

Zur Beeinflussung der Transportphänomene dipolloser Gase durch elektrische Felder

Von ERWIN WILLY BECKER

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen
(Z. Naturforschg. 2a, 297–303 [1947]; eingegangen am 2. Februar 1947)

Es wird die Wirkung eines radialen elektrischen Feldes auf den Wärmeübergang zwischen zwei waagerecht liegenden konzentrischen Rohren in Stickstoff und Kohlensäure bei 16 atm untersucht. Bei gleichem Vorzeichen von Feld- und Temperaturgradient zeigt sich eine Vergrößerung, bei entgegengesetztem eine Verminderung des Wärme-Überganges in der Größenordnung von 40%. Die Umkehrbarkeit des Effektes und das Ergebnis einer Berechnung beweisen, daß der Vorgang auf Elektrostriktion beruht, und daß eine erhebliche Beeinflussung der Wärme-Leitung nicht vorliegt. Die Feststellung, daß die Transportphänomene dipolloser Gase selbst von den bei hohem Druck erreichbaren Feldstärken nicht merklich beeinflusst werden, wird durch eine Untersuchung der Zähigkeit von Kohlensäure und Luft bei 16 atm bestätigt. Ein inhomogenes Feld mit einer mittleren Stärke von 90 kV/cm bewirkt keine Änderung der inneren Reibung, die größer wäre als $\pm 0,5\%$. Es wird gezeigt, wie die Beeinflussung des Wärme-Überganges zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Gasen verwendet werden kann.

In einer demnächst erscheinenden Arbeit¹ wird vom Verfasser der Einfluß eines radialen elektrischen Feldes auf die Vorgänge im Clusius-Dickelschen Trennrohr² bei hohem Druck untersucht. Dabei erhob sich die Frage, ob das Feld eine meßbare Wirkung auf die Wärmeleitfähigkeit und die Zähigkeit der Gasfüllung ausübt, und ob sich der Wärmeübergang durch Elektrostriktion ändert.

Ein Einfluß elektrischer und magnetischer Felder auf den Wärmeübergang in Gasen wurde erstmalig von H. Senftleben³ mit einer Schleiermacherschen Anordnung⁴ (dünner Draht in koaxialem Rohr) gefunden. Im Magnetfeld ergaben sich in Sauerstoff und NO Verminderungen des Wärmeüberganges um größenordnungsmäßig 1%, die als Beeinflussung der Wärmeleitfähigkeit gedeutet werden konnten. Die Wirkung des elektrischen Feldes wurde durch

Anlegen einer Spannung zwischen Heizdraht und Rohrwand der Meßanordnung untersucht. Es zeigten sich in Dipolgasen Vergrößerungen des Wärmeüberganges bis zu 50%, die sich auf Elektrostriktionskräfte zurückführen ließen.

Eine Verminderung der Zähigkeit in paramagnetischen Gasen durch homogene Magnetfelder wurde zuerst von Engelhard und Sack⁵ beobachtet (etwa 0,5%), während über einen entsprechenden Effekt im elektrischen Feld bisher nur eine kurze Notiz von H. Senftleben⁶ vorliegt. Nach einer frdl. persönl. Mitteilung von Hrn. Prof. Senftleben soll dieser Feldeinfluß bei Dipolgasen in der Größenordnung von 1% liegen und sich auch bei der Wärmeleitung nachweisen lassen.

Die magnetische Beeinflussung der gaskinetischen Transportphänomene wird durch eine Theorie von C. J. Gorter sowie F. Zernike u. C. van Lier⁷ erklärt. Da diese Vorstellung für paramagnetische Moleküle spezifisch ist, läßt sie sich auf den elektrischen Fall nicht übertra-

¹ E. W. Becker, Z. Naturforschg., erscheint demnächst.

² K. Clusius u. G. Dickel, Naturwiss. 26, 546 [1938]. Zusammenf. Bericht s. H. Fleischmann u. H. Jensen, Ergebn. exakt. Naturwiss. 20, 121 [1942].

³ H. Senftleben, Physik. Z. 32, 550 [1931]; Z. Physik 74, 757 [1932]; Physik. Z. 35, 661 [1934]; H. Senftleben u. W. Braun, Z. Physik 102, 480 [1936]; zusammenf. Ber. s. K. F. Herzfeld, Freie Weglänge und Transporterscheinungen in Gasen, Hand- u. Jb. Chem. Physik 3/2, IV, S. 222 [1939].

⁴ A. Schleiermacher, Ann. Physik 34, 623 [1888].

⁵ H. Engelhardt u. H. Sack, Physik. Z. 33, 724 [1932]; s. a. M. Trautz u. E. Fröschel, Ann. Physik 22, 223 [1935].

