

Probe	Gew. in g	BW in mg	HNO ₃ in cal	E _a cal/μV	ΔE _a cal/μV	E _{sa} cal/μV
1	0,431418	4,461	4,32	0,199316	0,000006	0,199310
2	0,408193	4,474	4,55	0,199376	0,000006	0,199370
3	0,401650	4,360	3,40	0,199375	0,000006	0,199319
4	0,417216	4,419	3,63	0,199370	0,000006	0,199364
5	0,465822	4,736	4,47	0,199292	0,000006	0,199286
Mittel: 0,199330 ± 0,000015 cal/μV; mittlerer Fehler des Mittels: m = ± 0,008%.						

Tab. 2. Hippursäure.

Die Differenz zwischen den Durchschnittswerten beider Versuchsreihen beruht auf der nicht ausreichenden Reinheit und der damit willkürlich festgelegten Verbrennungswärmen der beiden Substanzen. Beide Werte, insbesondere jedoch der aus den Verbrennungsversuchen mit Hippursäure, lassen die Empfindlichkeit des

Kalorimeters anschaulich erkennen. Weitere Messungen¹¹ haben gezeigt, daß ein mittlerer Fehler unter ± 0,01% gut zu erreichen ist.

¹¹ Hierüber wird in späteren Mitteilungen berichtet.

Kryopumpversuche mit Wasserstoff unter Ultrahochvakuum-Bedingungen im Bereich zwischen 4,2 °K und 2,5 °K (I)

Von J. HENGEVOSS und E. A. TRENDELENBURG

Balzers AG, Balzers, Fürstentum Liechtenstein
(Z. Naturforsch. 18 a, 481—489 [1963]; eingegangen am 20. Januar 1963)

In einer speziell für Meßzwecke gebauten Kryopump-Anordnung wird die Sauggeschwindigkeit, die eine mit flüssigem Helium gekühlte Oberfläche auf Wasserstoff ausübt, gemessen. Durch Abpumpen des verdampfenden Heliums gelingt es, die Temperatur des Heliumbades bis auf 2,5 °K zu erniedrigen. Aus den bei verschiedenen Temperaturen gewonnenen Sauggeschwindigkeitskurven läßt sich die Dampfdruckkurve des Wasserstoffs konstruieren. Weiterhin wird der Cryotrapping-Effekt an Gemischen von Argon und Wasserstoff untersucht. Es wird gefunden, daß eine mit unter Atmosphärendruck siedendem Helium gekühlte Oberfläche (4,2 °K) in Gegenwart von Argon auch unterhalb von 10⁻⁶ Torr eine kräftige Pumpwirkung ausübt, während reiner Wasserstoff nur oberhalb 10⁻⁶ Torr kondensiert.

Bei Kryopumpen mit flüssigem Helium besteht die Schwierigkeit, den Wasserstoff, einen wesentlichen Bestandteil der Restgasatmosphäre, aus dem System zu entfernen. Eine Kryopumpe übt nämlich nur auf solche Gase eine Saugwirkung auf, deren Partialdruck größer ist als ihr Sättigungsdampfdruck bei Kondensatortemperatur (4,2 °K). Nun ergibt eine Extrapolation der Dampfdruckkurve von hohen Temperaturwerten ausgehend, daß der Sättigungsdampfdruck des Wasserstoffs bei 4,2 °K größer als 10⁻⁷ Torr sein muß. Man kann daher bei alleiniger Verwendung von Kryopumpen prinzipiell kein Ultrahochvakuum erzeugen.

Die Extrapolation der Dampfdruckkurve erfolgt über mehr als 6 Zehnerpotenzen und ist daher sehr unsicher. Genauere Messungen über ihren Verlauf wurden von BOROVIK und Mitarbeitern¹, GEISLER², SCHULZE³ sowie KLIPPING u. MASCHER⁴ durchgeführt. Die von den genannten Autoren bei 4,2 °K gemessenen Werte des Sättigungsdampfdruckes streuen zwischen 2,5 · 10⁻⁷ und 1,4 · 10⁻⁶ Torr. Diese starken Unterschiede zwischen den einzelnen Ergebnissen sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Messungen zum Teil in Apparaturen durchgeführt worden sind, die für den Zweck praktischer Anwendungen gebaut worden waren, sich jedoch nicht für

¹ E. S. BOROVIK, S. F. GRISHIN u. E. YA. GRISHINA, Zhur. Tekhn. Fiz. 30, 539 [1960].

² W. GEISLER, Interner Laborbericht des Instituts für Plasma-physik, München-Garching, unveröffentlicht.

³ H. SCHULZE, Interner Laborbericht des Instituts für Plasma-physik, München-Garching, unveröffentlicht.

⁴ G. KLIPPING u. W. MASCHER, Sauggeschwindigkeiten einer tiefgeköhlten Fläche für Stickstoff und Wasserstoff, vorge-tragen auf der deutschen Physikertagung in Stuttgart 1962.



die Durchführung von genaueren Messungen eigeneten.

Es läßt sich nun auf drei verschiedene Weisen erreichen, daß ein mit flüssigem Helium gekühlter Kondensator auch unterhalb 10^{-7} Torr eine Pumpwirkung auf den Wasserstoff ausübt.

1. Man nutzt die Adsorptionswirkung an der tiefgeköhlten Oberfläche aus. Hierzu muß die Oberfläche zuvor durch gründliches Ausheizen von anhaftenden Fremdschichten befreit worden sein. Unmittelbar nach dem Abkühlen werden dann die auftretenden Wasserstoffmoleküle an der Oberfläche adsorbiert. Erst wenn sich die Oberfläche mit einer hinreichend großen Schicht von adsorbierten Wasserstoffmolekülen bedeckt hat, setzt der Kondensationsvorgang ein. Da im allgemeinen die Bindungsenergie bei der Adsorption größer ist als bei der Kondensation, sind auch die Gleichgewichtsdrücke für die Adsorption kleiner als für die Kondensation. Eine mit unter Atmosphärendruck siedendem Helium gekühlte Oberfläche kann daher auch unterhalb 10^{-7} Torr eine Pumpwirkung auf Wasserstoff ausüben. Die Zeitdauer dieser Pumpwirkung ist jedoch befristet.

