

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

ÜBER DIE PUMPWIRKUNG VON HF-ENTLADUNGEN
UND GLÜHENDEN FLÄCHEN IN DEUTERIUM ⁺)

von

Erich W. Blauth
Erwin H. Meyer
Fred Schwirzke

IPP 2/6

23.8.1961

- Vakuum-Laborbericht Nr. 006 -

⁺) In gekürzter Form vorgetragen auf der V. Internationalen Konferenz über Ionisationsphänomene in Gasen, München 1961

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.

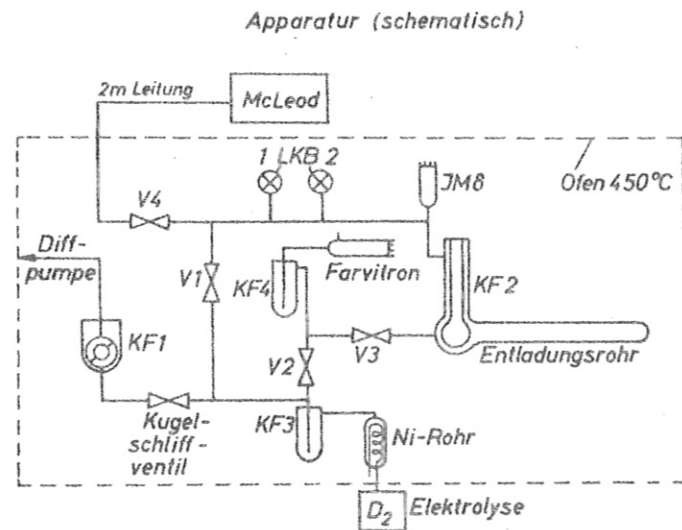
1. Problem

Wird in einer Glasapparatur mit ausreichend sauberen Wänden eine Gasentladung in Wasserstoff gebrannt, so sinkt der Wasserstoffdruck, wenn der Rezipient mit einer Flüssig-N₂-Kühlfalle in Verbindung steht. Die Erscheinung wurde zuerst von M. C. Johnson 1929¹⁾ beschrieben. Langmuir hatte 1912²⁾ den gleichen Sachverhalt mit einem glühenden Wolframfaden beobachtet. Langmuir führte die Druckabnahme auf eine Sorption von atomarem Wasserstoff an der Glaswand zurück. Diese Erklärung übernahm auch Johnson für seine HF-Entladung.

In dieser Arbeit soll geprüft werden, ob neben der Sorption von H an der Wand noch die Möglichkeit besteht, daß sich aus dem dissoziierten Wasserstoff mit dem Sauerstoff oder den OH-Gruppen³⁾ des Glases Wasser bildet und dieses, besonders an gekühlten Flächen, in großer Menge festgehalten wird.

2. Versuchsaufbau

Fig. 1 zeigt das Schema des Versuchsaufbaues.



Z 102
32.383

Fig. 1

Diffp.: Hg-Diffusionspumpe Q 13
KF 1 - 4: Kühlfallen
Kugelschliff: Kugelschliffventil zum Drosseln der Sauggeschwindigkeit der Diffusionspumpe
V 1 - 4: Granville-Phillips Ganzmetall-UHV-Ventile
Farv.: Farvitron Massenspektrometerröhre zur Gasanalyse
Ni-Rohr: Diffusionsventil für Deuterium und Wasserstoff
IM 8: Ionisationsmanometerröhre IM 8
LKB 1,2: LKB Vorvakuummeßröhren zum Messen hoher Wasserstoffdrücke

Das McLeod-Manometer war nur zu den unter Punkt 5 beschriebenen Versuchen angeschmolzen.

Die Hg-Pumpe evakuierte über ein UHV-Einlaßventil (V 1) das Entladungsrrohr (Pyrexglas) mit der Kühlfalle (KF 2). Über ein zweites Ventil (V 3) konnte in jeder Phase des Versuches Gas zur Analyse im Massenspektrometer (Farvitron⁴) der Fa. Leybold) entnommen werden. Mit der Kühlfalle (KF 4) vor dem Farvitron war es möglich, Wasser vom Spektrometer fernzuhalten (am Heizfaden dissoziiertes Wasser kann Wasserstoff vortäuschen). Gefüllt wurde die Apparatur über ein Ni-Diffusionsventil und eine Kühlfalle (KF 3), um evtl. bei der Diffusion entstehendes Wasser festzuhalten. Das Ventil V 2 gestattete die zur Analyse ins Farvitron eingelassenen Gase wieder abzupumpen.

Die Druckmessung erfolgte durch kurzzeitiges Einschalten des Ionisationsmanometers, wobei durch Blindversuche sichergestellt wurde, daß unter den gegebenen Verhältnissen durch die Pumpwirkung des Manometers keine Verfälschung der Meßergebnisse auftrat.

Das Endvakuum der Anlage lag bei etwa $4 \cdot 10^{-10}$ Torr.

3. Ergebnisse

3,1. Pumpwirkung der HF-Entladung.

