

ÜBER DAS VERHALTEN SYNTHETISCHER VAKUUMÖLE IN ÖLDIFFUSIONSPUMPEN

Von

L. KŐRÖSY

Physikalisches Institut der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 19. April 1960)

Vorgelegt von Prof. Dr. P. GOMBÁS

I. Gegenstand der Untersuchung und Untersuchungseinrichtung

Wir untersuchten in unserem Laboratorium das Verhalten einiger synthetischer Öle in Öldiffusionspumpen. Zu den Untersuchungen wählten wir solche Verbindungen, die in der Vakuumtechnik zur Inbetriebhaltung von Öldiffusionspumpen im allgemeinen nicht angewendet werden. Ein Hauptziel dieser Untersuchungen war, festzustellen, welcher von den in Ungarn verhältnismäßig leicht greifbaren Stoffen geeignet wäre Hochvakuum in zufriedenstellender Weise herzustellen. Im Laufe der Untersuchungen haben wir Messungen angestellt, um festzusetzen, welches Endvakuum mit den verschiedenen Verbindungen in der gegebenen Untersuchungseinrichtung erreicht werden kann. Ferner beobachteten wir die Eigenschaften der verschiedenen Öle hinsichtlich der während des Normalbetriebes eingetretenen Zersetzung und Verteerung.

Geprüft wurden folgende Stoffe:

n-Dioktylphthalat

n-Dioktylsebacat

Oxo-Alkoholphthalat

Oxo-Alkoholsebacat

Dicaprylphthalat

Dicaprylsebacat

lineare Äthylpolysiloxane (MD_nM Typ)

lineare Äthylpolysiloxane (eine Mischung von Typen D_n und MD_n)

lineare Methylphenyl-polysiloxane (Mischung von Typen von D_n und MD_n)

Vor der Untersuchung wurde jeder Stoff kurzweg destilliert (Druck unter 0,1 Hgmm).

Nach der Destillierung war ein jedes Muster vollkommen wasserklar, geruchlos und hatte eine kleinere Säurezahl als 0,1.

Zu den Untersuchungen haben wir solche nicht fraktionierende Öldiffusionspumpen mit Wasserkühlung (Sauggeschwindigkeit 50 l/sec) benutzt, die zwei Diffusionsstufen und eine Dampfstrahlstufe besaßen. Der Pumpenmantel war aus Eisen, die Innerteile (die Stufen) wurden aus Kupfer ange-

fertigt. Zur Abdichtung verwendeten wir Buna, weil im Falle von Naturgummi durch Einwirkung von Diestern, insbesondere des n-Dioktylsebacates, eine zu große Erweichung eintritt.

Das Hochvakuum wurde mit dem Kühlkathod-Ionisationsmanometer System Penning gemessen, bei dem die untere Meßgrenze $1 \cdot 10^{-5}$ Hgmm beträgt. Zum Messen des Vorvakuums wurde ein thermoelektrischer Vakuummesser angewandt.

Durch die Pumpe wurde ein Raum von einigen Litern unter Hochvakuum gesetzt. Das Schema der Einrichtung zeigt Abb. 1.

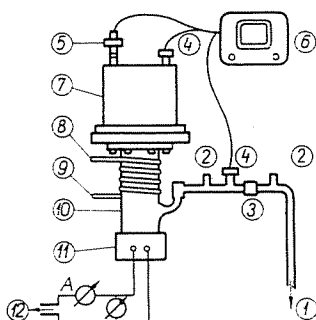


Abb. 1. Der Prüfungsapparat. 1. Anschluß an die Vorvakuumpumpe; 2. Lufteinlaßventil; 3. Vorvakuumventil; 4. Vorvakuummeßkopf; 5. Hochvakuummeßkopf; 6. Vakuummeßgerät; 7. Vakuumgefäß; 8-9. Kühlung der Öldiffusionspumpe; 10. Öldiffusionspumpe; 11. Heizung der Öldiffusionspumpe; 12. Netzanschluß des Heizkörpers

Bei jeder Untersuchung gossen wir 50 ml Substanz in die Pumpe und führten Messungen durch, um festzustellen, in welchem Zeitraum die einzelnen Druckwerte und das Endvakuum erreicht werden können. Die Untersuchung einer jeden Probe dauerte 6-8 Tage. Die Pumpe war täglich etwa acht Stunden im Betrieb. Somit erstreckte sich eine jede Untersuchung auf 50 Saugbetriebstunden, die zur Aufheizung und Abkühlung der Pumpe notwendige Zeit nicht eingerechnet. Auch außer Betrieb stand die Einrichtung ständig unter Vakuum.

