

Über thermomolekulare Kräfte als Störerscheinungen bei der Mikrowägung im Vakuum*

Von

H. L. Gruber

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Innsbruck

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 16. April 1964)

Bei der Mikrowägung im Vakuum auftretende Störeffekte werden beschrieben und auf den Einfluß von thermomolekularen Kräften zurückgeführt. Zwei verschiedene theoretische Deutungsmöglichkeiten werden diskutiert, und die nach der Theorie berechneten Kräfte mit den gemessenen verglichen. Die Auswertung nach einem Modell von *Poulis*, unter Benützung einer halbempirischen Transpirationsgleichung, ermöglicht eine Beschreibung der auftretenden Kräfte als Funktion der verschiedenen experimentellen Parameter.

1. Einleitung

Gravimetrische Meßmethoden weisen für die Adsorptionsforschung einige bedeutende Vorteile gegenüber den weit verbreiteten volumetrischen Methoden auf¹ und die verschiedensten Konstruktionen von Vakuum-Mikrowaagen sind bereits seit Jahrzehnten bekannt und beschrieben^{2, 3, 3a}. Dennoch haben gerade die hochempfindlichen Torsions-Balkenwaagen nur sehr vereinzelt Anwendung gefunden, wohl hauptsächlich auf Grund der großen experimentellen Schwierigkeiten, die mit

* Herrn Prof. Dr. *E. Hayek* zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *D. M. Young* und *A. D. Crowell*, „Physical Adsorption of Gases“ Butterworth, 1962, S. 293 ff.

² *T. N. Rhodin*, Jr., in: *Adv. in Catal.* 5, S. 40. New York 1953.

³ *Vacuum Microbalance Techniques*, Vol. 1, 2 und 3, Plenum Press, New York 1961, 1962 u. 1963.

^{3a} Dissertation *J. Hutter*, Innsbruck 1953.

dem Bau und der Handhabung dieser Instrumente verbunden waren. In den letzten Jahren sind nun erstmals kommerzielle Geräte von hoher Empfindlichkeit (z. B. $1 \mu\text{g}$ pro g) und guter Stabilität erhältlich geworden und die Anwendung gravimetrischer Adsorptionsmethoden hat daher eine wesentliche Intensivierung erfahren^{4, 5, 6}.

Mit der zunehmenden Verbreitung dieser Methode ist nun auch einer der größten Störeffekte beim Vakuum-Wägen bei erhöhten Temperaturen, nämlich der Einfluß von thermomolekularen Kräften, von großem Interesse geworden. Auf das Auftreten solcher Störeffekte haben unter anderen bereits *Czanderna* und *Honig*^{7, 9}, *Sandstede* und *Robens*⁴, *Katz* und *Gulbransen*⁸, *Wolsky*¹⁰ und *Boggs*¹¹ hingewiesen. Der Autor hat in einer früheren Arbeit⁵ über Adsorptionsmessungen mit einer elektronisch kompensierten und automatisch registrierenden Vakuum-Mikrowaage nach *Gast*¹² (Type Elektrona II der Fa. Sartorius, Göttingen) berichtet und ebenfalls das Auftreten solcher Störeffekte beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, diese früher beschriebenen Effekte zu analysieren und halbquantitativ zu erklären.

2. Experimentelle Befunde

Da man bei gravimetrischen Adsorptionsmessungen häufig Isothermen aufnimmt, also bei konstanter Temperatur den Druck im Gasraum variiert, ist die Konstanz der Anzeige der unbelasteten Waage über einen Druckbereich von mehreren Zehnerpotenzen (10^{-6} bis 760 Torr) von Interesse. Bei eigenen Versuchen* zeigten sich beim Durchfahren dieses Druckbereiches bei erhöhten Temperaturen Störeffekte in Form von scheinbaren Gewichtsänderungen (s. z. B. Abb. 1). Diese Effekte beginnen bei etwa 10^{-4} bis 10^{-3} Torr, durchlaufen bei etwa 10^{-1} Torr ein Maximum und sind bei etwa 10 Torr wiederum abgeklungen. Die Höhe des Maximums ist dabei stark von der Temperatur abhängig, wie auch von der Natur des Gases. Wasserstoff ergab z. B. Maxima, die etwa doppelt so hoch waren als die mit Luft

* Ausgeführt in der Forschungsabteilung der Atlantic Refining Co., Philadelphia/Pa., siehe *Gruber* und *Shipley*⁵.

