war. Dazu war der Aufsammelversuch wie vorher durchgeführt worden, wobei jedoch das Ventil V 4 (Fig. 1) zwischen dem Aufsammelvolumen und der Diffusionspumpe geschlossen gehalten worden war. Beim Öffnen der Schleuse entsprechend der oben beschriebenen Methode stieg der Druck nicht an, und es trat auch keine Änderung im Farvitronspektrum ein.



a Restgas
vor dem Öffnen
der Schleuse

b 2 sec nach
dem Öffnen

c 10 sec

d 1 min

H₂ CO

Fig. 6 Gasanalyse nach dem Öffnen der Schleuse
(Octoil S)
Aufsammeltemperatur: $\approx 10^{\circ}\text{K}$
Desorptionstemperatur: 77°K

Ein weiterer Versuch sollte quantitativ das Verhältnis der zurückströmenden Wasserstoffmenge zur CO_2 -Menge bestimmen. Dazu wurde als Aufsammeltemperatur $4,2^{\circ}\text{K}$, d.h. flüssiges Helium, gewählt. Dabei beträgt der Dampfdruck von Wasserstoff einige 10^{-6} Torr. Er war also wesentlich niedriger als in dem vorhergehenden Aufsammelversuch bei $8 - 15^{\circ}\text{K}$, wo er etwa 10^{-1} bis 100 Torr betrug. Das Verhältnis des aufgesammelten Wasserstoffs zu dem des Kohlendioxids wurde zu 2,5:1 gemessen, während es bei dem vorhergehenden Versuch 2,2:1 betragen hatte. Das bedeutet, daß auch bei $\approx 15^{\circ}\text{K}$ schon fast der gesamte Wasserstoff kondensiert war, obgleich der Sättigungsdampfdruck bei dieser Temperatur relativ hoch ist. Diese Tatsache wird durch den starken Cryotrapping-Effekt von Kohlendioxid für Wasserstoff erklärt, den BUSOL und YUFEROW¹³⁾ beschrieben haben.

3. TOTALDRUCKMESSUNGEN

a) Apparatur und Meßmethode

Nachdem die Zusammensetzung des zurückgeströmten Gases bekannt war, sollten die Mengen gemessen werden, die während einer bestimmten Kaltzeit am Aufsammelvolumen zurückströmen. Sie ergeben sich aus dem bekannten Volumen V und dem Totaldruck p , der sich in dem nach dem Aufsammeln abgeschlossenen Volumen beim Erwärmen einstellt.

Quantitative Messungen wurden bei flüssig-Stickstoff-Temperatur und bei -50°C am Aufsammelvolumen durchgeführt. Dabei betrug das Aufsammelvolumen 638 cm^3 und die Gesamtoberfläche des abschließbaren Aufsammelvolumens 1060 cm^2 . Der Leitwert L betrug $0,96 \text{ l/s}$ für Stickstoff und $0,76 \text{ l/s}$ für CO_2 .

Mit einem Quarzfadenmanometer einfacher Bauart nach HABER und KERSCHBAUM¹⁴⁾ wurde der Totaldruck gemessen. Die verwendeten Quarzfadenmanometer besaßen einen Meßbereich von 10^{-5} bis 10^{-2} Torr und eine Meßgenauigkeit von etwa 10 %. Sie wurden an einem Spezialpumpstand bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Edelgasen, Stickstoff und Quecksilber, mit Hilfe eines McLeod-Manometers geeicht.

Bei dem Quarzfadenmanometer mißt man die Halbwertszeit t_H der Amplitude eines schwingenden Quarzfadens, der durch Stöße mit den Gasatomen gedämpft wird. Die untere Druckmessgrenze ist durch den Anteil der Eigendämpfung an der gesamten Dämpfung des Quarzfadens gegeben.

Der Druck p hängt mit der Halbwertszeit t_H , dem Molekulargewicht M des Gases und der Temperatur T des Gases entsprechend der folgenden Formel zusammen:

$$p = C \cdot \frac{T}{M} \cdot \frac{1}{t_H}$$

Dabei ist C als Eichkonstante des Manometers anzusehen.

Die Messungen wurden teilweise an demselben Pumpstand durchgeführt, der für die Gasanalyse mit der Schleuse und dem Meßvolumen versehen war, Fig. 1, teilweise aber auch an anderen Pumpständen, bei denen der Schleusen- und Meßteil fehlte, deren Aufbau aber sonst mit dem des ersteren identisch war. Das Aufsammeln geschah wie bei der Gasanalyse. Der Hochvakuumteil des Pumpstandes wurde über Nacht bei 450°C ausgeheizt. Danach wurde der Rohrbogen mit einem Kühlbad konstanter Temperatur umgeben, damit dort das von der Diffusionspumpe zurückströmende Treibmittel kondensiert und aufgesammelt werden konnte. Nach einer Aufsammelzeit von mehreren Tagen wurde das Ventil geschlossen und der Rohrbogen aufgewärmt. Der sich einstellende Totaldruck wurde mit dem Quarzfadenmanometer gemessen. Entweder wurde anschließend der Pumpstand wieder ausgeheizt und die nach einer neuen Aufsammelzeit eingeströmte Gasmenge bestimmt, oder aber das im Volumen vorhandene Gas wurde wieder kondensiert, das Ventil geöffnet und weiteres Restgas bis zum nächsten Meßzeitpunkt aufgesammelt. Innerhalb der Meßgenauigkeiten konnte bei diesen beiden Methoden kein Unterschied in den Meßergebnissen festgestellt werden.