Bei den Versuchen gebrauchten wir — mit Ausnahme eines einzigen Falles — immer dieselbe Heizleistung, die bei den gewöhnlichen Vakuumölen — D. C. 703, oder Di-2-äthylhexylsebacat — angewandt werden. Das Vorvakuum lag in jedem Falle zwischen 0,1-0,2 Hgmm.

Zweck dieser Untersuchungen war, zu prüfen, wie sich die Öle beim Normalbetrieb verhalten. Die Prüfung des Widerstandes der Öle gegenüber Lufteinbrüche war Gegenstand einer anderen Versuchsserie. Von dieser sollen hier nur einige Beobachtungen erwähnt werden.

II. Endvakuum

Bei den verschiedenen Ölen konnte das Endvakuum im allgemeinen am Ende des dritten Tages, also ungefähr nach 25 Saugbetriebstunden erreicht werden. Dieses Endvakuum ließ sich in den folgenden Saugtagen schnell reproduzieren, ein besseres Vakuum konnte aber mit dem gegebenen Öl in dem gegebenen System auch dann nicht erreicht werden, wenn wir nach Erreichung dieses Endwertes die Pumpe noch weitere 8–10 Stunden in Betrieb hielten.

Endvakuum bei den verschiedenen Ölen:

n-Dioktylphthalat

besser, als 1×10^{-5} Hgmm

n-Dioktylsebacat

besser, als 1×10^{-5} Hgmm

Oxo-Alkoholphthalat

schlechter, als 1×10^{-5} Hgmm

aber besser, als 2×10^{-5} Hgmm

Oxo-Alkoholsebacat

schlechter, als 1×10^{-5} Hgmm

aber besser, als 2×10^{-5} Hgmm

Dicaprylphthalat

für Vakuumerzeugung nicht geeignet

Dicaprylsebacat

vorübergehend kann man mit ihm 2×10^{-5} Hgmm.

erreichen, mit der Zeit wird jedoch das Vakuum schlechter

eine Mischung von linearen Äthylpolysiloxanen

MD₃M und MD₄M

1×10^{-5} Hgmm

eine Mischung von linearen Äthylpolysiloxanen

MD₅ und D₆

2×10^{-5} Hgmm

eine Mischung von linearen Methylphenyl-polysiloxanen D₄–D₆

2×10^{-5} Hgmm

III. Bemerkungen im Zusammenhang mit den verschiedenen Verbindungen

Der Erstarrungspunkt des n-Dioktylsebacates ist verhältnismäßig sehr hoch (über 20 Grad Celsius). Trotzdem war es äußerst geeignet, die mit strömendem Wasser stark gekühlte Pumpe ständig im Betrieb zu halten. Nach Abkühlung erstarrte das Material zu einem, die ganze Pumpe ausfüllenden festen Zylinder.

Die Oxodiester wurden aus den durch Oxosynthese gewonnenen Alkoholen hergestellt, u. zw. aus einer Alkoholfraktion, mit einem Siedepunkt über 180 Grad, und mit etwa 8 Kohlenstoffatomen. Diese Diester bewährten sich in den Diffusionspumpen nur dann, wenn der angewandte Alkohol C_8 vollkommen aldehydfrei war. Mit der bisherigen Technologie konnten nur solche Oxodiester hergestellt werden, mit denen man nicht jenes Endvakuum erreichen konnte, wie mit den n-Octyl- und Äthylhexyldiestern.

Das Dicaprylylphthalat war zur Herstellung eines Vakuums überhaupt nicht geeignet. Bei Einschaltung der Heizung der Diffusionspumpe erhöhte sich der Druck in außerordentlich hohem Maße und konnte sogar auf der Vorvakuumseite — nicht unter 0,5 Hgmm gedrückt werden.