Das Entladungsrohr (60 cm lang, 4 cm Durchmesser) wurde mit Deuterium gefüllt, die Kühlfalle gekühlt und die Entladung mit einem 10 MHz-Sender gezündet. Der Druck sinkt und erreicht in kurzer Zeit Werte von 10^{-7} Torr und darunter⁺⁾. Ein Beispiel für den Druckverlauf in Abhängigkeit von der Zeit gibt Fig. 2 mit den Kurven a. Sie verlaufen nach einiger Zeit horizontal, weil kein Deuterium mehr vorhanden ist. Wiederholt man diesen Versuch mehrmals, so nimmt der Druck mit jedem Male langsam ab. Die Zeit, die die Entladung brennen müßte, um ein Tausendstel des Anfangsdruckes zu erreichen, nahm von 14 Minuten beim 1. Versuch auf 143 Minuten beim 19. Versuch zu. Dabei handelt es sich offenbar um die gleiche "Erschöpfungserscheinung", die Langmuir²⁾ und Johnson¹⁾ beschrieben. Ebenfalls auf diese "Erschöpfung" ist der Verlauf der Kurven b in Fig. 2 zurückzuführen. Dazu wurde die zehnfache Menge

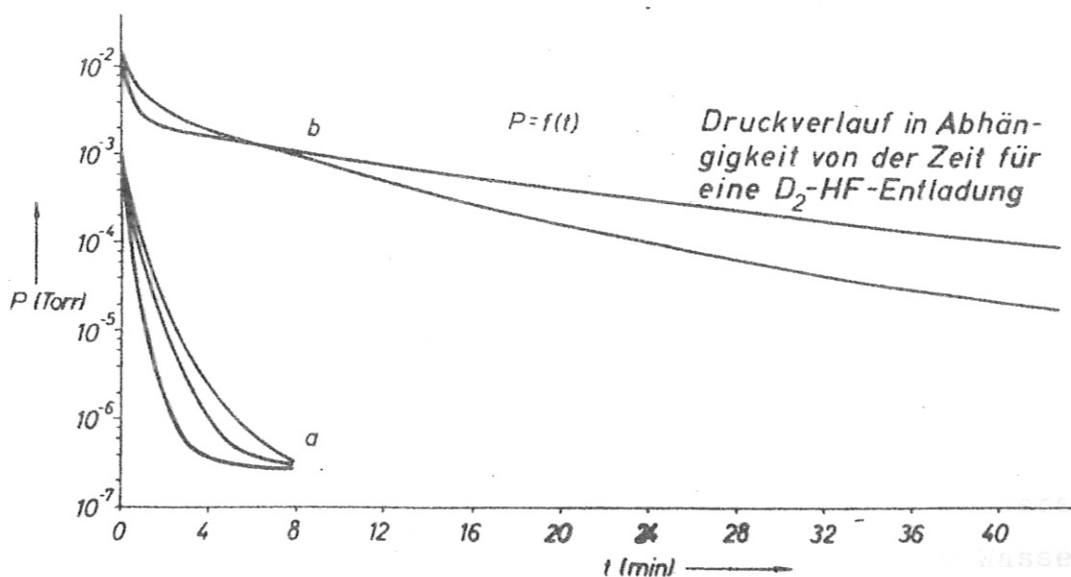


Fig. 2

D_2 , also 10^{-2} Torr, eingefüllt und durch die Entladung weggepumpt. Der Druck sinkt zunächst ebenso schnell wie in den Kurven a

^{+) Es ist bemerkenswert, daß Hochfrequenzentladungen in relativ kleinen Gefäßen bis zu solch niedrigen Drücken brennen.}

gezeigt, geht aber dann in einen flacheren Abfall über, obwohl noch Deuterium vorhanden ist.

Aus der Druckabnahme und dem Volumen der Apparatur (1ℓ) läßt sich die Sauggeschwindigkeit S der Entladung berechnen. Fig. 3 zeigt den Verlauf von S in Abhängigkeit von der Zeit. Dabei beziehen

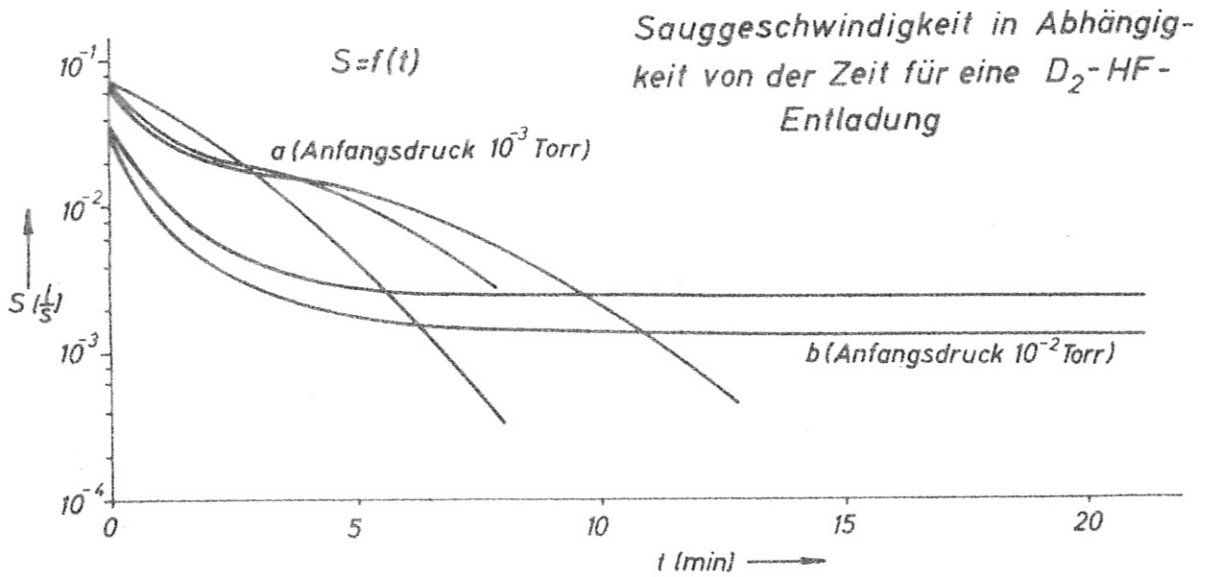


Fig. 3

sich die Kurven a wieder auf 10^{-3} , die Kurven b auf 10^{-2} Torr Anfangsdruck.

