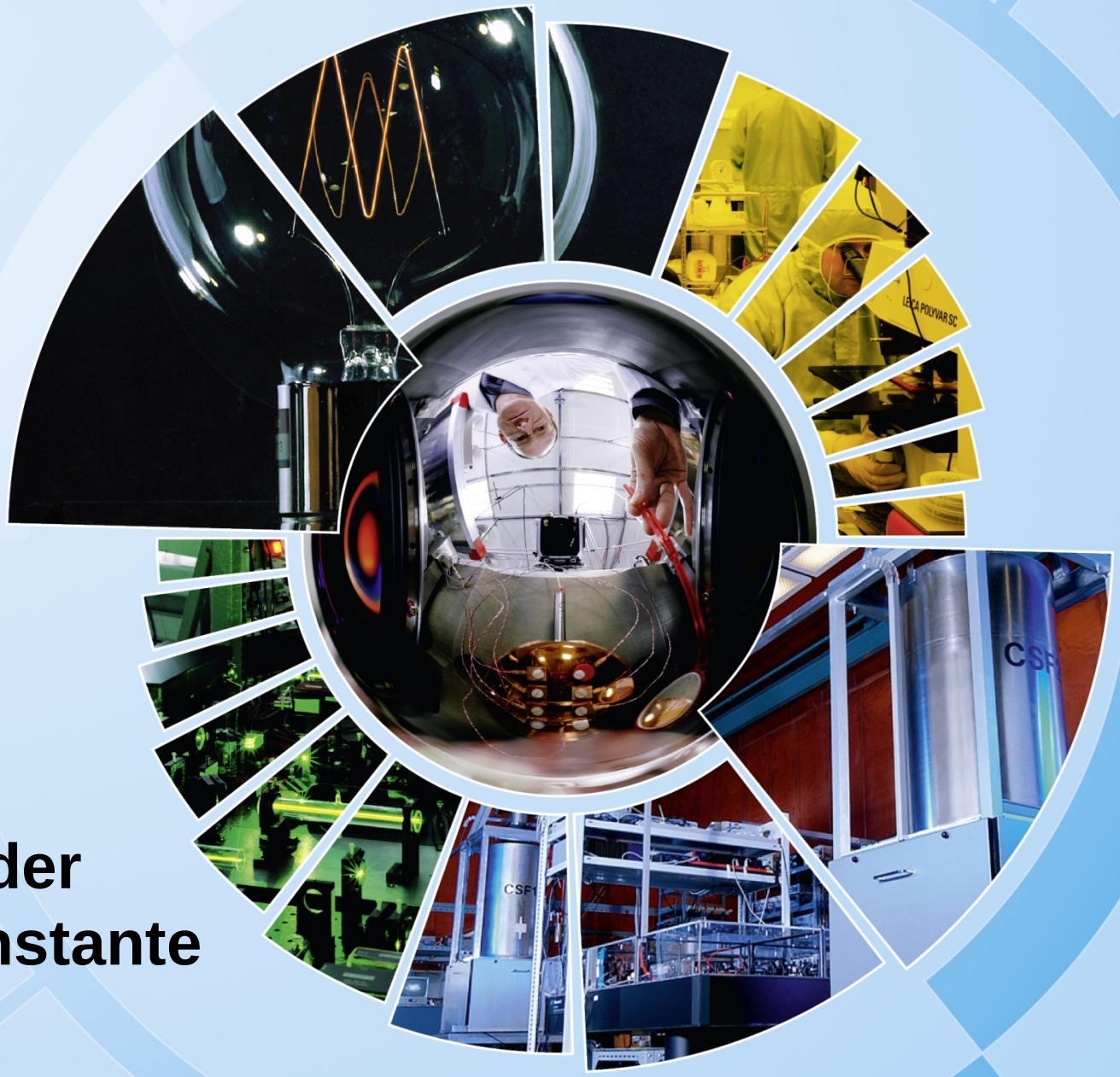


Die Messung der Avogadro-Konstante

Avogadro-Konstante, Stoffmenge und Masse

Die **Avogadro-Konstante** N_A ist definiert als Teilchenzahl (Atome oder Moleküle), die in einer bestimmten Stoffmenge - einem Mol - enthalten ist.

