

Beitrag zur Deutung des Cryotrapping-Effektes

Von

Th. Kraus*

Balzers Aktiengesellschaft für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten,
Balzers, Fürstentum Liechtenstein

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 16. April 1964)

Die Dampfdruckerniedrigung, die kondensierendes Argon bei 4,2° K auf Wasserstoff ausübt, wurde unter der Annahme, daß die Stammfunktion des *Raoult'schen* Gesetzes unter den herrschenden Bedingungen gültig ist, berechnet und mit Meßwerten von *Hengevoss* und *Trendelenburg* verglichen. Aus der guten Übereinstimmung der Ergebnisse kann mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Richtigkeit dieser Voraussetzungen geschlossen werden.

Vor einigen Jahren wurde von *Brackman* und *Fite*¹ beobachtet, daß an gekühlten Oberflächen bei 77° K in Gegenwart von Wasserdampf auch solche Gase niedergeschlagen werden, die unter den herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen im reinen Zustand nicht kondensieren. Hierbei werden offenbar die an der Oberfläche adsorbierten Gasmoleküle in das kondensierende Eis eingebaut. Ähnliche Erscheinungen wurden später bei Wasserstoff in Gegenwart von Stickstoff an Oberflächen von 20° K festgestellt². Auf Grund dieser und ähnlicher Beobachtungen wurden in jüngster Zeit Methoden entwickelt, um aus Ultravakuum-Systemen auch den Wasserstoff — einen wesentlichen Bestandteil der Gasatmosphäre — mit Hilfe von Kondensatoren bei 4,2° K zu entfernen, indem Argon oder Stickstoff als Hilfsgas eingelassen wird^{3, 4}.

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

¹ *R. T. Brackman* und *W. L. Fite*, *J. Chem. Phys.* **34**, 1572 (1961).

² *Linde Co.*: Res. Study of New Techn. for non-condensable Gases, Progress Reports 1961/62.

³ *J. Hengevoss* und *E. A. Trendelenburg*, *Z. Naturforsch.* **18 a**, 481 (1963) sowie *Trans. 10th Nat. Vacuum Sympos.*, Macmillan Comp. (1963) 101 und *2. Europ. Symposium Vacuum*, Rudolf A. Lang Verlag (1963) 105.

⁴ *D. A. Degras*, *2. Europ. Symposium Vacuum*, Rudolf A. Lang Verlag (1963) 95.

Dadurch erzielt man nun auch in Gegenwart von Wasserstoffquellen Drücke von weniger als 10^{-8} Torr, obzwar der Sättigungsdampfdruck des Wasserstoffs bei dieser Temperatur etwa 10^{-6} Torr beträgt. Bei Helium, dessen Sättigungsdampfdruck bei $4,2^\circ$ K eine Atmosphäre erreicht, wird über ähnliche Ergebnisse berichtet. Durch diese Anwendung hat der Cryotrapping-Effekt besondere Bedeutung erlangt, ohne daß sein Ablauf im einzelnen geklärt werden konnte.

Es wird nun untersucht, ob zur Erklärung dieses Effektes die durch Gleichverteilung kinetischer Energie bewirkte Dampfdruckerniedrigung herangezogen werden kann. Diese Theorie ist an folgende Voraussetzungen gebunden:

1. Der Stoff, der die Dampfdruckerniedrigung bewirkt, darf selbst nur einen unmerklich kleinen Sättigungsdampfdruck besitzen.
2. Die Temperatur des Systems muß sich weit unterhalb der kritischen Temperatur des Stoffes befinden, dessen Dampfdruck erniedrigt werden soll.
3. Die Sorptionswärme dieses Stoffes darf unter den gegebenen Bedingungen nicht merklich vom Betrag seiner Verdampfungswärme abweichen.

Sofern diese Bedingungen erfüllt sind, kann der Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck und dem Mischungsverhältnis des Kondensates aus den Gesetzen der Thermodynamik auf einem Weg hergeleitet werden, den bereits *Eucken* in seinem Lehrbuch⁵ zur Erklärung des *Raoult'schen* Gesetzes anwendet.

Man gelangt zu der Beziehung:

$$p_n/p_0 = \exp(-n_A/n), \quad (1)$$

die als Stammfunktion des *Raoult'schen* Gesetzes anzusehen ist*.