⁶ H. Senftleben, Verh. dtsh. phys. Ges. 20, 72 [1939] Nr. 2.

⁷ C. I. Gorter, Naturwiss. 26, 140 [1938]; F. Zernike u. C. van Lier, Physica 6, 961 [1939].



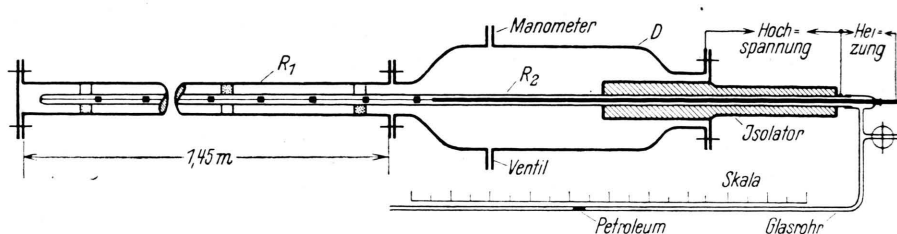


Abb. 1. Schema der Apparatur zur Untersuchung des Feldeinflusses auf den Wärmeübergang zwischen den Rohren R_1 und R_2 (Innenheizung).

gen. Eine Erklärung der von H. Senftleben angekündigten Wirkung des elektrischen Feldes auf die innere Reibung und auf die Wärme-Leitung steht daher noch aus.

Die starke Vergrößerung des Wärme-Überganges in der Schleiermacherschen Anordnung durch ein radiales elektrisches Feld wird von H. Senftleben und W. Braun³ als eine Beeinflussung der Konvektion auf Grund von Elektrostriktionskräften gedeutet. Frühere Theorien über die Beteiligung von Doppelmolekülen werden hier verworfen. Die Verhältnisse sind jedoch noch sehr unübersichtlich, da bei allen Versuchen der äußerst dünne Meßdraht als innere Elektrode verwendet werden muß. Es gelingt daher nicht, die Absolutgröße des Effektes theoretisch zu berechnen. In allen Fällen wird eine Vergrößerung des Wärmeüberganges durch das elektrische Feld gefunden. Im untersuchten Druckbereich von 0,1 bis 1,0 atm liegt der Effekt bei Dipolgasen in der Größenordnung von 50%, während sich bei dipollosen Gasen nur ein Einfluß von etwa 0,1% zeigt, der von Groetzinger und Frey⁸ überhaupt bestritten wird.

Für die beabsichtigten Trennrohrversuche bei hohem Druck unter Verwendung *dipolloser* Gase ergab sich auf Grund dieses Tatsachenmaterials folgende Fragestellung:

1. Kann der von H. Senftleben mit der Schleiermacherschen Anordnung gefundene Konvektionseffekt auf eine aus zwei konzentrischen Rohren mit nur wenig verschiedenen Radien bestehende Trennrohrapparatur übertragen werden?

2. Wie groß ist der Effekt in dipollosen Gasen bei dem vorgesehenen Arbeitsdruck von 16 atm unter Verwendung extremer Feldstärken?

3. Läßt sich durch geeignete Versuchsbedingungen mit Hilfe des Feldes eine Verminderung

des Wärmeüberganges erzielen und dadurch experimentell beweisen, daß kein stärkerer Einfluß auf die Wärme-Leitung vorliegt?

4. Existiert unter den bei 16 atm erreichbaren Feldbedingungen ein merklicher Einfluß des elektrischen Feldes auf die *innere Reibung* dipolloser Gase⁹?

Diese Fragen werden in der vorliegenden Arbeit behandelt.

A. Der Einfluß auf den Wärmeübergang

Die verwendete Apparatur ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. An ein waagrecht liegendes, 1,45 m langes Stahlrohr R_1 von 16 mm lichter Weite ist ein etwa 2 l fassendes Druckausgleichsgefäß D angeschlossen. In den rechten Deckflansch ist ein Isolator aus Hartporzellan eingelötet, durch den das 7,5 mm starke Kupferrohr R_2 in den Versuchsraum eingeführt wird. Innerhalb von R_1 ist R_2 durch 10 schmale Bernsteinringe fixiert, die mit 90°-Auschnitten für den Gasdurchtritt versehen sind. Das Kupferrohr kann durch einen eingebauten Chromnickeldraht mit Hilfe einer isoliert aufgestellten Dynamomaschine elektrisch geheizt werden, während R_1 von außen durch Berieseln mit Wasser gekühlt wird.