Ein Mol (Definition) eines beliebigen Stoffes enthält genauso viele Einzelteilchen, wie in 12 g des Kohlenstoffnuklids ^{12}C enthalten sind.
Die Avogadro-Konstante ist:

$$N_A = \frac{M_{\mathrm{Mol}}(X)}{m_A(X)}$$

$M_{\mathrm{Mol}}(X)$ ist die molare Masse des Stoffes X, $m_A(X)$ ist die Masse eines Atoms oder Moleküls, das diesen Stoff bildet.

Der gegenwärtig genaueste Wert für N_A (CODATA 2010, Committee on Data for Science and Technology, Paris) beträgt:

$$N_A = (6{,}022\,141\,29 \pm 0{,}000\,000\,54)\cdot 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$$

(dies entspricht einer relativen Unsicherheit von $9 \cdot 10^{-8}$)

Bedeutung der Avogadro-Konstante

- Die Avogadro-Konstante N_A ist eine physikalische Konstante, deren Wert experimentell bestimmt werden muss.
- Die Avogadro-Konstante verknüpft die Makrowelt (Mol) mit der Mikrowelt (Atom).
- Die physikalischen Konstanten hängen im Rahmen der physikalischen Theorien miteinander zusammen. So lässt sich beispielweise die Plancksche Konstante h mit kleinerer Unsicherheit bestimmen, wenn N_A bekannt ist.
- Gegenwärtig gibt es Bestrebungen alle physikalischen Größen des Internationalen Einheitensystems (SI) auf physikalische Konstanten zurückzuführen. Eine sehr genaue Kenntnis der Avogadro-Konstante würde es ermöglichen, die Stoffmenge- und/oder die Masseeinheit auf der Basis dieser Konstanten neu zu definieren.

Bestimmung der N_A durch Zählen von Atomen

In einem idealen Einkristall sind die Atome in regelmäßiger Art, wie die Flaschen in einer Kiste, in Elementarzellen angeordnet, die ihrerseits im Raum dicht gepackt vorliegen.

Kennt man das makroskopische Volumen V der gesamten Kistenanordnung (Kristall), das Volumen einer Kiste V_0 (Elementarzelle), sowie die Anzahl n der Flaschen (Atome) in einer Kiste, ergibt sich die Anzahl der Flaschen (Atome) in der Anordnung (Kristall) als

$$N = \frac{V}{V_0} \cdot n \qquad (1)$$

Auf diesem Prinzip basiert das „Zählen“ von Atomen in kristallinen Substanzen. Gemessen wird das ganze Volumen V oder die Masse M und die Dichte ρ ($\rho = M/V$), sowie das Volumen einer Elementarzelle V_0.

Avogadro-Konstante, Stoffmenge und Masse

Je nach gewünschter Messgröße kann man Massen durch Molvolumen bzw. Atomvolumen und Stoffdichte ersetzen ($M = V\rho$) und damit mikroskopische und makroskopische Größen verbinden, wie z. B.:

$$N_A = \frac{M_{\text{Mol}}(X)}{\frac{V_0 \cdot \rho}{n}} = \frac{M_{\text{Mol}}(X) \cdot n}{V_0 \cdot \rho} \qquad (2)$$

V_0 – Volumen einer Elementarzelle, ρ - Dichte, n – Zahl der Atome in einer Elementarzelle.

Basierend auf dieser Formel und dem Prinzip des Zählens der Atome in einer kristallinen Substanz wird die Avogadro-Konstante neu bestimmt (mit einer gewünschten relativen Gesamtmessunsicherheit von $2 \cdot 10^{-8}$).

Avogadro-Projekt: Bestimmung der Avogadro-Konstante

Als kristalline Substanz zum Zählen der Atome wurde Silizium (Si) gewählt.