Nach dem Erwärmen des Rohrbogens ist der Druck im Rezipienten durch die desorbierte Gasmenge gegeben und damit von der Temperatur der Wände abhängig. Daher wurde der Rohrbogen in Stufen erwärmt und der sich jeweils einstellende Druck bei verschiedenen Desorptionstemperaturen gemessen. Die höchste Desorptionstemperatur, auf die der gesamte Rezipient samt Ventil gebracht wurde, war $+127^{\circ}\text{C}$. Diese Temperatur liegt tiefer als die Temperatur im Diffusionspumpenboiler, in dem das Öl bis auf $+145$ bis $+150^{\circ}\text{C}$ erhitzt wird. Damit sollte eine nachträgliche Zersetzung des aufgesammelten Öls bei der Messung vermieden werden.

Es ist eine prinzipielle Schwierigkeit, eine Desorptionstemperatur zu finden, bei der die aufgesammelten Dämpfe noch unzersetzt bleiben, jedoch von den Rezipientenwänden völlig desorbieren. Daher ist eine Mengenbestimmung auf diese Weise immer mit einem Fehler behaftet, der von der Unkenntnis herrührt, welche Gasmenge für die Belegung der Wände benötigt wird. Bei großen Rückströmraten und langen Aufsammelzeiten wird dieser Fehler allerdings immer kleiner werden. BLET und CONDEYRAS¹⁵⁾ hatten eine Rückwirkung des Vorpumpenöls auf das Hochvakuum beobachtet. Daher war hier in einem Vorversuch mit einer flüssig-Stickstoff-Kühlfalle zwischen der Vorpumpe und der DO 30 geklärt worden, daß sich mit und ohne Kühlfalle gleiche Totaldruckmessungen ergaben. Die Kühlfalle wurde daraufhin in den eigentlichen Messungen fortgelassen.

b) Messungen

Bei den ersten Versuchen wurde der Rohrbogen des Aufsammelvolumens während des Aufsammelns auf flüssig-Stickstoff-Temperatur gehalten. Nach einer Aufsammelzeit von 10 Tagen wurde das Ventil geschlossen und die Temperatur des Rohrbogens erhöht. Der mit dem Quarzfadenmanometer gemessene Totaldruck stieg mit der Desorptionstemperatur an. Einen typischen Druck-Temperaturverlauf zeigt Fig. 7. Hierbei ist der Druck p aus der gemessenen Halbwertszeit t_H so bestimmt worden, als habe das gesamte den Totaldruck bildende Gas das Molekulargewicht 44, da nach der Restgasanalyse CO_2 den Hauptbestandteil des bei 77°K aufgesammelten Restgases bildete. Die ausgezogene Kurve gibt den mit dem Manometer gemessenen Druck an, während die Druckwerte der

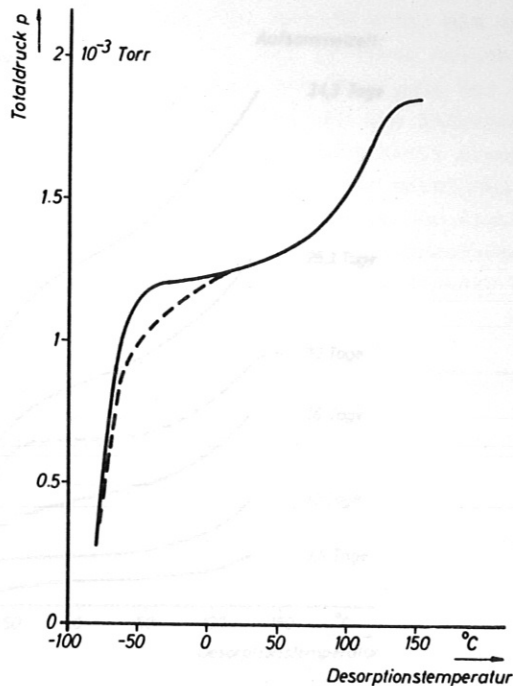


Fig. 7 Druck im abgeschlossenen Aufsammelvolumen nach dem Aufsammeln bei 77°K in Abhängigkeit von der Desorptionstemperatur am Aufsammelvolumen.

gestrichelten Kurve auf den Druck im temperierten Rohrbogen, direkt über dem Kondensat, umgerechnet sind. Aus meßtechnischen Gründen befand sich nämlich bei den tieferen Desorptionstemperaturen das Manometer nicht auf der gleichen Temperatur wie der gekühlte Rohrbogen, sondern auf Raumtemperatur. Der Verlauf der Kurven ist jedoch nicht prinzipiell verschieden und zeigt, daß unterhalb -90°C ein großer Teil des vorhandenen Gases kondensiert war und daß bei etwa -40°C eine 1. Stufe der Desorption erreicht war.

