

Helium-Untersuchungen, VII. Mitteilung¹⁾.

Über eine Methode zur Mikro-Analyse von Helium-Neon-Mischungen.

Von **F. Paneth** und **W. D. Urry**.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg.

(Eingelangt am 31. März 1930.)

Bekanntlich ist die Bestimmung geringer Heliummengen für viele wissenschaftliche Probleme, z. B. geologische Altersbestimmungen, wichtig. Bei jener Methode²⁾, welche die kleinsten Heliummengen (bis 10^{-10} ccm) zu erfassen gestattet, bringt es die Natur der angewendeten Reinigungsverfahren mit sich, daß das Helium von allen Gasen getrennt wird, mit der einzigen Ausnahme von Neon. Qualitativ läßt sich die Gegenwart von Neon leicht spektroskopisch feststellen, da die Anregungsspannung des Neons geringer ist als die des Heliums. Die spektroskopische Untersuchung des Gasgemisches ermöglicht auch eine ungefähre Abschätzung der Größenordnung des beigemengten Neons; namentlich läßt der visuelle Vergleich der beiden benachbarten gelben Linien (Helium = $5875,63 \text{ \AA}$, Neon = $5852,488 \text{ \AA}$) bei einiger Übung ohne weiteres entscheiden, ob das Verhältnis der beiden Gase gleich ist dem Mengenverhältnis, in dem sie in der atmosphärischen Luft vertreten sind, oder ob ein relativer Überschuß von Helium vorhanden ist. Von dieser visuellen Abschätzungsmethode haben wir bereits in

¹⁾ Mitteilung. Z. phys. Chem., **134**, 353 (1928); II. Mitteilung. Z. phys. Chem. (B), **1**, 170 (1928); III. Mitteilung. Z. phys. Chem. (B) **1**, 253 (1928); IV. Mitteilung. Z. anorgan. Chem. **175**, 383 (1928); V. Mitteilung. Z. f. Elektrochem. **34**, 645 (1928); VI. Mitteilung. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **62**, 801 (1929).

²⁾ s. Helium-Untersuchungen I, loc. cit.

verschiedenen Fällen Gebrauch gemacht³⁾). Eine exakte Bestimmung des Neongehaltes im Helium ist auf diesem Wege aber nicht möglich⁴⁾).

Da wir bei der quantitativen Heliumanalyse vor einiger Zeit dazu übergegangen sind, an Stelle der Messungen mit einem Quecksilbermanometer eine Anordnung von zwei Hitzdrahtmanometern nach der Methode PIRANI-STERN zu verwenden⁵⁾, lag der Gedanke nahe, dieselbe Meßanordnung dazu zu benutzen, um den Neongehalt von Helium zu bestimmen. Wir haben gefunden, daß eine solche Analyse tatsächlich bereits mit sehr kleinen Gasmengen exakt durchführbar ist. 10^{-3} ccm bis 10^{-5} ccm eines Neon-Helium-Gemisches lassen ihr Mischungsverhältnis auf diese Weise mit einer Genauigkeit von etwa 2% erkennen. Im folgenden ist kurz das Prinzip des Verfahrens angegeben.

Die Methode, die Zusammensetzung von Gasgemischen mit Hilfe von Hitzdrahtmanometern aus der Wärmeleitfähigkeit der Gase zu bestimmen, ist bereits seit längerer Zeit bekannt und wird an großen Gasmengen in der Technik ausgeführt. So wird z. B. von der Firma Siemens & Halske ein Apparat unter dem Namen „Siemens-Rauchgasprüfer“⁶⁾, und von der Cambridge Instrument Company, Ltd. ein ähnlicher Apparat unter der Bezeichnung „Cambridge Gas Analyser“⁷⁾ in den Handel gebracht. Unsere mikroanalytische Methode unterscheidet sich in der Schaltung nicht von diesen bekannten Verfahren, sondern nur durch die Verwendung eines viel empfindlicheren Manometers und die sehr niedrigen Gasdrucke, bei denen wir arbeiten. Über die für die Heliumbestimmung von uns im Anschluß an KNAUER und STERN⁸⁾ ausgearbeitete Form des Manometers wird an anderer Stelle eine ausführliche Mit-

³⁾ Z. B. bei der Feststellung, ob das aus Gläsern oder Glasmeteoriten (Moldaviten) ausgetriebene Gas eine Anreicherung an Helium zeigt. S. Helium-Untersuchungen VI, loc. cit. S. 805.