⁴ *G. Sandstede* und *E. Robens*, Chem. Ing. Techn. **32**, 413 (1960); **34**, 708 (1962).

⁵ *H. L. Gruber* und *C. S. Shipley*, vorgetragen auf dem Symposium über Vakuum-Mikrowaagen, Los Angeles 1962; siehe auch Vacuum Microbalance Techniques, Vol. 3, S. 131—151, New York 1963.

⁶ *P. E. Eberly*, Jr., J. Physic. Chem. **67**, 2404 (1963).

⁷ *A. W. Czanderna* und *J. M. Honig*, Analyt. Chem. **29**, 1206 (1957).

⁸ *O. M. Katz* und *E. A. Gulbransen*, Vacuum Microbalance Techniques, Vol. 1, S. 111, New York 1961.

⁹ *A. W. Czanderna*, ibid., S. 129.

¹⁰ *S. P. Wolsky*, ibid., S. 143.

¹¹ *W. E. Boggs*, ibid., S. 145.

¹² *T. Gast*, Z. angew. Physik **8**, 164 (1956) und Chem. Ing. Techn. **29**, 262 (1957).

erhaltenen Maxima. Bei den in Abb. 1 gezeigten Versuchen befanden sich Last- und Taraseite auf der gleichen Temperatur. Die Heizung erfolgte mit elektronisch geregelten Röhrenöfen, die so angebracht waren, daß sich die Waageschälchen im Zentrum der temperaturkonstanten Zone befanden. Die mit Thermoelementen gemessenen Temperaturgradienten der beiden Röhrenöfen zeigten keinerlei Unterschiede. Dennoch weist die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Effektes darauf hin, daß es sich um thermomolekulare Kräfte handelt, die durch geringfügige Asymmetrie in den Temperaturverhältnissen der Last- und Taraseite bedingt sind. Diese Auffassung, die auch von anderen Autoren vertreten wurde⁸⁻¹¹, konnte von uns noch dadurch

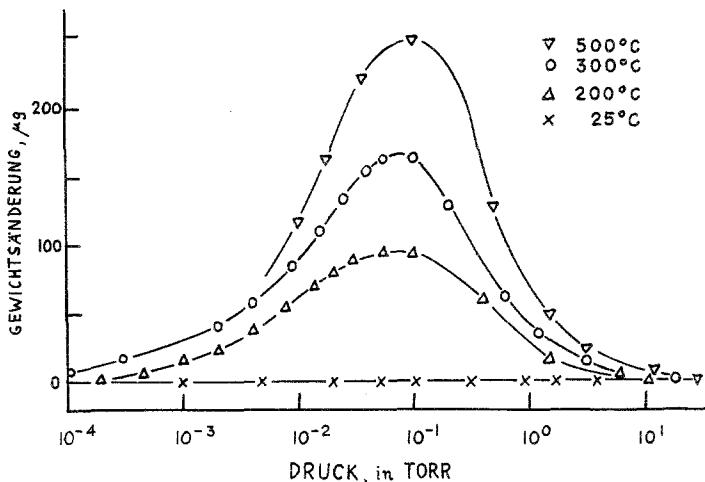


Abb. 1. Mit unbelasteter Waage registrierte scheinbare Gewichtsänderung als Funktion des Druckes bei verschiedenen Temperaturen (Füllgas Luft, Druckskala logarithmisch)

experimentell gestützt werden, daß es *empirisch* gelang, durch geringfügige Versetzung der Öfen gegeneinander die Störeffekte weitestgehend zu vermeiden.