An einem zweiten Pumpstand wurde die Messung wiederholt und weiterhin auch nach verschiedenen Aufsammelzeiten durchgeführt. Fig. 8 zeigt, daß sich der Verlauf der Druck-Temperaturkurve in der Zeit von 3,7 bis 34,3 Tagen nicht grundsätzlich ändert. Die zum Vergleich gestrichelt eingezeichnete Meßkurve am ersten Pumpstand fällt jedoch nicht mit der entsprechenden, nach 10 Tagen gemessenen des zweiten Pumpstandes zusammen. Die Absolutwerte der Drücke verhalten sich etwa wie 2:1. Ob dieser Unterschied durch verschieden starke Zersetzung des Treibmittels in den beiden verschiedenen Diffusionspumpen oder durch eine Rückwirkung aus dem Vorvakuum verursacht worden ist, wurde nicht untersucht. Beide Pumpen waren vom Typ GF-20-W und das Octoil S war aus derselben Lieferung. Interessant ist weiterhin, inwieweit der Druck proportional mit der Aufsammelzeit steigt. In Fig. 9 wurden daher die gemessenen Druckwerte in Abhängigkeit von der Aufsammelzeit aufgetragen. Parameter der Kurven ist die Desorptionstemperatur des Rohrbogens. Auch hier befand sich bei den tieferen Desorptionstemperaturen, -78°C und -43°C, der Rohrbogen auf der angegebenen Temperatur, der Rest der Apparatur hatte Raumtemperatur. Bei 20°C und 127°C hatte jeweils das gesamte Aufsammelvolumen einschließlich des Metallventils die angegebene Temperatur. Man erkennt, daß der Druck anfangs nicht proportional mit der Aufsammelzeit steigt. Später wird die Annäherung an eine lineare Abhängigkeit immer deutlicher, und zwar tritt sie umso früher ein, je höher die Desorptionstemperatur ist. Das legt die folgende Deutung nahe: Wenn die Menge des zurückdiffundierenden Treibmittels als konstant angenommen werden kann, so ist die im gekühlten Rohrbogen aufgesammelte Menge proportional zur Aufsammelzeit. Beim Erwärmen des Rohrbogens auf eine bestimmte Temperatur wird jedoch nicht die gesamte aufgesammelte und kondensierte Gasmenge frei, sondern ein gewisser Anteil wird als Wandbelegung adsorbiert bleiben. Dieser Anteil wird mit steigender Temperatur fallen. Wenn die aufgesammelte Gasmenge sehr klein ist,

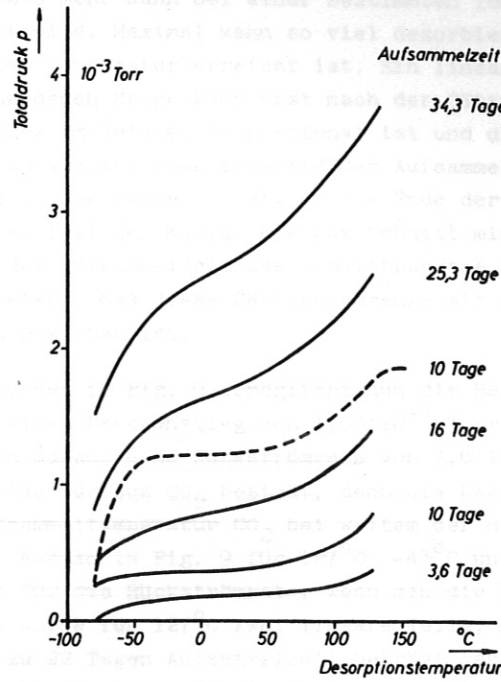


Fig. 8 Druck im abgeschlossenen Aufsammelvolumen nach dem Aufsammeln bei 77°K in Abhängigkeit von der Desorptionstemperatur am Aufsammelvolumen.

