

(Ag + Li)Br, (Ag + K)Br and (Ag + Rb)Br.

On the basis of this information only the Ψ function has been calculated disregarding the correction term $s_{\text{AgBr}_2}^c$.

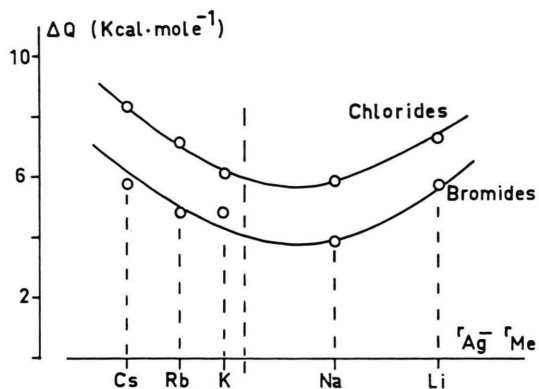


Fig. 4. Relative values of the cationic heats of transport ΔQ vs. relative values of cationic radii (in Å) for the two families (Ag + Me)Cl (at 800 °C) and (Ag + Me)Br (at 700 °C).

Compared to the chlorides, Fig. 3 shows that the bromide systems have large positive deviations from the ideal behaviour, with the only exception of the (Ag + Li)Br mixture.

At the bottom of Table 1 there are reported the extrapolated values (Ψ_0) of Ψ for $x_{\text{AgBr}} \rightarrow 0$: they range between 4–6 e. u. as compared to the 6–8 e. u. of the chlorides.

From these data it is easy to calculate the values $\Delta Q (= {}^0Q_{\text{Ag}^+}^* - {}^0Q_{\text{Me}^+}^*)$ that are the differences between the heat of transport of Ag^+ in pure fused AgBr and the cationic heat of transport in pure fused bromides (see Table 1). Figure 4 reports the values ΔQ as a function of the differences $r_{\text{Ag}^+} - r_{\text{Me}^+}$ between the cationic radii. As it can be seen the two families (Ag + Me)Cl and (Ag + Me)Br show an analogous and characteristic behaviour. This could indicate that ${}^0Q_{\text{Me}^+}^*$ of a bromide differs from the one of a chloride by a constant quantity which is independent of the nature of Me^+ . As particular case ${}^0Q_{\text{Me}^+}^*$ could be about the same either in a chloride and in a bromide.

Massenspektrometrische Untersuchung der Sauerstoffverluste an heißen Rheniumoberflächen im Druckbereich 10^{-8} bis 10^{-4} Torr

J. GROSS

Physikalisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. 25 a, 900–903 [1970]; eingegangen am 25. Februar 1970)

The equivalent pumping speed of a heated rhenium surface for molecular oxygen has been measured. The surface was exposed to a constant oxygen gasflow and the oxygen pressure determined by means of a mass spectrometer. At a surface temperature of 2500 °K a pumping speed of $S_{\text{N}} = 7.6 \pm 1.5$ liters/sec cm^2 was obtained for O_2 . Because filaments of mass spectrometers have typically 5 to 10 mm^2 heated surface this pumping speed may cause considerable errors during the calibration of the O_2 -sensitivity of mass spectrometers using rhenium filaments.

Einleitung

Bei der Eichung der Empfindlichkeit von Massenspektrometern nach der Methode der druckbezogenen dynamischen Expansion kann man u. U. im Eichsystem einen im Vergleich zu anderen Gasen verkleinerten O_2 -Partialdruck beobachten. Es liegt der Verdacht nahe, daß die Kathode in der Ionenquelle dieser Spektrometer molekularen Sauerstoff „pumpt“ und so speziell den O_2 -Partialdruck im Eichsystem verkleinert. Durch diesen Pumpeffekt

wird die Genauigkeit der Sauerstoffeichung eingeschränkt. Es ist daher ein Ziel des hier beschriebenen Experiments, quantitative Meßergebnisse über die O_2 -Saugleistung einer typischen Rhenium-Kathode zu bekommen.

Reaktionen des Sauerstoffs an heißen Wolframoberflächen wurden bereits in mehreren Arbeiten untersucht. So beobachteten SCHLIER¹ und BECKER et al.² die Bildung von CO, wobei der Kohlenstoff aus dem Wolframmetallgitter stammte. Massenspektrometrische Untersuchungen wurden von SCHISSEL

Sonderdruckanforderungen an J. GROSS, Physikalisches Institut der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Nußallee 12.

¹ R. E. SCHLIER, J. Appl. Phys. 29, 1162 [1958].