Der Inhalt von R_2 bildet zusammen mit dem am rechten Ende angeschlossenen dünnen Glasrohr ein Gasthermometer, das die Temperaturänderung von R_2 durch die Verschiebung eines Petroleumtropfens längs einer Skala anzeigt. Zur Eichung des Thermometers wurde die Temperatur des äußeren Stahlrohres mit Hilfe einer elektrischen Heizwicklung um einen bestimmten Betrag geändert. Die Verschiebung des Petroleumtropfens entsprach dann der mit einem aufgelöteten Thermolement bestimmten Temperaturdifferenz.

Die Änderung des Wärmeüberganges zwischen R_1 und R_2 durch ein elektrisches Feld wurde mit Stickstoff und Kohlensäure bei 16 atm untersucht. Die Hochspannung lieferte ein kleiner Bandgenerator, wobei die verschiedenen Spannungen durch einen

⁹ Bei Atmosphärendruck wurde der Einfluß eines elektrischen Feldes auf die innere Reibung von Luft bereits von S. Ray untersucht. Philos. Mag. J. Sci. (6) 43, 1129 [1922]. Die maximal erreichbare Feldstärke betrug jedoch nur 18 kV/cm. Es zeigte sich kein Einfluß, der größer gewesen wäre als $\pm 0,3\%$.

⁸ G. Groetzinger u. R. Frey, Physik. Z. 36, 292 [1935].

Sprühkamm eingestellt und mit einer Funkenstrecke gemessen wurden.

Das Ergebnis der Versuche ist im oberen Teil der Abb. 2 dargestellt. Es zeigt sich die erwartete Verminderung von ΔT durch das Feld. Eine Spannung von 45 kV setzt die Temperaturdifferenz in Kohlensäure um etwa 40% herab. Der

kehrt, wenn in der beschriebenen Apparatur der Temperaturgradient sein Vorzeichen umkehrt. Das Vorzeichen des elektr. Feldes erweist sich dagegen als belanglos¹⁰.

Die Heizung von R_1 erfolgte wieder auf elektrischem Wege. R_2 wurde über ein konzentrisch eingeführtes dünnes Kupferrohr mit Wasser gekühlt. Die Temperaturdifferenz zwischen R_1 und R_2 konnte mit einem Thermoelement bestimmt werden, dessen eine Verbindungsstelle auf R_1 aufgelötet war, während sich die andere im Kühlwasser befand. Wegen weiterer technischer Einzelheiten sei auf Fußnote 1 verwiesen.

Der untere Teil der Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit des Wärmeüberganges von der Feldstärke bei Außenheizung für Stickstoff und Kohlensäure unter 16 atm Druck. Das Feld vergrößert jetzt die Temperaturdifferenz zwischen den Rohren, d. h. es vermindert den Wärmeübergang. Der Effekt zeigt die gleiche Größe wie der umgekehrte Vorgang bei Innenheizung.

Theorie des Feldeinflusses auf den Wärmeübergang

Da der Feldeinfluß auf den Wärmeübergang seine Richtung mit dem Temperaturgradienten umkehrt, kann er nur auf Elektrostriktion beruhen. Die Feststellung, daß keine wesentliche Beeinflussung der Wärme-Leitung vorliegt, soll durch eine Berechnung der Elektrostriktionskräfte bestätigt werden.

Über das Strömungsprofil in der Doppelrohranordnung kann man zunächst nur sehr unsichere Angaben machen. Zwar zeigt eine experimentelle Untersuchung der Druckabhängigkeit des Wärme-Überganges in Kohlensäure bis 20 atm, daß die Strömung im ganzen Druckbereich weitgehend laminar verläuft¹¹, doch bewirkt der Wärmetransport der Konvektion bei hohem Druck eine so starke Verzerrung des Temperaturverlaufes zwischen den Rohren, daß für eine schnell umlaufende Strömung eine genaue Berechnung der Kräfte nahezu unmöglich ist. Bei der außen geheizten Anordnung wird die Gasbewegung durch das Feld jedoch sehr stark gebremst, wie man aus der gefundenen Verminderung des Wärmeüberganges ersehen kann. Man umgeht daher bei einer Absolutberechnung die Komplikationen hinsichtlich des Temperaturprofils am

¹¹ Auf eine Wiedergabe der Kurve kann hier verzichtet werden. Wegen der Bestimmung des Turbulenzeinsatzes aus der Temperatur-Druck-Kurve s.¹.