⁴⁾ In bestimmten Fällen kann man indirekt aus dem vorhandenen Argon den Neongehalt des Heliums berechnen. S. Heliummitteilungen IV, loc. cit. S. 392.

⁵⁾ Vgl. Mikrochemie, VII, 417, 426 (1929).

⁶⁾ Siehe M. MOELLER, Wissenschaftl. Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern 1, 147 (1920); Ztschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 65, 1314 (1921).

⁷⁾ Siehe G. A. SHAKESPEAR, Journ. Ind. and Engin. Chem., 12, 1027 (1920); E. R. WEAVER, ebenda.

⁸⁾ V. KNAUER und O. STERN, Ztschr. Physik, 53, 766 (1929).

teilung erfolgen, hier sei nur die Verwendung zu dem speziellen Zweck der Analyse von Helium-Neon-Mischungen geschildert.

Aus Fig. 1 ist das Schaltungsschema zu erkennen. Fig. 2 gibt eine Darstellung der Gasapparatur; sie besteht

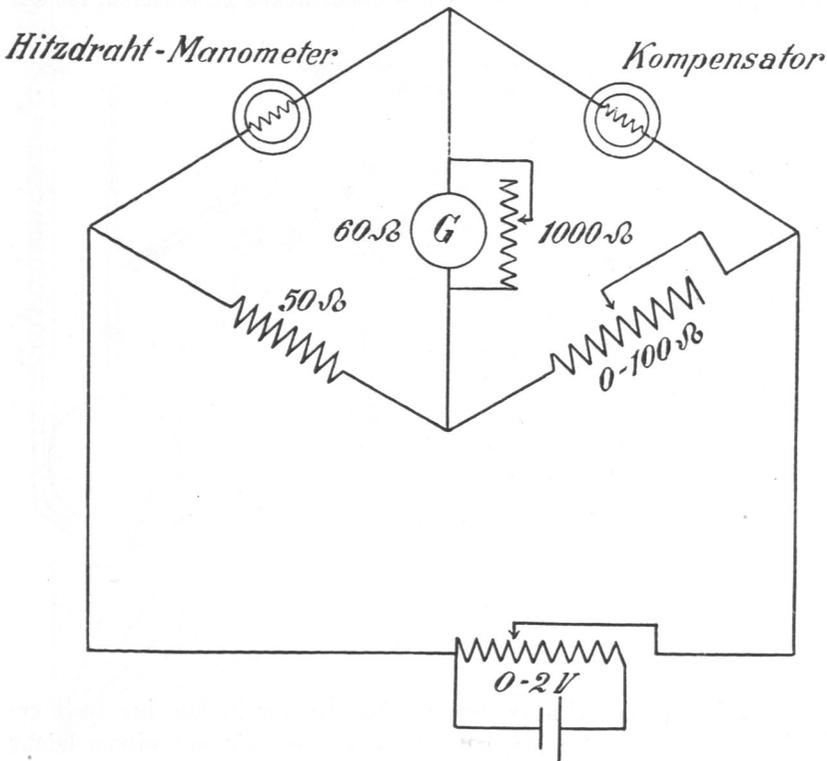


Fig. 1.
Schaltungsschema.

im wesentlichen aus drei Teilen. Die zwei Manometer, welche in den beiden oberen Zweigen der WHEATSTONE'schen Brücke (Fig. 1) liegen, sind in der Mitte der Apparatur zu sehen. Links davon befindet sich die Eichungsapparatur, die mit dem Mittelteil durch eine geeichte Kapillare von etwa $0,2\text{ cm}$ Inhalt in Verbindung steht; rechts ein McLeod-Manometer, das ebenfalls durch eine geeichte Kapillare von etwa 1 cm mit der Apparatur verbunden ist.

