

Über eine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes verdampfender Teilchen

Autor(en): **Miescher, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **14 (1941)**

Heft VII

PDF erstellt am: **24.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-111191>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Über eine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes verdampfender Teilchen

von E. Miescher.

(27. X. 1941.)

Inhalt: Mittels einer elektrischen Waage werden Verdampfungsgeschwindigkeit und Verdampfungsdruck an im Hochvakuum verdampfenden Oberflächen von Eis und Schwefel gemessen, woraus die Molekulargewichte der am Elementarprozess der Verdampfung beteiligten Teilchen berechnet werden können.

§ 1. Einleitung.

An einer verdampfenden Oberfläche lassen sich 3 Größen messen: die Verdampfungsgeschwindigkeit G (gr/cm²sec), der Druck P (dyn/cm²) des Dampfes auf die Oberfläche und die Temperatur T derselben. Im Gleichgewicht mit dem gesättigten Dampf ist $G = 0$ und $P = p_s$ dem zur Temperatur T gehörigen Sättigungsdruck. H. HERTZ¹⁾ hat als erster versucht, am verdampfenden Quecksilber alle 3 Größen gleichzeitig zu messen; den Druck P bestimmte er aus dem Niveauunterschied des Hg in einem U-Rohr, in dessen einem Schenkel das Hg verdampfte. Er fand jedoch P nicht merklich von p_s verschieden und musste auch feststellen, dass die Messung der Temperatur der verdampfenden Oberfläche mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. In derselben Abhandlung findet sich erstmals die Formel

$$G = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \sqrt{\frac{M}{T}} p_s, \quad (1)$$

Hertz'sche Formel

(M = Molekulargewicht, R = Gaskonstante)

welche auf Grund der Annahme, dass die Moleküle im Nichtgleichgewichtsfalle gleichermassen verdampfen wie im Gleichgewicht, die Berechnung der Verdampfungsgeschwindigkeit gegen Vakuum aus Temperatur und Sättigungsdruck gestattet.

Spätere Messungen²⁾ haben dann gezeigt, dass im allgemeinen

¹⁾ H. HERTZ, Wied. Ann. d. Phys. **17**, 177, 1882.

²⁾ Vgl. insbes. M. VOLMER: „Kinetik der Phasenbildung“ 1939, S. 21 ff.; ferner W. PRÜGER, Zeitschr. f. Phys. **115**, 202, 1940.

in die HERTZ'sche Formel (1) ein Verdampfungskoeffizient α einzuführen ist,

$$G = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi R}} \sqrt{\frac{M}{T}} p_s, \quad (1')$$

dessen Wert in gewissen Fällen erheblich unter 1 liegen kann.

Formel (1) bzw. (1') gilt nur im Falle, dass keine der verdampfenden Moleküle zur Oberfläche zurückkehren („molekulare Verdampfung“); praktisch können solche Verhältnisse nur realisiert werden, wenn der Dampf innerhalb eines Abstandes von der Grösse der mittleren freien Weglänge an einer gekühlten Wand kondensiert wird. In den Versuchen von HERTZ war diese Bedingung keineswegs erfüllt. Der allgemeine Fall der Verdampfung in einen Raum mit dem Drucke p_0 ist von CROUT¹⁾ theoretisch behandelt worden. CROUT berechnet unter Zugrundelegung eines plausiblen Verteilungsgesetzes der verdampfenden Moleküle die Anisotropie im Dampfstrom wie auch den Druck auf die Oberfläche, beides als Funktion der Verdampfungsgeschwindigkeit.

Im Grenzfalle der molekularen Verdampfung wird der Druck auf die Oberfläche

$$P = p_s - \frac{p_s}{2} - (1 - \alpha) \frac{p_s}{2} = \alpha \frac{p_s}{2}, \quad (2)$$

da die Impulse der einfallenden $[p_s/2]$ und der reflektierten $[(1-\alpha)p_s/2]$ Moleküle fehlen. Mit (1') folgt

$$P = \sqrt{\frac{\pi R T}{2 M}} G. \quad (3)$$

§ 2. Problemstellung.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode zur direkten Messung von P und G beschrieben, deren Ergebnisse nach Formel (3) gedeutet werden. Diese Formel gestattet entweder die Berechnung von M bei bekanntem T , d. h. die Bestimmung des Molekulargewichtes der verdampfenden Teilchen, oder umgekehrt die Berechnung von T bei bekanntem M . Im letzteren Sinne ist sie von TANBERG²⁾ verwendet worden, um Kathodentemperaturen im Lichtbogen zu messen, die Resultate sind allerdings durch andere Einflüsse völlig entstellt (vgl. COMPTON³⁾).