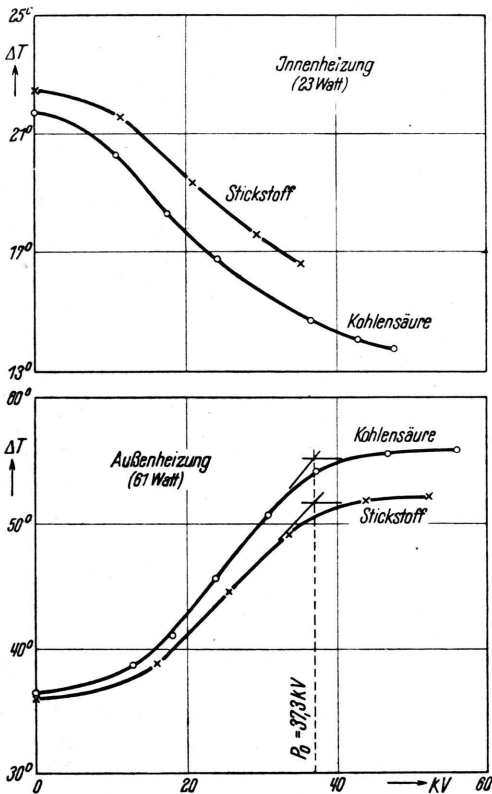


Abb. 2. Der Feldeinfluß auf den Wärmeübergang in Stickstoff und Kohlensäure bei 16 atm. Oben: bei Innenheizung wird der Wärmeübergang um etwa 40% vergrößert. Unten: bei Außenheizung wird er entsprechend vermindert. ΔT = Temperaturdifferenz zwischen den Rohren.

Feldeinfluß ist also in der hier verwendeten Rohr-anordnung unter den bei 16 atm erreichbaren extremen Versuchsbedingungen rund 500-mal größer als der mit der Schleiermacherschen Apparatur bei Atmosphärendruck von Senftleben und Mitarbeitern in dipollosen Gasen beobachtete Effekt.

Für die Theorie der Wirkung des elektrischen Feldes auf den Wärmeübergang ist es äußerst interessant, daß der Vorgang seine Richtung um-

¹⁰ Die beschriebenen Versuche können daher auch mit Wechselstrom ausgeführt werden.

einfachsten, wenn man nach der Spannung P_0 fragt, die den Konvektionsstrom überhaupt zum Erliegen bringt.

Bei kleinen Geschwindigkeiten zeigt die Strömung den in der Abb. 3 schematisch dargestellten Verlauf. Es ist dabei vorausgesetzt worden, daß sie der Rohrkrümmung überall mit konstantem Wandabstand folgt. Stärkere Abweichungen von dieser idealisierenden Annahme dürften sich nur an der Unterseite des inneren Rohres ergeben, wo das kältere Gas die wärmere Zone zu durchfallen versucht. Auch diese Störung wird jedoch durch das Feld soweit gemildert, daß sie praktisch ohne Einfluß bleibt.

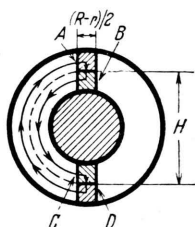


Abb. 3. Schnitt durch das Doppelrohr mit ungefährem Verlauf der Strömungsmaxima bei Außenheizung. Zur Theorie des Feldeinflusses auf den Wärmeübergang.

Wir behandeln zunächst die Wärme konvektion ohne Feld und fragen nach dem Energiegewinn bei der Verschiebung des ganzen Kreislaufes um $(R-r)/2$. Die Antriebskraft ist durch die Gewichts differenz ΔK der gekrümmten warmen und kalten Gassäule gegeben, die in der Zeichnung durch eine unterbrochene Linie voneinander getrennt sind und deren effektive Höhe wir mit H bezeichnen. Wenn man die Tiefe der Säulen (senkrecht zur Zeichenebene) gleich $(R-r)/2$ setzt, erhält man für kleine Temperaturdifferenzen unter der Annahme eines linearen Temperaturverlaufes zwischen den Rohren

$$\Delta K = \frac{(R-r)^2}{4} H \varrho g \frac{\Delta T}{2T}$$

(ϱ = Gasdichte, g = Erdbeschleunigung, ΔT = Temperaturdifferenz zwischen den Rohren, T = mittlere absolute Temperatur). Der Energiegewinn bei der oben angegebenen Verschiebung ist daher

$$U_{\text{therm.}} = \frac{(R-r)^3 H \varrho g \Delta T}{16 T} \quad (1)$$

Die bremsende Wirkung der Hochspannung ist durch die gegen das Feld zu leistende elektrische Arbeit bedingt. Die elektrische Kraft auf ein Volumen $(R-r)^3/8$ ist

$$K = \frac{(R-r)^3}{8} \frac{(\varepsilon-1)}{4\pi} \mathfrak{E}_z \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial z} \quad (2)$$

(ε = Dielektrizitätskonstante). Die Feldstärke \mathfrak{E} an einer zwischen R und r gelegenen Stelle z ist bei der zylindrischen Anordnung

$$\mathfrak{E}_z = \frac{P}{z \ln R/r} \quad (3)$$

(P = Spannung zwischen den Rohren. Die Koordinate z wird vom Rohrmittelpunkt aus gerechnet).

