

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin

Quantitative Bestimmung kleinster Mengen von Chlor und halogenhaltigen Gasen

Von

H. GOBRECHT, A. TAUSEND und K. SIEMSEN

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. Januar 1963)

A. Problemstellung

Die Chlorkonzentration in Festkörpern wurde bisher fast ausschließlich nach zwei Methoden, dem sogenannten Dithizon-Verfahren³ und dem spektralanalytischen Nachweis bestimmt. Für beide Methoden werden Mindestmengen an Chlor von etwa 10^{-5} bis 10^{-6} g benötigt. Um noch kleinere Chlormengen messen zu können, haben wir nach einem anderen Verfahren gesucht. Dazu bot sich der sogenannte „Halogen-Effekt“⁴ an, der heute vielfach zur Lecksuche bei Hochvakuumanlagen Verwendung findet. Dieser Effekt beruht auf folgendem Prinzip: Eine glühende Anode, die eine leicht zersetzbare Alkaliverbindung enthält, sendet positive Alkaliionen aus. Diese Emission positiver Alkaliionen erfolgt sowohl im Vakuum als auch in Luft. Befinden sich in Luft geringe Spuren von Chlor oder chlorhaltigen Gasen, so wird die Ionen-Emission um mehrere Zehnerpotenzen verstärkt. Der Effekt wird nicht beobachtet, wenn die Gasatmosphäre nur aus Luft oder nur aus Chlor bzw. chlorhaltigem Gas besteht; er wird nur durch das Zusammenwirken der beiden Komponenten möglich. Dieser letzte Punkt ist bisher in der Literatur nicht genügend beachtet worden und mag dazu beigetragen haben, daß der Halogen-Effekt in der Gaschromatographie erst in jüngster Zeit Eingang gefunden hat².

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Zusammenhänge zwischen den Betriebsdaten und der Halogen-Lecksuchröhre* zu studieren, um diese für den quantitativen Nachweis kleinster Chlormengen verwenden zu können. Dabei sollten folgende Forderungen erfüllt sein:

a) Ein konstantes Luft-Chlorgasgemisch muß auch nach längeren Zeiten zu einer konstanten Anzeige führen (Zeitkonstanz).

* Wir verwendeten dazu Lecksuchröhren der Firma E. Leybold's Nachf., Köln-Bayental

b) Die Anzeige des Meßgerätes muß in einem reproduzierbaren und eichbaren Zusammenhang mit der Chlorgaskonzentration stehen (Proportionalität).

c) Auch ein kurzzeitiger Chlorgasimpuls muß als solcher angezeigt werden können (Ansprechdauer).

B. Experimentelles

1. Aufbau und Arbeitsweise der Meßapparatur

Bei unseren ersten Versuchen haben wir einen kleinen Testraum, der mit der Lecksuchröhre verbunden war, auf 10^{-4} Torr evakuiert. Wird nunmehr die Chlorgaskonzentration stetig erhöht*, so steigt der Ionenstrom zunächst an, durchläuft

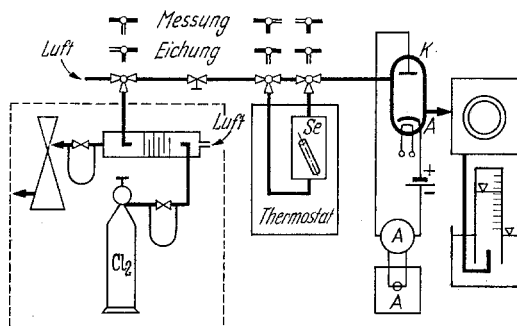


Abb. 1. Versuchsaufbau zur Bestimmung kleinster Chlormengen (schematisch)

ein Maximum und fällt schließlich wieder stark ab. Durch weitere Vorversuche konnten wir finden, daß die Ursache des Ionenstromabfalls auf einen Sauerstoffmangel zurückzuführen war. Wir erkannten ferner, daß bei dem Versuch Sauerstoff verbraucht wird.

Die wesentliche Idee bestand nun darin, in der Lecksuchröhre den Sauerstoff ständig zu erneuern und einen konstanten Sauerstoffpartialdruck aufrecht zu erhalten. Dadurch eröffnen sich zwei Möglichkeiten für die Messung der Chlormengen:

a) Das Chlor wird dem Luftstrom kontinuierlich zugemischt. Die Zeitdauer der Zugabe muß groß gegen die Ansprechzeit der Röhre sein (kontinuierlicher Betrieb).

b) Das Chlor wird plötzlich in den Luftstrom injiziert (Impulsbetrieb).