¹⁾ P. D. CROUT, Journ. of Math. and Phys. Inst. of Techn. Mass. **15**, 1, 1936.

²⁾ R. TANBERG, Phys. Rev. **35**, 1080, 1930.

³⁾ K. T. COMPTON, Phys. Rev. **37**, 1077, 1931.

Zur Bestimmung des Gewichtes der am Elementarprozess der Verdampfung beteiligten Teilchen scheint Formel (3) bisher nie verwendet worden zu sein, wie überhaupt diese Frage nur in *einem* Fall durch direkte Experimente zu beantworten versucht worden ist. STERN¹⁾ hat seine Messungen der Molekulargeschwindigkeit verdampfenden Silbers als Nachweis *ein*-atomiger Verdampfung gedeutet.

Dagegen sind natürlich vielfach Molekulargewichtsbestimmungen an Dämpfen im Gleichgewicht mit dem Kondensat ausgeführt worden, welche jedoch zu keinen Aussagen über den Verdampfungsprozess führen. So haben VOLMER²⁾ und NEUMANN³⁾ nach einem sehr sinnreichen Verfahren, das direkt Formel (3) benützt, im Bereiche extrem geringer Dampfdichten Messungen solcher Art vorgenommen, indem sie den Rückstoss des aus einem kleinen Loch eines dampferfüllten Hohlraumes austretenden Molekularstrahles bestimmten.

Zur Formel (3) gelangt man ohne den Umweg über die HERTZ'sche Formel (1') direkt vom Impulssatz

$$P = \tilde{u} G, \quad (4)$$

worin \tilde{u} den Mittelwert der Molekulargeschwindigkeit senkrecht zur verdampfenden Oberfläche bedeutet. Man hat hierzu zu setzen für die Anzahl dn der Mole, die in 1 Sek. von 1 cm² Oberfläche mit der Normalgeschwindigkeit zwischen u und $u + du$ verdampfen:

$$dn = \frac{M}{RT} n u e^{-\frac{Mu^2}{2RT}} du, \quad (5)$$

worin

$$\int dn = n = \frac{G}{M}$$

die Totalzahl der 1 cm² in 1 Sek. verlassenden Mole bedeutet.

Hieraus folgt

$$\tilde{u} = \frac{1}{n} \int u dn = \frac{M}{RT} \int_0^{\infty} u^2 e^{-\frac{Mu^2}{2RT}} du = \sqrt{\frac{\pi RT}{2M}}, \quad (6)$$

was mit (4) wiederum die Formel (3) ergibt. Die Geschwindigkeitsverteilung nach (5) stimmt überein mit dem Verteilungsgesetz der in einem MAXWELL'schen Gase der Temperatur T an einer Wand reflektierten Moleküle.

1) O. STERN, Zeitschr. f. Phys. **2**, 55, 1920.

2) M. VOLMER, Zeitschr. f. phys. Chem. Bodenstein Festb. **863**, 1931.

3) K. NEUMANN, Zeitschr. f. phys. Chem. A. **171**, 399, 1934.

Aus (5) ergibt sich weiter die Dichte im Molekularstrahl (Anzahl der Mole im cm^3) zu

$$N = \int \frac{dn}{u} = \sqrt{\frac{\pi M}{2RT}} n. \quad (7)$$

Dieser Dichte entspricht gemäss $p = NRT$ ein „Gasdruck“

$$p = \sqrt{\frac{\pi MRT}{2}} \cdot n = \sqrt{\frac{\pi RT}{2M}} G = P. \quad (8)$$

§ 3. Apparatur.