Dieses Gesetz läßt sich, wie an anderer Stelle⁶ bereits gezeigt wurde, prinzipiell auch auf Adsorptionserscheinungen anwenden, wenn man unter n_A die Zahl aller wirksamen Partikel der Grenzfläche des Adsorbens und unter n die Zahl der adsorbierten Partikel versteht. Der Quotient n/n_A steht dann mit dem Bedeckungsgrad der Oberfläche in unmittelbarem Zusammenhang.

* In dieser Gleichung bedeutet p_n den Gleichgewichtsdampfdruck des Sorbates, p_0 den Sättigungsdampfdruck des betreffenden Sorptivs, n die Molzahl des Sorbates und n_A die Molzahl des Sorbens, das die Dampfdruckerniedrigung verursacht.

⁵ *A. Eucken* und *E. Wicke*, Grundriß d. Physikal. Chem., Geest & Portig (1959) 295.

⁶ *Th. Kraus*, Trans. 10th Nat. Vacuum Sympos., Macmillan Comp. (1963) 77.

Bei sehr hoher Verdünnung ($n_A/n \ll 1$) entspricht Gl. (1) wegen des Näherungswertes

$$\exp(-n_A/n) \approx n/(n + n_A)$$

dem *Raoult*schen Gesetz.

Dazu ist noch zu erwähnen, daß im Bereich geringer Verdünnung auch Zusammenhänge mit verschiedenen Adsorptionsisothermen fest-

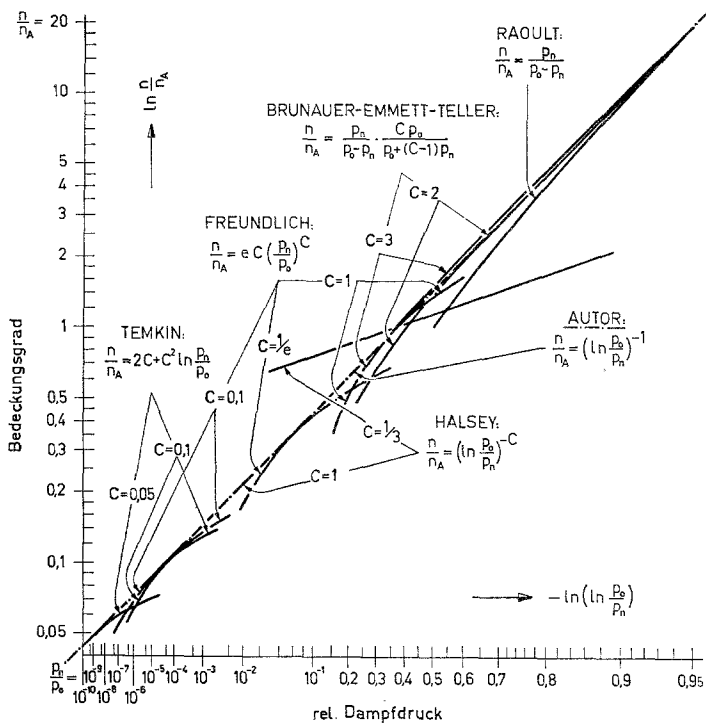


Abb. 1. Funktioneller Zusammenhang zwischen dem Bedeckungsgrad n/n_A und dem relativen Dampfdruck p_n/p_0 von verschiedenen Adsorptionsisothermen in der Auftragung $\ln n/n_A$ über $-\ln(\ln p_0/p_n)$

zustellen sind. So lassen z. B. die in Abb. 1 dargestellten Adsorptionsisothermen von *Brunauer—Emmett—Teller*⁷, *Freundlich*⁸, *Temkin*⁹ und *Halsey*¹⁰ eine Ähnlichkeit mit der Stammfunktion des *Raoult*schen Gesetzes erkennen. In diesem Diagramm ist die Gl. (1) durch Anpassung der Koordinatenteilung (Abszisse: $-\ln(\ln p_0/p_n)$, Ordinate: $\ln n/n_A$) als

⁷ S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).

⁸ H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig (1923).

⁹ A. Frumkin und A. Slygin, Acta fisicochim. USSR **3**, 791 (1935).

¹⁰ G. Halsey, J. Chem. Phys. **16**, 931 (1948).

Gerade mit der Anstiegstangente 1 dargestellt. Man erkennt, daß die Adsorptionsisothermen in dieser Darstellung meist nur leicht gekrümmt sind und die durch Gl. (1) gegebene Gerade in bestimmter Reihenfolge berühren. Mit der Adsorptionsisotherme von *Halsey* herrscht völlige Übereinstimmung, wenn die Konstante dieser Funktion $C = 1$ gesetzt wird. Ferner ersieht man aus dem Diagramm, daß die *BET*-Isotherme mit zunehmendem Bedeckungsgrad in das *Raoult*sche Gesetz übergeht.