Die Manometer können durch eine Quecksilberpumpe evakuiert werden; in ihrem untersten Teil befindet sich Absorptionskohle, die beim Eintauchen der Manometer in ein Bad flüssiger Luft die Fettdämpfe und alle anderen Gase mit Ausnahme von Neon und Helium absorbiert (eventuell vorhandener Wasserstoff muß vorher entfernt werden). Um Konstanz des Gasdruckes zu erzielen, ist ein

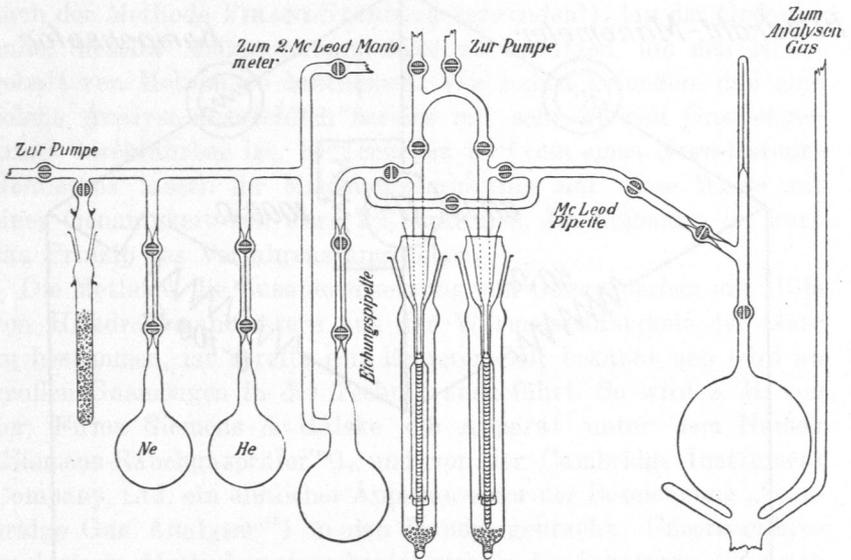


Fig. 2.
Gas-Apparatur.

etwa dreistündiges Eintauchen der Manometer in flüssige Luft erforderlich. Nach jeder Messungsreihe müssen sie mit einem leicht kondensierbaren Gas, z. B. Kohlendioxyd, ausgespült werden.

Die Manometer sind vollständig symmetrisch angeordnet und geschaltet, so daß jedes sowohl als Meßmanometer wie als Kompensator verwendet werden kann. Zunächst werden beide Manometer im Druckbereich von 10^{-5} bis 10^{-7} mm Quecksilber mit reinem Helium und reinem Neon und mit Mischungen dieser beiden Gase bekannter prozentualer Zusammensetzung geeicht. Die Entnahme gemessener Mengen der Gase erfolgt aus den beiden mit Helium und mit Neon gefüllten Vorratsgefäßen in einfacher Weise durch Kontrolle mittels eines (in der Zeichnung nicht ersichtlichen) Mc-

Leod-Manometers. Die Gase müssen einer Reinigung unterzogen werden, bevor die Partialdrucke abgelesen werden, um Fettdämpfe und andere fremde Gase zu entfernen; hierzu dient das links in der Fig. 2 ersichtliche, mit Absorptionskohle gefüllte Rohr. Bei reinem