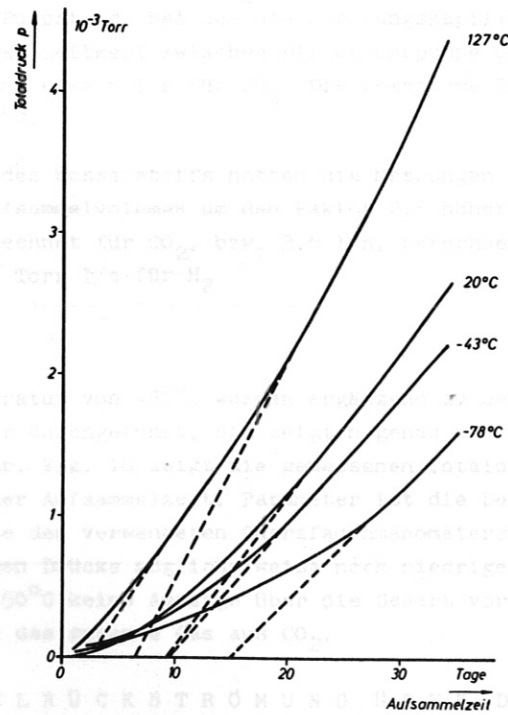


Fig. 9 Druck im abgeschlossenen Aufsammelvolumen nach dem Aufsammeln bei 77°K . Parameter: Desorptionstemperatur des Aufsammelvolumens.

wird beim Erwärmen wenig desorbieren, da das Gas zur Wandbelegung benötigt wird. Je größer jedoch diese Gasmenge ist, desto mehr kann bei einer bestimmten Temperatur desorbieren, ohne daß die Wandbelegung verringert wird. Maximal kann so viel desorbieren, bis der Sättigungsdampfdruck des Gases bei der bestimmten Temperatur erreicht ist. Ein lineares Anwachsen der desorbierten Menge mit der insgesamt vorhandenen Menge kann erst nach der Sättigung der Wände eintreten. Da die desorbierte Menge dem Druck im Volumen proportional ist und die insgesamt vorhandene Menge bei der eingangs angenommenen konstanten Rückströmrate der Aufsammlzeit proportional ist, kann man den Beginn des linearen Teils der Kurven in Fig. 9 als Ende der Sättigung der Wände betrachten. Verlängert man den linearen Teil der Kurven bis zum Schnitt mit der Abszissenachse, so entspricht die Menge, die bis zu der Aufsammlzeit des Schnittpunktes eingeströmt ist, der bei Sättigung adsorbierten Menge. Man sieht, daß diese Sättigungsmenge mit fallender Desorptionstemperatur steigt, was sinnvollerweise zu erwarten ist.

Der lineare Teil der Kurven in Fig. 9 ermöglicht nun die Berechnung der Rückströmrate. Die Meßkurve bei 20°C ergibt einen Druckanstieg von $1,03 \cdot 10^{-4}$ Torr/Tag. Mit dem Aufsammlvolumen $V = 0,638$ l ergibt sich daraus eine Rückströmrate von $7,6 \cdot 10^{-10}$ Torr l/s. Dabei ist angenommen, daß das rückströmende Gas nur aus CO_2 besteht, denn die Gasanalysen hatten ja ergeben, daß bei flüssig-Stickstoff-Aufsammltemperatur CO_2 bei weitem der Hauptbestandteil des zurückströmenden Gases war. Die anderen Kurven in Fig. 9 für 127°C , -43°C und -78°C ergeben innerhalb eines Fehlers von 5 % denselben Wert für die Rückströmrate, wenn man die Drücke auf Raumtemperatur umrechnet. Allerdings besitzt die Kurve für 127°C zwei lineare Teile, die verschiedene Steigungen haben. Die Rückströmrate bis zu 22 Tagen Aufsammlzeit beträgt, auf Raumtemperatur umgerechnet, $7,5 \cdot 10^{-10}$ Torr l/s. In der Zeit von 22 bis 34 Tagen erhöht sie sich auf etwa $9,7 \cdot 10^{-10}$ Torr l/s. Da nach etwa 15 Tagen Aufsammlzeit hochmolekulare Dämpfe im Massenspektrometer am Aufsammlvolumen nachweisbar werden, scheint die vergrößerte Rückströmrate daher zu kommen, daß nach längeren Aufsammlzeiten auch Hochmolekulare beim Erwärmen desorbieren. Da ihr Molekulargewicht nicht genau bekannt ist, ist die vergrößerte Rückströmrate nur ungefähr berechenbar.

Die beschriebenen Messungen wurden mit einem definierten Leitwert $L = 1$ l/s, berechnet für Stickstoff und $L = 0,76$ l/s, berechnet für CO_2 bei 20°C , durchgeführt. Zum Vergleich wurden die Messungen an dem umgebauten Pumpstand, bei dem die Strömungskapillare mit dem Leitwert L ausgebaut worden war, wiederholt. Der Leitwert zwischen Diffusionspumpe und Aufsammlvolumen betrug dabei etwa 6 l/s für Stickstoff und etwa 5 l/s für CO_2 . Die gemessene Rückströmrate betrug etwa $4 \cdot 10^{-9}$ Torr l/s, bezogen auf CO_2 und 20°C .

Für die Rückströmrate des Wasserstoffs hatten die Messungen bei $4,2^{\circ}\text{K}$ Aufsammltemperatur ergeben, daß der H_2 -Druck im Aufsammlvolumen um den Faktor 2,5 höher ist als der CO_2 -Druck. Bei dem Leitwert von 0,76 l/s, berechnet für CO_2 , bzw. 3,6 l/s, berechnet für H_2 , erhält man also eine Rückströmrate von $1,9 \cdot 10^{-9}$ Torr l/s für H_2 .