- Die Herstellung von Silizium ist technologisch sehr fortgeschritten, es lassen sich große Einkristalle herstellen, die versetzungsfrei mit minimaler Anzahl von Defekten sind.

- Als Material zur Bestimmung der N_A wurde hochangereichertes Silizium ^{28}Si (99,995%) benutzt, weil die molare Masse M_{Mol} einer Substanz von der Isotopenzusammensetzung abhängt (natürliches Si ist ein Isotopen-Gemisch von 92,2% ^{28}Si, 4,7% ^{29}Si und 3,1% ^{30}Si).

- Für die Messung würde man vorzugsweise einen Würfel benutzen, bei dem die Atomlagen parallel zu den Flächen liegen. Ein solcher Würfel kann nicht mit der erforderlichen Genauigkeit hergestellt werden, da die Kanten bei der Bearbeitung abbrechen. Deshalb wird eine Kugel verwendet, die durch Polieren einer idealen Kugelform sehr nahe kommt.

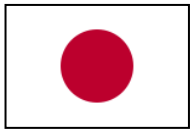
Avogadro-Projekt an der PTB und Partnerinstituten

Die Avogadro-Konstante wird in einem weltweiten Projekt durch mehrere metrologische Institute bearbeitet, in denen die einzelnen Messungen durchgeführt wurden:

PTB (Deutschland) - Koordinierung, Bestimmung von Kugelmasse, Kugelvolumen, molarer Masse, Gitterparameter, Dichtedifferenzen, Oxidschichteigenschaften, Verunreinigungen;

INRIM (Italien) - Bestimmung der Gitterparameter (Röntgeninterferometrie);

NIST (USA) - Bestimmung von molarer Masse, Gitterparameter;



NMIJ (Japan) - Bestimmung von Kugelmasse, Kugelvolumen, Dichtedifferenzen, Oxidschichteigenschaften;

NMI-A (Australien) - Kugelpolieren, Bestimmung des Kugelvolumens;

Avogadro-Projekt an der PTB und Partnerinstituten

METAS (Schweiz) - Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, Oxidschichteigenschaften;

NPL - Bestimmung der Kugelmasse, Oxidschichteigenschaften;

BIPM (Internationales Büro für Maß und Gewicht, Sèvres bei Paris) - Bestimmung der Kugelmasse, Wasserschicht;

IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements, Directorate-General of the European Commission, Belgien) - Bestimmung der molaren Masse;

Centrotech (St. Petersburg), Institut of Chemistry of High-Purity Substances (IChHPS RAS, Nishni Novgorod, Russland) – Herstellung des hochangereicherten Si-Materials.