Die Dielektrizitätskonstante der Volumina A und B sei ε_1 , die der Volumina C und D sei ε_2 . Gleichheit der Dielektrizitätskonstanten in A und B einerseits sowie C und D andererseits wird zunächst angenommen, da bei genügend rascher Konvektion die Temperaturänderung der Volumenelemente bei der radialen Bewegung zu vernachlässigen ist. Die Integration von (2) für die Volumenelemente A und C zwischen den Grenzen $r + 1/4 (R-r)$ und $r + 3/4 (R-r)$ unter Verwendung von (3) liefert für den elektrischen Energieaufwand bei der angenommenen Verschiebung

$$U_{\text{el.}} = - \frac{1}{4\pi} (R-r)^3 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) P^2 \varphi \quad (4)$$

mit der Apparatekonstante

$$\varphi = \frac{1}{(\ln R/r)^2} \left(\frac{1}{(R+3r)^2} - \frac{1}{(r+3R)^2} \right) \quad (4a)$$

Der Zahlenwert von φ beträgt in unserem Fall $0,246 \text{ cm}^{-2}$. Die Größe von $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ ist dadurch gegeben, daß bei dem angenommenen linearen Temperaturverlauf das Volumen A die Temperatur $T + 1/4 \Delta T$, C dagegen die Temperatur $T - 1/4 \Delta T$ besitzt. Da bei dipollosen Gasen die Temperaturabhängigkeit von ε allein durch den Dichteunterschied bedingt ist, erhält man (wieder für kleines ΔT)

$$(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) = (\varepsilon - 1) \frac{\Delta T}{2T} \quad (5)$$

Die gesuchte Spannung P_0 , bei der die elektrische Kraft die thermische gerade kompensiert, ergibt sich durch Gleichsetzen von (4) und (1)

unter Verwendung von (5). Man erhält

$$P_0 = \delta \sqrt{\frac{\varrho}{\varepsilon - 1}} \quad (6)$$

mit der Konstanten

$$\delta = \sqrt{\frac{(R+r)\pi g}{2\varphi}}. \quad (6a)$$

Dabei wurde noch $H=R+r$ eingeführt. δ hat bei der verwendeten Apparatur den Wert $85,9 \text{ cm}^2/\text{sec}$.

In der Formel für die Grenzspannung treten ΔT und T nicht mehr auf. Damit haben sich auch die in den Ansätzen enthaltenen Ungenauigkeiten bezüglich der Temperaturverteilung weitgehend kompensiert. Auch der Gasdruck hat keinen Einfluß, da ϱ und $\varepsilon - 1$ bei dipollosen Gasen praktisch gleichmäßig mit dem Druck zunehmen. Man kann also ϱ und ε stets bei Normalbedingungen einsetzen.

Bevor wir die Theorie mit dem Experiment vergleichen, muß noch eine Komplikation diskutiert werden, die bisher unberücksichtigt geblieben ist. Die elektrische Bremsung ist nach (4) und (5) durch den Temperaturunterschied der Volumina A und C bedingt, von dem angenommen wurde, daß er sich während der Verschiebung $A \rightarrow B$ bzw. $C \rightarrow D$ nicht merklich ändert. Bei sehr starker Bremsung gleicht sich die Temperaturdifferenz während der radialen Bewegung jedoch so weit aus, daß die elektrische Bremskraft erheblich vermindert wird. Eine vollständige Unterbindung der Konvektion kann daher nur mit einer unendlich großen Spannung erreicht werden. Die Kurve für die Feldabhängigkeit von ΔT wird daher bereits vor der Grenzspannung abbiegen und den Temperaturwert für die Konvektion Null nur asymptotisch erreichen¹². Zur experimentellen Bestimmung von P_0 hat man infolgedessen den ansteigenden und den asymptotischen Teil der Kurve in geeigneter Weise bis zum Schnitt zu verlängern.

Mit Gl. (6) berechnet man für den im unteren Teil der Abb. 2 dargestellten CO_2 -Versuch mit

$\varrho = 1,98 \cdot 10^{-3}$ und $\varepsilon - 1 = 9,5 \cdot 10^{-4}$ die Grenzspannung

$$P_0(\text{CO}_2) = 37,3 \text{ kV}.$$

In der Abb. 2 erhält man diesen Wert, wenn man die Verlängerung der beiden Kurventeile in der angedeuteten Weise *geradlinig* durchführt.

