

197. Über die Sorption von Gasen an Feststoffen.

1. Mitteilung: Konstruktion einer Thermo/Vakuum- und einer Thermo/Druck-Waage

von B. Böhlen und A. Guyer

(23. VII. 64)

Zum Studium von Sorptionsvorgängen an festen Stoffen wird neben dem volumetrischen Messprinzip neuerdings insbesondere das gravimetrische verwendet. Dieses weist gegenüber dem ersteren einige wesentliche Vorteile auf:

a) Die üblichen Messgrößen, wie Druck und Sorbatmenge, werden unabhängig voneinander bestimmt. Das Risiko einer Messfehlerfortpflanzung ist damit weitgehend ausgeschaltet.

b) Die Mengenbestimmung des Sorbates erfolgt unabhängig vom Apparatvolumen. Dadurch entfallen Volumenkorrekturen jeglicher Art und in konstruktiver Hinsicht ergeben sich dadurch grössere Variationsmöglichkeiten.

c) Die Vorbereitung der Feststoffproben durch Entgasen, Reduzieren, Oxydieren und andere Operationen kann durch laufende Gewichtsbestimmungen ständig kontrolliert werden.

Zwecks Durchführung gravimetrischer Sorptionsmessungen in einem breiten Temperaturbereich und bei Drucken sowohl unter wie auch oberhalb von Atmosphärendruck haben wir uns mit der Konstruktion eines geeigneten Wägesystemes beschäftigt. Es wurden dabei verschiedene Gesichtspunkte berücksichtigt, wie grosse Wäagegenauigkeit und hohe Belastbarkeit der Waage, weitreichende Anwendungsmöglichkeiten sowie einfache Bedienungsweise.

Nachfolgend wird über die apparativen und messtechnischen Belange der beiden Waagentypen berichtet.

1. Apparatives. – a) *Thermo/Vakuum-Waage.* Das Gerät (schematischer Aufbau siehe Fig. 1) besteht im wesentlichen aus der mechanischen Wägevorrichtung (1), dem vakuumdichten Gehäuse (2) mit den Durchführungen für die Schaltwerkbedienung (3) und einem Schauglas (4) für die Gewichtsablesung, einer Durchführung für das Aufhängegestänge (5) des Substanzbehälters (6) sowie einem den Behälter umgebenden Schutzrohr (7). Letzteres besteht aus Pyrex- oder Quarzglas und kann mittels Schliffstücken auf der Unterseite des Waagegehäuses befestigt werden. Der Substanzbehälter wird mit Hilfe eines geeigneten Ofens durch das Schutzrohr hindurch aufgeheizt. Das Gestänge besteht je nach Anwendungszweck aus Stahldraht oder Glas- bzw. Quarzfäden. Es ist mit kreisförmigen, folienartigen Blenden aus Aluminium versehen, um bei Messungen unter erhöhter Temperatur Konvektionseinflüsse zu eliminieren. Das Schutzrohr enthält Stützen für Gaszuführung und Vakuum und kann in seiner Form dem jeweiligen Messzweck angepasst werden. Der mechanische Teil der Waage befindet sich damit in einer weitgehend statischen Gasatmosphäre. Das Gehäuse kann bei Untersuchungen in Gegenwart aggressiver Gase vorgängig mit Inertgas aufgefüllt werden. Zuzufolge der kleinen Abmessungen der Gestängedurchführung ist der Gasaustausch zwischen Reaktionsraum und Waagegehäuse nur sehr gering.

Als Wägevorrichtung wurde eine Substitutionswaage verwendet. Die bezüglich Genauigkeit und Belastbarkeit gestellten Anforderungen konnten durch eine Analysenwaage vom Typ H 15 der Firma E. METTLER, Zürich, weitgehend erfüllt werden. Leistungsdaten dieser Waage: Wägebereich 160 g; optischer Bereich 200 mg; Genauigkeit des Gewichtssatzes $\pm 0,1$ mg.

Die handelsübliche Analysenwaage enthält allerdings eine Luftkammerdämpfung, deren Wirkung im Unterdruckgebiet wegfällt. An ihrer Stelle wurde der mechanische Waagenteil mit einer Öldämpfung durch beidseitig des Waagebalkens montierte, in Siliconöl eintauchende Metallfahnen versehen. Das Gerät ist zusätzlich mit geeigneten Vorrichtungen für die Druck- und Temperaturmessung, die Gasdosierung sowie mit einer Vakuumanlage ausgerüstet.