Langmuir erklärt diesen Effekt damit, daß atomarer Wasserstoff die Wand mit einer Schicht bedeckt und dann weiterer Wasserstoff nicht mehr gebunden werden kann. Damit läßt sich aber nicht verstehen, warum die Pumpwirkung bei wiederholten Versuchen abnimmt, selbst wenn zwischendurch ausgeheizt oder kurz belüftet wurde. Wie wir später zeigen, besteht der größte Teil der Pumpwirkung in einer Wasserbildung aus D und den OH-Gruppen des Glases. Das langsame Sinken des Druckes trotz Anwesenheit von Deuterium wird als eine behinderte Wasserbildung an der Wand gedeutet.

3,2. Pumpwirkung von heißen Flächen.

Die Versuche wurden ähnlich wie oben beschrieben ausgeführt. An Stelle der HF-Entladung trat wahlweise der Wolframheizfaden einer Ionisationsmanometerröhre IM 8 oder ein Wolframvand (40x8x0,01 mm). Die Erscheinungen waren die gleichen wie bei der HF-Entladung. Fig. 4 zeigt den Druckverlauf für das Wolframband (WB) bei einer

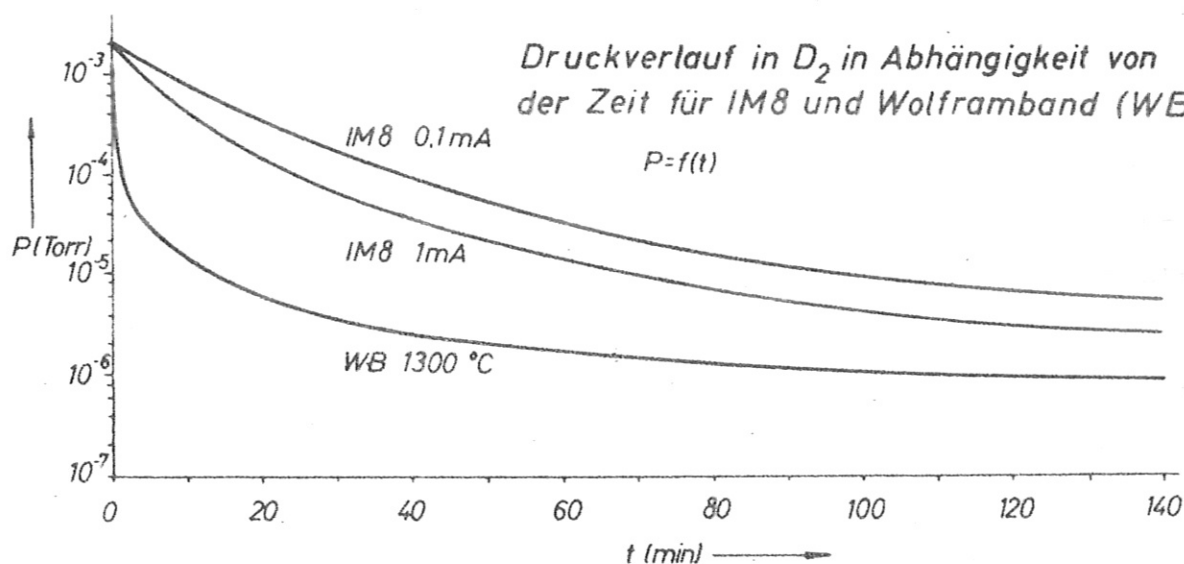


Fig. 4

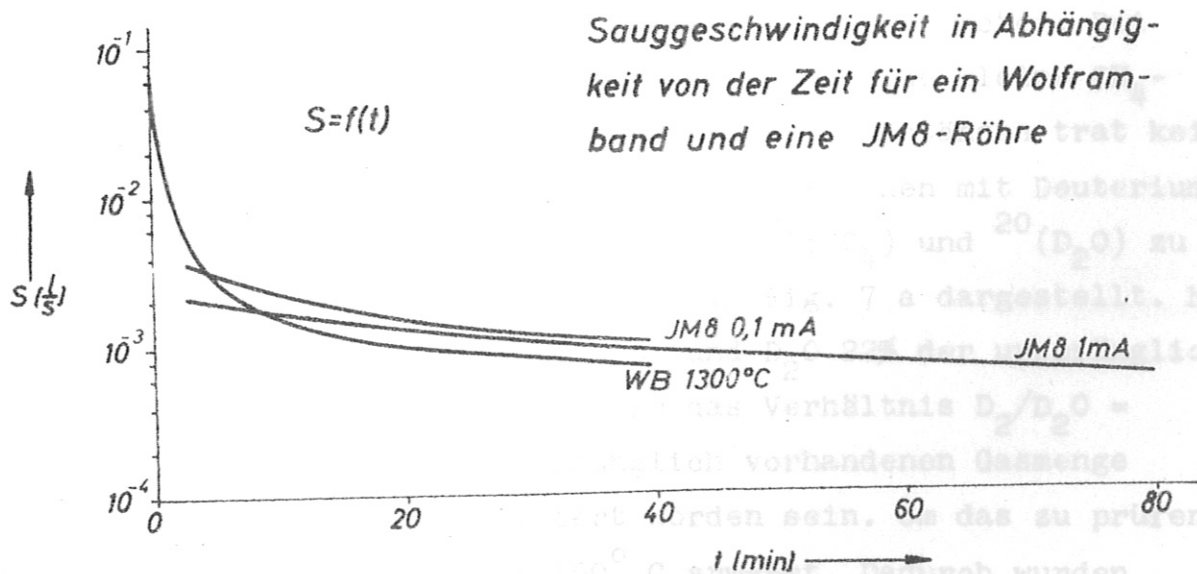


Fig. 5

Temperatur von 1300°C und für die IM 8 - Röhre bei verschiedenen Emissionsströmen. Den Verlauf der daraus berechneten Sauggeschwindigkeit zeigt Fig. 5.