Wendet man die gleiche Konstruktion auf die Stickstoffkurve an, so ergibt sich zufällig wieder $P_0 = 37,3 \text{ kV}$. Man kann daraus auf Grund der Theorie umgekehrt die Dielektrizitätskonstante des Stickstoffs berechnen. Aus (6) folgt

$$\varepsilon = 1 + \frac{\delta^2 \varrho}{P_0^2} \quad (7)$$

und mit $\varrho_{\text{N}_2} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ für Normalbedingungen:

$$\varepsilon_{\text{N}_2} = 1,00060$$

in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert 1,000606.

Das beschriebene Untersuchungsverfahren läßt sich also in einfacher Weise zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten verwenden¹³.

Die gute Übereinstimmung des experimentellen Befundes mit der Theorie bestätigt die Richtigkeit des Elektrostriktionsansatzes und damit die Feststellung, daß unter den verwendeten Versuchsbedingungen die Wärme-Leitung durch das elektrische Feld *nicht* merklich beeinflusst wird.

Es muß noch begründet werden, warum die Untersuchung des Feldeinflusses auf den Wärmeübergang und die Wärmeleitung mit einer *horizontalen* Apparatur durchgeführt wurde, obwohl die Ergebnisse auf das *senkrecht* stehende Trennrohr angewendet werden sollen:

Die vorliegende Betrachtung konnte sich nur auf die übersichtlichen Verhältnisse bei der *laminaren* Strömung beziehen. Diese ist bei dem verwendeten hohen Gasdruck nur in dem horizontalen Rohr existenzfähig, und dort exakt auch nur im stark gebremsten Zustand. Bei der vertikalen Anordnung ist dagegen die elektrische Bremsung wegen der großen Antriebslänge der Wärmekonvektion so gering, daß die Strömung stets *turbulent* ist. Dadurch treten im elektrischen Feld zusätzliche Effekte auf, die eine Untersuchung der hier interessierenden Vorgänge unmöglich machen.

¹³ Die Überlegungen gelten mit nur geringen Abweichungen auch für Dipolgase sowie für Flüssigkeiten. Zu berücksichtigen ist dann besonders die zusätzliche Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante.

¹² Dieser Wert liegt erheblich unter der Temperatur, die man aus der Heizleistung bei Annahme reiner Gas-Wärmeleitung berechnet. Der druckunabhängige Anteil des zusätzlichen Wärmetransportes ist durch Ableitungen an den Rohrenden sowie durch die Bernsteinringe bedingt, der druckabhängige durch Konvektionsströmungen, die von der Feldwirkung nicht erfaßt werden.

B. Der Einfluß auf die Zähigkeit¹⁴

Die Untersuchung des Feldeinflusses auf die Zähigkeit wurde wieder mit einem Doppelrohr durchgeführt (Radienverhältnis = 8,0/3,75 mm, wirksame Länge = 5,6 m, Zahl der Bernsteinzentrierungen = 14). Das obere und untere Ende von R_1 (Abb. 4) ist durch ein 6 mm weites Rohr R_2 verbunden¹⁵. R_2 wird auf einer Länge von 2,7 m von außen elektrisch geheizt. Die in dem aus R_2 und R_1 gebildeten Konvektionskreis umlaufende Strömung erzeugt an R_1 einen Druckabfall, der über R_3 mit dem Druckmesser D bestimmt werden kann. Der Ausschlag von D wird vor und nach dem Einschalten des Feldes abgelesen. Ein Einfluß auf den Strömungswiderstand von R_1 müßte einen Unterschied zwischen beiden Werten ergeben.

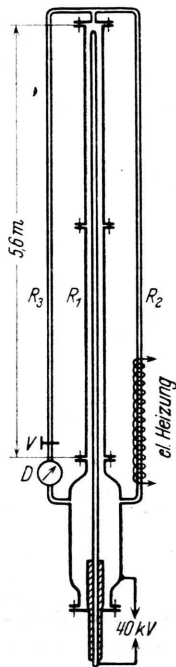


Abb. 4.
Anordnung
zur Unter-
suchung des
Feldeinflusses
auf die
Zähigkeit.

Zunächst soll die Konstruktion von D und die benutzte Meßtechnik beschrieben werden. Da ein Arbeitsdruck von 16 atm vorgesehen war, ließ sich ein Heis-Lehrersches Manometer¹⁶ mit Spiegelablesung nicht mehr verwenden. Das Einstellen und Ablesen des Instrumentes mußte auf elektrischem Wege erfolgen.