Aufsammln bei -50°C

Bei der Aufsammltemperatur von -50°C wurden ergänzend zu den Gasanalysen Totaldruckmessungen mit dem Quarzfadenmanometer durchgeführt. Sie zeigten genau wie die Partialdruckanalysen, daß kein Gas aufgesammelt worden war. Fig. 10 zeigt die gemessenen Totaldrücke im abgeschlossenen Aufsammlvolumen als Funktion der Aufsammlzeit. Parameter ist die Desorptionstemperatur des Rohrbogens. Da die untere Meßgrenze des verwendeten Quarzfadenmanometers bei $1,5$ bis $2 \cdot 10^{-5}$ Torr liegt, sind die bei -15°C gemessenen Drücke möglicherweise noch niedriger als eingezeichnet. Weil für die Aufsammltemperatur von -50°C keine Aussage über die Gasart vorliegt, wurden auch hier die Drücke so bestimmt, als bestünde das gesamte Gas aus CO_2 .

4. T R E I B M I T T E L R Ü C K S T R Ö M U N G Ü B E R D C 705

Im Anschluß an die Messungen mit Octoil S wurden dieselben Diffusionspumpen gereinigt und mit Silikonöl DC 705 gefüllt. Der Aufbau des Pumpstandes blieb unverändert (Fig. 1). Jedoch wurde die Strömungskapillare mit dem Leitwert L ausgebaut. Der Leitwert zwischen Diffusionspumpe und Aufsammlvolumen hatte jetzt den maximal möglichen Wert von etwa 6 l/s, berechnet für Stickstoff. Die Vorgänge des Ausheizens, Aufsammlens und der Probeentnahme zur Gasanalyse unterschieden sich nicht von den oben beschriebenen mit Octoil S.

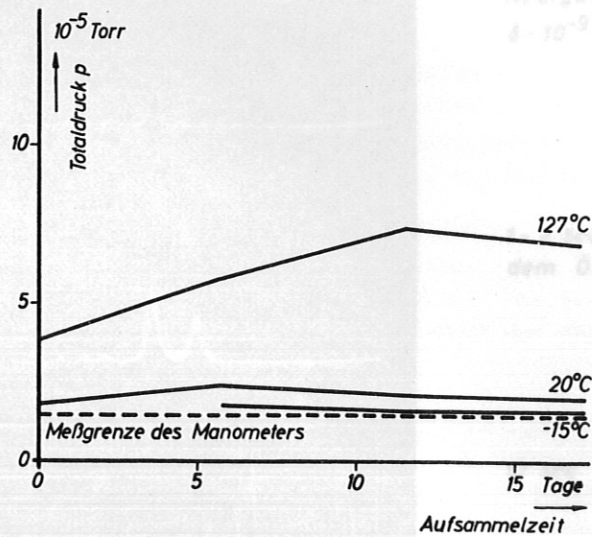


Fig. 10 Druck im abgeschlossenen Aufsammelvolumen nach dem Aufsammeln bei -50°C .
Parameter: Desorptionstemperatur des Aufsammelvolumens

Das zurückströmende Gas wurde 7 Tage lang bei flüssig-Stickstoff-Temperatur aufgesammelt. Die Gasanalysen wurden jeweils bei den Desorptionstemperaturen -78°C , 20°C und 127°C vorgenommen. Es zeigte sich, daß sich die Spektren nicht wesentlich mit der Desorptionstemperatur änderten. Dagegen hingen sie wieder äußerst stark von dem Zeitpunkt der Aufnahme nach dem Öffnen der Schleuse ab. Fig. 11 veranschaulicht das. Die Belichtungszeit eines Spektrums betrug 1 sec, wobei das gesamte Spektrum 7 mal durchlaufen wurde. Das Anwachsen und Abnehmen von Linien ist klar zu erkennen. In Fig. 11 b ist der mit dem Ionisationsmanometer BAG gemessene Totaldruck als Funktion der Zeit nach dem Öffnen der Schleuse dargestellt. Man erkennt deutlich zwei Druckmaxima. Die Spektren zeigen, daß es sich bei dem ersten im wesentlichen um Gasmoleküle mit Massenzahlen von 2, 15, 28, 44, 46 (Gruppe) und 50 (Gruppe) handelt und bei dem zweiten um Moleküle mit der Massenzahl 77, 50-52 (Gruppe), 39 (Gruppe) und 28. Die mit dem Ionisationsmanometer BAG gemessenen Druckspitzen nach dem Öffnen der Schleuse betragen $2,3 \cdot 10^{-7}$ Torr bei -78°C , $3,2 \cdot 10^{-7}$ Torr bei 20°C und $(6-7) \cdot 10^{-7}$ Torr bei 127°C . Sie waren um den Faktor 10^{-2} bis 10^{-3} niedriger als bei den Octoil S-Messungen mit demselben Leitwert L und nach derselben Aufsammelzeit. Die Totaldruckmessungen mit dem Quarzfadenmanometer im abgeschlossenen Aufsammelvolumen nach dem Aufsammeln bei flüssig-Stickstoff-Temperatur ergaben die folgenden Werte für den Totaldruck. Dabei ist angenommen, daß das mittlere Molekulargewicht des Gases 44 beträgt.