Bei diesen Temperaturen beträgt die Dissoziation des D_2 im Gleichgewicht bis zu einigen Prozent, während die Ionisierung um sehr viele Größenordnungen kleiner ist. Man kann daraus also schließen, daß für die Pumpwirkung keine Ionisierung nötig ist, die Dissoziation genügt.

3,3. Reaktionsprodukte des Deuteriums.

In der Zusammensetzung des nach dem Abtauen der Kühlfalle freiwerdenden Gases zeigte sich kein Unterschied zwischen den Experimenten mit der Entladung und den Experimenten mit der geheizten Metallfläche. Das Gas bestand aus D_2 und D_2O . Die qualitative Analyse wurde mit dem Farvitron durchgeführt. Die Mengen der freige gewordenen Gase wurden durch Druckmessungen vor und nach einer Kondensation des D_2O -Dampfes an der Kühlfalle bestimmt.

Ein Beispiel der Gaszusammensetzung in verschiedenen Phasen des Versuches zeigt Fig. 6. Der CO -Anteil im Massenspektrum entsteht durch die Reaktion des von der Kühlfalle kommenden Wassers mit dem Kohlenstoff des glühenden Heizfadens im Spektrometer. Bei Ölpumpständen trat als weitere Verunreinigung eine kleine CH_4 -Linie auf. Bei H_2 -Entladungen in Quecksilberpumpständen trat kein CH_4 auf. Damit ist bei den beschriebenen Versuchen mit Deuterium keine Verwechslungsmöglichkeit zwischen $^{20}(\text{CD}_4)$ und $^{20}(\text{D}_2\text{O})$ zu befürchten. Die Mengenverhältnisse sind in Fig. 7 a dargestellt. Nach dem Abtauen der Kühlfalle machten D_2 und D_2O 22% der ursprünglich eingefüllten Gasmenge aus. Dabei war das Verhältnis $\text{D}_2/\text{D}_2\text{O} = 15/85$. Die übrigen 78% der ursprünglich vorhandenen Gasmenge müssen von den Glaswänden sorbiert worden sein. Um das zu prüfen, wurde die ganze Apparatur auf 150°C erwärmt. Dadurch wurden weitere 18% der eingefüllten Gasmenge mit der Zusammensetzung $\text{D}_2/\text{D}_2\text{O} = 16/84$ frei. Es sind damit also 40% wiedergefunden

worden. Um den Rest noch quantitativ nachzuweisen, wurde die Desorptionstemperatur auf 250° C gesteigert (Fig. 7 b). Dabei

Gasanalyse: Massenspektrum
a nach Anhalten der Entladung
b beginnendes Abtauen der Kühlfalle
c nach Abtauen der Kühlfalle

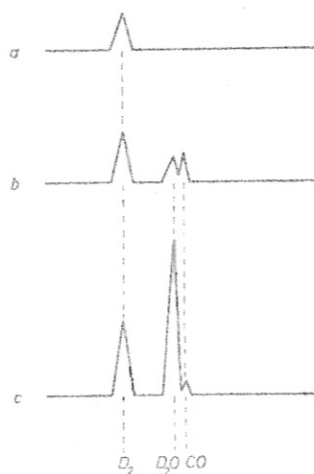
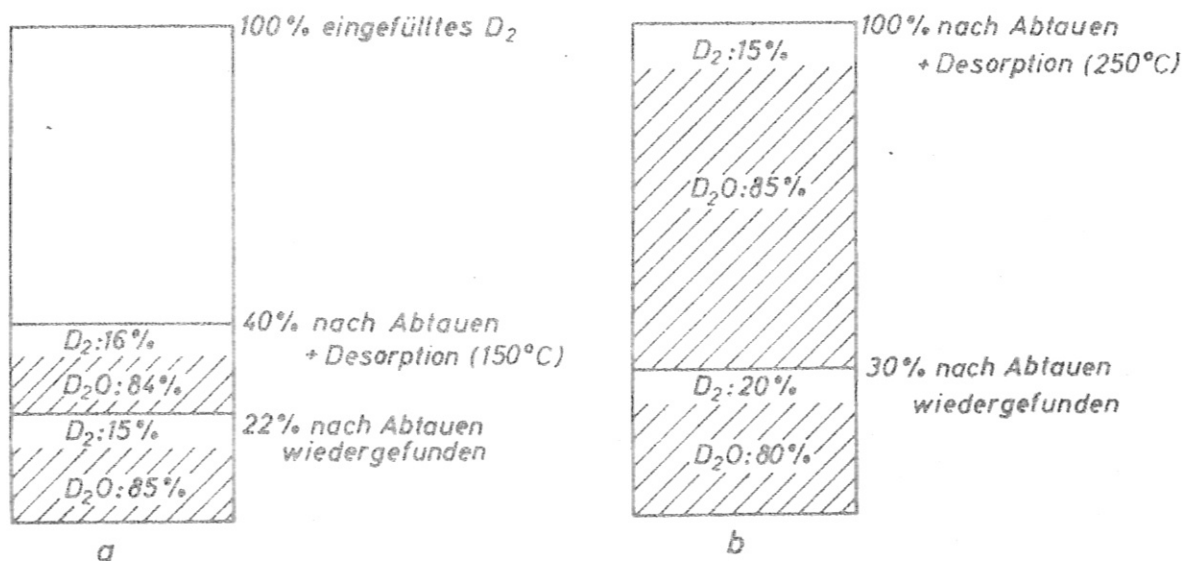


Fig. 6



Gasbilanz

Fig. 7 a, b

wurde die gesamte eingefüllte Gasmenge wiedergefunden. Das Verhältnis von D_2 zu D_2O beträgt dabei 15/85.