2. Man setzt die Temperatur der Kryofläche dadurch herab, daß man das Helium unter verminderndem Druck sieden läßt.

3. Man nutzt den Effekt des sogen. „Cryotrapping“ aus. Es ist bekannt, daß mit flüssigem Stickstoff gekühlte Oberflächen (77°K) in Gegenwart von Wasserdampf auf nicht kondensierbare Gase eine Pumpwirkung ausüben^{5,6}. Offenbar werden deren Moleküle in das kondensierende Eis des Wasserdampfes eingebaut. Andere Autoren⁷ fanden, daß Wasserstoff in Gegenwart von Stickstoff von einer Oberfläche, welche sich auf 20°K befindet, gepumpt wird. Bei diesen Versuchen war der Wasserstoff allerdings nur als Verunreinigung von 10 ppm dem Stickstoff beigemischt. Es ist zu vermuten, daß an Oberflächen von $4,2^\circ\text{K}$ der Cryotrapping-Effekt wirksamer ist, so daß dann ein größerer Wasserstoffanteil gepumpt werden kann.

In der Praxis werden Kryopumpen besonders dann eingesetzt, wenn man gute Endvakua mit Hilfe einer großen Sauggeschwindigkeit erreichen will, so

daß man auf das Ausheizen verzichten kann. Dementsprechend besteht die Tendenz, die Kryoflächen in solchen Anlagen möglichst groß zu dimensionieren. Hierdurch wird aber die MAXWELL-Verteilung der Molekülgeschwindigkeit sehr stark gestört und somit sind weder Druck noch Temperatur der Gasmoleküle eindeutig definiert. Messungen, die in solchen Anlagen durchgeführt wurden, sind daher mit einem hohen Grad der Unsicherheit behaftet. Als weitere Fehlerquelle kann sich der Cryotrapping-Effekt auswirken. Wenn die Apparatur nämlich nicht ausgeheizt worden ist, so findet eine starke Abgasung von den Wänden statt. Die hierbei anfallenden Fremdgasmoleküle können bei ihrer Kondensation an der Kryofläche Trapping-Effekte verursachen. Diese würden sich besonders störend auf Messungen des Dampfdruckes auswirken, da ja das Kondensationsgleichgewicht bestimmt werden soll, bei dem das Testgas effektiv nicht gepumpt wird.

In der begonnenen Arbeit haben wir uns zum Ziel gesetzt, die Dampfdruckkurve des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen, die spezifische Sauggeschwindigkeit der Kryofläche gegenüber Wasserstoff sowie den Cryotrapping-Effekt unter physikalisch sauberen Bedingungen zu messen. In der vorliegenden Veröffentlichung werden die ersten Teilergebnisse mitgeteilt.

Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung ist nach folgenden Gesichtspunkten konstruiert worden:

1. Die Apparatur ist bis 450°C ausheizbar. Das Endvakuum im ungekühlten Zustand ist besser als $1 \cdot 10^{-9}$ Torr.

2. Die Kryofläche beträgt weniger als 1% der Gesamtoberfläche des Rezipienten. Dadurch befindet sich das Gas mit genügender Genauigkeit im Temperaturgleichgewicht mit der Rezipientenwandung, welche von flüssiger Luft gekühlt ist (83°K). Fernerhin wird die gleichmäßige Richtungsverteilung der Gasmoleküle durch den Pumpvorgang nur unwesentlich gestört, so daß im Rezipienten ein definierter Druck herrscht.

3. Die Verwendung einer relativ kleinen Kryofläche ermöglicht es, die Sauggeschwindigkeit dieser Fläche durch Vergleich mit der Sauggeschwindigkeit einer geeigneten Diffusionspumpenanordnung zu messen.

⁵ E. L. GARWIN, Cryogenic Pumping and Space Simulation, vorgetragen auf der amerikanischen Tieftemperaturtagung, Los Angeles 1962.

⁶ R. T. BRACKMANN u. WADE L. FITE, J. Chem. Phys. **34**, 1572 [1961].

⁷ Linde Co., Research Study of New Techniques for Cryopumping Non-Condensable Gases, Progress Reports 1–12, July 1961–June 1962.

4. Die thermische Isolierung der Kryopumpe ist so gut, daß die Temperatur des Heliumbades bis auf $2,5^\circ K$ erniedrigt werden kann.

5. Ein automatisch vom Druck im Meßrezipienten geregelter Gaseinlaß ermöglicht es, die Sauggeschwindigkeitsmessung isobar durchzuführen, d. h. es ist möglich, die Abhängigkeit der Sauggeschwindigkeit von der Temperatur des Kältebades bei konstantem Druck zu bestimmen. Dies ist besonders wichtig, weil durch die Druckkonstanz störende Veränderungen des Adsorptionsgleichgewichtes in der Apparatur vermieden werden können.

Der Kryostat (Abb. 1) ist aus nichtrostendem Stahl gefertigt. Die Flanschverbindungen sind mit Golddraht gedichtet. In seinem Inneren befindet sich frei an drei Zuleitungsrohren aufgehängt, das Heliumgefäß. Der Boden dieses Gefäßes, der aus Silber gefertigt ist, bil-

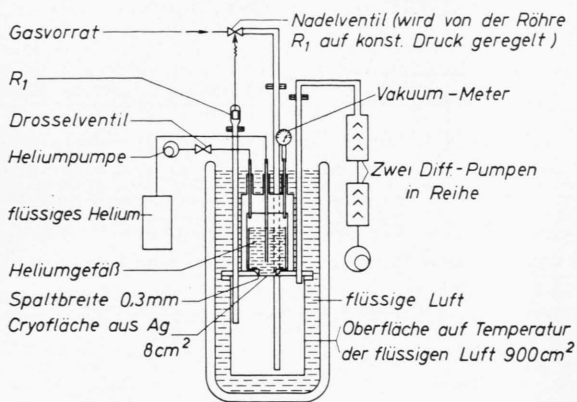


Abb. 1. Kryostat.

det die Kryofläche. Die restliche Außenwandung des Heliumgefäßes ist durch eine Blende abgeschirmt, so daß das Innere des Kryostaten in zwei Kammern aufgeteilt ist. Die untere stellt den Meßrezipienten dar. Zwischen der Blende und der Kryofläche klappt ein ringförmiger Spalt von etwa 0,3 mm Weite. Da sein Flächeninhalt nur etwa 1% der Kryooberfläche beträgt, kann die Pumpwirkung durch diesen Spalt vernachlässigt werden.

Die Seitenwände des zylindrischen Heliumgefäßes sind doppelt ausgeführt. Hierdurch soll verhindert werden, daß beim Absinken des Heliumniveaus im Inneren des Gefäßes an der äußeren Oberfläche eine Wiederverdampfung von bereits auskondensierten Gas-Molekülen eintritt.