3. Theoretische Deutung

Bereits *Hettner*¹³ hat in seiner zusammenfassenden Arbeit über Radiometerkräfte diese in Kräfte bei kleinen Drucken (freie Weglänge $\lambda \gg$ Dimension des Gefäßes bzw. des Temperaturgradienten) und solche bei großen Drucken ($\lambda \ll D$) eingeteilt. Im Bereich kleiner Drucke (*Knudsen*-Bereich), in dem thermische Transpiration auftritt, ist die Kraft (K) direkt proportional dem Druck

$$K = Bp \quad (\text{für kleine } p). \quad (1)$$

Für den Bereich größerer Drucke kommt *Hettner* auf Grund seiner theoretischen Überlegungen über die thermische Gleitung zu der Beziehung

¹³ G. Hettner, *Ergebn. exakten Naturwiss.* 7, 204—234. Berlin 1928.

$$K = \frac{A}{p} \quad (\text{für große } p), \quad (2)$$

die auch experimentell von mehreren Autoren für verschiedene Radiometerkonstruktionen gefunden wurde^{14, 15}.

Den Übergangsbereich beschreibt *Hettner* durch die Beziehung

$$K = \frac{A \cdot B}{\frac{A}{p} + Bp}, \quad (3)$$

welche die Gl. (1) und (2) als Grenzfälle enthält. Die durch die Gl. (3) beschriebene Funktion weist ein Maximum auf, dessen Größe durch

$$K_{\max} = \frac{\sqrt{AB}}{2} \quad (4)$$

und dessen Lage durch

$$p_{\max} = \sqrt{\frac{A}{B}} \quad (5)$$

gegeben ist.

Wenn also die linearen Beziehungen (1) und (2) erfüllt sind, wie dies bei unseren Ergebnissen bis zum Druck von 10^{-2} Torr und ab einem Druck von $8 \cdot 10^{-1}$ der Fall ist, so kann man aus den Grenzbereichen die Konstanten *A* und *B* ermitteln und daher nach Gl. (3) die Kraft als Funktion des Druckes berechnen.

Eine andere Möglichkeit der Interpretation ergibt sich, wie schon von *Thomas* und *Poulis*¹⁶ aufgezeigt wurde, unter Verwendung der in den letzten Jahren entwickelten und mehrfach bewährten halb-empirischen Gleichungen über die thermische Transpiration im Druckübergangsbereich. Wir wollen daher auch auf diese Weise, einem einfachen Modell von *Poulis* folgend und unter Benützung der Transpirationsgleichung von *Liang*¹⁷, in der von *Bennett* und *Tompkins*¹⁸ verbesserten Form, eine Deutung der auftretenden Kräfte versuchen.

Abb. 2 zeigt das dabei verwendete schematische Modell. Das Waage-schälchen wird durch einen Zylinder vom Radius r_1 repräsentiert und

¹⁴ *H. Klumb* und *K. H. Schmitt*, Vakuumtechnik **7**, 185 (1958).

¹⁵ *H. Krupp*, *E. Robens*, *G. Sandstede* und *G. Walter*, Vacuum **13**, 297 (1963).

¹⁶ *J. M. Thomas* und *J. A. Poulis*, vorgetragen auf dem Symposium über Vakuum-Mikrowaagen, Los Angeles 1962; siehe auch Vacuum Microbalance Techniques, Vol. 3, Plenum Press, New York 1963, S. 15.

¹⁷ *S. C. Liang*, J. Physic. Chem. **56**, 660 (1952); **57**, 910 (1953); Canadian J. Chem. **33**, 279 (1955).

¹⁸ *M. J. Bennet* und *F. C. Tompkins*, Trans. Faraday Soc. **53**, 185 (1952).

r_2 ist der Radius des geheizten Rohres. Den längs des Rohres etwa vorhandenen Temperaturgradienten ersetzen wir durch einen Temperatursprung am Querschnitt AB . Den herrschenden Temperaturen T_2 und T_1 entsprechen die Drucke p_2 und p_1 . Solange nun $p_1 \neq p_2$ ist, werden auf Grund des Druckunterschiedes Kräfte am Zylinder angreifen und als scheinbares Gewicht zur Anzeige gelangen.