Folgende Leerversuche wurden durchgeführt:

a) Nach dem üblichen Ausheizprozess wurde die UHV Apparatur ohne vorherige Wasserstoff-Füllung und ohne Betrieb des Wolframbandes bei $250^\circ C$ desorbiert.

Ergebnis: Es wurden 10^{-5} Torr·Liter Gas der Zusammensetzung Permanentgas zu kondensierbarem Dampf wie 3 zu 97 frei.

b) Gleicher Versuch wie a), es wurde jedoch nach dem üblichen Ausheizprozess Wasserstoff eingefüllt und vor der Desorption wieder abgepumpt. Ergebnis: Es wurden $8 \cdot 10^{-5}$ Torr·Liter Gas der Zusammensetzung Permanentgas zu Dampf wie 30 zu 70 frei (der Wasseranteil ist auf die nicht zu vermeidende kurzzeitige Druckmessung mit dem Manometer zurückzuführen).

Der durch den Leereffekt verursachte Fehler ist also kleiner als 5%.

4. Versuche mit strömendem Wasserstoff.

In einer Arbeit von Hickmott ⁵⁾ wird ein Versuch beschrieben, bei dem Wasserstoff eine Apparatur durchströmt, die einen glühenden Wolframfaden und eine Kühlfalle enthält. Nach dem Abschalten des Wolframfadens und Abtauen der Kühlfalle beobachtet Hickmott einen Druckanstieg (Fig. 8). Hickmott übernimmt die Erklärung von Langmuir und macht dafür nur den an der Kühlfalle festgehaltenen atomaren Wasserstoff verantwortlich.

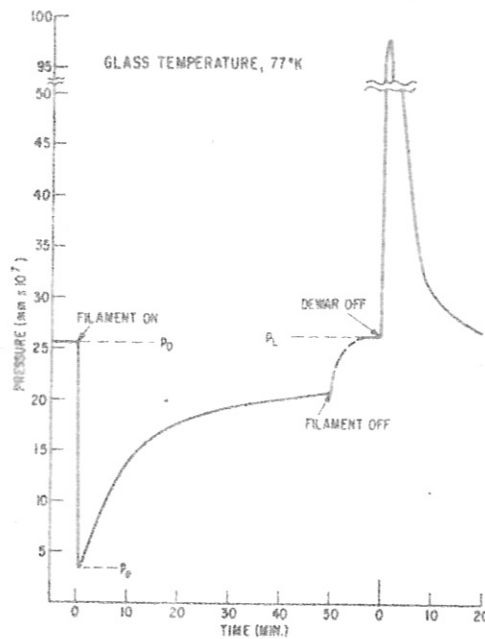
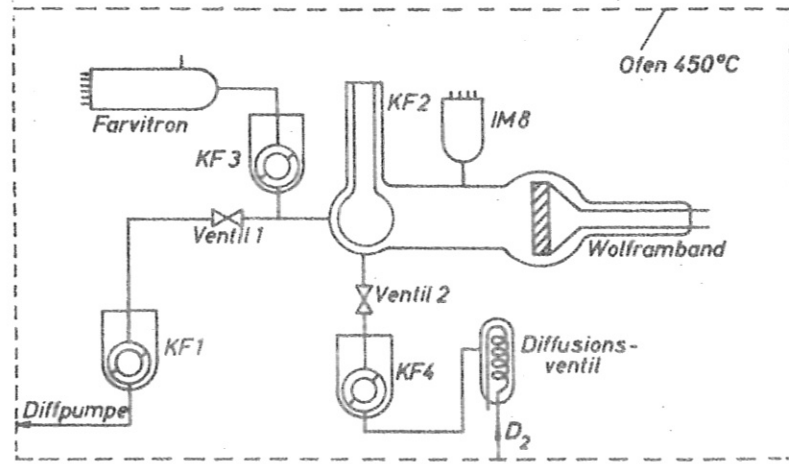


FIG. 2. Pressure changes due to interaction of atomic hydrogen glass. Glass temperature, 77°K. Filament temperature, 1325°K. Constant flow of hydrogen, 2.5×10^{13} molecules/sec.