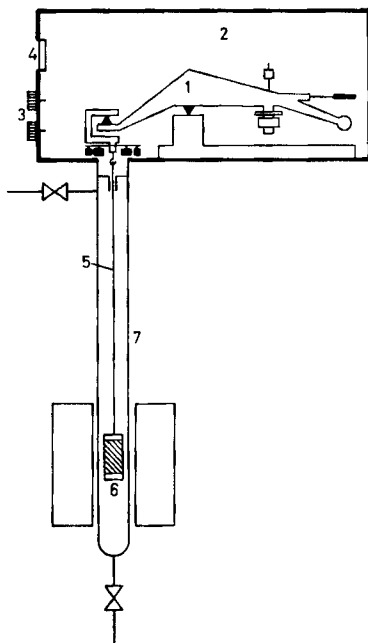


Fig. 1. Schematische Darstellung der Thermo-Waage

b) *Thermo/Druck-Waage*. Die Thermo/Druck-Waage ist im Prinzip analog aufgebaut. Gehäuse und Schutzrohr bestehen aus druckfestem Material (die beiden zur Gewichtsablesung erforderlichen Schaugläser aus dickwandigem Sicherheitsglas). Das Gerät ist für Gewichtsbestimmungen im Druckbereich von 1–20 ata vorgesehen.

Die Beleuchtungsquelle ist aus Sicherheitsgründen ausserhalb des Waagegehäuses angebracht; mittels Spiegel und Fenster wird ihr Licht auf das sich im Druckbehälter befindende optische Anzeigesystem übertragen.

2. Berechnung von Auftriebskorrekturen. – Bei Wägesystemen ohne Auftriebskompensationen haben Druck- und Temperatur- bzw. Gasdichte-Änderungen Auftriebseffekte zur Folge, die zu bedeutenden Fehlresultaten führen können. Diese Auftriebseffekte haben einerseits eine Gewichtsveränderung des beweglichen Balkensystems der Waage und damit eine Schwerpunktsverschiebung zur Folge, andererseits resultiert ein Messfehler auf Grund der von den Eichbedingungen abweichenden Messbedingungen.

Die verwendeten Waagen sind von der Lieferfirma unter definierten Messbedingungen geeicht worden. Die Waagengewichte mit der Dichte $d_{F_0} = 7,76 \text{ g/cm}^3$ sind bei einer Füllgasdichte von 1,200 g/l auf die gleiche scheinbare Masse geeicht wie Gewichte von der Dichte $d_S = 8,4 \text{ g/cm}^3$. Das auf der Skala abgelesene Gewicht entspricht somit unter den üblichen Wägebbedingungen einer scheinbaren Masse. Die

wahre Masse eines Wägegutes kann aus der scheinbaren Masse in guter Annäherung mittels folgender Beziehung berechnet werden:

$$M_W = M_S + M_S \left[\rho_G \left(\frac{1}{d_S} - \frac{1}{d_{Fe}} \right) + 0,0000118 \right] \quad (1)$$

M_W = wahre Masse (g)

M_S = scheinbare Masse (g)

d_{Fe} = Dichte der Waagengewichte (g/cm³)

d_S = Dichte des Wägegutes (g/cm³)

ρ_G = Dichte des Füllgases (g/cm³).

Gleichung (1) lässt einige wichtige Waageneigenschaften erkennen:

- Hat das Wägegut eine Dichte von 8,4 g/cm³, so sind bei einer Füllgasdichte von 1,200 g/l scheinbare und wahre Masse des Wägegutes einander gleich.
- Weist das Wägegut eine Dichte von 7,76 g/cm³ auf, so ist die wahre Masse M_W des Wägegutes um einen massenproportionalen Wert von der scheinbaren Masse M_S verschieden, und zwar unabhängig von der Füllgasdichte.
- Dieselbe massenproportionale Differenz zwischen wahrer und scheinbarer Masse ergibt sich auch bei Wägungen im Vakuum unabhängig von der Dichte des Wägegutes.

Auf Grund dieser Überlegungen ergibt sich, dass Wägungen im Druckbereich von 0–20 ata vorteilhaft auf die wahre Masse oder aber auf die scheinbare Masse unter Vakuum bezogen werden, wobei Gleichung (1) als Berechnungsgrundlage dient.

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit der Korrekturgleichung für Wägungen unter variablen Bedingungen wurden die nachfolgend beschriebenen Eichmessungen durchgeführt.