² J. A. BECKER, E. J. BECKER u. R. G. BRANDES, J. Appl. Phys. 32, 411 [1961].



et al.³ beschrieben. SINGLETON⁴ untersuchte die Zeitabhängigkeit der Sauerstoffreaktionen und die Abhängigkeit des Sauerstoffverlustes von der Oberfläche der Wände im Vakuumsystem. Ähnliche Untersuchungen über Sauerstoffverluste an heißen Rheniumoberflächen sind uns nicht bekannt.

Experiment

Sollen Massenspektrometer für absolute Druck- bzw. Teilchendichtemessungen benutzt werden, so muß zunächst die Empfindlichkeit der Instrumente (analysierter Ionenstrom pro Druck) mit einem speziellen Eichsystem ermittelt werden. Ein Eichsystem, das nach der Methode der druckbezogenen dynamischen Expansion arbeitet, hat SCHNEPPE⁵ 1969 ausführlich beschrieben. Das Prinzip wird kurz an Hand von Abb. 1 erläutert. Über das Ventil V strömt Gas in das Volumen V_m . Als primäres Druckmeßgerät wird hier ein geeichtes Membranmanometer MMM (Druckbereich 10^{-3} bis 10^{-1} Torr) verwendet. Aus dem Volumen V_m strömt das Gas wahlweise über Sinterglasplatten (Fritten F) mit verschiedenen Leitwerten L in die Eichkammer V_k . Hierdurch wird eine Druckreduzierung erreicht und man kann in dieser Kammer durch Veränderung des Gasflusses Drucke im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-4} Torr einstellen. Eine Blende B, über die die Eichkammer V_k ausgepumpt wird, hat einen berechneten Leitwert von $4,96$ l/s (O_2 , $T=300$ °K). Der Gasdruck in der Eichkammer V_k kann aus den bekannten Leitwerten der Fritten F und der Blende B sowie aus dem vom Membranmanometer MMM angezeigten Druck berechnet werden. Der absolute Fehler ist kleiner als 3% für inerte Gase wie N_2 und Ar im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-4} Torr.

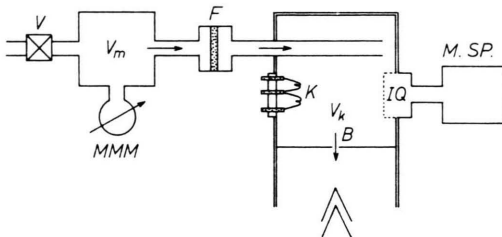


Abb. 1. Eichsystem.

Demgegenüber kann eine Partialdruckmessung des Sauerstoffs in diesem System nicht mit einer so großen Genauigkeit durchgeführt werden, wenn sich im Eichvolumen V_k Metalloberflächen befinden, die Sauerstoff „pumpen“. Zur Untersuchung dieses O_2 -Pumpeffektes werden ein Monopolspektrometer M.SP. (VON ZAHN und GROSS⁶) mit einer Rheniumkathode in der Ionenquelle IQ, sowie eine VA-Platte mit mehreren Keramikdurchführungen an die Vakuumkammer angeflanscht. An

diesen Durchführungen sind vier weitere Rheniumkathoden K befestigt, die jeweils einen Durchmesser von 0,1 mm und eine Oberfläche von $7,4$ mm² haben. Ihre Oberflächentemperatur wird mit einem optischen Pyrometer (relativer Fehler $\pm 8\%$) bestimmt.

Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Das Eichsystem wird so eingestellt, daß ein konstanter Gasfluß in die Eichkammer V_k strömt. Mit dem Monopolspektrometer werden mehrere Spektren geschrieben. Hierbei ist die glühende Rheniumoberfläche im Eichvolumen zunächst $5,3$ mm² groß. Anschließend vergrößert man diese Oberfläche um jeweils $7,4$ mm², indem man zusätzliche Kathoden nacheinander einschaltet. Alle Rheniumoberflächen im Volumen V_k haben schließlich eine Oberflächentemperatur von 2500 °K. Nach jeder Vergrößerung der Oberfläche werden mehrere Spektren aufgenommen. In umgekehrter Reihenfolge werden die Kathoden dann wieder abgeschaltet.

In Abb. 2 sind Luftspektren eines Meßzyklus abgebildet. In drei verschiedenen Kanälen ist der Ionenstrom I logarithmisch aufgetragen. Deutlich ist zu erkennen, wie die Intensität der O_2 -Linie (32) mit zunehmender Rheniumoberfläche stufenförmig abnimmt, während die Intensität der N_2 -Linie (28) konstant bleibt.