In einem Stahlgehäuse D (Abb. 5) ist ein kleines Drehspulsystem B untergebracht. An dem senkrecht nach unten hängenden Zeiger befindet sich ein leichter Flügel F , gegen den aus einer 3 mm weiten Düse der zu messende Gasstrom P_1 bläst, der bei P_2 das Stahlgehäuse D wieder verläßt. Der Ausschlag von F wird über die Drehspule B elektrisch kompensiert, wobei der Kompensationsstrom das Maß für die Strömungsgeschwindigkeit und damit für die Druckdifferenz $P_1 - P_2$ darstellt. Er wird am Potentiometer R einreguliert und mit dem Ampèremeter A_2

bestimmt. Der Kontaktschluß bei S , der die Nullstellung des Instrumentes anzeigt, wird über ein Verstärkerrohr V am Ampèremeter A_1 festgestellt.

Zunächst muß der Nullausschlag von A_2 bestimmt werden, indem bei geschlossenem Ventil V (Abb. 4) das Potentiometer R langsam so einreguliert wird, daß das Zurückfallen von A_1 den Kontaktschluß bei S anzeigt. Nach der Registrierung des Ausschlages von A_2 wird der Vorgang durch Vergrößern und Verkleinern von R noch 4-mal wiederholt. Die einzelnen

¹⁴ Die Versuche zu diesem Teil der Arbeit wurden im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

¹⁵ Ein 10 cm langes Stück am unteren Ende von R_2 ist aus technischen Gründen auf 3 mm verengt.

¹⁶ L. Heis, Physik. Z. **25**, 326 [1924]; E. Leher, Ann. Physik **81**, 229 [1926].

Meßwerte stimmen zwar gewöhnlich innerhalb der Ablesegenauigkeit an A_2 überein, jedoch vermeidet man durch die Mittelwertbildung zufällige Instrumentenfehler¹⁷.

Genau so wird bei geöffnetem Ventil V verfahren. Die Differenz zwischen den beiden Mittelwerten ist das Maß für den gesuchten Druckunterschied.

Die Leistungsfähigkeit des Instrumentes geht aus der Abb. 6 hervor. Bei der Aufnahme dieser Kurve war die obere, 8 mm weite Verbindung von R_2 und R_3 mit R_1 verschlossen, so daß der durch die Heizung

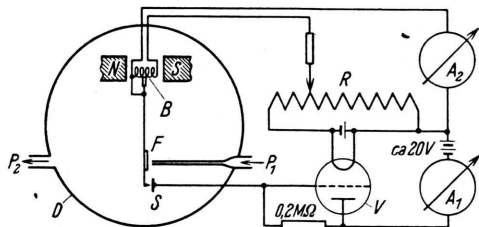


Abb. 5. Schema des Druckmessers D (s. Abb. 4) zur Bestimmung kleiner Druckdifferenzen bei hohem Absolutdruck.

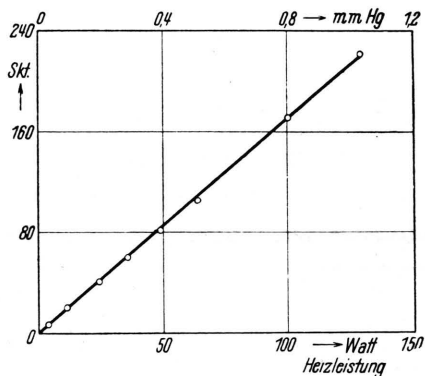


Abb. 6. Ausschlag des Druckmessers in 16 atm Luft. Die am oberen Rand in mm Hg angegebenen Druckdifferenzen stellen nur ungefähre Werte dar.

hervorgerufene Druckunterschied voll auf dem Instrument lastete. Da in dieser Schaltung die Gasbewegung in R_2 wegen des großen Strömungswiderstandes von V und D äußerst gering ist, und daher die Druckdifferenz in kleinen Bereichen als proportional zur Heizleistung angesehen werden kann, stellt Abb. 6 die ungefähre Charakteristik des Instrumentes dar. Sie ist im untersuchten Bereich praktisch eine Gerade. In einem Modellversuch wurde die mit einer bestimmten Heizleistung in R_2 erzielte Temperaturerhöhung mit einem Quecksilberthermometer bestimmt. Da eine Heizleistung von 67 Watt einer

¹⁷ Reproduzierbar ist nur der Kontaktschluß beim Vergrößern von R . Das Öffnen des Kontaktes beim Zurückdrehen des Potentiometers wird gewöhnlich durch leichtes Kleben verzögert. Als Kontaktmaterial wurde Silber verwendet. •

Temperaturdifferenz von 40° entsprach und das geheizte Rohrstück 2,7 m lang war, berechnet man mit Abb. 6 für die Empfindlichkeit in 16 atm Luft: $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg/Skt.