Diese Überlegungen führten zum Bau der in Abb.1 skizzierten Versuchsaapparatur: Mit Hilfe einer Rotationspumpe wird Luft durch den Reaktionsraum gesaugt. Durch ein Drosselventil kann der Partialdruck der Luft auf etwa 1 Torr konstant eingestellt werden. Im Reaktionsraum wird dem Luftstrom kontinuierlich oder im Impulsbetrieb das Chlorgas zugemischt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Luftchlorgasgemisches wird durch die Pumpleistung und den Capillardurchmesser bestimmt und so bemessen, daß einerseits das Chlor keine wesentlichen Druckerhöhungen bringt und andererseits der Luftstrom auch wieder so klein ist, daß die in ihm enthaltene Chlorgasmenge noch bequem gemessen werden kann. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde hinter der Pumpe eudiometrisch bestimmt. Am zweckmäßigsten erwies sich bei einem Druck von 1,5 Torr (zwischen Meßröhre und Vorpumpe gemessen) eine Strömungsgeschwindigkeit von etwa 0,3 ml/sec, die wir für sämtliche Versuche beibehalten haben.

* Zum Beispiel dadurch, daß ein Festkörper beim Erhitzen Chlor abgibt.

Um reproduzierbare Meßergebnisse zu erhalten, war es notwendig, die Temperatur der geheizten Anoden recht gut konstant zu halten. Dazu mußte der Heizstrom auf mindestens 1% genau gehalten werden. Die Farbtemperatur der Anode wurde mit einem Pyrometer bestimmt und auf die wahre Temperatur umgerechnet.

Bei einem Luftdruck von 1,5 Torr genügte eine Anodenspannung von 10 V, um den Sättigungsstrom zu erreichen. Dieser Anodenstrom wurde mit einem Multiflex-Galvanometer gemessen und mit Hilfe eines Nachlaufschreibers registriert.

2. Eichung

Der in Abb.1 gestrichelt umrandete Teil dient zur Eichung des Gerätes. Aus einer Chlor-Stahlflasche wird durch das Nadelventil ein Chlorgasstrom von 0,01 bis 0,1 ml/sec, der mit dem Capillarströmungsmesser gemessen wurde, in die Mischstufe geleitet. Diese Mischstufe besteht prinzipiell aus einem langen Glasrohr mit mit Strömungshindernissen, durch das mit Hilfe einer starken Wasserstrahlpumpe ein konstanter Luftstrom (10–50 ml/sec) gesaugt wird. Das eintretende Chlorgas wird im Fall (a) mit der Luft gemischt und das ganze Luftchlorgemisch abgesaugt. Zur Eichung wird ein Bruchteil dieses Gemisches über eine Capillare in die Versuchsanordnung eingeleitet. Die erzielte Verdünnung des Chlorluftgemisches ist durch das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeit des Chlors und der Luft gegeben. In der Praxis reicht die durch die in Abb.1 skizzierte Mischstufe erzielte Verdünnung nicht aus. Zur vollständigen Durchführung einer Eichung wurde daher eine dreistufige Mischstufe gebaut (Abb.2), deren Stufen wahlweise eingeschaltet werden konnten.

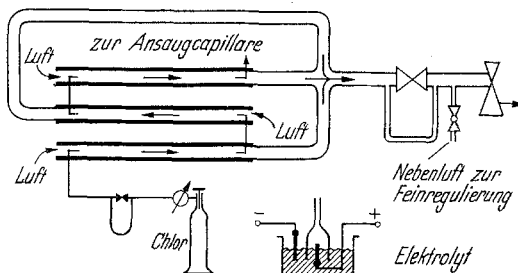


Abb.2. Dreiteilige Mischstufe zur Einstellung des Chlor-Luftgemisches

An Stelle der Chlor-Stahlflasche mit dem Strömungsmesser haben wir auch ein elektrolytisches Bad verwendet. Eine saure FeCl_3 -Lösung* erwies sich nach einer Einlaufzeit von 30 min als genügend konstanter Chlorspender, wenn nur 10% der stöchiometrisch berechneten Lebensdauer des Elektrolyten ausgenutzt wurden. Beim Impulsbetrieb ist es zweckmäßiger, eine bekannte Chlormenge unmittelbar vor der Röhre zuzugeben.