Das O_2 -Saugvermögen S_k der Kathoden berechnet sich nach der Gleichung

$$S_k = L_0(P_0/P - 1)$$

(L_0 = Leitwert der Lochblende B, P_0 = Sauerstoffpartialdruck ohne Rheniumoberfläche in V_k , P = verkleinerter Sauerstoffpartialdruck). Der Anfangsdruck P_0 ohne glühende Rheniumoberfläche im Volumen V_k wird durch Extrapolation bestimmt.

In Abb. 3 ist das gemittelte O_2 -Saugvermögen S_k in Abhängigkeit von der Kathodenoberfläche aufgetragen. Alle fünf Werte liegen recht gut auf einer Geraden. Man findet ein flächennormiertes O_2 -Saugvermögen von $(7,6 \pm 1,5)$ l/s · cm² bei einer Oberflächentemperatur von 2500 °K. Es muß hier ein relativ großer Fehler angegeben werden, weil die Oberflächentemperatur der Instrumentenkathode nicht so genau bestimmt worden ist. Diese Kathode ist etwas verborgen in der Ionenquelle des Spektrometers befestigt und daher für die optische Temperaturmessung nicht gut zugänglich. Weiterhin wird

³ P. O. SCHISSEL u. O. C. TRULSON, J. Chem. Phys. **43**, 737 [1965].

⁴ J. H. SINGLETON, J. Chem. Phys. **45**, 2819 [1966].

⁵ G. SCHNEPPE, „Herstellung genau bekannter Drucke von

Rein- und Mischgasen im Hochvakuumbereich“, Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung, Forschungsbericht W 69-05 [1969].

⁶ U. VON ZAHN u. J. GROSS, J. Geophys. Res. **74**, 4055 [1969].

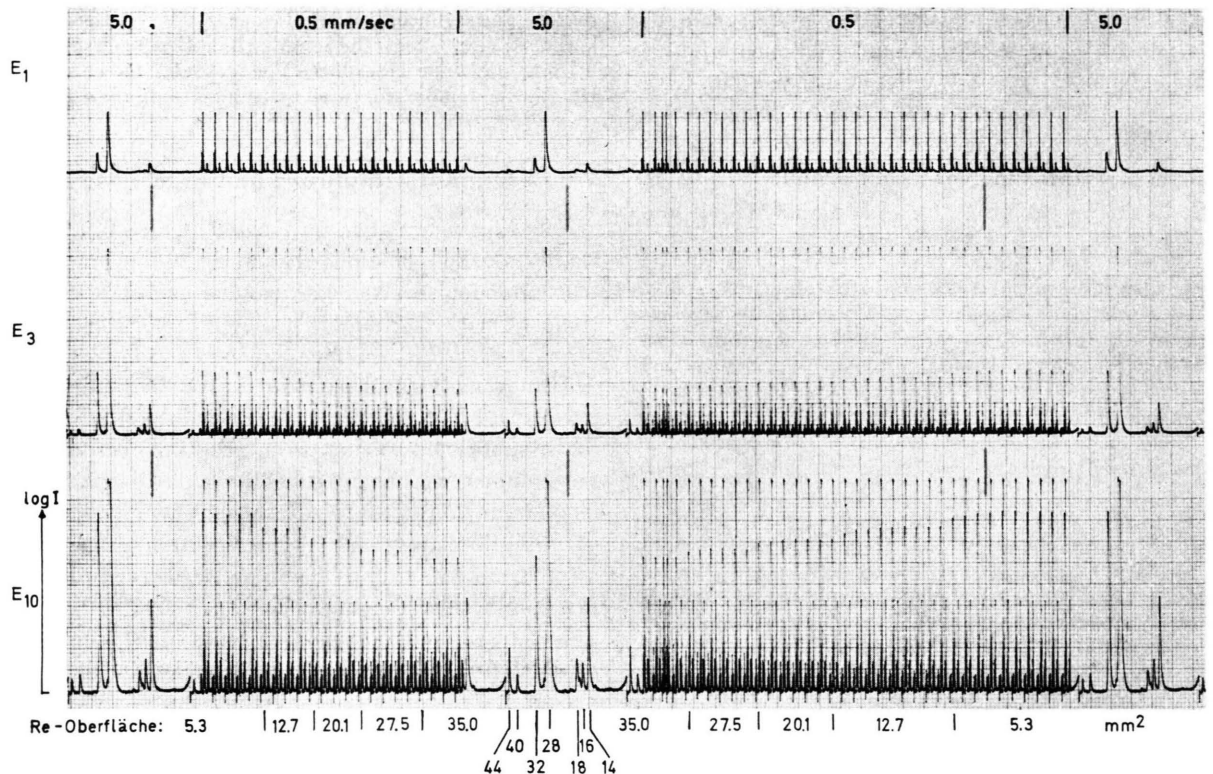
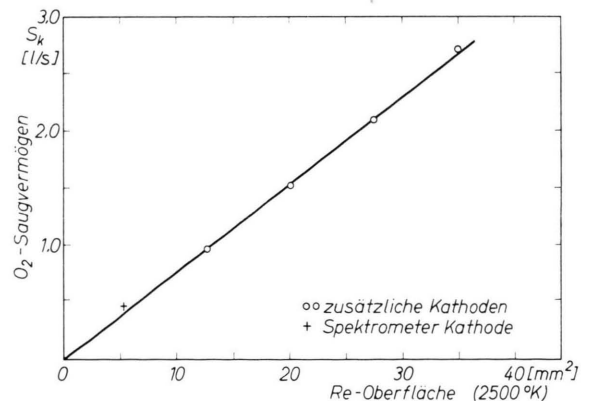