3. Experimentelle Bestimmung von Auftriebskorrekturen. – a) *Einfluss des Füllgasdruckes auf die Waagenempfindlichkeit.* Es zeigte sich, dass im Fall der Thermo/Vakuum-Waage bei Messdrücken zwischen 0 und 760 Torr praktisch keine Empfindlichkeitsänderung resultiert. Hingegen ergab die Thermo/Druck-Waage im Druckbereich von 1–20 ata einen Empfindlichkeitsfehler von 6⁰/₀₀ bei unbelasteter Waage und von durchschnittlich 8⁰/₀₀ bei Belastung mit 50 g.

Es müssen also bei Gewichtsbestimmungen mit der Thermo/Druck-Waage gewisse Wägefehler in Kauf genommen werden. Diese Fehler sind jedoch in Anbetracht der grossen Belastbarkeit der Waage relativ klein und werden für eine Vielzahl von Sorptionsmessungen zweifellos ohne Einfluss sein.

b) *Auftriebseffekte für die beiden Waagen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen.*

Thermo/Vakuum-Waage: In der Thermo/Vakuum-Waage der erwähnten Bauart wurde die handelsübliche Waageschale durch einen speziellen Substanzbehälter ersetzt. Da hiebei unterschiedliches Konstruktionsmaterial verwendet wurde, war ein Auftriebseffekt bereits für das unbelastete Wägesystem zu erwarten. Für verschiedenartige Substanzbehälter wurden dabei im Druckbereich von 0–760 Torr Nullpunktabwanderungen von 2–10 mg beobachtet, die jedoch immer streng linear zum Füllgasdruck erfolgten. Zur Bestimmung der Auftriebscharakteristiken bei Belastung der Waage wurde deshalb die beobachtete totale Gewichtsabweichung zwischen Vakuum und Messdruck p um die beim entsprechenden Druck ermittelte Nullpunktabwanderung bei leerem Gefäss korrigiert.

In Fig. 2 und 3 sind einige Eichmessungen graphisch dargestellt. Fig. 2 zeigt die Skalenabweichung ΔG der Waage in Abhängigkeit vom Füllgasdruck im belasteten Zustand. In Fig. 3 sind für verschiedene Wägegüter die Auftriebsdifferenzen ΔG bei verschiedener Belastung und für den Druckbereich von 0–720 Torr dargestellt.

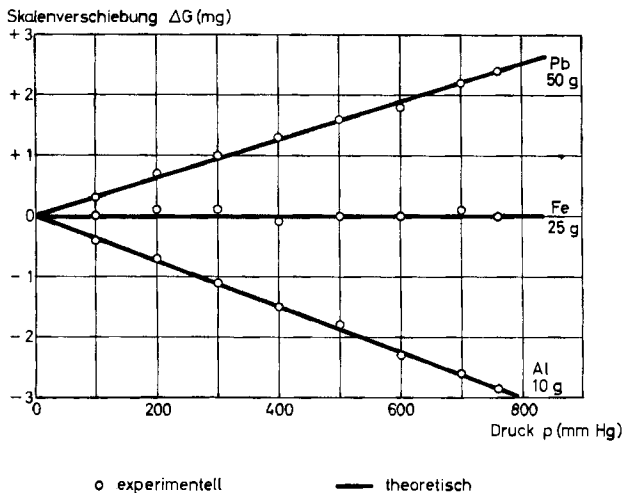


Fig. 2. Auftriebskorrekturen für verschiedene Wägegüter in Abhängigkeit vom Füllgasdruck

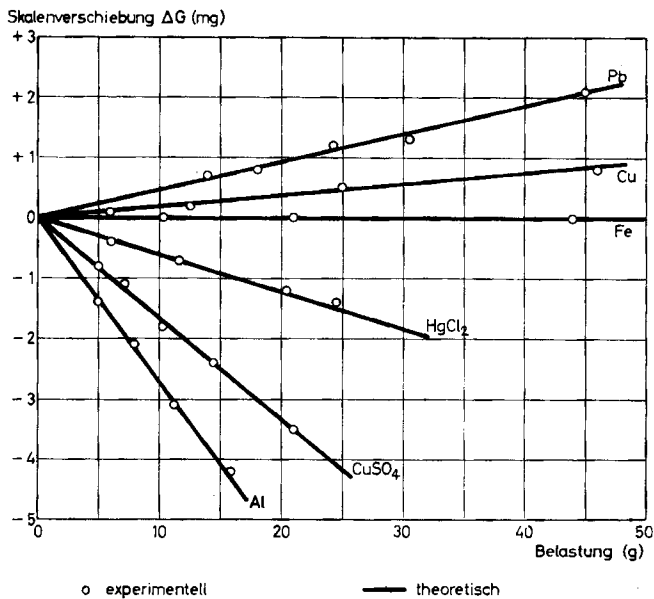


Fig. 3. Auftriebskorrekturen für den Wägedruckbereich von 0–720 Torr bei verschiedener Belastung