Nach Fig. 1 besteht die Apparatur aus 2 flaschenförmigen Glasgefässen R_1 und R_2 , die durch den Normalschliff S_1 miteinander und durch S_2 mit der Pumpe verbunden sind. Im Raume R_1 befinden sich die heizbare, horizontale Unterlage F_1 — ein dünnes

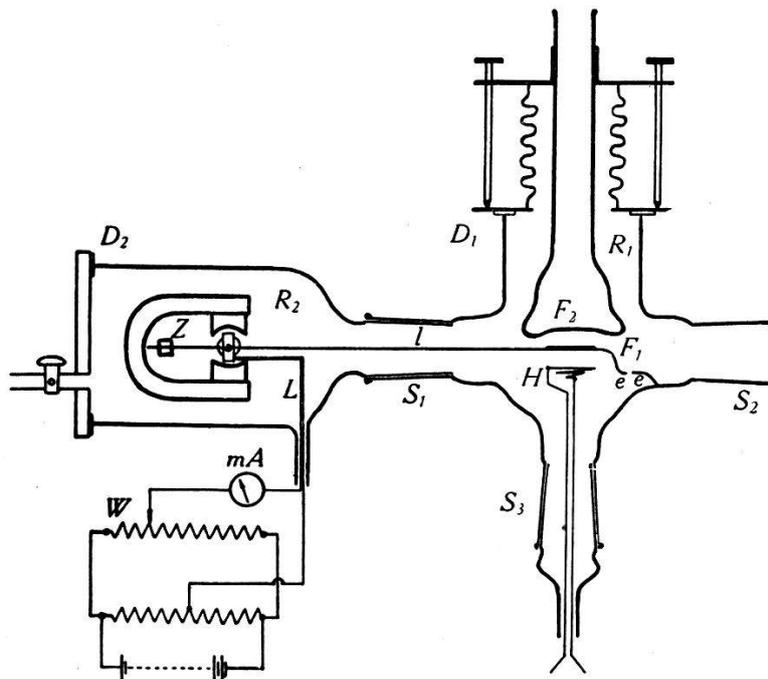


Fig. 1.

Schema der elektrischen Waage.

Aluminiumblech von etwa 4 cm^2 Oberfläche —, von der aus die Verdampfung erfolgt, und über ihr im Abstand von $0,5 \text{ cm}$ die mit flüssiger Luft gekühlte Auffangfläche F_2 aus Pyrexglas. F_1 ist durch S_1 hindurch am verlängerten Zeiger eines Drehspulmesswerkes befestigt, das im Raume R_2 untergebracht ist. Die Länge l beträgt 16 cm . Z ist ein Gegenzeiger mit einstellbarem Ausgleichgewicht. Gummidichtungen bei D_1 und D_2 gestatten leichte Zugänglichkeit zu R_1 und R_2 . Durch den Schliff S_3 ist eine flache

Heizspirale H aus Megapyrdraht eingeführt, die durch ihre Strahlung die Unterlage F_1 im geforderten Ausmass zu heizen gestattet. Die Unterseite von F_1 ist mit Russ geschwärzt.

Über die Leitung L fliesst der Strom zur Drehspule, er kann am Regelwiderstand W von -100 bis $+100$ mA verändert werden; der Stromstärke ± 1 mA entspricht an der Fläche F_1 eine Kraft von $0,40$ dyn nach oben resp. unten. Das Direktionsmoment der Federn des Messwerkes beträgt $0,07$ dyn cm/Grad. Die Ablesung am mA-Meter gibt die Grösse der auf F_1 wirkenden Kraft.

Als Pumpe dient eine zweistufige Leybold'sche Hg-Diffusionspumpe Mod. G, nach Hochvakuumhahn und Ausfriertasche beträgt die Pumpgeschwindigkeit bei S_2 $0,5$ Liter/Sek. bei 10^{-3} mm Hg.

§ 4. Messverfahren.