Der Kryostat taucht in ein DEWAR-Gefäß gefüllt mit flüssiger Luft. Hierdurch wird eine gute thermische Isolierung erreicht. Der Verbrauch an flüssigem Helium infolge Wärmezuführung beträgt etwa $30-40 \text{ cm}^3$ pro Stunde.

Der Druck wird mit Hilfe einer BAYARD-ALPERT-Röhre gemessen. Diese ist an ein Verbindungsrohr von 25 mm \varnothing und 350 mm Länge angesetzt, das in das Innere des Meßrezipienten hineinragt. Der Leit-

wert dieser Verbindungsleitung für Wasserstoff berechnet sich zu 19 l/sec . Er ist also hinreichend groß, so daß die Pumpwirkung der Röhre auf die Druckmessung nur einen unwesentlichen Einfluß haben dürfte.

An sich sollte man grundsätzlich den Druck in einem Meßrezipienten stets mit einer eingetauchten Röhre messen. Im speziellen Fall unserer Versuchsanordnung erscheint uns die Verwendung von eingetauchten Röhren jedoch bedenklich, da sie in einem System mit tiefer Temperatur verwendet werden müßten. Eine Ionisationsmanometerröhre mißt prinzipiell die Moleküldichte und die Druckeichung wird bei Raumtemperatur vorgenommen. Der Betrieb einer Meßröhre mit heißem Heizfaden stellt nun prinzipiell eine Störung des Vakuumsystems dar, die aber in der Eichung berücksichtigt ist. Wenn nun die Ionisationsmanometerröhre in einem tief gekühlten System verwendet wird, so arbeitet sie in unkontrollierbarer Weise unter anderen Bedingungen, die nicht den Bedingungen der Eichung entsprechen. Aus diesem Grunde erschien es uns sinnvoller, die Meßröhre durch eine Verbindungsleitung aus dem Kryostaten herauszuführen, um auf diese Weise bei Raumtemperatur messen zu können.

In Abb. 1 sind neben dem Kryostaten noch folgende Zubehöriteile des Versuchsaufbaus schematisch dargestellt:

1. Der Ultra-Hochvakuumpumpstand zum Auspumpen des Kryostaten, bestehend aus 2 in Reihe geschalteten Öldiffusionspumpen (eine Glasdiffusionspumpe vom HICKMANN-Typ $S=20 \text{ l/sec}$ und einer zweistufigen Metaldiffusionspumpe $S=10 \text{ l/sec}$) sowie einer rotierenden Vorpumpe.

2. Die Gaszuleitung mit dem servogesteuerten Nadelventil. Dieses wird von der Röhre R_1 geregelt, so daß der Druck im Kryostaten konstant gehalten werden kann.

3. Die Einfüllvorrichtung für flüssiges Helium.

4. Die Pumpvorrichtung, mit welcher die Temperatur des Heliumbades erniedrigt werden kann. Sie besteht aus einer zweistufigen mechanischen Vorpumpe von $1 \text{ m}^3/\text{Stde}$. Sauggeschwindigkeit (DUO 1)*, einem Drosselventil und einem Membran-Vakuummeter vom Meßbereich $0-760 \text{ Torr}$.

Üblicherweise mißt man kleine Gasströmungen durch den Druckabfall über einen Strömungswiderstand. Diese Methode war für uns nicht anwendbar. Es hatte sich nämlich in Vorversuchen gezeigt, daß die hierfür erforderliche Versuchsanordnung für Druckänderungen eine zu große Zeitkonstante besaß, so daß die Regelung nicht funktionierte. Es wurde daher ein Verfahren ausgearbeitet, das auf Messung der Druckabnahme im Vorratsbehälter basiert.

Abb. 2 zeigt schematisch die Meßanordnung. Das Gas wird unter Atmosphärendruck in einen Gaspumpstand, den sogenannten Gasversorgungspumpstand, eingelassen und über ein Drosselventil wieder abgepumpt.

* Typenbezeichnung der Firma Balzers AG für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten.

Auf diese Weise kann in dem Pumpstand dynamisch ein konstanter Druck aufrechterhalten werden. Um auch Gasgemische herstellen zu können, sind zwei Gaseinlässe vorhanden. In der Praxis lagen die benötigten

Auch die Meßanordnung mit dem Gasversorgungspumpstand ist bis 450° ausheizbar.

Kalibrierung der Meßanordnung

Zur Bestimmung der strömenden Gasmenge \dot{Q} nach Formel 1 muß der Leitwert der Kapillaren bekannt sein. Der Kapillardurchmesser beträgt ca. 0,4 mm. Eine genauere Bestimmung konnten wir nicht durchführen, so daß sich der Leitwert nicht hinreichend genau aus den geometrischen Daten berechnen ließ. Wir mußten ihn daher durch Messung bestimmen. Dies geschah dadurch, daß wir aus dem Gasversorgungspumpstand durch die Kapillare Argon in den Vorratsbehälter ($V=5\text{ l}$) einströmen ließen, während das Nadelventil geschlossen war. Aus dem Druckanstieg dp_2/dt ließ sich die einströmende Gasmenge und somit der Leitwert der Kapillaren für Argon bestimmen. Diese Methode ist natürlich im Prinzip mit dem Fehler behaftet, daß während des Druckanstieges Adsorptionsvorgänge an der Wandung auftreten. Man darf jedoch annehmen, daß Argon bei Raumtemperatur an der Glaswand nur in unbedeutend geringen Mengen adsorbiert wird. Tatsächlich lieferte die Wiederholung der Messung in verschiedenen Druckbereichen stets den gleichen Leitwert der Kapillaren, so daß Adsorptionsvorgänge auf das Ergebnis keinen wesentlichen Einfluß gehabt haben können.

Der Wasserstoffleitwert der Kapillaren wurde durch Multiplikation des Argonleitwertes mit der Wurzel aus dem Massenverhältnis $\sqrt{m_A/m_{H_2}}$ gewonnen.

Als zweiter Schritt wurden die im Meßrezipienten wirksamen Sauggeschwindigkeiten der Diffusionspumpenanordnung S_A und S_{H_2} für Argon und Wasserstoff unter Verwendung der Formel 1 durch Messung bestimmt. Es wurde gefunden, daß nahezu $S_A/S_{H_2} = \sqrt{m_{H_2}/m_A}$ ist, wie ja auch theoretisch zu erwarten wäre. Dieses Ergebnis stellt eine Kontrolle für die Korrektheit der Meßmethode dar, insbesondere für die Anzeigetrenue der Röhrenanordnung R_1 im Betrieb mit Wasserstoff.