Fig. 8

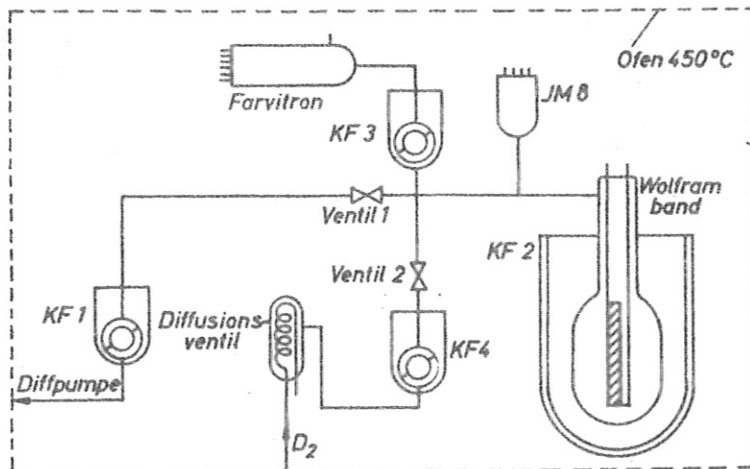
Versuch nach Hickmott (App.1)



Z 103
32.383

Fig. 9

Versuch nach Hickmott (App.2)



Z 104
32.383

Fig. 10

Wir führten das Hickmott-Experiment noch einmal durch mit den Apparaturen nach Fig. 9 und Fig. 10. Dabei kamen wir zu dem in Fig. 11 dargestellten Ergebnis, das der Erklärung Hickmotts nicht entspricht. Das beim Abtauen der Kühlfalle freiwerdende Gas bestand aus Wasser und Wasserstoff (das CO entsteht wieder aus der Reaktion des Wassers mit dem Kohlenstoff des Heizfadens). Aus den unter den Peaks liegenden Flächen lassen sich die Mengen berechnen. Es wurde ein Verhältnis von $D_2/D_2O = 20/80$ in Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Versuchen gefunden.

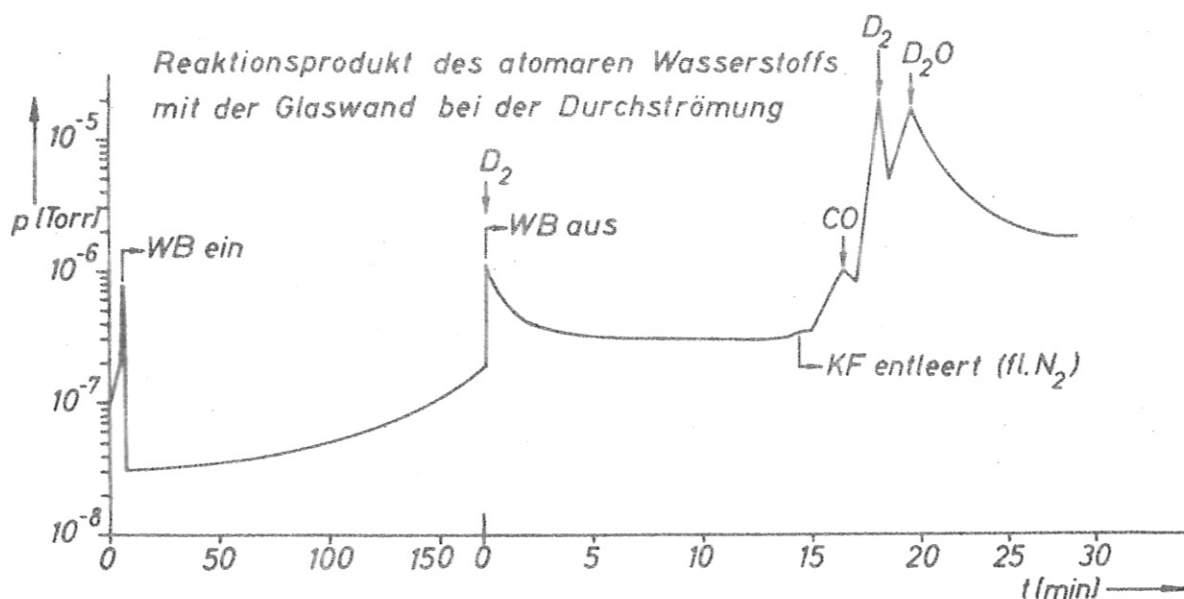
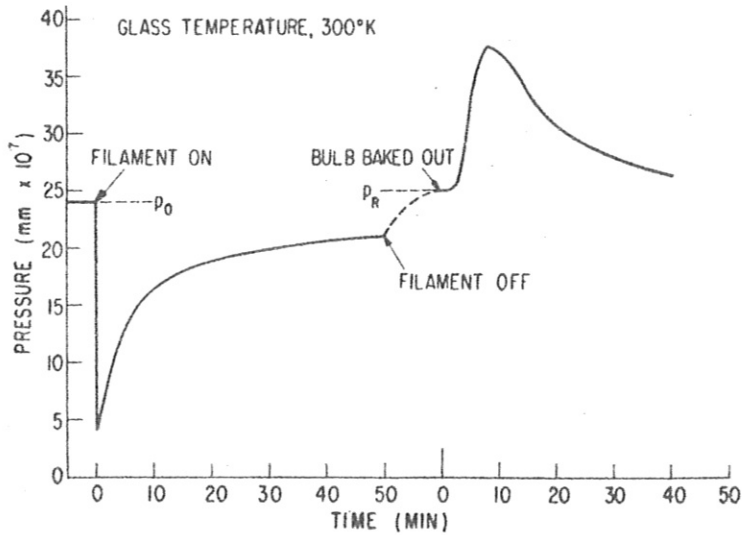


Fig. 11

In einem zweiten Experiment Hickmotts ist die Kühlfalle nicht gefüllt. Das von den Wänden festgehaltene Gas wird durch Erwärmen auf $250^{\circ}C$ desorbiert (Fig. 12). Wegen des langsameren Temperaturanstieges ist die Spitze weniger scharf. Auch dieser Versuch wurde nachgebildet. Ergebnis: Fig. 13. Im Farvitron konnten bei der Desorption wieder Wasser und Wasserstoff nachgewiesen werden. Die einzelnen Gase ließen sich aber wegen der langsamen Erwärmung nicht mehr quantitativ während des Desorptionsprozesses trennen.