Auf die Unterlage F_1 wird in dünner Schicht die zu verdampfende Substanz aufgebracht. Beim Strom von etwa -100 mA wird die elektrische Waage bei Z tariert, so dass die Einstellmarken $e - e$ einander gegenüber stehen. Nun wird bei D_1 und D_2 verschlossen, ausgepumpt und F_2 mit flüssiger Luft beschickt. Ein bis zwei Minuten nach Einschalten des passend gewählten Heizstromes beginnt F_1 zufolge einsetzender Verdampfung zu steigen, am Regelwiderstand W wird von Hand die Aufwärtsbewegung kompensiert, so dass die Marken $e - e$ beständig einspielen. Nach etwa 30 Sekunden ist der stationäre Zustand erreicht mit konstanter pro Zeiteinheit verdampfender Menge, zur Einstellung der Waage muss der Strom in der Drehspule linear mit der Zeit verändert werden. Nach Ablauf einer weiteren Minute wird in einem gemessenen Zeitpunkt eine kleine Menge trockener Luft in die Apparatur gelassen. Die Verdampfung setzt momentan aus, zufolge Ausbleibens der Rückstosskraft P schnellt F_1 nach oben und wird nun durch weitere Regelung des Stromes wieder auf die Marke eingestellt.

Die Stellung des mA-Meters zusammen mit der Stellung des Sekundenzeigers einer Stoppuhr werden mittels einer Siemens Klein-Kinokamera¹⁾ durch Einzelauslösung von Hand in passend gewählten Zeitpunkten photographiert, so dass der Filmstreifen nachträglich eine genaue Strom-Zeit-Kurve aufzustellen gestattet (vgl. Fig. 2). Eine kurze lineare Extrapolation auf den Zeitpunkt des Lufteinlassens liefert den Kompensationsstrom für diesen Zeitpunkt. Die Neigung der Strom-Zeit-Geraden in mA/sec. gibt das Mass der Verdampfungsgeschwindigkeit G , die Differenz der Ströme

¹⁾ Herrn Photograph B. WOLF in Basel danke ich verbindlichst für die bereitwillige leihweise Überlassung der Siemens-Kamera.

im Zeitpunkt des Abstoppens der Verdampfung vor und nach dem Lufteinlassen liefert den Verdampfungsdruck P ausgedrückt in mA.

Wird in Gleichung (3) an Stelle von G , der in der Zeiteinheit verdampfenden Menge, das ihr entsprechende Gewicht $\Gamma = g \cdot G$ dyn/cm² sec ($g = 981$ cm/sec²) eingesetzt, so lautet sie

$$\tau = \frac{P}{\Gamma} = \frac{1}{g} \sqrt{\frac{\pi R T}{2 M}} \text{ sec.} \quad (9)$$

Darin können P und Γ direkt als mA bzw. mA/sec eingesetzt werden. Wie man bemerkt, ist die Kenntnis der Grösse der verdampfenden Oberfläche nicht erforderlich. τ gibt die Zeit an, die bei Verdampfung mit dem Drucke $P = 1$ dyn/cm² benötigt wird, um das Gewicht 1 dyn der Substanz pro Flächeneinheit zu verdampfen; sie ist umso grösser, je kleiner die Masse der abgehenden Teilchen und je höher deren Temperatur (Geschwindigkeit) ist.

Um das Molekulargewicht M aus dem gemessenen τ zu berechnen, wird die Temperatur T benötigt. Deren Messung ist jedoch nicht erforderlich, da sie mittels Formel (2) aus dem bekannten Wert von P und der Sättigungsdruckkurve $p_s(T)$ hinreichend genau folgt. Wegen des exponentiellen Charakters der $p_s(T)$ -Kurve spielt selbst die mangelnde Kenntnis der Werte α praktisch keine Rolle.

§ 5. Messergebnisse.