a) Aufsammelzeit 7 Tage:

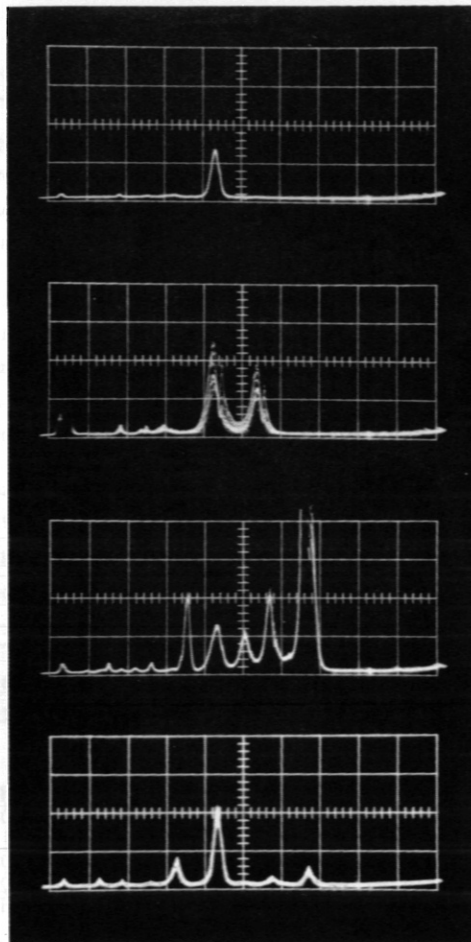
Bei der Desorptionstemperatur von 20°C wurde der Druck von $1,3 \cdot 10^{-5}$ Torr gemessen.

b) Aufsammelzeit 13,6 Tage:

Bei der Desorptionstemperatur von 20°C betrug der Druck $2 \cdot 10^{-5}$ Torr und bei 127°C betrug er $6,5 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Diese Messungen waren mit einem Fehler bis zu 20 % behaftet, da die Eigendämpfung des Quarzfadenmanometers gleich der Gasdämpfung eines Gases mit dem Molekulargewicht 44 und dem Druck $1,4 \cdot 10^{-5}$ Torr war.

Die Rückströmrates an Crackprodukten, die bei 77°K kondensierbar waren, betrug entsprechend den oben angegebenen Werten bei dem verwendeten Leitwert von 6 l/s, berechnet für Stickstoff, bei DC 705 $1,2 \cdot 10^{-11}$ Torr·l/s. Bei Octoil S betrug sie unter denselben Bedingungen $4 \cdot 10^{-9}$ Torr·l/s.



Restgas
 $8 \cdot 10^{-9}$ Torr

1-2 sec nach
 dem Öffnen

10 sec

3 min

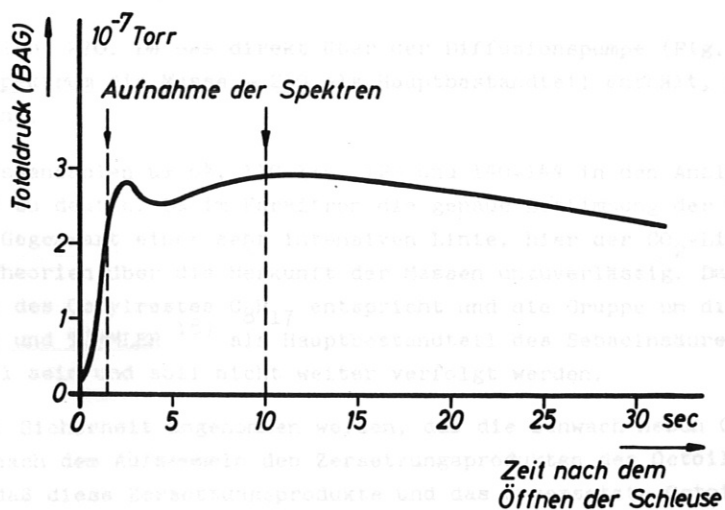
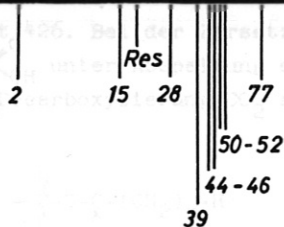
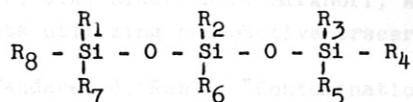


Fig. 11 Gasanalyse nach dem Öffnen der Schleuse (DC 705). Aufsammler-temperatur: 77°K , Desorptionstemperatur: 20°C
 a) Spektren
 b) Totaldruckmessung mit dem Ionisationsmanometer

Da das Restgas bei Octoil S vorzugsweise aus H_2 und CO_2 besteht und da das CO_2 in flüssig-Luft-Kühlfallen ausfrierbar ist, kann man also auch mit einer Öldiffusionspumpe ein relativ kohlenwasserstoffarmes Hochvakuum wie mit Quecksilber-Diffusionspumpen herstellen. Das gilt für kleine Leitwerte zwischen Diffusionspumpen und Rezipienten und für kurze Zeiten.