Bei der Messung der größeren Sauggeschwindigkeiten, die von der Kryofläche erzeugt werden, müssen in dem Gasversorgungspumpstand verhältnismäßig hohe Drucke eingestellt werden, die etwa zwischen 10^{-3} und 1 Torr liegen. In diesem Bereich weicht die Anzeige der Triode R_3 von der Linearität ab, sofern sie überhaupt noch anzeigt. Es mußte

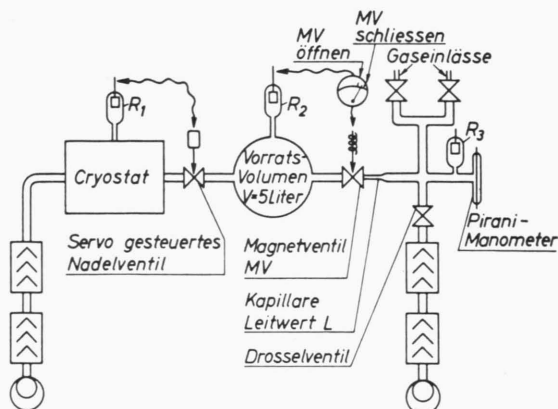


Abb. 2. Kompletter Versuchsaufbau mit Kryostat und Gasversorgungspumpstand. Das servogesteuerte Nadelventil wird von der Röhre R_1 auf konstanten Druck im Kryostaten geregelt. Das Öffnen und Schließen des Magnetventils wird von der Röhre R_2 gesteuert. Es sind zwei Gaseinlässe vorhanden, um Gasgemische erzeugen zu können. Die ganze Apparatur ist bis 450°C ausheizbar. Der Enddruck ist im ungekühlten Zustand überall besser als 10^{-9} Torr.

Drucke zwischen 10^{-4} und 1 Torr. Zur Messung dient eine BAYARD-ALPERT-Röhre R_3 oder ein PIRANI-Manometer. Vom Pumpstand führt eine Verbindungsleitung über eine Kapillare und ein Magnetventil zu dem eigentlichen Vorratsbehälter von 5 l Inhalt. Während der Messung fließt das Gas aus dem Vorratsbehälter, in dem ein Druck zwischen 10^{-7} und 10^{-4} Torr herrscht, über das Nadelventil in den Kryostat. Die Druckabnahme wird von der Röhre R_2 gemessen und von einem Schreiber registriert. Wenn der Druck um einen bestimmten Betrag gefallen ist, der etwa 10–20% des Ausgangswertes ausmacht, und fest eingestellt werden kann, so öffnet sich das Magnetventil automatisch und der Vorratsbehälter füllt sich bis zu seinem Ausgangsdruck wieder auf. Auf diese Weise schwankt der Druck im Vorratsbehälter nur verhältnismäßig wenig um einen festen Mittelwert. Einflüsse der Adsorption und Desorption an der Wandung werden dadurch eliminiert. Als Maß für die Sauggeschwindigkeit gilt das Verhältnis von Öffnungszeit/Verschußzeit des Magnetventils. Formelmäßig ergibt sich für die strömende Gasmasse \dot{Q} :

$$\dot{Q} = L(p_3 - \bar{p}_2) \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2}; \quad (1)$$

L = Leitwert der Kapillaren, p_3 = Druck im Gasversorgungspumpstand, \bar{p}_2 = mittlerer Druck im Vorratsbehälter, τ_1 = Öffnungszeit des Magnetventils, τ_2 = Verschußzeit des Magnetventils.

\bar{p} ist um etwa 2 Zehnerpotenzen kleiner als p_3 und kann daher vernachlässigt werden.

daher als dritter Schritt eine Eichung der Röhre R_3 für Argon und Wasserstoff bei höheren Drucken vorgenommen werden, desgleichen für das PIRANI-Manometer. Hierbei war das Magnetventil geöffnet und das Nadelventil in einer bestimmten Einstellung fixiert. Es wurden im Gasversorgungspumpstand verschiedene Drücke p_3 erzeugt und die sich daraufhin im Rezipienten einstellenden Drücke p_1 gemessen. Es ließ sich die strömende Gasmenge nach Formel (2) berechnen:

$$\dot{Q} = S p_1 = L p_3; \quad (2)$$

S = Sauggeschwindigkeit der Diff-Pumpenanordnung im Rezipient, $S_A = 0,60 \text{ l/sec}$; L = Leitwert der Kapillaren; $L_A = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ l/sec}$.

Bei bekanntem Leitwert ergibt sich hieraus der richtige Druck p_3 . Sofern bei höheren Drucken der Leitwert der Kapillaren nicht mehr druckunabhängig ist, ergibt sich natürlich ein Fehler für die Eichkurve der Röhre R_3 . Dieser Fehler ist jedoch bedeutungslos, da bei den später durchzuführenden Sauggeschwindigkeitsmessungen lediglich das Produkt $L \cdot p_3$ benötigt wird [siehe Formel (1)].

Grundsätzliche Überlegungen

In der Vakuumtechnik ist es üblich, mit den Begriffen Druck (Torr), Gasmenge ($\text{Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$) und Sauggeschwindigkeit ($\text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$) zu arbeiten. Diese Größen hängen jedoch in unterschiedlicher Weise von der Temperatur ab. Bei der Behandlung von Kryoproblemen, bei denen am gleichen System verschiedene Temperaturen auftreten, ist die Verwendung dieser Größen daher sehr unhandlich. Im folgenden verwenden wir daher an Stelle des Begriffs Gasmenge die Zahl der pro Sekunde gepumpten Moleküle \dot{N} , an Stelle der Sauggeschwindigkeit den Begriff der Haftwahrscheinlichkeit γ = Zahl der gepumpten Moleküle/Zahl der auftretenden Moleküle. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß hier γ als Effektivwert zu verstehen ist. Neben dem Begriff Druck wird außerdem auch die Größe ν = Zahl der einfallenden Moleküle/ $\text{cm}^2 \text{ sec}$ verwendet.

Es ist

$$\nu = p / \sqrt{2 \pi m k T}; \quad (3)$$

p = Druck, m = Molekülmasse, k = BOLTZMANN-Konstante, T = absolute Temperatur.