3. Meßergebnisse

Die Abb.3 gibt eine Reihe von so gewonnenen Eichkurven wieder.

Aufgetragen ist hier der Anoden-Sättigungsstrom in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration bei drei verschiedenen Temperaturen als Parameter. Die drei hier gezeigten Kurven zeigen ein gemeinsames Charakteristicum: Bei sehr kleinen Chlorkonzentrationen ist zunächst eine Linearität zwischen dem Sättigungsstrom und der Chlorkonzentration festzustellen, der bei höheren Chlorkonzentrationen in eine Sättigung übergeht. Dieser Übergang in die Sättigung beginnt um so früher, je

* Zusammensetzung des Elektrolyten: 20 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 5 ml 0,1 n Salpetersäure + 75 ml Wasser; Stromstärke 0,15 A.

höher die Anodentemperatur gewählt wurde. Da andererseits der Anstieg um so größer ist, je höher die Temperatur liegt, wird man für eine praktische Messung einen Kompromiß einschlagen und z.B. die Kurve 2 wählen. Wie haben diese Kurven an verschiedenen Tagen wiederholt aufgenommen und dabei eine recht gute Reproduzierbarkeit gefunden. Damit ist die Forderung b) erfüllt.

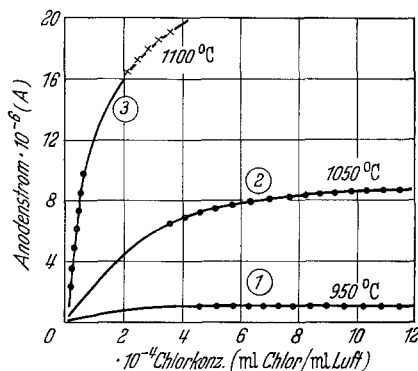


Abb. 3. Kalium-Ionenstrom in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration (Farbtemperatur)

Für eine Verwendung des Halogen-Effektes zur quantitativen Chlorbestimmung ist eine konstante Anzeige für ein konstantes Chlorluftgemisch notwendig. Wir fanden, daß in den linearen Bereichen der Abb. 3 diese Forderung a) ausgezeichnet erfüllt ist, während in den Bereichen, die in die Sättigung überleiten, bereits Ermüdungserscheinungen

auftreten. Damit wird man bei kleinen Chlorkonzentrationen höhere Anodentemperaturen wählen und bei großen Chlorkonzentrationen auf kleinere Temperaturen zurückgehen. Man könnte versucht sein, zum Nachweis sehr kleiner Konzentrationen die Anodentemperatur auch über 1100°C zu steigern. Wir haben gefunden, daß diese jedoch unzumutbar ist, da bereits im Grundstrom eine starke Ermüdung auftritt. Bei Temperaturen über 1100°C ist auch der lineare Teil nicht mehr zeitunabhängig. Steigert man die Anodentemperatur nicht über 1100°C und bleibt man jeweils im linearen Bereich, so zeigten die Meßröhren über mehrere Stunden eine Konstanz des Anodenstromes unter gleichen Versuchsbedingungen von besser als 5%.

4. Alterung der Röhre

Die technische Brauchbarkeit der Versuchsanordnung wird weitgehend von der Alterung bestimmt. Die Lebensdauer einer Lecksuchröhre ist durch ihren Gesamtkaliumgehalt und den Anodenstrom festgelegt. Die Herstellerfirma hat für die Lecksuchröhre eine Lebensdauer von etwa 600 Std angegeben. Wir fanden, daß bei normal belasteten Röhren (bis zu $5 \cdot 10^{-6}$ A) innerhalb von 100 Betriebsstunden keine nennenswerte Empfindlichkeitsverminderung auftrat.

5. Vorbehandlung der Röhre

Da der Halogen-Effekt im wesentlichen ein Oberflächeneffekt ist, werden Verunreinigungen der Anode sich auf die Empfindlichkeit der Röhre auswirken. So wird man sowohl bei neuen als auch bei lange nicht

benutzten Röhren Abweichungen vom erwarteten Verhalten in Kauf nehmen müssen. Besonders neue Röhren weisen einen sehr hohen Grundstrom auf und setzen damit die Empfindlichkeit wesentlich herab. Dieser hohe Grundstrom kann durch Ausheizen herabgesetzt werden.