Eis. Fig. 2 gibt als Beispiel die Auswertung einer Messreihe an Eis. Sie zeigt den Verlauf des Kompensationsstroms in mA als Funktion der Zeit in Sekunden und die Grösse des Sprunges beim Abstoppen der Verdampfung. Man entnimmt der Figur die Werte:

$$\begin{aligned} \Gamma &= 0,962 \text{ mA/Sek.} & \tau &= \frac{P}{\Gamma} = \underline{40,5 \text{ Sek.}} \\ P &= 39,0 \text{ mA} \end{aligned}$$

Nach der in § 3 angegebenen Empfindlichkeit der elektrischen Waage entspricht diesem Werte P eine Kraft von $0,40 \cdot 39 = 15,5$ dyn. Bei 2 cm² wirksamer Oberfläche erhält man daraus als Druck $P = 8$ dyn/cm² oder $6 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Von gleicher Grösse ist nach Gleichung (8) der Gasdruck im Molekularstrahl, woraus sich die mittlere freie Weglänge von der Grössenordnung cm ergibt, wie es das Messverfahren verlangt. Nach Gleichung (2) wird p_s etwa $2 \cdot 10^{-2}$ mm Hg ($\alpha \sim 0,5$), wofür die Sättigungsdruckkurve des Eises als Temperatur, bei der die Verdampfung unter dem gemessenen Druck erfolgt, $T = 220^{\circ}$ K oder -53° C liefert.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit G folgt aus I zu $0,2 \text{ mgr/sec. cm}^2$. Während der gesamten Dauer des Versuches von $11\frac{1}{2}$ Minuten verdampfen also total zirka 20 mg Eis pro cm^2 . Die Unterlage F_1 enthielt jeweilen ein Vielfaches dieser Menge, das in einfachster Weise zunächst in Form von Wasser aufgebracht wurde und dann beim Auspumpen und zufolge der engen Nachbarschaft der gekühlten Auffangfläche zu Eis erstarrte.

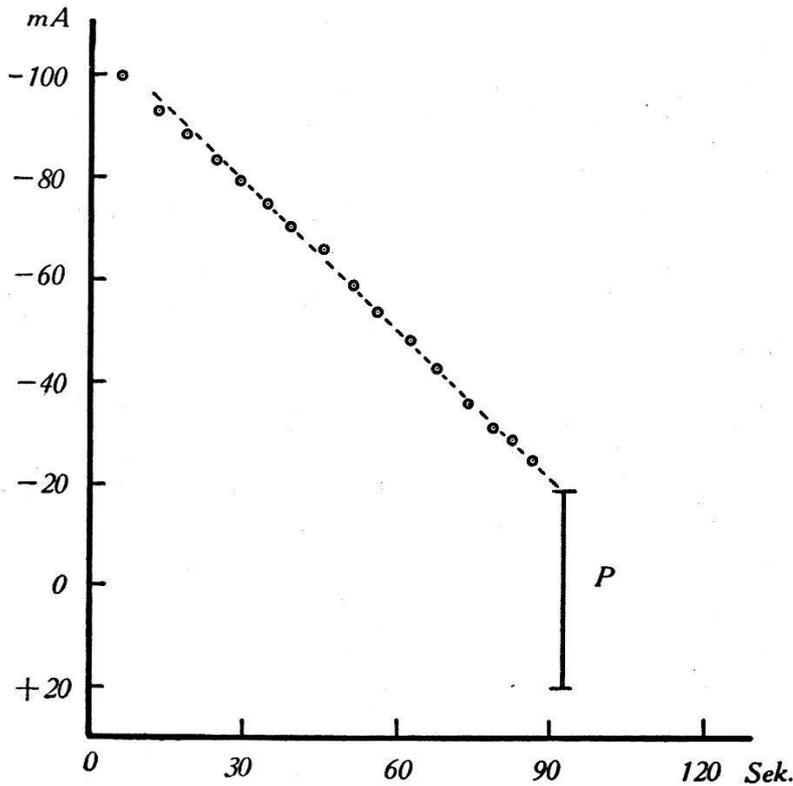


Fig. 2.
Strom-Zeit-Kurve an Eis.

Mit $R = 8,31 \cdot 10^7 \text{ erg}$, $T = 220^\circ \text{ K}$, $M = 18,0$ liefert die Formel (9)

$$\tau = 40,8 \text{ Sek.}$$

in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Setzt man $M = x \cdot M_0$, so lässt sich Formel (9) schreiben

$$x = \frac{\pi R T}{2 M_0 g^2} \frac{1}{\tau^2}. \quad (10)$$

Mit $M_0 = 18,0$ resultiert aus den an 7 Messreihen mit Eis gefundenen Werten τ im Mittel $x = 0,89$, also etwas kleiner als theoretisch zu erwarten ist. Das Resultat zeigt jedoch eindeutig, dass einfache, nicht assoziierte H_2O -Moleküle von der Eisoberfläche abdampfen.