Das Dicaprylsebacat verhielt sich ganz überraschend. Vorübergehend konnte man in den ersten Pumpstunden zwar ein Endvakuum von 2×10^{-5} Hgmm erreichen, doch vermochte die Pumpe diesen Wert nicht halten und nach einigen weiteren Stunden begann im System der Druck bedeutend zu steigen. An den späteren Pumptagen konnte das Endvakuum von 2×10^{-5} Hgmm nur bei erhöhter Heizleistung, aber auch dann nur auf Minuten erreicht werden, und bald stieg der Druck über der Pumpe innerhalb einiger Minuten um eine-eineinhalbe Größenordnung. Er ist auch nach dieser sprunghaften Veränderung nicht konstant geblieben, sondern stieg, wenn auch langsam, weiter an.

Von den untersuchten linearen Äthylpolysiloxanen mit verschiedener Kettenlänge bewährten sich die Mischungen von MD_3M und MD_4M , sowie die Mischungen mit einem Durchschnittsmolgewicht von 552 und 654 und mit vollkommen abgeschlossenen Kettenenden am besten. Mit diesen Mischungen konnten wir in unserer Prüfeinrichtung ein Endvakuum von 1×10^{-5} Hgmm immer sicher erreichen, obwohl wir zu verschiedenen Zeitpunkten, in verschiedenen Apparaten hergestellte Proben einer Prüfung unterzogen. Ein solches Silikonmuster haben wir auch in einer anderen Prüfungseinrichtung untersucht. Diese Einrichtung bestand aus einer fraktionierenden Diffusionspumpe und aus einem Ionisationsmanometer. In diesem Apparat erreichten wir bei einem Silikonmuster ein Endvakuum von 2×10^{-6} Hgmm.

Mit solchen linearen Polysiloxanen, deren Durchschnittsmolgewichte zwischen den oben erwähnten Werten liegt, in denen jedoch die Siloxanketten-

enden teilweise nicht mit einer Monofunktions-M-Gruppe abgeschlossen waren, sondern zur Weiterreagierung neigende OH-Gruppen enthielten — konnte man bessere Endvakua als 2×10^{-5} Hgmm nicht erreichen. Wir haben solche Siloxanmischungen mit nicht abgeschlossenen Kettenenden — und zwar sowohl solche mit reinen Äthylseitenketten, wie auch solche mit reinen Methylphenylseitenketten — untersucht. Das Ergebnis war bei beiden Typen das Gleiche.

IV. Zersetzungsphasen der Öle

Es ist eine allgemein bekannte Erscheinung, daß sich die Treibflüssigkeiten der Pumpen auch während des normalen Betriebes zersetzen. Man sieht die Ursache dieser Zersetzung im allgemeinen in der katalitischen Wirkung der heißen Pumpenwände. Man hat sich jedoch bisher mit den Einzelheiten dieses Prozesses wenig befaßt. Die Untersuchungen von MURPHY, und RAVNER betreffend die Diesteroxidationen sind für die Vakuumtechnik nicht charakteristisch [1, 2, 3].

Der innere Kupferteil unserer Pumpe war zwischen zwei Untersuchungen längere Zeit den Einwirkungen der freien Luft ausgesetzt. Auf Einwirkung der Atmosphäre wurde bis zum Beginn der neuen Untersuchung die Kupferoberfläche mit einer dunklen Cuprioxydschicht überzogen.

Bei Abschluß einer jeder Untersuchung verschwand die dunkle Schicht. Die Ursache dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich darin, daß die Öldämpfe bei Betriebstemperaturen von 160 bis 200° C das Cuprioxyd zu Reinkupfer reduzierten. Untersuchungen mit linearem Äthylpolysiloxan lassen, wenigstens bei diesem Öl, darauf schließen, daß diese Reduktion in zwei Stufen vor sich geht. Man konnte nämlich in diesem Falle nach Beendigung der Untersuchung manchmal an einigen Stellen der, im wesentlichen zu Reinkupfer reduzierten Oberfläche die charakteristisch rotfarbige Cuprooxyd-(Kupferoxidul)-Schicht entdecken.

Offenbar ist die erste Phase der Zersetzung des Öls ein Oxidationsprozeß. Diese Oxidation spielt sich aber bei den Verbindungen mit Siloxanketten und bei denen mit Kohlenstoffketten etwas verschiedentlich ab. Bei Verbindungen mit Äthylpolysiloxanen hat sich erfahrungsgemäß — wenn die Pumpe während des Betriebes der Freiluft mit normalem Atmosphärendruck ausgesetzt war — bei der Oxidation Acetaldehyd abgespalten. Es ist anzunehmen, daß bei den Silikonen ähnliche Prozesse verlaufen: bei ihrer Oxidation spaltet sich von den Seitengruppen der Siloxanketten immer eine vollständige organische Gruppe von dem sie tragenden Siliciumatom ab.