Abb. 2. Luftspektren eines Meßzyklus.

die Größe des Fehlers durch eine unterschiedliche Erwärmung der Kathodenoberfläche bestimmt. Die äußersten Enden der Kathoden werden durch die metallischen Halterungen der Kathoden gekühlt. Daher kann der heißere Teil der Kathode ein noch größeres flächennormiertes Saugvermögen haben, als hier unter der Voraussetzung gleicher Temperaturverteilung angegeben wird.

Diese Messungen sind bei verschiedenen Drucken sowohl mit Sauerstoff als auch mit Luft durchgeführt worden. Es hat sich gezeigt, daß das O_2 -Saugvermögen bei konstanter Re-Oberflächentemperatur über den gesamten Druckbereich konstant bleibt. Ferner ist bei mehrtägigem Betrieb kein Sättigungseffekt dieses Saugvermögens beobachtet worden.

In einem weiteren Experiment ist die Abhängigkeit des O_2 -Saugvermögens von der Oberflächentemperatur untersucht worden. Hierbei wurde bei einem Anfangsdruck von $2,6 \cdot 10^{-7}$ Torr der Strom durch eine Kathode stufenweise ($\Delta I = 0,1$ A) vergrößert. Nach kurzer Zeit stellte sich ein neues O_2 -Saugvermögen ein, das bei dem verwendeten Meßverfahren den O_2 -Druck im Eichvolumen verkleinerte.

Abb. 3. O_2 -Saugvermögen in Abhängigkeit von der Re-Oberfläche.

Eine Fläche von 1 cm^2 hat bei einer Gastemperatur von 300°K ein maximales O_2 -Saugvermögen von $S_{n, \max} = 11,1 \text{ l/s}$. Das auf diesen Wert normierte O_2 -Saugvermögen einer Rheniumkathode $S_n/S_{n, \max}$ ist in Abb. 4 gegen die Oberflächentemperatur aufgetragen. Unterhalb von 1900°K ist das O_2 -Saugvermögen relativ gering. Bei höheren Temperaturen steigen die Verluste steil an und erreichen bei 2300°K fast ein Plateau. Das oberflächennor-

mierte O_2 -Saugvermögen beträgt hier etwa 6 bis $8 \text{ l/s}\cdot\text{cm}^2$. Bei Temperaturen oberhalb von 2700°K werden die O_2 -Verluste sehr groß. Es muß angenommen werden, daß diese hohen Verluste durch einen zusätzlichen Pumpeffekt verursacht werden. Eine geringfügige Erhöhung der Gastemperatur beim Be-

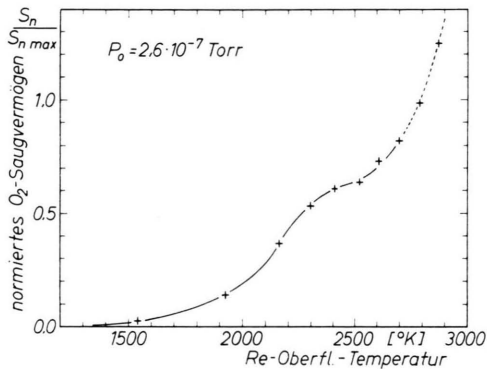


Abb. 4. Normiertes O_2 -Saugvermögen in Abhängigkeit von der Re-Oberflächentemperatur.