Gleichzeitig wurde auf Grund von Gleichung (1) die zu erwartende Gewichtsdivergenz ΔG berechnet:

$$\Delta G = \frac{M_S^P}{1,0000118} \left[\rho_P^G \left(\frac{1}{d_{\text{Fe}}} - \frac{2}{d_S} \right) \right] \quad [\text{g}]. \quad (2)$$

Es zeigte sich, dass die experimentell bestimmten Auftriebsdifferenzen rechnerisch mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mg erfasst werden. Damit wird auch bewiesen, dass die vorliegende Waagenkonstruktion einwandfreie gravimetrische Messungen im Unterdruckbereich ermöglicht.

Bei Messungen unter erhöhter Temperatur gelten prinzipiell die gleichen Voraussetzungen wie bei den besprochenen Druckeinflüssen. Bei der gewünschten Messtemperatur wird wiederum die Auftriebscharakteristik der unbelasteten Waage experimentell bestimmt und mit dem Totalauftrieb unter Belastung verrechnet. Es ist zu beachten, dass lediglich ein kleiner Teil des mechanischen Wägesystems, nämlich der Wägebehälter, einem Temperatureinfluss ausgesetzt ist. Als Grundlage zur Berechnung der Auftriebskorrekturen bei erhöhter Wägetemperatur dient Gleichung (2), wobei jedoch der Auftrieb für Wägegut und Gewichtssatz getrennt zu berücksichtigen ist. Es gilt in diesem Fall mit guter Annäherung Gleichung (3):

$$\Delta G = \frac{M_S^P}{1,0000118} \left[\varrho_G^P \cdot \frac{1}{d_{Fe}} - \varrho_G^{P,T} \cdot \frac{1}{d_S} \right]. \quad (3)$$

ϱ_G^P = Füllgasdichte im Waagengehäuse

$\varrho_G^{P,T}$ = Füllgasdichte im Wägeraum.

Auf Grund der Beziehung (3) kann gefolgert werden, dass bei Messungen im Vakuum temperaturabhängige Auftriebskorrekturen wegfallen. Experimentell wurde jedoch festgestellt, dass beim Aufheizen von Wägebehältern in unbelastetem Zustand Gewichtsabnahmen bis zu mehreren mg resultieren. Es zeigte sich, dass diese Gewichtsveränderungen durch Desorptionsvorgänge (Feuchtigkeit, Fett, Gase) verursacht werden und bei konditioniertem Wägegefäß praktisch vernachlässigbar sind. Beispielsweise ergeben sich beim Abkühlen und nochmaligem Aufheizen Gewichts-differenzen von wenigen Zehntel mg. In Tabelle 1 sind an einem Beispiel experimentell beobachtete und rechnerisch ermittelte Auftriebsdifferenzen in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt. Die Gewichts-differenzen sind auf eine Änderung des Füllgasdruckes von 0 auf 720 Torr bezogen.

Tabelle 1. *Auftriebskorrekturen für verschiedene Temperaturen*
Wägegut: Aluminium

T (°K)	ϱ_G^T (g/l)	$\Delta G_{\text{theor.}}$ (mg)	$\Delta G_{\text{exp.}}$ (mg)
297	1,125	-2,8	-2,6
326	1,025	-2,4	-2,0
345	0,968	-2,2	-1,7
379	0,881	-1,9	-1,4
433	0,771	-1,4	-1,2
472	0,706	-1,2	-1,1

Es zeigt sich, dass die Genauigkeit der Wägungen bei erhöhter Temperatur als Folge schwer kontrollierbarer Desorptionsvorgänge etwas verringert wird. Diesem Umstand kann jedoch durch eine geeignete Dimensionierung des Substanzbehälters Rechnung getragen werden. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die in Tabelle 1 aufgeführten ΔG -Werte sowohl reine Auftriebs-effekte als auch Adsorptions- und Desorptionsvorgänge in sich einschließen, darf die Genauigkeit der Thermo/Vakuum-Waage den Verhältnissen entsprechend als sehr gut bezeichnet werden.