Bei Verbindungen mit lediglich organischen Grundketten, so auch bei den Diestern spalten sich im Laufe der primären Oxydation von den Mole-

külen keine größeren Gruppen ab, sondern es wird entweder Sauerstoff in das Molekül eingebaut, oder es tritt Wasserstoff aus dem Molekül aus.

Bei Diestern kann man außer den Oxydationsprozessen auch andere Zersetzungsvorgänge annehmen, wie zum Beispiel die Verseifung. Insbesondere bei Phthalaten kann eine Lösung der Esterbindungen angenommen werden. Ein jeder derartiger Vorgang ist jedoch unbedingt mit einer Erhöhung der Säurezahl verbunden [4].

Im Laufe unserer Versuche haben wir die Lösung der Esterbindung nur bei einer einzigen Substanz festgestellt und zwar bei Dicaprylphthalat. Dieser Ester wurde in der warmen Pumpe dermaßen verseift, daß man mit ihm ein Vakuum überhaupt nicht erreichen konnte. Nach dem Gebrauch konnte im Öl keine Verfärbung oder Teerbildung beobachtet werden, das aus der Pumpe entnommene Öl roch aber sehr nach Caprylalkohol und es schwamm darin Phthalsäureanhydridniederschlag bestehend aus kleinen Nadelkristallen.

Bei den übrigen Diestern haben wir eine Zersetzung von Verseifungscharakter nicht festgestellt, sogar nicht bei Caprylsebacat. Die Säurezahl derselben war auch nach 50 Saugstunden nicht größer, als zu Beginn des Versuches. Man kann daher nur einen Vorgang mit Oxydationscharakter annehmen. Demgegenüber hatten sich nach 50 Betriebsstunden sämtliche Diester mehr oder minder dunkel verfärbt und hinterließen in der Pumpe mehr oder weniger Teerniederschläge. Silikone mit geschlossenen Kettenenden haben sich kaum verfärbt und hinterließen keinen Niederschlag. Die Silikone mit nicht geschlossenen Kettenenden ähnelten in dieser Hinsicht mehr den Diestern.

Sowohl die sich verfärbenden wie auch die an den Oberflächen haftenden Stoffe waren aus den Verbindungen entstandene Teere. In der ersten, d. h. Oxydationsphase der Zersetzung bilden sich nämlich in den organischen Verbindungen zur Weiterreagierung fähige Gruppen z. B. Aldehyd- oder Ketonoxigene, oder wenigstens Doppelbildungen. Gleichzeitig bilden sich in kleineren Mengen Dämpfe und Gase, die jedoch durch die Vorvakuumleitung schnell entfernt werden. Aus der Tatsache, daß auch mit Dicaprylsebacat in der Anfangsperiode des Versuches ein gutes Ergebnis erreicht werden konnte, muß man darauf schließen, daß diese Zersetzungsperiode das Endvakuum kaum beeinflusst.

In der zweiten Periode der Zersetzung verbinden sich die oxydierten Moleküle miteinander u. zw. mittels ihrer zum Weiterreagieren fähigen Gruppen und es verlaufen Polymerisations- oder Kondensationsreaktionen. Dies ist der Verteerungsprozeß.

Das Molgewicht dieser Teere beträgt bereits zu Beginn der Verteerung fast das Doppelte des Molgewichts des unzersetzten Öls, folglich sind Teere gegen Wärmewirkungen und Oxidationen viel empfindlicher als frische Öle.

Die dritte Periode der Zersetzung ist das Krakken des Teers, d. h. seine langsame Verkohlung, indem er größere Mengen leichtflüchtiger Stoffe abgibt. Das Endvakuum wird in vielen Fällen durch diesen Prozeß bestimmt. Nur dadurch kann man das Verhalten des Dicaprylsebacates, das Wiederansteigen des mit ihm bereits erreichten niedrigen Druckes erklären. Es muß angenommen werden, daß die Zersetzung der übrigen Vakuumöle — insbesondere jener mit vollkommen organischer Grundlage — sich im großen und ganzen ähnlich dieser Zersetzung abspielt.