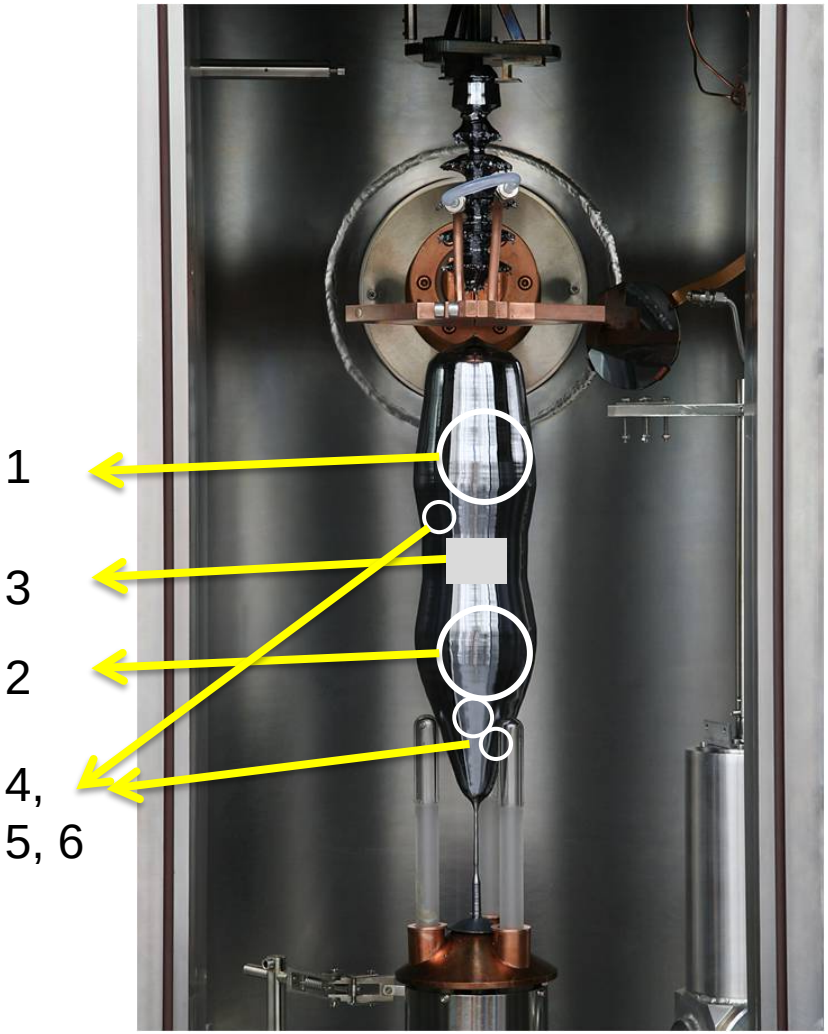
Zur Absicherung der Ergebnisse wird jede Teilmessung bei verschiedenen Partnern durchgeführt.

Avogadro-Projekt: Herstellung des Einkristalls

Aus dem hochangereicherten Si-Material (99,995% ^{28}Si) wurde zuerst polykristallines Material und danach ein versetzungsfreier Einkristall mit einer Masse von ca. 4.7 kg am IKZ Berlin hergestellt.

Um die vorhandene Materialmenge optimal zu nutzen, wurde der Kristall mit einer besonderen Form gezogen (siehe Bild rechts).

Aus dem Einkristall wurden zwei Kugeln sehr guter Qualität, mit je einer Masse von ca. 1 kg (Abweichung von 0,1 g) an den angezeigten Orten (1, 2), Bauteile für das Interferometer (3) sowie weitere Vergleichsproben (4, 5, 6) hergestellt.



Avogadro-Projekt: Kristall- und Oberflächenqualität

Kristallqualität:

- Abschätzung des Einflusses der Kristallbaufehler (Methoden: u.a. chemische Ätzung, IR-Spektroskopie). Es dürfen keine großen Defekte vorliegen, sondern nur Punktdefekte mit einer maximalen Anzahldichte von $1 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}.
  Es dürfen sich im Kristall keine signifikanten Mengen von Verunreinigungen befinden. Diese Bedingungen wurden erfüllt.

Oberflächeneigenschaften:

- An der Oberfläche der Kugel gibt es immer eine Schicht aus Siliziumdioxid, sie wurde mit Röntgen- und Synchrotronstrahlung nach unterschiedlichen Verfahren analysiert und bei der Bestimmung der Siliziumdichte berücksichtigt.

- Die beim Polierprozess entstandene metallische Kontamination der Kugeloberfläche mit Kupfer- und Nickelsiliziden wurde gemessen und ihr Einfluss auf die Ergebnisse von Kugelvolumen und -masse abgeschätzt.

Avogadro-Projekt: Messgrößen

Die Bestimmung der Avogadro-Konstante basiert auf der Formel (2), die für kristallines Silizium in der Kugelform die folgende Form annimmt:

$$N_A = \frac{M_{\text{Mol}}(Si) \cdot V_{\text{Kugel}}}{\sqrt{8} \cdot d_{220}^3 \cdot m_{\text{Kugel}}} \qquad (3)$$