Nach KNUDSEN gilt für ein thermodynamisches System, in dem zwei verschiedene Temperaturen T_a und T_b herrschen, im Falle der Molekularströmung

als Gleichgewichtsbedingung nicht die Gleichheit der Drücke $p_a = p_b$, sondern die Gleichheit $\nu_a = \nu_b$. Es treten daher im gleichen System unterschiedliche Drücke auf, und zwar folgt aus (3)

$$p_a/p_b = \sqrt{T_a/T_b}. \quad (4)$$

Bei unserer Versuchsanordnung wird der Druck im Kryostaten mit der Meßröhre R_1 bei Zimmertemperatur gemessen. In Wirklichkeit jedoch befinden sich die Gasmoleküle des Meßrezipienten auf der Temperatur der flüssigen Luft (83°K). Die Drücke p_1 müssen daher gemäß Formel (4) umgerechnet werden.

Messung der Kryo-Sauggeschwindigkeit und der Dampfdruckkurve bei tiefen Temperaturen

Zu Beginn der Versuche wurde die ganze Apparatur bei 450°C ausgeheizt. Anschließend zeigten alle drei Meßröhren R_1 , R_2 , R_3 Drücke von besser als 10^{-9} Torr an. Sodann wurde Wasserstoff bis zu einem Druck $p_1 \approx 1 \cdot 10^{-7}$ Torr eingelassen und durch den Regelmechanismus auf konstantem Wert gehalten. Nach Ablauf einiger Stunden hatten sich die Adsorptionsvorgänge abgesättigt, so daß sich eine konstante Sauggeschwindigkeit im Meßrezipienten, hervorgerufen durch die Diffusionspumpenanordnung, einstellte. Sodann wurde der Kryostat durch Einfüllen von flüssiger Luft in das Dewargefäß auf 83°K abgekühlt. Es wurde beobachtet, daß sich bei Konstanthalten des Druckes $p_1 \approx 1 \cdot 10^{-7}$ Torr die Sauggeschwindigkeit vergrößerte, offenbar hervorgerufen durch Adsorptionsvorgänge an der tiefgeköhlten Wandung des Kryostaten. Innerhalb von 6 Stunden stellte sich jedoch dann wieder der alte Wert der Diffusionspumpen-Sauggeschwindigkeit ein. Dieses Ergebnis liefert die Bestätigung, daß die Anwendung der Formel (4) auf die Druckmessung p_1 gerechtfertigt ist, denn durch den Kühlprozeß kann sich natürlich die Zahl der Moleküle, die pro Sekunde von der Diffusionspumpe abgesaugt werden, nicht verändert haben. Da die Röhre R_1 auf Zimmertemperatur verblieben ist, und sich ihre Anzeige nicht verändert hat, muß auch das ν_{R_1} konstant geblieben sein, d. h. die Zahl der Moleküle, die pro Sekunde und cm^2 auf die Oberfläche der Röhre R_1 auftreten. Dann muß auch das ν_{Rez} , d. h. die Zahl der Moleküle, die pro Sekunde und cm^2 auf die Oberfläche des Meßrezipienten auftreten, konstant geblieben sein. Andererseits ist die Gastemperatur

im Rezipienten von Zimmertemperatur auf 83°K abgesunken. Folglich muß der wahre Druck im Rezipienten durch den Kühlvorgang abgesunken sein.

Nachdem sich das Adsorptionsgleichgewicht im Meßrezipienten eingestellt hatte, wurde das flüssige Helium eingefüllt. Hierbei trat ein Druckabfall ein, der so schnell erfolgte, daß er durch den Regelmechanismus des Nadelventils nicht aufgefangen werden konnte. Abb. 3 zeigt die Druckerniedrigung bei konstant gehaltener Einstellung des Nadelventils.

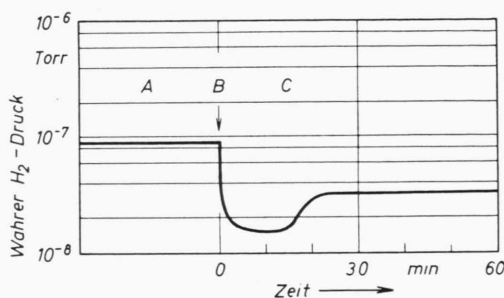


Abb. 3. Anlaufvorgang. A: Kryostat und Kondensationsfläche auf 83°K . Bei laufendem Wasserstoffeinlaß wird die Kryofläche mit Helium gekühlt (B). Zunächst findet eine Adsorption der Wasserstoffmoleküle an der kalten Oberfläche statt, so daß der Druck absinkt (C: Kryostat 83°K , Kondensationsfläche $4,2^\circ\text{K}$). Nach Absättigung steigt der Druck wieder an. Die Absättigung der Sauggeschwindigkeit durch den Spalt dauert wesentlich länger.

Man erkennt, daß der Druck von etwa $1 \cdot 10^{-7}$ Torr auf ca. $1,5 \cdot 10^{-8}$ Torr gefallen ist. Dieser Wert $1,5 \cdot 10^{-8}$ entspricht natürlich nicht dem wahren Druck im Meßrezipienten, vielmehr ist er durch Desorptionsvorgänge in der Meßröhre und der Zuleitung beeinflusst. Eine quantitative Auswertung zur Bestimmung der während des Adsorptionsvorganges wirksamen Haftwahrscheinlichkeit ist daher nicht möglich. Man erkennt in Abb. 3 weiterhin, daß nach etwa 15 Minuten ein Druckanstieg einsetzt. Dieser ist auf die Absättigung des Adsorptionsprozesses an der Kryooberfläche zurückzuführen. Der Druckanstieg setzt sich nun jedoch nicht – wie erwartet – fort, bis der Ausgangsdruck von etwa $1 \cdot 10^{-7}$ Torr erreicht ist, sondern knickt vorher bei etwa $3 \cdot 10^{-8}$ Torr in einen waagrechten Verlauf ab. Dies ist vermutlich auf die noch nicht abgeschlossene Pumpwirkung des Spaltes zurückzuführen, d. h. die kalten Oberflächen, welche die hinter dem Spalt gelegene Kammer begrenzen, üben noch eine Adsorptionswirkung aus. Da die hierdurch hervorgerufene Sauggeschwindigkeit zu vernachlässigen ist gegenüber der Kondensationssauggeschwindigkeit an der

Kryofläche, wurde die Absättigung dieser „Restsauggeschwindigkeit“ nicht abgewartet.