Die Zersetzung der Siloxane vom Typ MDM mit vollkommen geschlossenen Kettenenden verläuft etwas anders, als die Zersetzung der Öle mit Kohlenstoffgrundlage. Diese blieben auch nach 50 Betriebsstunden — obzwar sie sich verfärbten — vollkommen wasserklar und teerfrei und auch ihre Viskosität stieg nicht an. Bei Lufteinbruchsversuchen, bei denen wir auf die warme Pumpe Luft von normalen Atmosphärendruck einwirken ließen, haben wir außer der bereits erwähnten Abspaltung von Acetaldehyd nur die Erscheinung wahrgenommen, daß das Silikonöl dabei die intensiv grüne Farbe der Kupferverbindungen erhielt, jedoch Teerspuren waren auch diesmal nicht festzustellen und sogar seine Viskosität blieb unverändert.

Dies läßt darauf schließen, daß die Oxydation bei den Silikonen nicht innerhalb der organischen Seitengruppen erfolgt, sondern in der Siloxangrundkette, und diese oxidierte Grundkette hat keine Neigung zur Weiterreaktion weiterhin dazu, sich mit anderen oxidierten Silikonmolekülen zu verbinden. Man muß als wahrscheinlich annehmen, daß von den einzelnen Molekülen sogar mehrere Seitengruppen aboxidiert werden und die oxidierten Siliciumatome treten innerhalb der Si—O-Kette miteinander in Reaktion. Somit stellt hier eine gewisse Cyklisierung der linearen Kette die zweite Phase der Zersetzung dar. Diese Silikonmoleküle, welche kleinere oder größere Siloxanringe enthalten, sind jedoch wesentlich stabiler, als die Makromoleküle des Teers.

Eine wesentlich andere Erfahrung wie mit den Silikonen vom Typ MD_nM , die Moleküle mit vollkommen geschlossenem Ende enthalten, ergab sich, wenn wir die Pumpen mit solchen Silikonen füllten, bei denen in einem Teile der Moleküle die Kettenenden nicht stabil waren, sondern das letzte Silikonatom der Kette außer den zwei Alkylgruppen noch eine, zur Weiterreaktion neigende Hydroxylgruppe enthielt.

Mit solchen Ölen konnte man nur ein etwas schlechteres Endvakuum erreichen, als mit den Siloxanen, welche Moleküle mit ähnlichem Molegewicht, jedoch mit geschlossenen Kettenenden enthielten. Am Ende der Betriebszeit hat sich die Viskosität merklich erhöht. Bei Anwendung solcher Silikone wurden die warmen Oberflächen der Pumpe stellenweise mit einem durchsichtigen, oder weißfarbigen, klebrigen Gel überzogen. Diese Silikone verterten daher, ähnlich wie Diester, diese Teere waren aber nicht dunkelfarbig.

V. Örtliche Verteilung der Teerniederschläge

An den ständig kalten Stellen der Pumpe hinterließ kein Öl einen Teerniederschlag. Das sich an diesen Stellen kondensierende Öl war immer — auch im Falle von Dicaprylsebacat — vollkommen rein. Die Teerbildung tritt daher an den warmen Stellen der Pumpe auf. Der Umstand, daß vom Teerniederschlag nur gewisse Teile der Pumpe überzogen werden, läßt darauf schließen, daß die Teerbildung und sogar eventuell auch die vorangehende Oxidation an einigen bestimmten Stellen der Pumpe größer ist, als an anderen Stellen derselben.

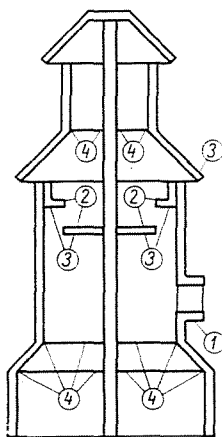


Abb. 2. Reihenfolge der Verteerung

Die untersuchten Öle zeigten in verschiedenem Maße Neigung zur Teerbildung. Nach dem stabilen Äthylpolysiloxan blieb kein Niederschlag zurück. Bei Octyl- und Oxosebacaten war die Teerbildung nur sehr mäßig, bei Octyl- und Oxophthalaten etwas stärker. Noch mehr beschlagene Oberflächen ließen die Siloxane mit nicht geschlossenen Kettenenden zurück und bei Caprylsebacat war eine sehr starke Teerbildung festzustellen. Somit bot die Versuchsserie die Möglichkeit, sozusagen die Reihenfolge der Verteerungswirkung an gewissen Stellen der warmen Pumpenoberflächen anzugeben (Abb. 2). Bei Octylsebacat konnte man nur unter der Booster-Düse ein wenig Teer beobachten, d. h. an der Stelle, wo die Öldämpfe mit größtem Druck in die Luft ausströmten. Bei Oxosebacat erschienen außer dieser Stelle Teerniederschläge auch im Innern des Dampftraumes der Pumpe und zwar auf den nach oben gelegenen Flächen der horizontalen Platten, die quer auf die Dampfströmungsrichtung als Fallen eingebaut sind.