Bei dem Betrieb der Diffusionspumpen mit Silikonöl DC 705 traten bei der Gasanalyse ebenfalls wie bei Octoil S die Linien auf, deren Massenzahlen den Bruchstücken des ge crackten Treibmittels zuzuordnen sind. DC 705 ist ein Trimethyl-pentaphenyl-trisiloxan mit der Strukturformel



wobei R_1 bis R_8 jeweils eine der drei Methylgruppen $-CH_3$ oder eine der fünf Phenylgruppen $-C_6H_5$ ist. Besonders typisch für das Restgasspektrum von DC 705 ist das Auftreten des Phenylrestes mit dem Molekulargewicht 77. Es wurde von mehreren Autoren wie z.B. HUBER³²⁾, TOLMIE³³⁾ und GOSSELIN und BRYANT³⁴⁾ beobachtet. Außerdem ist H_2 im Restgasspektrum über DC 705 intensiv vorhanden, wie dieselben Autoren angeben.

Die geringe Rückströmrage, die über Diffusionspumpen mit DC 705 gemessen wurde, kann dadurch bedingt sein, daß die Crackprodukte des DC 705 besonders fest am Glas haften und bis $127^\circ C$ noch nicht merklich desorbieren. Dieser Effekt müßte jedoch mit anderen Mitteln, wie z.B. der "radiotracer"-Technik oder der Infrarotspektroskopie untersucht werden.

An dieser Stelle danke ich Herrn Dr. E.W. Blauth für sein Interesse an der Arbeit und seine wertvollen Anregungen und Vorschläge, Herrn E. Meyer für seine Hilfe bei den Gasanalysen mit dem Farvitron und den Herren Dr. H. Vernickel, B. Scherzer und R. Behrisch für ihre Diskussionen.

11) E.W. Blauth, "Dynamische Massenspektrometer", Vieweg-Verlag, Braunschweig (1965)

12) J.R. Hays, R. Behrisch, "Mass spectrometer studies on high vacuum materials", ORNL Report No. 1403 (1962)

13) K.L. Brack, V.B. Zolotarev, "New method of pumping hydrogen", Sov. Phys.-Techn. Phys. 11, 185 (1966)

14) Huber, Kerschbaum, "Messung kleiner Drücke mit einem schwingenden Quarzfaden", Z. Elektrochemie 20, 228 (1914)

15) G. Dietz, G. Godefray, "Etude de la recombinaison par les vapeurs d'huile dans un groupe de pompage différentiel", Le Vide 3, 243 (1961)

16) J. Hengeman, G. Kruif, "Desorption experiments under UHV conditions at low temperatures", Trans. 8th Int. Vac. Cong. II, 332 (1961)

17) E.B. Has, "Desorptionsspektroskopie bei tiefen Temperaturen", Vakuum-Technik 18, 66 (1965)

18) N. V. Aronova, E. Steierhöfer, R. Thümler, "Molekularmassenspektrographische Untersuchung von Diffusionspumpenleihen", Vakuum-Technik 12, 132 (1961)

19) W. Tretnar, "Zur Theorie des Farvitrons", Z. Angewandte Physik 14, 23 (1962)

20) D. Alpert, R.S. Baritz, "Ultra high vacuum", J. Appl. Phys. 25, 202 (1954)

21) W.K. Huber, E.A. Trendelenburg, "Recent development of ultra high vacuum systems using oil diffusion pumps", Vac. Symp. Trans. 1959, p. 146

22) W.K. Huber, E.A. Trendelenburg, "Massenspektrometeruntersuchungen von Restgasatmosphären an UHV-Pumpenleihen mit Quarfadenpumpen", Physikertagung Wien 1961