Wir fanden eine andere Methode, die diesem Ausheizverfahren überlegen ist: Dazu legten wir die Anode etwa 5 min lang in handwarme, verdünnte Salpetersäure (30°C, pH 2) und spülten sie anschließend mit dest. Wasser gut ab.

6. Ansprechzeit der Röhre

Wir haben geprüft, inwieweit die Röhre in der Lage ist, schnellen Konzentrationsänderungen zu folgen. Zu diesem Zweck wurden dem konstanten Luftstrom der Röhre verschieden starke und verschieden lange Chlorimpulse zugesetzt. Die Abb. 4 zeigt als Beispiel die Reaktionsfähigkeit der Röhre: Niedrige, d. h. die Linearitätsgrenze nicht überschreitende Chlorimpulse werden auch als solche fast unverzerrt wiedergegeben. Wird die Chlorkonzentration zu hoch gewählt, so genügt selbst ein kurzzeitiger Chlorstoß, um in der Anzeige eine bleibende Vergiftung zu hinterlassen. Sind starke Chlorstöße zu erwarten, so empfiehlt es sich, den Heizstrom so weit zu erniedrigen, daß der Anodenstrom nahezu auf Null zurückgeht; dazu genügt meist schon eine verhältnismäßig geringe Heizstromerniedrigung. Damit wird die Röhre in die Lage versetzt, auch hohe Chlorkonzentrationen ohne Schaden auszuhalten.

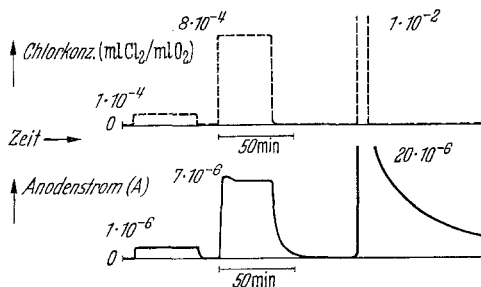


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Anodenstrom und Chlorkonzentration bei Impulsbetrieb

7. Halogenhaltige Gase

Die meisten unserer Versuche haben wir mit Chlor durchgeführt*. Der Halogeneffekt kann auch zur Bestimmung von Frigen (CCl_2F_2) und von HCl herangezogen werden; hier haben wir jedoch nur qualitative Versuche durchgeführt. Vermutlich ist der Effekt bei allen chlorhaltigen Gasen anwendbar, die sich an der heißen Anode zersetzen und deren Endprodukte nicht zu Vergiftungserscheinungen der Anode führen.

* Die Apparatur wurde ursprünglich zur Messung des aus einem Halbleiter austretenden Chlors entwickelt.

8. Meßempfindlichkeit

Als Meßempfindlichkeit sei diejenige Chlormenge definiert, bei der der Anodenstrom 1% des Sättigungsstromes erreicht. Bei der Strömungsgeschwindigkeit 0,3 ml/sec beträgt die Meßempfindlichkeit unserer Apparatur $6 \cdot 10^{-8}$ g Cl₂/min im kontinuierlichen Betrieb und 10^{-8} g bei einer einmaligen, schnellen Zugabe, wenn bei den hohen Anodentemperaturen gearbeitet wurde.

C. Diskussion

Eine theoretische Deutung des Halogeneffektes ist unseres Wissens bisher noch nicht versucht worden. Am Zustandekommen des Halogeneffektes sind offensichtlich vier verschiedene Komponenten beteiligt:

1. Das hochschmelzende Metall, das eine große Austrittsarbeit hat;
2. die emittierte Substanz Kalium, bei der das wesentliche Merkmal die kleine Ionisierungsspannung ist;
3. der konstante Sauerstoffpartialdruck und
4. die kleine zu messende Chlorkonzentration.

Unsere Versuche haben gezeigt, daß eine Linearität der Alkali-Ionenemission und der Chlorkonzentration unter gewissen Voraussetzungen erreicht werden kann, wobei die Sauerstoffkonzentration offensichtlich konstant gehalten werden muß. Wir wollen im folgenden den Versuch einer Deutung des Halogeneffektes unternehmen.