In einem weiteren Versuch wurden von uns die bei 300°C desorbierten Gase aufgefangen und anschließend im Farvitron unter Zuhilfenahme des üblichen Kondensationsverfahrens mit fl. N_2 analysiert. Es ergab sich in guter Übereinstimmung mit den anderen Versuchen ein Verhältnis $\text{D}_2/\text{D}_2\text{O} = 20/80$.

Beim Abschalten des Wolframbandes tritt eine Druckspitze auf. Mit dem Farvitron wurde nachgewiesen, daß sie aus Deuterium besteht. Die Produktion des atomaren Deuteriums hört mit dem Abschalten des Wolframbandes praktisch auf. Das heißt, daß die vermutete Sorptionsschicht atomaren Deuteriums auf der Wand nicht mehr ergänzt wird. Das freiwerdende Deuterium führt zu dem Druckanstieg.



Pressure changes due to interaction of atomic hydrogen with glass. Glass temperature, 300°K . Filament temperature, 1325°K . Constant flow of hydrogen, 2.4×10^{12} molecules/sec.

Fig. 12

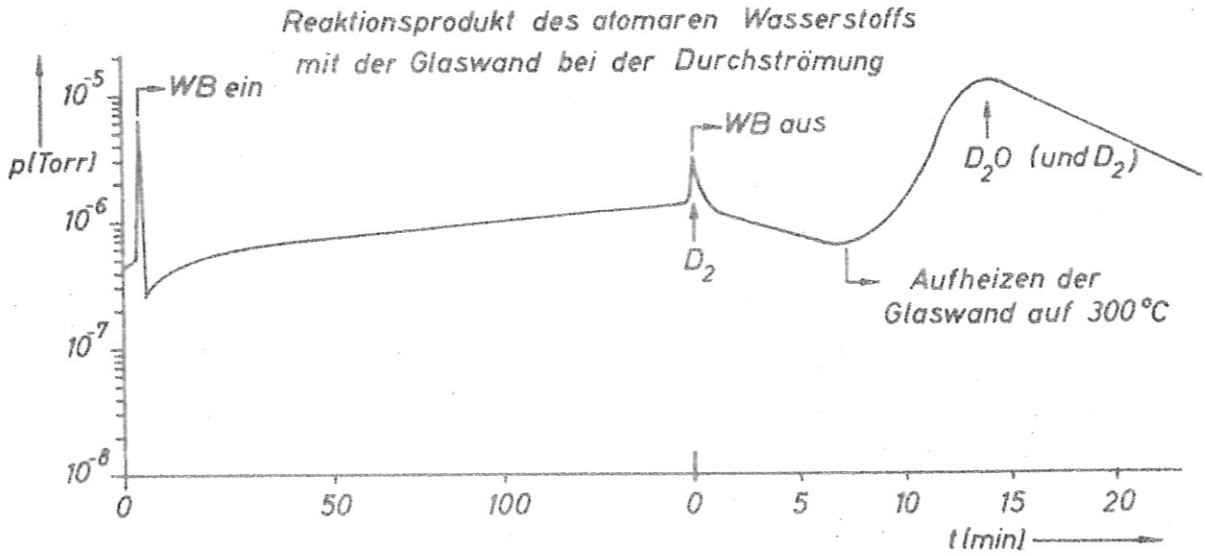


Fig. 13

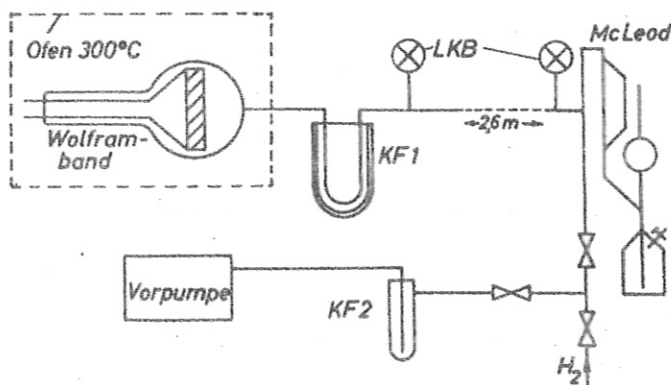
Das anschließende Absinken des Druckes wird durch eine Abkühlung des Gases und die Pumpwirkung des Manometers verursacht.

5. Diskussion der Ergebnisse

Während Langmuir nach dem Abtauen der Kühlfalle durch erneutes Kühlen kein Gas mehr kondensieren kann und daraus auf die Abwesenheit von Wasser schließt, sind bei uns etwa 80% der freigesetzten Gase wieder kondensierbar und im Massenspektrometer als Wasser nachweisbar.

Da Langmuir seine Druckmessungen mit dem Mc.Leod-Manometer durchführte, vermuteten wir, daß der Fehler dort zu suchen ist. Wir führten den Versuch Langmuirs noch einmal durch. Die nach den Angaben Langmuirs aufgebaute Apparatur zeigt Fig. 14.

Apparatur nach Langmuir



Z 105
32.383

Fig. 14

Tatsächlich ergaben Versuche mit dem Mc.Leod ein Verhältnis von $D_2/D_2O = 97/3$, während ein gleichzeitig betriebenes LKB-Meßgerät $D_2/D_2O = 6/94$ anzeigte. Die Messung mit dem Mc.Leod führt bei Anwesenheit von Wasserdampf zu sehr großen Fehlern. Um diese auszuschalten, gibt Bültmann ⁶⁾ ein Verfahren an, das es gestattet, Dampf- und Permanentgasanteil zu trennen.