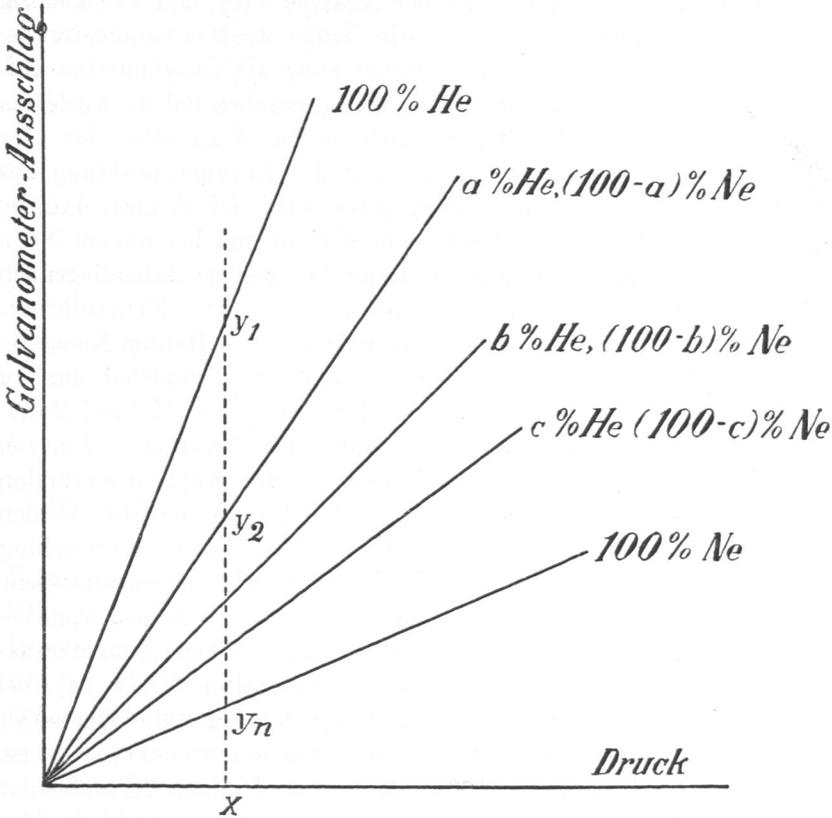


Fig. 3.

Abhängigkeit des Galvanometer-Ausschlages vom Druck für verschiedene Helium-Neon-Mischungen.

Neon und Helium sowie bei jedem Mischungsverhältnis der beiden Gase zeigte es sich, daß der Ausschlag des Manometers dem Gasdruck direkt proportional war. Man erhält also für Helium-Neon-Mischungen verschiedener Zusammensetzung ein Diagramm, wie es schematisch in Fig. 3 wiedergegeben ist; die am steilsten verlaufende Gerade entspricht der Abhängigkeit des Ausschlags vom

Druck für reines Helium, die am flachsten laufende für reines Neon. Wenn daher der Druck eines Gasgemisches bekannt ist (z. B. x), kann aus der Größe des Ausschlags am Manometer (Grenzen: y_1 und y_n) das Verhältnis Neon zu Helium im Gasgemisch erschlossen werden. Zur Auswertung einer Analyse wird man zweckmäßig für den vorhandenen Gasdruck die Größe des Galvanometeraus- schlags als Funktion der Zusammensetzung des Gasgemisches auf- tragen; man erhält, wie unsere Versuche ergeben haben, wiederum gerade Linien, wie dies schematisch in Fig. 4 zu sehen ist. Da die Abhängigkeit des Ausschlags von der Zusammensetzung des Gases durch eine Gerade wiedergegeben wird, ist es klar, daß die Messung des Ausschlags bei reinem Helium und bei reinem Neon prinzipiell genügt, und eine Eichung bei den zwischenliegenden Werten der Gaszusammensetzung nur den Wert einer Kontrolle hat.

Man geht bei der Analyse eines unbekanntes Helium-Neon-Ge- misches demnach in der Weise vor, daß man zunächst das zu untersuchende Gasgemisch in die Kapillare des McLeod-Mano- meters bringt; das Volumen dieser Kapillare ist vorher — frei von den Fehlern, die durch Schwankungen in der Kapillardepression und Unregelmäßigkeiten des Querschnittes verursacht werden können — mit Hilfe des Hitzdrahtmanometers unter Verwendung von reinem Helium geeicht worden. Nunmehr wird dieses gemessene Volumen des zu prüfenden Gases auf die — dem Volumen nach be- kannte — Hitzdrahtapparatur verteilt und der Galvanometeraus- schlag abgelesen. Für den rechnerisch ermittelten Druck (x), bei dem diese Messung erfolgt ist, werden aus der Fig. 3 die Werte (y) zur Konstruktion einer Geraden nach Fig. 4 entnommen. Es ist bereits erwähnt worden, daß infolge des geradlinigen Verlaufes der Kurve in Fig. 4 die Kenntnis des Galvanometeraus- schlags, der durch reines Helium und reines Neon bei dem bestimmten Druck hervorgerufen wird, zur Konstruktion der Geraden genügt. Aus dieser Geraden kann nun unmittelbar die prozentuale Zusammen- setzung des zu untersuchenden Gases (x) als Funktion des ge- fundenen Galvanometeraus- schlags (y) abgelesen werden.