Es wurde nun der Druck p_1 durch Vergrößerung des Gaseinlasses sukzessive erhöht und die zugehörige Sauggeschwindigkeit gemessen. Abb. 4 zeigt

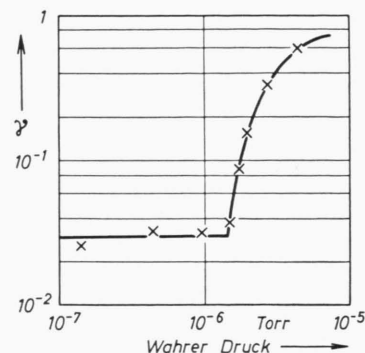


Abb. 4. Effektive Haftwahrscheinlichkeit γ für Wasserstoff bei $4,2^\circ\text{K}$. Unterhalb $1,4 \cdot 10^{-6}$ Torr findet keine Kondensation statt. Es ist lediglich eine Restsauggeschwindigkeit vorhanden, die durch die Pumpwirkung des Spaltes und die Diffusionspumpenanordnung hervorgerufen wird. Die Charakterisierung durch die Haftwahrscheinlichkeit ist nicht ganz korrekt.

das Meßergebnis. Es ist dort die Haftwahrscheinlichkeit γ gegen den wahren Druck im Meßrezipienten aufgetragen. Man erkennt, daß γ bei $p_1 = 1,4 \cdot 10^{-6}$ Torr von 0,03 zunächst sehr steil ansteigt und dann gegen den Maximalwert $\gamma_{\text{max}} = 0,7$ abbiegt. In einer korrekten Darstellung müßte γ unterhalb $1,4 \cdot 10^{-6}$ Torr gleich Null sein. In Abb. 4 (und auch in Abb. 5) ist unterhalb $1,4 \cdot 10^{-6}$ Torr $\gamma = 0,03$. Hierdurch soll dargestellt werden, daß noch eine Restsauggeschwindigkeit vorhanden ist, die von der Diffusionspumpenanordnung und der Pumpwirkung des Spaltes herrührt. Dies hat allerdings mit dem Haften der Moleküle auf der Kryofläche nichts zu tun.

Im weiteren Verlauf der Experimente wurde die Sauggeschwindigkeit der Kryofläche auf Wasserstoff bei niedrigeren Temperaturen gemessen. Zu diesem Zweck wurde p_1 auf den Wert $6,2 \cdot 10^{-8}$ Torr (wahrer Druck im Rezipienten) eingestellt und durch den Regelmechanismus konstant gehalten. Sodann wurde die Temperatur des Heliumbades durch Abpumpen des verdampfenden Heliums sukzessive erniedrigt und die zugehörige Sauggeschwindigkeit gemessen. Abb. 5 zeigt die Meßergebnisse. Es ist dort die Haftwahrscheinlichkeit γ gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur $1/T$ aufgetragen. Man erkennt, daß oberhalb von $3,7^\circ\text{K}$ wieder die Rest-

sauggeschwindigkeit, charakterisiert durch den Wert $\gamma = 0,03$, vorhanden ist. Bei $3,7^\circ K$ beginnt dann die γ -Kurve mit fallender Temperatur gegen $\gamma_{\max} = 0,6$ zu steigen. Die einzelnen Meßwerte streuen hier stärker als in Abb. 4. Der Grund hierfür liegt in der Schwierigkeit, die Temperatur des

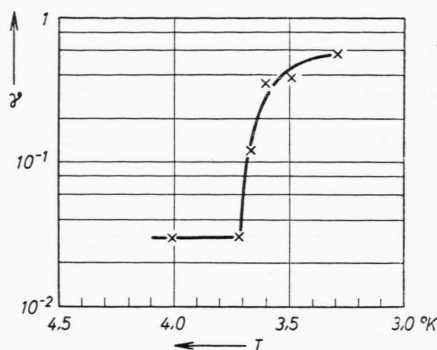


Abb. 5. Effektive Haftwahrscheinlichkeit γ für Wasserstoff bei $6,2 \cdot 10^{-8}$ Torr (wahrer Druck). Es wird der angegebene Druck im Kryostaten konstant gehalten, während die Temperatur des Heliumbades durch Abpumpen des verdampfenden Heliums erniedrigt wird.

Heliumbades für so lange Zeit konstant zu halten, bis sich überall das Temperaturgleichgewicht eingestellt hat. Bei der zur Zeit laufenden Fortsetzung der Experimente wird hierzu ein Regelmechanismus eingesetzt.

Die ausgezeichnete Kurve wurde so gezogen, daß sie genau dem theoretisch zu erwartenden Verlauf entspricht.

$$\gamma = \gamma_{\max} (1 - p d / p_0), \quad (5)$$

p_0 = Sättigungsdampfdruck des Wasserstoffs bei $3,7^\circ K$, $p d$ = Sättigungsdampfdrücke des Wasserstoffs bei den Temperaturen unterhalb $3,7^\circ K$. Diese können aus Abb. 6 entnommen werden.

Durch weiteres Abpumpen des Heliumbades ließ sich die Temperatur des Heliumbades bis auf $2,5^\circ K$ erniedrigen. Die hierbei gemessenen Druckwerte p_1 sind jedoch durch Desorptionsvorgänge in der Meßröhre und ihrer Zuleitung soweit beeinflusst, daß sie nicht gewertet werden können. Es ließ sich jedoch mit Sicherheit feststellen, daß die Kryofläche bei einem Druck von $2,5 \cdot 10^{-9}$ Torr eine Sauggeschwindigkeit ausübte, die einer Haftwahrscheinlichkeit von der Größenordnung 1 entspricht. Dieses Ergebnis zeigt, daß es technisch möglich ist, die Temperatur des Heliumbades durch Abpumpen soweit zu erniedrigen, daß auch der Wasserstoff bis auf Ultra-

hochvakuum abgepumpt werden kann. Die Druck- und Temperaturwerte, bei denen in den Abb. 4 und 5 der Anstieg der γ -Kurve einsetzt, entsprechen dem Kondensationsgleichgewicht, d. h. die Rate der kondensierenden Moleküle ist gleich der Rate der verdampfenden Moleküle. Auf Grund der Überlegungen, die zur Herleitung der Formeln (3) und (4) führen, muß man im Falle niedriger Drücke, bei denen intermolekulare Zusammenstöße relativ selten