Bültmann arbeitet mit variablem Kompressionsverhältnis. Als Maß für das Kompressionsverhältnis ist die freie Länge der Kompressionskapillare aufgetragen (Fig. 15). Abnehmende Länge bedeutet also zunehmende Kompression. Reines Permanentgas würde den Verlauf der Kurve 1 zeigen: Konstante Druckanzeige bei jeder Kompression. Ein Gemisch aus Dampf und Permanentgas (Kurve 2) zeigt zunächst konstanten Druck (a). Ab einer bestimmten Kompression wird Dampf verflüssigt und der aus den Mc.Leod-Ablesungen errechnete Druck verläuft nach Ast b. Eine Extrapolation der Geraden auf $l = 0$ (d.h. unendliche Kompression)

liefert den Permanentgasdruck. Aus der Steigung der Geraden *b* läßt sich der Sättigungsdruck der flüssigen Physe in der Kompensationskapillare berechnen. Der im Rezipienten vorhandene Partialdruck des Dampfes ergibt sich als Differenz des Totaldruckes (Kurve 2 *a*) und des Permanentgaspartialdruckes.

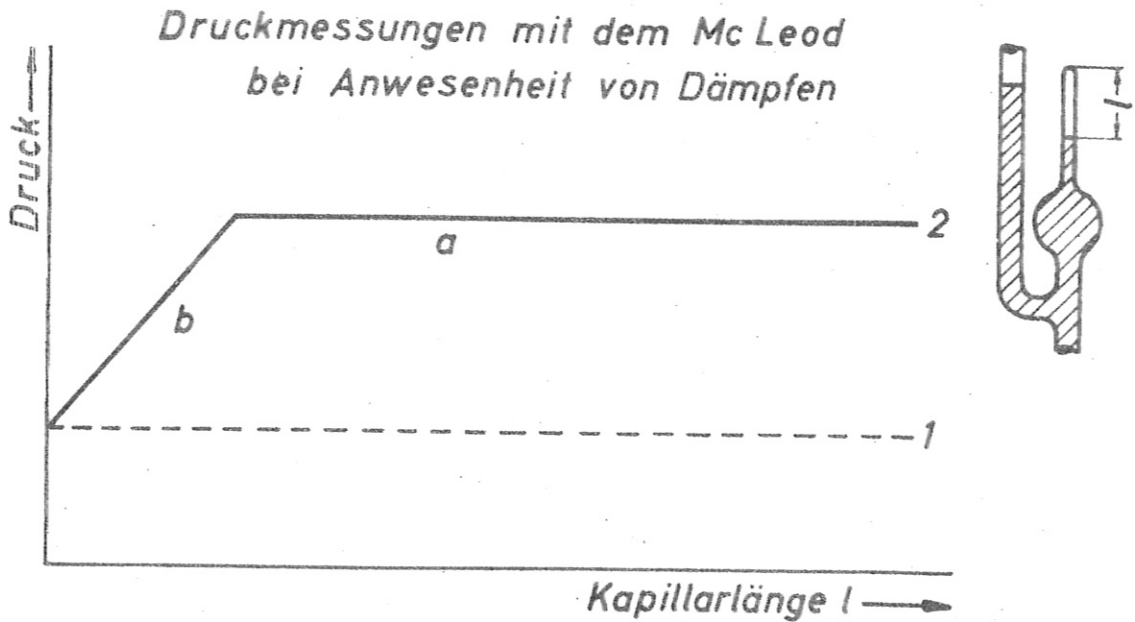


Fig. 15

Auf diese Weise ausgewertete Langmuir-Versuche ergaben ein Verhältnis $D_2/D_2O = 10/90$, in Übereinstimmung mit unseren Messungen.

Die Messungen an Dampf-Permanentgasgemischen mit dem McLeod wurden sorgfältiger durchgeführt und ergaben über die Arbeit von Bültemann hinausgehende Einzelheiten, die nach Ergänzung in einer gesonderten Arbeit dargestellt werden sollen.

Zusammenfassung

Es wurde mit einer HF-Entladung oder einem glühenden Wolframband atomares Deuterium erzeugt und dessen Wechselwirkung mit der Glaswand untersucht. Es wurde gefunden, daß sich vermutlich mit den freien OH-Gruppen in den Hohlräumen des Glasnetzwerkes Wasser bildet, das in großen Mengen an gekühlten Flächen und Glaswänden festgehalten wird. Das als Deuterium an Kühlfalle und Glaswand festgehaltene Gas macht nur etwa 20% der gesamten Gasaufzehrung aus. Der Widerspruch zu Messungen Langmuirs konnte geklärt werden. Das Experiment Hickmotts wurde nachgeprüft und eine ebenfalls überwiegende Wasserbildung gefunden.

Experimente mit Quarz- und Metallentladungsgefäßen sowie mit anderen Gasen sollen noch durchgeführt werden.

Wir danken Fräulein H. Schulze und Herrn B. Scherzer für Diskussionen und Herrn R. Lang für die Ausführung von Messungen, sowie Herrn Ehrlich, Herrn Rebischki und Herrn Zitzmann für ihre wertvolle Hilfe.

E. Meyer, E. Blauth.

Literatur:

- 1) M.C.Johnson, Proc. Roy. Soc. A 123, 603, 1929
- 2) J. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 34, 1310, 1912
- 3) H. Scholze, Glastechnische Berichte 32, 1958
- 4) W. Tretner, Z. angew. Phys. 11, 315, 1959
- 5) T. W. Hickmott, J. Appl. Phys. 31, 128, 1960
- 6) H. J. Bültemann, Vak. Technik, 8, 104, 1959