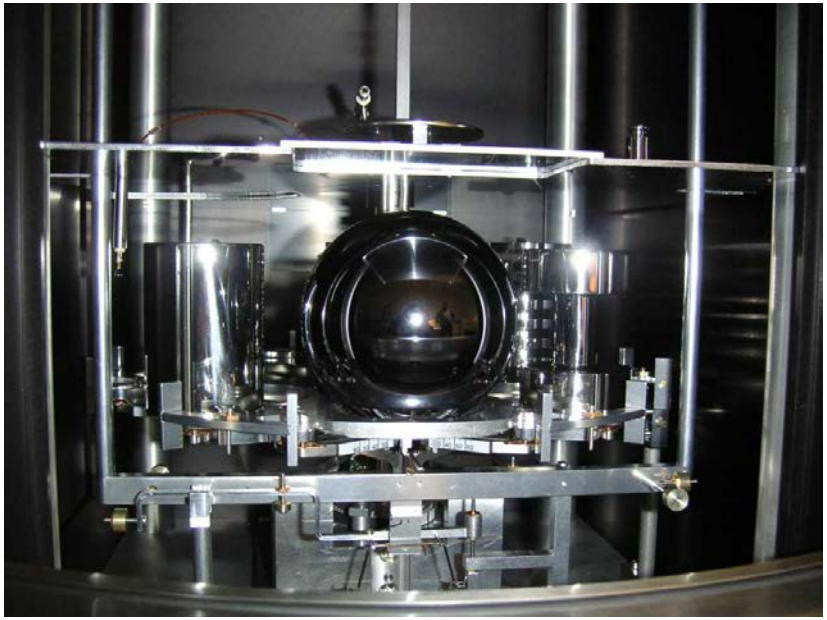
Alle Größen in dieser Gleichung, d.h. die molare Masse von Silizium $M_{\text{Mol}}(Si)$, das Kugelvolumen V_{Kugel} und die Kugelmasse m_{Kugel}, das Siliziumeinheitszellenvolumen d^3_{220} müssen mit höchster Genauigkeit bestimmt werden.

Avogadro-Projekt: Messung der Elementarzelle

- Der Gitterparameter von ^{28}Si wurde mit einem Röntgeninterferometer am INRIM (Italien) bestimmt. Durch entsprechende Vergleichsmessungen mit einem natürlichen Si-Kristall am NIST (USA) (kombinierte optische und Röntgen-Interferometrie) wurden die Ergebnisse bestätigt.

- Die Dichtedifferenzen des Silizium wurde am NMIJ (Japan) und an der PTB gemessen.

- Die Kugelmasse wurde im Vakuum durch Vergleich mit Massennormalen von BIPM, NMIJ und PTB gemessen. Dazu ist u.a. der Einfluss der Oxidschicht an der Oberfläche zu berücksichtigen.