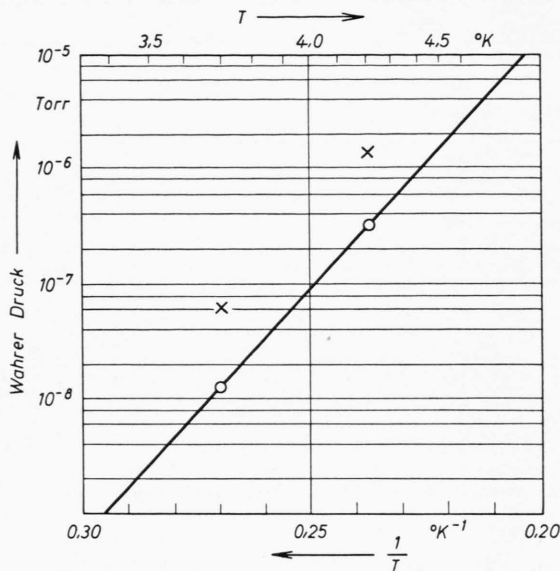


Abb. 6. Dampfdruckkurve des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen. Die Kreuze bedeuten die Einsatzpunkte der γ -Kurve. Der wahre Dampfdruck wird dadurch gewonnen, daß man die Druckwerte der γ -Einsatzpunkte mit $\sqrt{T_{He}/T_{fl.Luft}}$ multipliziert.

sind, zwischen Kondensationsdruck und Verdampfungsdruck unterscheiden. Nur in einem isothermen System sind diese beiden Drücke gleich. Bei unseren Messungen befinden sich die kondensierenden Moleküle auf der Temperatur der flüssigen Luft, während die verdampfenden Moleküle die Temperatur des flüssigen Heliums angenommen haben. Um also den Dampfdruck des Wasserstoffs bei Kondensatortemperatur zu gewinnen, muß man den Kondensationsdruck unter Konstanthaltung der Kondensationsrate von der Temperatur der flüssigen Luft auf die Temperatur der Kryofläche umrechnen. Dies geschieht mit Hilfe von Formel (4), wobei für p_a der wahre Dampfdruck, für p_b der gemessene Kondensationsdruck, T_a die Temperatur des Kondensators und T_b die Temperatur der flüssigen Luft einzusetzen sind.

Abb. 6 zeigt die auf diese Weise gewonnene Dampfdruckkurve des Wasserstoffs. Diese Kurve ist in guter Übereinstimmung mit den von BOROVİK angegebenen Meßwerten, die an einer nicht ausheizbaren Apparatur gewonnen worden waren. Die Kreuze in Abb. 6 stellen die gemessenen Kondensationsdrücke dar.

Cryotrapping-Effekt

Der Versuchsablauf und die Ergebnisse sollen an Hand von Abb. 7 beschrieben werden.

Das Nadelventil ist in einer bestimmten Einstellung fixiert. Als erster Schritt wird in die Versuchsanordnung Argon eingelassen, welches von der Kryofläche gepumpt wird. Der von den Diffusionspumpen abgesaugte Anteil kann vernachlässigt werden. Als zweiter Schritt wird zusätzlich zum Argon Wasserstoff eingelassen, so daß sich der Totaldruck p_1 im Rezipienten etwas erhöht. Als dritter Schritt wird der Argoneinlaß abgesperrt. Daraufhin steigt der Totaldruck p_1 weiter an, statt zu fallen, wie man erwarten sollte. Dieses Ergebnis kann nur so gedeutet werden, daß in Gegenwart des Argon von der Kryofläche eine Pumpwirkung auf den Wasserstoff ausgeübt worden ist, obwohl der Partialdruck des Wasserstoffs kleiner war als der Kondensationsdruck. Umgekehrt zeigt sich im vierten Schritt, daß der Totaldruck bei erneutem Argoneinlaß wieder fällt.

Leider war es uns nicht möglich, im zweiten und

vierten Schritt die Partialdruckzusammensetzung zu messen. Bei der z. Zt. laufenden Fortsetzung der Versuche haben wir ein Massenspektrometer eingesetzt, um quantitative Ergebnisse über den Trapping-Effekt zu gewinnen. Eine grobe Abschätzung der Kondensationsraten kann man jedoch auch aus den hier vorliegenden Totaldruckmessungen gewinnen.

Im ersten und zweiten Schritt beträgt die eingelassene Argonmenge $6,3 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot N_2 \cdot \ddot{A}q$ bezogen auf Raumtemperatur. Dem entsprechen $1,3 \cdot 10^{14}$ Moleküle pro Sekunde, die von der Kryofläche gepumpt werden. Als Haftwahrscheinlichkeit ergibt sich unter Zugrundelegung der geometrischen Oberfläche des Kondensators $\gamma_A = 0,65$. Die Wasserstoffmenge, die im zweiten, dritten und vierten Schritt eingelassen wird, beträgt $6,9 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot N_2 \cdot \ddot{A}q$, entsprechend $5,0 \cdot 10^{14}$ Moleküle pro Sekunde. Im dritten Schritt wird der Wasserstoff allein durch die Diffusionspumpen abgesaugt. Wenn man voraussetzt, daß die Kondensation des Argons durch die Gegenwart des Wasserstoffs nicht beeinflußt wird, so kann man den Wasserstoffpartialdruck im zweiten Schritt durch die Differenzbildung p_1 (2. Schritt) minus p_1 (1. Schritt) gewinnen. Mit Hilfe dieses Wertes läßt sich der Anteil der Wasserstoffmoleküle berechnen, der von der Diffusionspumpe abgesaugt wird. Es sind dies $0,2 \cdot 10^{14}$ Moleküle pro Sekunde, so daß $4,8 \cdot 10^{14}$ Moleküle pro Sekunde auskondensieren. Dieser Wert ist viermal größer als die Argonkondensationsrate. Als Haft-