Bei Octyl- und Oxophthalaten konnte man ebenfalls an diesen Stellen eine Verteerung feststellen, jedoch auf einer viel größeren Oberfläche und viel intensiver als in den oben angegebenen Fällen.

Die Silikone mit nicht geschlossenen Kettenenden hinterließen weiterhin auf der unteren Fläche der obenerwähnten Falle und außerhalb des Dampfraumes auch auf dem oberen Rand des Düsenschildes der unteren Diffusionsstufe ein wenig klebrigen Niederschlag. Dieser war hier durchsichtig, während an jenen Stellen, wo sich auch die bereits vorher erwähnten Öle verteerten, der Niederschlag ein dickes, undurchsichtiges, weißes Gel bildete. Dies galt sowohl für die Äthyl- wie auch für die Methylphenylpolysiloxane. Der Unterschied zwischen den beiden war nur, daß beim Äthylpolysiloxan an der Stelle mit größter Verharzung, d. h. unter der Booster-Düse das sich dort gebildete weiße Harz auch ein wenig gekrakkt wurde, also eine rußige Verfärbung zeigte.

Die Niederschläge des Dicaprylsebacat-Teeres waren außer an den schon erwähnten Stellen auch an weiteren Orten wahrzunehmen, insbesondere an den Wänden des Dampfraumes der Pumpe. Solche Stellen waren die Bruchlinien, beim Übergang der Zylinderfläche in Kegelform am Rande, oder an jenen Stellen der Oberfläche, wo sich Einschnitte, beziehungsweise Erhebungen befanden.

All dies läßt darauf schließen, daß die Teerbildung an den warmen Wänden der Pumpe hauptsächlich dort eintritt, wo infolge der geometrischen Ausbildung der Oberfläche die Öldämpfe über der Oberfläche in Turbulenz geraten. Insbesondere tritt eine starke Teerbildung dann auf, wenn die Turbulenz der Öldämpfe in einem Raum mit relativ höherem Luftdruck eintritt.

Es ist wahrscheinlich, daß auch die sauerstoffvermittelnde Rolle der Wände an jenen Stellen, wo die Dämpfe oberhalb der Wand in Turbulenz geraten, stärker zur Geltung kommt. Wenigstens kann man aus der Erscheinung darauf folgern, daß bei den chemisch sehr stabilen, d. h. nur schwer oxidierbaren und daher nur mäßig reduzierenden Äthylpolysiloxanen der bereits erwähnte Reduktionsprozeß des die Pumpenwand bedeckenden Cuprioxids (CuO) nur an jenen Stellen der Oberfläche nicht bis zum Reinkupfer, sondern nur bis zum Kupferoxydul (Cu_2O) gelangte, wo die Oberfläche die glättteste und gleichmäßigste war, wo also die kleinste Möglichkeit dafür bestand, daß oberhalb dieser Oberfläche die strömenden Dämpfe in Turbulenz geraten.

VI. Besprechung

Mit Phthalaten und Sebacaten der verschiedenen primären Alkohole mit 8 Kohlenstoffatomen, ferner mit linearen Äthylpolysiloxanen von entsprechendem Molgewicht konnte man dauernd ein 2×10^{-5} Hgmm oder ein noch besseres Endvakuum erreichen. Diese Stoffe sind daher geeignete Treibmittel für technische Diffusionspumpen. Hinsichtlich der Anwendbarkeit

haben wir auf Grund unserer Untersuchungen folgende Reihenfolge aufgestellt:

1. Die Mischung von linearen Äthylpolysiloxanen MD₃M und MD₄M.
2. n-Dioktylphthalat
3. n-Dioktylsebacat
4. Oxo-Alkoholsebacat
5. Oxo-Alkoholphthalat

Wesentlich weniger eignen sich zur industriellen Anwendung die Äthyl- oder Methylphenylsilikone mit nicht geschlossenen Kettenenden.