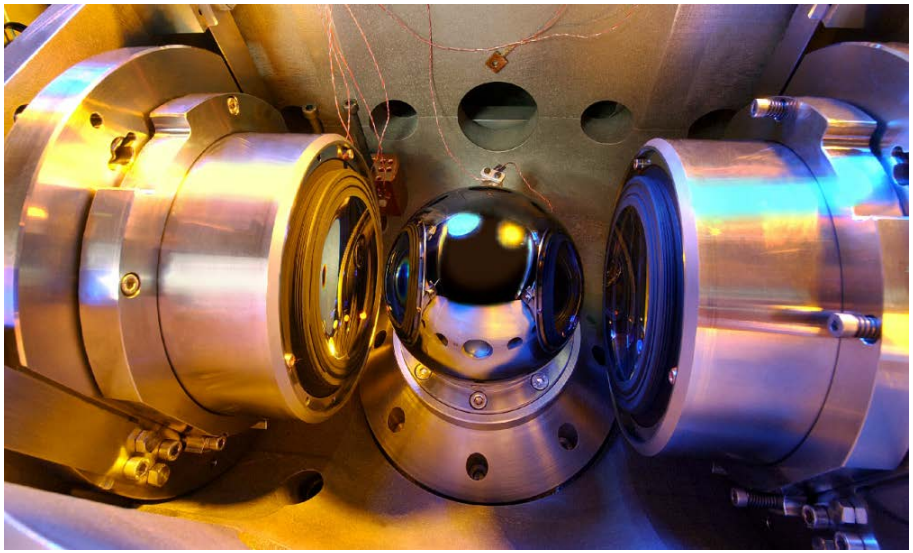
1 kg Vakuummassenkomparator an der PTB

Avogadro-Projekt an der PTB und Partnerinstituten

- Die molare Masse des Si und die Isotopenverhältnisse wurden mit Hilfe einer neuen massenspektrometrischen Methode an der PTB bestimmt.
  Bei dem Kristall für das Projekt wurden folgende Anteile gemessen: nur etwa 0.0041% ^{29}Si, 0.0001% ^{30}Si, der Rest ist ^{28}Si. Der Einfluss anderer Isotope trägt zur Messunsicherheit bei (siehe Seite 14).

- Die Kugelvolumina wurden optisch mit Interferometern unterschiedlicher Strahlgeometrien am NMIJ (Japan), NMI-A (Australien) und an der PTB gemessen – mit sehr guter Übereinstimmung.

Mit dem Fizeau-Interferometer wird der Durchmesser der Kugel simultan an einigen Tausend Punkten gemessen. Ergebnis: Durchmesser 93,722 mm Abweichung von der Kugelform um weniger als100 nm



Avogadro-Projekt: das Ergebniss (2011)

Der Wert der Avogadro-Konstante wurde bestimmt zu:

$$N_A = 6{,}022\ 140\ 82(18)\cdot 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$$

Alle bekannten Einflussgrößen (z. B. Isotopenzusammensetzung, Kristallqualität, Kontamination, Oberflächenbeschaffenheit, Temperatur) und ihr Beitrag zu diesem Messwert wurden analysiert. Die relative Gesamtmessunsicherheit betrug $3 \cdot 10^{-8}$.

Größe	Relative Unsicherheit 10^{-9}	Beitrag %
Molare Masse	7	5
Kugelmasse	3	1
Oberflächenschicht	14	22
Kugelvolumen	23	57
Gitterparameter	11	13
Kristalldefekte	4	2

In der Tabelle sind die wichtigsten Ursachen der Messunsicherheit mit ihrem Beitrag zur relativen Gesamtmessunsicherheit aufgelistet.

Weiterführende Literatur: Avogadro-Konstante

Veröffentlichungen:

- Determination of the Avogadro Constant by Counting the Atoms in a ^{28}Si Crystal, Phys.Rev.Lett. **106**, 030801 (2011) http://prl.aps.org/abstract/PRL/v106/i3/e030801
- International determination of the Avogadro constant, Metrologia **48** (2011), IOP Publishing, Special Issue, http://iopscience.iop.org/0026-1394/48/2
- History and progress in the accurate determination of the Avogadro constant, http://iopscience.iop.org/0034-4885/64/12/206/

Mehr Informationen auch unter: www.ptb.de

- http://www.ptb.de/cms/themenrundgaenge/hueterindereinheiten/das-si/grundlagen.html
- http://www.ptb.de/cms/themenrundgaenge/hueterindereinheiten/das-si/kilogramm.html
- http://www.ptb.de/cms/publikationen/zeitschriften/masstaebe/masstaebe01/alles-auf-dieser-welt-ist-schwer.html
- http://www.ptb.de/cms/publikationen/zeitschriften/masstaebe/masstaebe10/oh-du-schoene-projektleitung-ade-du-holde-wissenschaft.html
- http://www.ptb.de/de/aktuelles/archiv/presseinfos/pi2011/pitext/pi110127.html
- http://www.ptb.de/cms/de/publikationen/zeitschriften/ptb-news/ptb-news-20103.html

Kontakt

Photo: Wächtergruppe von Friedrich-Wilhelm Voswinkel (1982) am Eingang der PTB, Braunschweig

Physikalisch-Technische Bundesanstalt PTB
Bundesallee 100
38116 Braunschweig
http://www.ptb.de

Abteilung 4 - Optik,
Sekretariat: Tel.: (05 31) 592-40 11
E-Mail: Abteilung4@ptb.de