Der Einfluß von 40 kV auf den Strömungswiderstand von R_1 wurde mit Luft und Kohlensäure unter 16 atm Druck bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten untersucht. Bei jeder Heizleistung wurde abwechselnd mit und ohne Feld je 5-mal hintereinander gemessen, um einen eventuellen Temperaturgang auszuschalten. Als Beispiel ist das Protokoll einer solchen Meßreihe in Tab. 1 wiedergegeben.

Ausschlag von A_1 [Skt.]		
ohne Feld	mit Feld	
136,0	136,0	
135,0	135,5	
135,0	135,5	
135,5	135,5	
135,5	135,5	
135,4	135,6	Mittelwert
63,0	63,0	Nullwert
72,4	72,6	Meßwert

Tab. 1. Protokoll einer Luftmessung (210 Watt).

Das Ergebnis der Versuche zeigt Tab. 2. Alle Meßwerte mit und ohne Feld stimmen innerhalb $\pm 0,5\%$ überein¹⁸.

¹⁸ Diese Fehlergrenze schließt einen kleinen systematischen Unterschied in den Werten mit und ohne Feld ein. Bei starker Heizung zeigt sich scheinbar eine schwache Vergrößerung, bei schwacher Heizung eine Verminderung des Strömungswiderstandes durch das Feld. Da die relative Größe dieses Effektes jedoch stark von der Einstellung des Kontaktanschlages S abhängt, dürfte er auf eine geringfügige Beeinflussung des Druckmessers durch die Hochspannung zurückzuführen sein.

Gas	Heizleistung in Watt	Meßwerte in Skt.	
		ohne Feld	mit Feld
Luft	100	37,8	38,0
	210	72,4	72,6
	323	95,9	96,3
Kohlensäure	40	35,5	35,1
	100	81,8	82,1
	168	119,0	119,4

Tab. 2. Zum Feldeinfluß auf die Zähigkeit.
Druck = 16 atm. Mittlere Feldstärke = 90 kV/cm.

Die Versuche zeigen also, daß in Luft und Kohlensäure unter 16 atm Druck ein inhomogenes elektrisches Feld mit einer mittleren Stärke von 90 kV/cm keinen Einfluß auf die Zähigkeit ausübt, der größer als $\pm 0,5\%$ ist. Wegen des bekannten Zusammenhanges zwischen den gaskinetischen Transportphänomenen wird damit das Resultat der Wärmeübergangsversuche, das einen erheblichen Feldeinfluß auf die Wärme-Leitung ausschließt, mit einer wesentlich kleineren Fehlergrenze bestätigt. Auch die Diffusion und die Thermodiffusion werden sich ähnlich wie die Zähigkeit verhalten. Im Hinblick auf die Trennrohrversuche läßt sich daher abschließend feststellen, daß eine erhebliche Beeinflussung des Entmischungsvorganges auf Grund eines gaskinetischen Effektes nicht in Frage kommt. Die Wirkung auf den Wärmeübergang ist abhängig vom Abstand der Strömungshindernisse und kann aus den hier abgeleiteten Formeln entnommen werden.

Hrn. Prof. Dr. J. Mattauch danke ich bestens für die gewährte Gastfreundschaft im Institut. Hr. Dr. habil. L. Waldmann bin ich für aufschlußreiche Diskussionen zu Dank verpflichtet.

NOTIZEN

Zur Komplexchemie der Seltenen Erden (die polarographischen Strompotentialkurven des Europiums als Nachweismittel komplexer Bindung)

Von Ludwig Holleck

(Zusammenfassung der in Z. Naturforsch. 2b, Heft 3/4 erscheinenden Arbeit)

Die Möglichkeit einer messenden Verfolgung von komplexen Bindungen von Seltene-Erden-Ionen in Lösung auf polarographischem Wege wird aufgezeigt. Als für diese Zwecke geeignetstes Element wird das

Europium herangezogen, das gleichzeitig auch Aufschluß über das Komplexbildungsverhalten der zweiwertigen Seltene-Erden-Ionen zu geben vermag. Die Anionen folgender organischer Oxydsäuren ergeben in abnehmender Reihenfolge komplexe Bindungen des dreiwertigen Ions, deren Maß aus der Größe der Verlagerung der polarographischen Reduktionsstufe — der Kathodenreaktion $\text{Eu}^{3+} + \Theta = \text{Eu}^{2+}$ entsprechend — feststellbar ist: Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure, Mandelsäure und Salicylsäure. Die Komplexitätskonstante der Citratkomplexbildung wird größtmäßig festgelegt. Auch in Acetatlösung ist die Euro-