Thermo/Druck-Waage: Zur Überprüfung der Auftriebseffekte wurden analoge Eichversuche durchgeführt. Die Auftriebskorrekturen können wiederum nach Gleichung (2) ermittelt werden, wobei im Druckbereich von 0–20 ata Auftriebseffekte von weit über 100 mg resultieren können. In Fig. 4 sind für die belastete Waage beobachtete Gewichts-differenzen in Abhängigkeit vom Füllgasdruck dargestellt und mit den berechneten Werten verglichen.

Es zeigte sich, dass auch für die Thermo/Druck-Waage Theorie und Experiment gut übereinstimmen, wurde doch die Genauigkeit zu etwa ± 1 mg bestimmt. Eine analoge Genauigkeit wurde im gleichen Druckbereich auch für Wägungen bei erhöhter Temperatur (20°–150°C) ermittelt.

Die Eichmessungen haben somit gezeigt, dass die Thermo/Druck-Waage mit hoher Genauigkeit eine experimentelle Untersuchung von Sorptionsvorgängen bei höheren Drucken und erhöhter Temperatur ermöglicht. Die resultierenden Auftriebseffekte lassen sich mit ausgezeichneter Annäherung rechnerisch ermitteln. Es ist zu beachten, dass die Messgenauigkeit weitgehend von der

Genauigkeit der Druckanzeige anhängig ist. Beispielsweise resultiert bei einem Füllgasdruck (Luft) von 17 ata und einem Auflagegewicht von 10 g Aluminium ein Auftriebsfehler von 1,5 mg, wenn die Druckmessung einen um 1% von seinem Sollwert abweichenden Druck anzeigt. Dieser Fehler fällt aber insofern weniger in Betracht, als die vorliegende Thermo/Druck-Waage eine hohe Belastbarkeit aufweist und resultierende Gewichtsveränderungen, z. B. zufolge Sorption, bei praktisch konstanter Belastung gemessen werden.

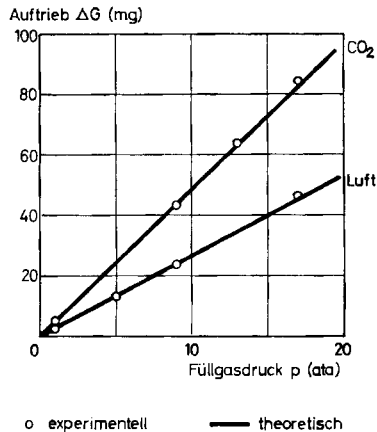


Fig. 4. Auftriebseffekte in Abhängigkeit vom Füllgasdruck bei belasteter Waage
Wägegut: Aluminium

4. Beurteilung der Leistungsfähigkeit. – Die Leistungsfähigkeit von Sorptionswaagen kann im allgemeinen durch zwei Hauptkriterien charakterisiert werden: die Wägenauigkeit und die Belastbarkeit. Der Quotient aus diesen beiden Charakteristiken liefert eine direkte Masszahl für die Eignung eines Wägesystems für Sorptionsmessungen, da die als Gewichtsveränderung ermittelte Sorbatmenge stets zur Sorbensmenge in Beziehung gebracht wird.

Dieser Quotient ergibt für die vorangehend beschriebene Thermo/Vakuum-Waage einen Wert von ca. $6 \cdot 10^{-7}$, für die Thermo/Druck-Waage einen solchen von $5 \cdot 10^{-6}$.

Bei der praktischen Anwendung erweist sich eine hohe Belastbarkeit vielfach als vorteilhaft. Bei Sorptionsmessungen müssen z. B. Feststoffkatalysatoren häufig grobgekörnt untersucht werden. Um die bei der Probenahme entstehenden Fehler möglichst weitgehend zu eliminieren, ist die Anwendung grösserer Probemengen sehr oft unumgänglich. Sowohl die Thermo/Vakuum- wie auch die Thermo/Druck-Waage weisen diesbezüglich hervorragende Eigenschaften auf.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden zwei Thermowaagen beschrieben, die es ermöglichen, in einem weiten Temperaturbereich Wägungen bei Drucken von 0–760 Torr bzw. 1–20 ata durchzuführen. Ihre Arbeitsweise wird diskutiert und anhand von Eichmessungen werden Genauigkeit und Leistungsfähigkeit der beiden Geräte überprüft.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidg. Technische Hochschule, Zürich