Wir unterscheiden transversale Kräfte (K_t), die an den horizontalen Begrenzungen des Zylinders angreifen, und longitudinale Kräfte (K_l), die an den vertikalen Begrenzungen, also an der Seitenwand, angreifen. Die transversalen Kräfte sind gegeben durch das Produkt aus Druckdifferenz und Angriffsfläche:

$$K = r_1^2 \pi (p_2 - p_1). \quad (5)$$

Die longitudinalen Kräfte kann man nach *Poulis*¹⁶ abschätzen, indem man sich die gesamte im Kreisring ($r_2 - r_1$) übertragene Kraft

$$K_r = (r_2^2 - r_1^2) \pi (p_2 - p_1)$$

flächenproportional auf Zylinderwand und Rohrwand verteilt denkt, und man erhält sodann

$$K_l = (r_2 - r_1) r_1 \pi (p_2 - p_1). \quad (6)$$

Die Gesamtkraft ($K = K_t + K_l$)

$$K = r_1 r_2 \pi (p_2 - p_1) \quad (7)$$

ist somit im *Knudsen*-Bereich dem Druckunterschied direkt proportional und unabhängig von der Natur des Gases. Bei Drucken wesentlich über dem *Knudsen*-Bereich besteht keine thermische Transpiration, und die Drucke p_1 und p_2 sind gleich, selbst wenn ein Temperatursprung besteht. Das Modell erklärt daher zunächst qualitativ, daß die Störeffekte anfangs mit steigendem Druck zunehmen, dann durch ein Maximum gehen und schließlich verschwinden.

Abb. 3 zeigt, daß die gemessenen Kräfte tatsächlich für N_2 und H_2 bis etwa 10^{-2} Torr identisch sind und linear mit dem Druck ansteigen. Beide Kurven beginnen jedoch bei höheren Drucken von der Geraden abzufallen, und zwar gerade dort, wo die freie Weglänge des Gases etwa gleich den Gefäßdimensionen wird, und wo man somit den *Knudsen*-Bereich langsam verläßt.

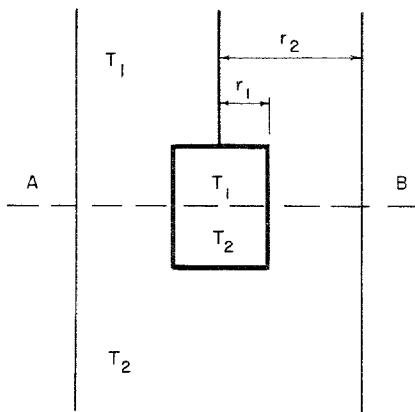


Abb. 2. Schematisches Modell eines in einer Röhre vom Radius r_2 in einem Temperaturgradienten hängenden zylindrischen Wägebörpers mit dem Radius r_1

Aus der in Abb. 3 gezeigten Geraden kann man nun mit Hilfe von Gl. (7) und der *Knudsen*-Gleichung

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\sqrt{T_1}}{\sqrt{T_2}} \quad (8)$$

einen fiktiven Temperatursprung berechnen. Aus (7) und (8) erhalten wir

$$K = r_1 r_2 \pi p_2 (1 - \sqrt{T_1/T_2}). \quad (9)$$

Darin sind der Druck p_2 und die beim Druck p_2 auftretende Kraft (K)