Diese Hinweise erschienen deshalb bemerkenswert, weil aus ihnen hervorgeht, daß bei dieser Theorie kein prinzipieller Unterschied zwischen Absorption und Adsorption besteht.

Wenden wir uns dem bereits erwähnten System Wasserstoff—Argon zu, so stellen wir fest, daß bei diesem Stoffpaar die beiden ersten Voraussetzungen für die Gültigkeit des *Raoult*schen Gesetzes erfüllt werden, weil unter diesen Bedingungen das Argon bereits einen unmerklich kleinen Sättigungsdampfdruck besitzt und sich der Wasserstoff weit unterhalb seiner kritischen Temperatur ($33,3^\circ \text{K}$) befindet. An diesem Beispiel soll nun die Dampfdruckerniedrigung mittels der geschilderten Theorie untersucht werden.

Bezeichnet man mit n'_{Ar} und n'_{H_2} die Molzahlen Argon bzw. Wasserstoff, die in einem stationären Prozeß in der Zeiteinheit niedergeschlagen werden, so kann man die Zusammensetzung der Grenzschicht des Kondensates unter der Bedingung, daß sie von der Zusammensetzung im Innern nicht merklich abweicht, durch die Beziehung:

$$n_{\text{A}}/n = n'_{\text{Ar}}/n'_{\text{H}_2} \quad (2)$$

zum Ausdruck bringen. Die Sorptionsgeschwindigkeit n'_{H_2} des Wasserstoffs ist sowohl von dessen Partialdruck p_{H_2} im Kondensatorraum als auch von dem durch Gl. (1) gegebenen Gleichgewichtsdampfdruck p_n der Grenzschicht des Kondensates abhängig und gehorcht der Beziehung:

$$n'_{\text{H}_2} = (p_{\text{H}_2} - p_n) \beta_{\text{H}_2} A/RT, \quad (3)$$

wobei β_{H_2} den Stoffübergangskoeffizienten des Wasserstoffs und A die Kondensatorfläche bedeutet. Aus den Gl. (1) bis (3) erhält man die gesuchte Funktion für den Wasserstoff-Partialdruck beim Cryotrapping-Effekt:

$$p_{\text{H}_2} = n'_{\text{H}_2} RT/\beta_{\text{H}_2} A + p_0 \exp(-n'_{\text{Ar}}/n'_{\text{H}_2}). \quad (4)$$

Zur Prüfung der Gültigkeit dieser Formel können die Messungen von *Hengevoss* und *Trendelenburg*³, die in unseren Laboratorien ausgeführt wurden, herangezogen werden. Bei diesen Versuchen wurde ein konstanter Wasserstoffstrom in den Kondensatorraum eingelassen, der Argonstrom variiert und zugleich der Wasserstoff- und Argonpartialdruck gemessen. An den Kondensatorraum war zusätzlich eine Diffusionspumpe angeschlossen. Daher ist die je Zeiteinheit kondensierende Wasser-

stoffmenge n'_{H_2} durch die Differenz zwischen dem eingelassenen Wasserstoffstrom q und dem von der Pumpe geförderten Gasstrom gegeben:

$$n'_{H_2} = q - p_{H_2} S/RT. \tag{5}$$

In dieser Formel bedeutet S eine Konstante, die als „Saugvermögen der Pumpe“ bezeichnet wird.

Berücksichtigt man ferner, daß die Kondensationsgeschwindigkeit des Argons der Beziehung

$$n'_{Ar} = p_{Ar} \beta_{Ar} A/RT \tag{6}$$

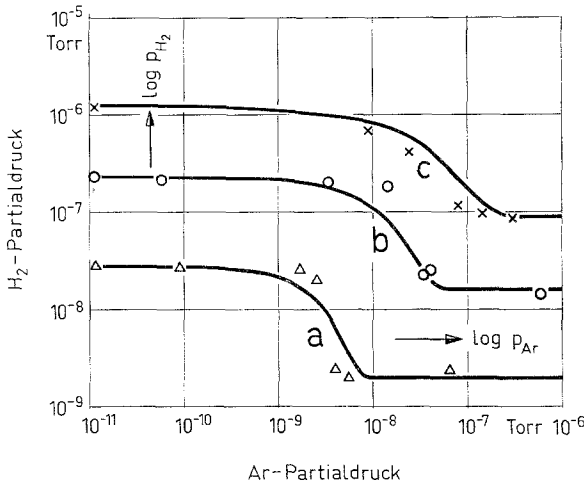


Abb. 2. Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdruckes p_{H_2} vom Argonpartialdruck p_{Ar} für drei verschiedene Wasserstoffeinlaßraten nach Messungen von *Hengevoss* und *Trendelenburg*. Die Kurven wurden nach Gl. (7) berechnet