In der Literatur ist eine Vielzahl von Arbeiten bekannt, die sich mit der Ionenbildung an heißen Metalloberflächen befaßt haben⁴. Stoßen Atome oder Moleküle aus der Dampfphase auf eine glühende Metalloberfläche, so können sich an dieser Metalloberfläche positive Ionen ausbilden, die nach einer mittleren Verweilzeit abdampfen. So haben LANGMUIR u. KINGDON⁵ als erste gezeigt, daß sich auf einer glühenden Wolframoberfläche Caesiumionen bilden können. An diese erste Publikation schlossen sich eine Vielzahl von Arbeiten an, da dieser Effekt es ermöglicht, Ionenstrahlen hoher Intensität herzustellen. So hat man in den letzten Jahren an den verschiedensten heißen Metalloberflächen die Erzeugung von Ionenstrahlen vieler Atomsorten versucht. Für die Auswahl der Stoffe diente die Saha-Langmuir-Gleichung; sie lautet:

$$\frac{n^+}{n_0} = \left(\frac{g^+}{g_0} \right) \exp \left[\frac{e(\Phi - J)}{kT} \right]$$

Dabei bedeuten: n^+ = Anzahl der positiven Ionen; n_0 = Anzahl der neutralen Moleküle bzw. Atome; (g^+/g_0) = Verhältnis der statistischen Gewichte des Ionen- und des Atomzustandes (im Falle der Alkalimetalle ist dieses Verhältnis gerade $1/2$, weil das Atom durch zwei Zustände — paralleler und antiparalleler Elektronenspin — das Ion aber nur durch einen einzigen Zustand repräsentiert werden kann); $e\Phi$ = Austrittsarbeit der heißen Metalloberfläche; J = Ionisierungsspannung des Alkali; kT = thermische Energie.

Die Saha-Langmuir-Gleichung wurde in der letzten Zeit mehrfach ergänzt; man hat z. B. den Einfluß des elektrischen Feldes berücksichtigt. Man fand, daß sie nur für die Teilchen gilt, die für eine gewisse Verweilzeit in der heißen Metalloberfläche bleiben. So wurde eine Korrektur vorgenommen für diejenigen Teilchen, die sehr schnell und ohne Energieverlust reflektiert werden.

Wenn auch die Saha-Langmuir-Gleichung für ein Zweikomponentensystem aufgestellt wurde, so möchten wir doch glauben, daß sie auch für eine Deutung des Halogeneffektes herangezogen werden kann. Zur Prüfung der Gültigkeit der Saha-Langmuir-Gleichung trägt man den Logarithmus des Ionenstromes über der reziproken Temperatur auf (Abb. 5). Man erkennt, daß die Saha-Langmuir-Gleichung beim Halogeneffekt recht gut erfüllt ist. Auffallend bei den Kurven der Abb. 5 ist, daß sie für verschiedene Chlorkonzentrationen lediglich parallel verschoben sind, d. h. daß die Steigung und damit die Aktivierungsenergie unabhängig von der jeweiligen Halogenkonzentration ist. Aus dem Anstieg der Kurven $\log i^+$ über $10^3/T$ ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $(3,4 \pm 0,2)$ eV. Damit kann folgendes festgestellt werden: Die Aktivierungsenergie wird nur durch das Platin, das Alkalimetall und den Sauerstoff bestimmt, nicht dagegen durch das Chlor. Die Austrittsarbeit des Platins liegt zwischen 5,44 und 6,37 eV (gemessen aus der langwelligen Grenze der Photoemission; aus der Richardson-Gleichung ergibt sich ein Wert von 6,27 eV)¹. Die Ionisierungsarbeit des Kaliums beträgt 4,32 eV. Gemäß der Saha-Langmuir-Gleichung hat sich durch den Sauerstoff die Austrittsarbeit des Platins über diese bisher bekannten Werte erhöht; sie beträgt im Falle des Halogeneffektes 7,7 eV. Die Wirkung des Sauerstoffes beim Halogeneffekt beruht offensichtlich darauf, die Austrittsarbeit des Platins sehr stark zu erhöhen. Daß die Kalium-Ionenemission nicht ausschließlich durch den Sauerstoffpartialdruck gegeben ist, sondern vielmehr darüber hinaus von der Chlorkonzentration abhängig ist, läßt sich dadurch verstehen, daß man dem Chlor eine katalytische Wirkung bei der Auslösung dieses Effektes zuschreibt. Während die Austrittsarbeit des Platins bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 Torr unabhängig von der