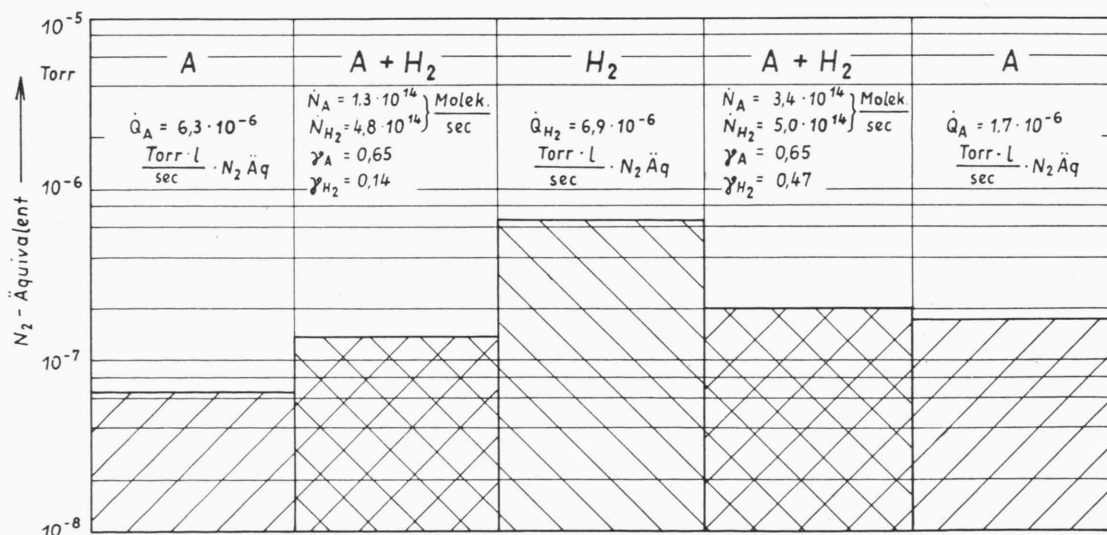


Abb. 7. Cryotrapping des Wasserstoffs durch Argon. Der Totaldruck des Argon-Wasserstoffgemisches im Kryostaten ist niedriger als der Wasserstoffdruck allein bei abgesperrtem Argonzufluß (Wasserstoffeinlaß unverändert).

wahrscheinlichkeit für Wasserstoff unter den gegebenen Bedingungen im zweiten Schritt ergibt sich $\gamma_{H_2} = 0,14$. Auf gleiche Weise lassen sich auch die Meßwerte des dritten, vierten und fünften Schrittes auswerten. Es sei nochmals betont, daß diese quantitativen Ergebnisse noch unsicher sind, da die genaue Partialdruckzusammensetzung der Argon-Wasserstoffgemische im Kryostaten bis jetzt nicht bekannt ist.

Die Autoren danken Herrn Prof. F. X. EDER und Herrn Dr. W. WIEDEMANN vom Tieftemperaturinstitut der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für ihre Ratschläge und tätige Hilfe bei der Durchführung der Experimente. Sie danken ferner den Herren Dipl.Ing. K. H. SCHMITTER und Ing. HÄGELSPERGER für das am Institut für Plasmaphysik in München-Garching für die Durchführung der Experimente gewährte Gastrecht. Herr W. GSTÖHL hat sich mit großem Einsatz an der Vorbereitung und der Durchführung der Experimente beteiligt.

Die Methode der Atomassoziationen II

Von H. PREUSS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München
(Z. Naturforschg. **18 a**, 489—495 [1963]; eingegangen am 14. Dezember 1962)

Die vom Verfasser in den letzten Jahren entwickelte Methode der Atomassoziationen (LCAA-Methode) wird weiter ausgebaut und im Falle von drei Atomen in ihrem Verhalten näher untersucht. Es wird dabei auf Zusammenhänge zur Methode der Valenzstrukturen (und der Spinvalenz) hingewiesen und gezeigt, daß die LCAA-Methode prinzipiell auf alle Bindungstypen anwendbar ist und auf sogenannte Vereinigungs- und Trennungsgrade führt, die über die innere Struktur des jeweiligen Atomsystems Aufschluß geben. Als Spezialfälle enthält die Methode die Verfahren der „Atome in Molekülen“ und des „Vereinigten Atoms“.

1. Allgemeine LCAA-Methode

Es sei zuerst noch einmal auf das Verfahren der Atomassoziationen eingegangen¹. Es handelt sich dabei um ein Näherungsverfahren zur Behandlung der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$(\mathcal{H} - \mathcal{E}) \Psi = 0 \quad (1)$$

für Moleküle (in at. E.)

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n A_i - \sum_{i=1}^n \sum_{\lambda=1}^N \frac{Z_{\lambda}}{r_{\lambda i}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=i+1}^n \frac{1}{r_{ik}}, \quad (2)$$

wobei sich n Elektronen im Felde von N Atomkernen befinden, die die Ladungen Z_{λ} ($\lambda = 1, \dots, N$) haben. Die Lage der N Zentren im Raum soll durch die Vektoren \mathfrak{R}_{λ} ($\lambda = 1, \dots, N$) angegeben werden.

Das Konzept des Verfahrens besteht darin, den Zustand eines Atomsystems durch eine lineare Kombination von fiktiven Grenzzuständen zu beschreiben, die aus dem wirklich vorliegenden System dadurch hervorgehen, daß einige Kernladungen in ihren jeweiligen Ladungsschwerpunkten vereinigt

werden. Die auf diese Weise entstandenen Atome werden im Wellenfunktionsansatz wechselwirkungsfrei angenommen.

Ein solcher Grenzzustand wird Atomassoziation genannt und als

$$[K] \equiv [K_1 | K_2 | \dots | K_{A_K}] \quad (3)$$

geschrieben, wenn sich die Assoziation $[K]$ aus den A_K Atomen (K_j) ($j = 1, \dots, A_K$) zusammensetzt, die die jeweiligen partiellen Ladungsvereinigungen darstellen. Jedes (K_j) wird daher als Teilvereinigung der Assoziation $[K]$ bezeichnet. Unter dem (K_j) wollen wir auch die ursprünglich im System vorliegenden Atome verstehen, wenn diese beim Übergang zu $[K]$ keine Vereinigungen eingegangen sind. Es gilt also immer

$$1 \leq A_K \leq N. \quad (4)$$

Sei ferner die Anzahl der in (K_j) vereinigten Atome mit N_{K_j} bezeichnet*, so muß gelten

$$\sum_{j=1}^{A_K} N_{K_j} = N \quad (5)$$

¹ H. PREUSS, a) Z. Naturforschg. **12 a**, 599 [1957]; **13 a**, 364 [1958]; Naturwiss. **11**, 241 [1960]. b) Technical Report, Quantum Chemistry Group, Uppsala 1959. c) Habilitationsschrift (Universität Frankfurt 1960). d) „Drei Vorträge über Quantenchemie“ 1961 (Preprint).

* Aus drucktechnischen Gründen werden die Teilvereinigungen K_j und K_l an den Stellen, wo sie als Index auftreten, mit K_j und K_l bezeichnet (N_{K_j} , n_{K_j} usw.).