gehört, wenn p_{Ar} den Partialdruck und β_{Ar} den Stoffübergangskoeffizienten des Argons bedeuten, so erhält man aus den Gl. (4) bis (6) den unter diesen Versuchsbedingungen herrschenden Zusammenhang zwischen dem Argon- und Wasserstoff-Partialdruck zu:

$$p_{Ar} = \left\{ (qRT/S - p_{H_2}) S / \beta_{Ar} A \right\} \ln \frac{p_0 \beta_{H_2} A / S}{p_{H_2} (1 + \beta_{H_2} A / S) - qRT/S} \tag{7}$$

Diese Funktion wurde für drei Meßreihen von *Hengevoss* und *Trendelenburg*, die sich voneinander nur durch verschiedene Wasserstoffeinlaßraten q unterscheiden, berechnet.

Für den Term qRT/S wurde der Maximalwert des Wasserstoffdruckes, der in den Meßreihen jeweils erreicht wird, eingesetzt*, und zwar

* Dies ergibt sich aus folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned}
 p_{max} &= \lim p_{H_2} = qRT/S && (\text{für } qRT/S < p_0) \\
 p_{Ar \rightarrow 0} &= (qRT + p_0 \beta_{H_2} A) / (\beta_{H_2} A + S) && (\text{für } qRT/S > p_0) \\
 p_{min} &= \lim p_{H_2} = qRT / (\beta_{H_2} A + S) \\
 p_{Ar \rightarrow \infty} &
 \end{aligned}$$

für die Meßreihe **a** der Betrag $2,8 \cdot 10^{-8}$ Torr,
 für die Meßreihe **b** der Betrag $2,3 \cdot 10^{-7}$ Torr,
 für die Meßreihe **c** der Betrag $1,3 \cdot 10^{-6}$ Torr.

Für den Sättigungsdampfdruck p_0 des Wasserstoffs wurde der von den genannten Autoren ermittelte Betrag von $1,3 \cdot 10^{-6}$ Torr verwendet. Ferner wurde in allen drei Meßreihen für den Term $\beta_{\text{H}_2} A/S$ der Betrag 13,5* und für den Term $\beta_{\text{Ar}} A/S$ der Betrag 30, also ein etwa doppelt so hoher Wert eingesetzt.

Wie man aus Abb. 2 ersieht, stimmen die auf diese Weise berechneten Kurven mit den experimentellen Werten sehr gut überein, so daß die Ursache für den Cryotrapping-Effekt mit großer Wahrscheinlichkeit in der geschilderten Dampfdruckerniedrigung einer idealen Mischung zu finden ist. Der etwas steilere Anstieg der experimentellen Werte der Meßreihen **b** und **c** ist vermutlich auf Überschreitungerscheinungen zurückzuführen.

In den Formeln verwendete Symbole und Maßeinheiten:

A	Oberfläche des Kondensates (cm^2)
n	Menge des verdampfbaren Stoffes im Kondensat (Mol)
n_A	Menge des nahezu nicht verdampfbaren Stoffes im Kondensat (Mol)
$n'_{\text{Ar}}, n'_{\text{H}_2}$	je Zeiteinheit kondensierende Ar- bzw. H_2 -Menge (Mol)
$p_{\text{Ar}}, p_{\text{H}_2}$	Partialdrücke des Ar bzw. H_2 im Kondensatorraum (μbar)
p_n	Gleichgewichtsdampfdruck des Kondensates (μbar)
p_0	Sättigungsdampfdruck des verdampfbaren Stoffes (μbar)
R	Gaskonstante ($= 8,31 \cdot 10^7 \text{ erg/Mol} \cdot \text{Grad}$)
T	Temperatur ($^\circ \text{K}$)
$\beta_{\text{Ar}}, \beta_{\text{H}_2}$	Stoffübergangskoeffizienten des Ar bzw. H_2 (cm/s)

Frau Prof. Dr. *E. Cremer* und Herrn Dr. *J. Hengevoss* bin ich für wertvolle Beiträge zu besonderem Dank verpflichtet.