trieb der Kathode kann dieses große Saugvermögen nicht erklären. Es wird vermutet, daß bei diesen hohen Kathodentemperaturen Oberflächen in der Umgebung des glühenden Fadens mit Rhenium bedampft werden, die eventuell zusätzlich Sauerstoff pumpen können. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht, daß nach Abschalten der über 2700°K heißen Rheniumkathoden sich erst nach mehr als fünf Minuten der anfängliche Sauerstoffpartialdruck wieder einstellt, während bei niedrigeren Re-Oberflächentemperaturen der ursprüngliche Sauerstoffpartialdruck bereits nach wenigen Sekunden beobachtet wird (vgl. Abb. 2).

SCHISSEL et al. haben Sauerstoffreaktionen an heißen Wolframoberflächen massenspektrometrisch untersucht. Nach ihrer Beobachtung bilden sich unterhalb von 2300°K hauptsächlich Wolframoxide. Bei höheren Temperaturen haben sie eine starke Bildung von atomarem Sauerstoff an der Wolframoberfläche gefunden. Rheniumoxidprodukte sind hier nicht untersucht worden, weil der Massenbereich des Spektrometers begrenzt war. Ferner ist eine direkte Beobachtung des atomaren Sauerstoffs schwierig, da im Elektronenstrahl der Ionenquelle des Spektrometers vergleichsweise große Mengen von dissoziiertem Sauerstoff gebildet werden. Das stufenförmige Anwachsen bzw. Abnehmen des Kohlendioxid- und Wassergehaltes (Abb. 2 bzw. Abb. 5) während eines Meßzyklus deutet auf die Bildung

von atomarem Sauerstoff hin und kann vielleicht durch chemische Reaktionen dieses Gases an den VA-Wänden der Eichkammer erklärt werden. Auch die fehlende Absättigung des O_2 -Saugvermögens spricht für die Bildung von atomarem Sauerstoff an der Rheniumoberfläche.

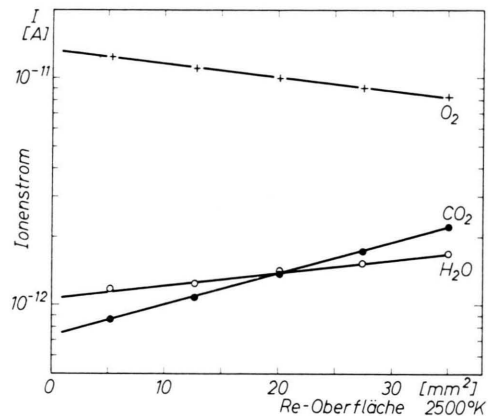


Abb. 5. CO_2 - und H_2O -Ionenstrom in Abhängigkeit von der Re-Oberfläche (Vergleich mit O_2 -Ionenstrom).

SCHLIER und BECKER et al. geben Meßergebnisse über das Sauerstoffsugvermögen der Wolframoberflächen an. Bei Temperaturen unterhalb von 1900°K sind diese Messungen mit den hier an Rhenium gefundenen Ergebnissen vergleichbar. Bei höheren Temperaturen unterscheiden sich die Angaben der verschiedenen Autoren über die O_2 -Verluste an Wolframoberflächen merklich. SINGLETON hat gezeigt, daß die Oberflächenbeschaffenheit der Wände einen Einfluß auf das O_2 -Saugvermögen haben kann. Bei einer Oberflächentemperatur von 2400°K finden die Autoren O_2 -Saugvermögen zwischen 3 und $9 \text{ l/s}\cdot\text{cm}^2$. Bei gleicher Temperatur „pumpen“ Rheniumoberflächen den Sauerstoff mit einem Saugvermögen von $7 \text{ l/s}\cdot\text{cm}^2$.

Bei der Eichung der O_2 -Empfindlichkeit von Massenspektrometern können daher erhebliche Fehler auftreten, wenn der Gasfluß durch das Eichvolumen nicht groß gegen die O_2 -Verluste an der Kathode im Spektrometer ist. Auch Ionisationsmanometerrohren mit ihrer vergleichsweise großen Kathodenoberfläche können eine Sauerstoffeichung verfälschen. Das zusätzliche O_2 -Saugvermögen von einigen Zehntel Liter/Sekunde kann nur dann gegen andere Fehler vernachlässigt werden, wenn das Saugvermögen am Ausgang des Eichvolumens mindestens einige zehn Liter/Sekunde groß ist.