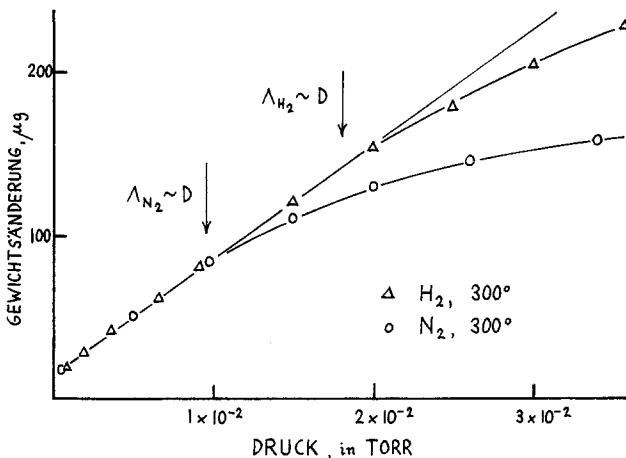


Abb. 3. Registrierte Gewichtsänderung im *Knudsen*-Bereich in Abhängigkeit vom Druck
(Druckskala linear)
 D = Röhrendurchmesser, Δ = mittlere freie Weglänge, Meßpunkte: (Δ) Wasserstoff, (\circ) Stickstoff

gemessene Größen, r_1 und r_2 apparative Konstanten. Der Quotient T_1/T_2 und, da die Versuchstemperatur T_2 bekannt ist, auch die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_2 - T_1$ kann daher berechnet werden.

Wir wollen nun einen Schritt weitergehen und unter Benützung des aus den Verhältnissen im *Knudsen*-Bereich berechneten Temperatursprunges die Lage und Größe der Maxima im Übergangsbereich vorausberechnen. Das dem Temperaturverhältnis T_1/T_2 entsprechende Druckverhältnis p_1/p_2 ist hier nicht mehr durch die einfache Wurzelbeziehung gegeben, sondern nach der *Liangschen*¹⁷ Gleichung

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\alpha x^2 + \beta x + \sqrt{T_1/T_2}}{\alpha x^2 + \beta x + 1}, \quad (10)$$

worin $x = f \phi D p_2$

- f = eine von D abhängige Konstante ($= 1,0$ für $D < 1$ cm).
 ϕ = von der Natur des Gases abhängige Druckverschiebungskonstante.
 D = Durchmesser des Rohres, in dem thermische Transpiration auftritt.
 α und β = von der Temperatur T_1 und T_2 abhängige Konstanten.

Numerische Werte für diese verschiedenen Konstanten finden sich z. B. bei *Bennett* und *Tompkins*¹⁸.

Gl. (10) geht, wie erforderlich, für kleine p_2 in Gl. (8) über, während für große p_2 der Ausdruck gleich 1 wird, d. h. die Druckdifferenz verschwindet. Aus den Gl. (5), (6) und (7) ersieht man, daß die Kraft dann ein Maximum aufweist, wenn auch die Druckdifferenz $p_2 - p_1 = \Delta p$ ein Maximum erreicht. Löst man Gl. (10) nach Δp und differenziert man nach p_2 , so erhält man

$$\frac{d\Delta p}{dp_2} = \frac{(\alpha x^2 - 1)(\sqrt{T_1/T_2} - 1)}{(\alpha x^2 + \beta x + 1)^2}. \quad (11)$$

Durch Gleichsetzung von $\frac{d\Delta p}{dp_2}$ mit Null ergibt sich

$$\alpha x^2 = 1 \quad (12)$$

und unter Berücksichtigung von $x = f\phi D p_2$ erhält man

$$p_{2,\max} = \frac{1}{\sqrt{\alpha f \phi D}} \quad (13)$$

und

$$\Delta p_{\max} = p_{2,\max} \frac{1 - \sqrt{T_1/T_2}}{2 + \beta \sqrt{\alpha}}. \quad (14)$$

Es ist mit (13) und (14) sowohl die Größe der maximalen Druckdifferenz bestimmt als auch der Druck, bei dem dieses Maximum auftritt. Aus den Gl. (13) und (14), zusammen mit (5), (6) und (7), kann man daher die Maxima der Kräfte im Druckübergangsbereich berechnen.

4. Vergleich zwischen den theoretisch berechneten und experimentell gemessenen Kräften

Wir haben unsere experimentellen Ergebnisse nach den im vorigen Abschnitt gezeigten Methoden ausgewertet. Obzwar man in beiden Fällen den Verlauf der vollständigen Funktion $K = f(p)$ berechnen kann, wollen wir den Vergleich nur an Hand der Größe der Maxima durchführen.