Da bei den uns beschäftigenden Problemen Gasmengen zur Un- tersuchung kamen, welche zwischen 10^{-3} und 10^{-5} ccm schwankten, war das rechts in der Apparatur ersichtliche McLeod-Manometer so eingerichtet, daß vier verschiedene aliquote Teile der gesamten

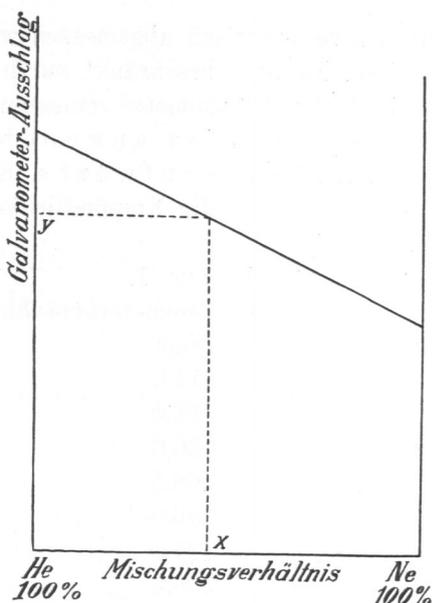


Fig. 4.

Abhängigkeit des Galvanometer-Ausschlages von dem Mischungsverhältnis Helium-Neon bei konstantem Druck.

Gasmenge zur Untersuchung in das Manometer gelassen werden konnten. Durch diese verschiedenartige Wahl des zur Messung gelangenden Bruchteiles konnte immer der günstigste Meßbereich für die Hitzdrahtanordnung gewählt werden. Es sei hervorgehoben, daß nur folgende Volumina der Apparatur (Abb. 2) genau ausgemessen sein müssen:

1. Die Eichungspipette,
2. die McLeod-Pipette,
3. die zur Unterteilung benutzten Volumina im McLeodManometer.

Das Volumen des mittleren Teiles der Apparatur muß dagegen nicht genau bekannt sein, da dieser Wert bei der Eichung und bei der Messung vorkommt und dementsprechend herausfällt. Nur zur Kenntnis des im Hitzdrahtmanometer herrschenden Gasdruckes muß neben dem Volumen des abgemessenen Gases auch das Volumen des mittleren Teiles der Apparatur bekannt sein.

Da das Verfahren zur Voraussetzung hat, daß ein bestimmtes

Gasvolumen zunächst volumetrisch abgemessen wird, ist der Anwendungsbereich dieser Methode beschränkt durch die Grenze, bis zu der herab Gase im McLeod-Manometer gemessen werden können; das heißt, das Verfahren ist anwendbar auf Gas-mengen von etwa 10^{-5} ccm aufwärts. Es seien hier ein paar Zahlen angegeben, welche die Empfindlichkeit der Methode zu beurteilen gestatten.

Tabelle 1.

Gasdruck in mm Hg	Galvanometerausschlag in mm	
	Neon	Helium
$5,5 \cdot 10^{-7}$	14,0	18,5
$7,1 \cdot 10^{-7}$	22,0	25,5
$1,16 \cdot 10^{-6}$	36,0	43,0
$3,92 \cdot 10^{-6}$	106,5	149,0
$5,40 \cdot 10^{-6}$	146,0	202,5
$6,16 \cdot 10^{-6}$	167,0	227,5
$11,06 \cdot 10^{-6}$	306,0	413,6

Tabelle 1 gibt die Manometerausschläge bei Drucken von $5,5 \times 10^{-7}$ mm bis $11,06 \times 10^{-6}$ mm, und zwar sowohl für Neon wie für Helium; letztere Werte sind aus der für Helium ermittelten Kurve für die bei Neon beobachteten Drucke interpoliert. Messungen dieser Art sind es gewesen, aus denen der Charakter der in Fig. 3 wiedergegebenen Kurven erschlossen worden ist.

Tabelle 2.

(Druck $6,16 \cdot 10^{-6}$ mm Hg)

% Helium	Galvanometerausschlag in mm
0,0	167,0
19,6	180,0
46,4	195,0
71,6	211,5
100,0	227,5

Tabelle 2 gibt in entsprechender Weise ein Beispiel für jene Messungen bei konstantem Druck, die den Kurven nach Fig. 4 zugrunde liegen. Es hat sich gezeigt, daß noch bei einem Druck von nur $6 \cdot 10^{-6}$ mm Hg die Zusammensetzung von Helium-Neon-Gemischen mit einer Genauigkeit von 2% bestimmt werden kann.