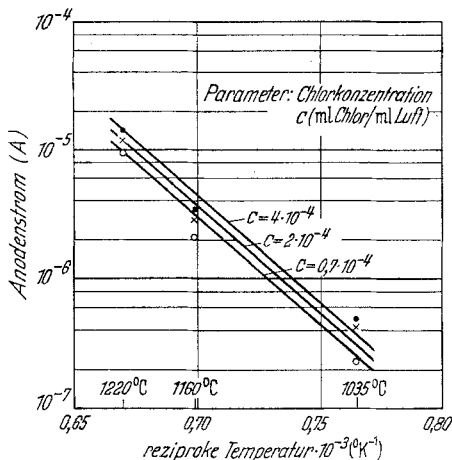


Abb. 5. Logarithmus des Anodenstromes über der reziproken Temperatur zur Bestätigung der Saha-Langmuir-Gleichung (wahre Temperatur)

dem Anstieg der Kurven $\log i^+$ über $10^3/T$ ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $(3,4 \pm 0,2)$ eV. Damit kann folgendes festgestellt werden: Die Aktivierungsenergie wird nur durch das Platin, das Alkalimetall und den Sauerstoff bestimmt, nicht dagegen durch das Chlor. Die Austrittsarbeit des Platins liegt zwischen 5,44 und 6,37 eV (gemessen aus der langwelligen Grenze der Photoemission; aus der Richardson-Gleichung ergibt sich ein Wert von 6,27 eV)¹. Die Ionisierungsarbeit des Kaliums beträgt 4,32 eV. Gemäß der Saha-Langmuir-Gleichung hat sich durch den Sauerstoff die Austrittsarbeit des Platins über diese bisher bekannten Werte erhöht; sie beträgt im Falle des Halogeneffektes 7,7 eV. Die Wirkung des Sauerstoffes beim Halogeneffekt beruht offensichtlich darauf, die Austrittsarbeit des Platins sehr stark zu erhöhen. Daß die Kalium-Ionenemission nicht ausschließlich durch den Sauerstoffpartialdruck gegeben ist, sondern vielmehr darüber hinaus von der Chlorkonzentration abhängig ist, läßt sich dadurch verstehen, daß man dem Chlor eine katalytische Wirkung bei der Auslösung dieses Effektes zuschreibt. Während die Austrittsarbeit des Platins bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 Torr unabhängig von der

Temperatur wird, ist die katalytische Aktivität des Chlors proportional der Chlorkonzentration. Ungeklärt ist bisher noch die Tatsache (wie unsere Vorversuche gezeigt haben), daß bei diesem Prozeß Sauerstoff verbraucht wird. Vermutlich muß die heiße Metalloberfläche zur Erzielung einer günstigen Austrittsarbeit in einer genügenden Dicke durchoxydiert werden. Diese Dicke der Oxidschicht läßt sich vermutlich nur dann im Gleichgewicht einstellen, wenn eine ständige Sauerstoffnachlieferung gewährleistet ist.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß eine Halogenlecksuchröhre zum quantitativen Chlornachweis mit einer Genauigkeit von besser als 5% verwendet werden kann. Die Nachweisgrenze liegt bei 10^{-8} g Chlor. Die hierfür notwendigen Betriebsbedingungen werden angegeben. Der Halogeneffekt wird mit Hilfe der Saha-Langmuir-Gleichung diskutiert.

Summary

It is shown that a halogen leak detector can be used for a quantitative measuring of chlorine with an accuracy of better than 5%. The limit of detection is 10^{-8} g of chlorine. The working conditions for a halogen leak detector are described. The discussion of the halogen effect is based on the equation of Saha and LANGMUIR.

Literatur

- ¹ D'ANS, J., u. E. LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg, S. 192—193 (1949). — ² CREMER, E., T. KRAUS u. E. BECHTHOLD: Chem.-Ing.-Techn. **33**, 632 (1961); vgl. diese Z. **192**, 413 (1963). — ³ IWANTSCHEW, G.: Angew. Chem. **62**, 361 (1950); vgl. diese Z. **133**, 447 (1951). — ⁴ KAMINSKY, M.: Physik. Verhandlungen, Heft 1/2, 60 (1962). — ⁵ LANGMUIR, I., and K. H. KINGDON: Physic. Review **34**, 129 (1929). — ⁶ RICE, H.: USA-Patent Nr. 2550498.

Prof. Dr. H. GOBRECHT, Physikal. Institut der Techn. Universität,
1 Berlin 12, Hardenbergstr. 34