L I T E R A T U R

- 1) L. Maurice, H. Mozan, P. Duval, "Méthodes de mesure de la rétrodiffusion des pompes à flux de vapeur d'huile", Le Vide 117, 205 (1965)
- 2) P. Toffin, G. Legros, R.P. Henry, "Mesure in situ de la contrediffusion d'huile par la microvolumétrie des gouttes", Le Vide 117, 200 (1965)
- 3) J.G. Carter, J.A. Elder, R.D. Birkhoff, A.K. Roecklein, "Diffusion pump oil deposition measurements utilizing radioactive tracers", J. Vac. Sci. Techn. 2, 59 (1965)
- 4) S. Robin-Kandare, J. Robin, "Contamination des bâtis à évaporation par les vapeurs d'huile", Le Vide 120, 409 (1965)
- 5) R.W. Roberts, "Adsorption and decomposition of hydrocarbons on clean metal films", Appl. Phys. Brit. J. 14, 485 (1963)
- 6) R.W. Roberts, "Reactions of saturated hydrocarbons with clean rhodium films", Ann. N.Y. Acad. Sci. 101, 766 (1963)
- 7) R.W. Roberts, "Decomposition of n-propane and n-butane on clean rhodium films", J. Phys. Chem. 66, 1742 (1962)
- 8) R.W. Roberts, "A study of the adsorption and decomposition of hydrocarbons on clean iridium surfaces", J. Phys. Chem. 67, 2035 (1963)
- 9) A.J.B. Robertson, "Catalytic reactions on metal surfaces at very low gas pressures", Vacuum 16, 289 (1966)
- 10) R. Behrisch, E.W. Blauth, F. Melzner, E. Meyer, "Erweiterung des Meßbereiches bei einem elektrostatischen Massenspektrometer", (Physikertagung Wien 1961), Phys. Verh. 12, 332 (1961)
- 11) E.W. Blauth, "Dynamische Massenspektrometer", Vieweg-Verlag, Braunschweig (1965)
- 12) J.R. Sites, R. Baldock, "Mass spectrometer studies on high vacuum materials", ORNL Report No. 1405 (1952)
- 13) F.I. Busol, V.B. Yuferov, "New method of pumping hydrogen", Sov. Phys.-Techn. Phys. 11, 125 (1966)
- 14) Haber, Kerschbaum, "Messung kleiner Drucke mit einem schwingenden Quarzfaden", Z. Elektrochemie 20, 296 (1914)
- 15) G. Blet, O. Condeyras, "Etude de la contamination par les vapeurs d'huile dans un groupe de pompage classique", Le Vide 19, 233 (1964)
- 16) J. Hengevoss, W.K. Huber, "Desorption experiments under UHV conditions at low temperatures", Trans. 8th Nat. Vac. Symp. II, 1332 (1961)
- 17) E.B. Bas, "Desorptionsspektrometrie bei tiefen Temperaturen", Vakuum-Technik 14, 66 (1965)
- 18) M. v.Ardenne, K. Steinfeld, R. Tümmeler, "Molekül-massenspektrographische Untersuchung von Diffusionspumpenölen", Vakuum-Technik 12, 135 (1963)
- 19) W. Tretner, "Zur Theorie des Farvitrons", Z. angewandte Physik 14, 23 (1962)
- 20) D. Alpert, R.S. Buritz, "Ultra high vacuum", J. Appl. Phys. 25, 202 (1954)
- 21) W.K. Huber, E.A. Trendelenburg, "Recent development of ultra high vacuum systems using oil diffusion pumps", Vac. Symp. Trans. 1959, p. 146
- 22) W.K. Huber, E.A. Trendelenburg, "Massenspektrometeruntersuchungen von Restgasatmosphären an UHV-Pumpständen mit Öldiffusionspumpen", Physikertagung Wien 1961

- 23) P. Jahn, J. Zähringer, "Massenspektrometrische Untersuchungen im Ultrahochvakuumbereich", Vakuu-Technik 10, 138 (1961)
- 24) H. Hoch, "Mesure des pressions totales et partielles entre 10^{-10} et 10^{-12} torr", Le Vide 123, 221 (1966)
- 25) G. Reich, F. Flecken, "Analysis of partial pressures by means of omegatron and farvitron", Vacuum 10, 35 (1960)
- 26) J.H. Carmichael, W.J. Lange, "The use of copper foil isolation traps with ultra high vacuum systems", Vac. Symp. Trans. 1958, p. 137
- 27) G. Lewin, "Fundamentals of vacuum science and technology", McGraw-Hill (1965), p. 73
- 28) D. Alpert, "Basic vacuum physics and technology", CSL, University of Illinois, Report I-105, 1961
- 29) A. Klopfer, "Gasanalysen in Vacuumsystemen", De Ingenieur 74, 72 (1962)
- 30) N. Milleron, "Progress report on diffusion pump development", Report UCRL-7505-T
- 31) B.B. Dayton, "The speed of oil and mercury diffusion pumps for hydrogen, helium, and deuterium", Rev. Sci. Instr. 19, 793 (1948)
- 32) W.K. Huber, "Analyse des gaz residuels au-dessus d'une pompe à diffusion dans un système à ultra-vide", Le Vide 123, 202 (1966)
- 33) E.D. Tolmie, "The mass spectrographic analysis of a residual atmosphere above silicone 705 in a 6-inch pump", Vacuum 15, 497 (1965)
- 34) C.M. Gosselin, P.J. Bryant, "Residual-gas analysis of a DC 705 out-diffusion-pumped UHV system", J. Vac. Sci. Techn. 2, 293 (1965)