Die Diester der sekundären Alkohole sind — wie dies die Beispiele des Dicaprylsebacates und Dicaprylphthalates zeigen — zur Herstellung eines dauernd guten Vakuums nicht geeignet.

Bei der Zersetzung der Öle, die während eines normalen Betriebes eintrat, konnte man drei Perioden unterscheiden:

- a) die primäre Oxidation des Öls;
- b) die cyclisierende (bei Silikonen mit geschlossenen Kettenenden) oder verteerende Periode (bei anderen Ölen), d. h. Weiterreagieren der oxidierten Moleküle;

c) das Kracken der Makromoleküle des Teeres. Hauptsächlich diese letzte Periode verursacht jene Erscheinung, daß das Endvakuum der Öldiffusionspumpen einen wesentlich höheren Druckwert besitzt, als die entsprechende, der Pumpenmündungstemperatur zugehörige Dampftension des Öles.

In der ersten Periode sind die warmen Wände der Pumpe sauerstoffübertragend, in der zweiten und folglich in der dritten Phase — aber eventuell bereits schon in der ersten — spielt auch die geometrische Ausbildung der warmen Pumpenwände eine große Rolle. Die Teerbildung ist umso intensiver, je mehr die Öldämpfe oberhalb der warmen Wände in Turbulenz geraten.

Diese Forschungsergebnisse haben vorläufig nur einen qualitativen Charakter. Es sind noch weitere Untersuchungen nötig, um auch quantitativ feststellen zu können, in welchem Maße einerseits in der Oxydationsperiode die verschiedenen Stoffe der Konstruktion, andererseits in der Oxydations- und Verteerungsperiode die die Turbulenz hervorrufenden Ausbildungen der Oberflächen die Zersetzung der verschiedenen Öle beeinflussen. Sollten diese Beobachtungen stichhaltig sein, so kann die Klärung dieses Prozesses nicht nur für die künftige Konstruktion der Diffusionspumpen von Bedeutung sein, sondern sie wird eventuell die örtliche Anordnung und Oberflächen-ausbildung der Katalisatoren die bei den in Gas- oder Dampfphase durchgeführten Reaktionen angewendet werden, sowie die Gestalt der Reaktorgefäße beeinflussen.

Der Verfasser spricht dem Direktor des Physikalischen Instituts der Budapester Technischen Universität, Herrn Professor P. GOMBÁS und dem Leiter des Laboratoriums dieses Instituts, Herrn Adjunkten A. KÖNIG seinen Dank aus, die die Durchführung der Untersuchungen ermöglichten und ihre Bewilligung zu deren Publikation erteilten. Inniger Dank gebührt auch Herrn Universitätsprofessor J. PROSZT und seinen Mitarbeitern, die die Silikone zur Verfügung stellten sowie auch dem Forschungsinstitut für Organische Chemie und Kunststoffindustrie (Budapest), wo die Diester hergestellt wurden.

Zusammenfassung

In Öldiffusionspumpen wurden zur Erreichung eines Hochvakuums versuchsweise in diesem Verfahren im allgemeinen nicht üblichen Diester und Silikone angewandt. Der große Teil der untersuchten Substanzen erwies sich für geeignet, um mit ihrer Hilfe ein in verschiedenen Industriezweigen nötiges Hochvakuum zu erreichen.

Die Untersuchungen führten auch zu der Feststellung, daß die im Inneren der Pumpen auftretende Zersetzung der Vakuumöle in großem Maße von der inneren Gestalt der Pumpe beeinflußt wird. Die Zersetzung ist an jenen Stellen die größte, wo die strömenden Öldämpfe in Turbulenz geraten.

Literatur

1. RIDDIFORD, L.: J. Sci. Instr. Suppl. I. Vacuum Physics 55—58 (1951).
2. LATHAM, D., POWER, D., DENNIS, M.: Vacuum, II. No. 1. 33—49 (1952).
3. MURPHY, L. M., RAVNER, M.: Ind. Eng. Chem. 44, 1607 (1952).
4. LINN, F. G., CARLSTON, E. F.: Ind. Eng. Chem. 44, 1595 (1952).

L. KÖRÖSY, Budapest XI., Budafoki-u. 8. Ungarn