Tab. 1 zeigt die Auswertung nach *Hettner*. Die gute Übereinstimmung in der Lage der Maxima ist hier zu erwarten, da die Berechnung auf einer

Extrapolation sowohl von der unteren als auch von der oberen Druckgrenze her beruht. Die berechnete maximale Kraft ist jedoch nahezu doppelt so hoch wie die gemessene, und die der Rechnung zugrundeliegende theoretische Deutung ist daher wenig befriedigend.

Tabelle 1. Auswertung nach der *Hettnerschen* Näherungsformel, unter Benützung der experimentell ermittelten Konstanten *A* und *B*

	200°	Luft 300°	500°	H ₂ 300°
<i>A</i> (in g, Torr $\times 10^6$)	30	42	72	124
<i>B</i> (in g, Torr $^{-1} \times 10^4$)	62	90	112	87
<i>p</i> _{max} , ber. (Torr $\times 10^2$)	7	7	8	12
<i>p</i> _{max} , exp. (Torr $\times 10^2$)	6	8	9	14
<i>K</i> _{max} , berechnet (μg)	215	307	448	520
<i>K</i> _{max} , gefunden (μg)	95	164	250	318
<i>K</i> _{max} , ber./ <i>K</i> _{max} , gef.	2,15	1,87	1,80	1,64

Tabelle 2. Auswertung nach dem Modell* von *Poulis* unter Benützung eines aus dem *Knudsen*-Bereich berechneten Temperatursprunges

<i>r</i> ₁ = 0,6 cm <i>r</i> ₂ = 1,2 cm	200°	Luft 300°	500°	H ₂ 300°
Δ <i>T</i> (°C)	1,89	3,34	5,62	3,23
α	1,28	1,29	1,30	1,29
β (× 10 ²)	1,58	2,28	2,87	2,22
ϕ (in Torr $^{-1}$ cm $^{-1} \times 10$)	3,35	3,35	3,35	1,44
<i>p</i> _{max} , ber. (Torr $\times 10^2$)	4,4	4,4	4,4	10
<i>p</i> _{max} , gef. (Torr $\times 10^2$)	6	8	9	14
<i>K</i> _{max} , berechnet (μg)	135	195	244	434
<i>K</i> _{max} , gefunden (μg)	95	164	250	318
<i>K</i> _{max} , ber./ <i>K</i> _{max} , gef.	1,59	1,19	0,98	1,36

In Tab. 2 ist die Auswertung nach dem Modell von *Poulis* zusammengefaßt. Die Übereinstimmung in der Lage der Maxima ist befriedigend, wenn man bedenkt, daß deren Berechnung nur aus dem Grenzbereich bei niedrigen Drucken erfolgte. Die Höhen der berechneten und gefundenen Maxima stimmen für Luft bei 300 und 500° gut überein. Die größere Abweichung bei 200° dürfte experimentell bzw. apparativ bedingt sein, da sie auch bei der Auswertung nach *Hettner* auftritt. Die Übereinstimmung für Wasserstoff ist befriedigend und könnte eventuell

* Die an den Gehängedrähten angreifenden Kräfte werden bewußt vernachlässigt. Es zeigte sich nämlich experimentell, daß die von uns gefundenen Störeffekte fast ausschließlich den Waageschälchen zuzuschreiben sind.

durch Berücksichtigung der Akkommodationskoeffizienten (die durchwegs gleich 1 angenommen wurden) noch verbessert werden.

Die Deutung der beschriebenen thermomolekularen Kräfte nach diesem einfachen Modell, unter Benützung einer halbempirischen Transpirationsgleichung für den Übergangsbereich, ist daher als befriedigend zu bezeichnen. Sie erlaubt, wie wir hier gezeigt haben, die Funktion $K = f(p)$ durch Extrapolation aus dem *Knudsen*-Bereich zu berechnen, selbst wenn der tatsächliche Temperaturgradient nicht bekannt ist. Ist ΔT experimentell erfaßbar, so ist auch die Absolutberechnung von $K = f(p)$ für eine gegebene apparative Anordnung möglich.