Schwefel. Über die ersten Resultate an Schwefel ist bereits kurz berichtet worden¹⁾. Inzwischen sind einige neue Versuchsreihen aufgefunden worden. Die gemessenen τ ergeben, wie zu erwarten, viel kleinere Werte als bei Eis; als Mittel aus 7 Reihen resultiert $\tau = 15,6$ Sek. Daraus folgt, wenn $M = x \cdot 32$ gesetzt wird, für x die Zahl 6,6. Die Temperatur T , bei der der Schwefel verdampfte, ergibt sich aus der Sättigungsdruckkurve²⁾ zu 110° C, sie liegt also noch unterhalb des Schmelzpunktes. Es erwies sich als unerlässlich, die Unterlage F_1 mit der Schwefelschicht in einer besonderen Vakuumapparatur vorzuschmelzen, um sie von gelösten Gasen zu befreien, da sonst die Verdampfung unregelmässig unter Bildung von Blasen vor sich ging.

Die zahlreichen Untersuchungen³⁾ über die Dampfdichte des Schwefels haben übereinstimmend ergeben, dass die Schwefelmoleküle bei tiefen Temperaturen überwiegend aus 8 Atomen bestehen, insbesondere hat NEUMANN nach dem schon in § 2 erwähnten Verfahren im Dampf sowohl über rhombischem wie auch über monoklinem Schwefel im Temperaturbereich $60\text{--}100^\circ$ C eindeutig das Molekulargewicht 256 von S_8 gefunden. Da nach Röntgenanalysen⁴⁾ auch im Kristall S_8 Aggregate vorliegen, wird man erwarten, dass die Verdampfung ebenfalls in dieser Form erfolgt.

Wenn hier als Mittel der bisherigen Messreihen $x = 6,6$ gefunden wurde, also wie im Falle des Eises eine etwas zu kleine Zahl, so wird man nicht ohne weiteres den Schluss ziehen dürfen, dass die Verdampfung zum Teil auch in niedrigerer Molekularstufe erfolgt. Es sind zwei Fehlermöglichkeiten, welche zur Folge haben können, dass sich zu kleine x ergeben, worauf eine folgende Arbeit näher eingehen wird: 1. Fehler infolge von Radiometerkräften, welche die Messung von P zu gross machen könnten. 2. Unvollständige Kondensation an der Auffangfläche. Die Radiometerkräfte erwiesen sich im Druckbereich von einigen Zehntel bis zu einigen mm Hg als recht gross; in der Verdampfungsperiode war jedoch das Vakuum in jedem Falle weit besser, als dass solche Kräfte hätten auftreten können, während bei der Messung von P , zu der Luft eingelassen werden musste, unter Umständen Fehler zu befürchten sind. Bei der Wahl des Druckes wurde hierauf besonders geachtet. Als Anzeichen unvollständiger Kondensation an der

1) E. MIESCHER, *Helv. Phys. Acta* **14**, 320, 1941.

2) K. NEUMANN, *Zeitschr. f. phys. Chem. A.* **171**, 416, 1934.

3) G. PREUNER u. W. SCHUPP, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **68**, 129, 1910; W. KLEMM u. H. KILIAN, *Zeitschr. f. phys. Chem. B.* **49**, 279, 1941.

4) B. E. WARREN u. J. T. BURWELL, *J. Chem. Phys.* **3**, 6, 1935.

Auffangfläche muss die Beobachtung gedeutet werden, dass der bei der Verdampfung an der Glaswand von R_1 (Fig. 1) entstehende Beschlag wohl nach oben — durch den Schatten des Gefäßes F_2 — völlig scharf begrenzt war, jedoch nach unten keinen scharfen Rand zeigte.

Herrn P.-D. Dr. M. FIERZ danke ich herzlich für mancherlei nützliche Ratschläge und auch Mithilfe bei den Versuchen.

Basel, Physikalische Anstalt.
