

# Untersuchungen an Schwebstoffteilchen in diffundierenden Gasen

Von K. H. SCHMITT und L. WALDMANN

Aus dem Institut für angewandte Physik der Universität Mainz  
und dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforschg. 15 a, 843—851 [1960]; eingegangen am 7. Juli 1960)

Schwebstoffteilchen erfahren in einem diffundierenden Gasgemisch eine Kraft, die sie im allgemeinen in Richtung des Diffusionsstromes der schweren Moleküle bewegt. Die daraus resultierende Geschwindigkeit wurde an Teilchen von verschiedenem Radius in einem Netz-Schwebekondensator und in verschiedenen binären Gasgemischen gemessen in Abhängigkeit vom Druck und vom Mischungsverhältnis. Das Verhalten von Teilchen, welche klein gegen die freie Weglänge des Gases sind, konnte durch eine Formel von WALDMANN (1959) erklärt werden, wonach die Teilchengeschwindigkeit der Differenz der Wurzeln aus den Molekularmassen der Gase, dem Diffusionskoeffizienten und dem Gradienten des Molenbruches proportional ist. Teilchen, die groß gegen die freie Weglänge sind, wurden ebenfalls untersucht. Ihre Bewegung kommt durch Diffusionsgleitung zustande. Die Experimente lassen sich recht gut durch eine halbempirische Formel beschreiben, in die die Massen und die Durchmesser der Gasmoleküle eingehen; eine quantitative theoretische Deutung steht in diesem Fall noch aus.

Ein diffundierendes Gasgemisch übt auf suspendierte Schwebstoffteilchen eine Kraft aus. Wie einer von uns<sup>1</sup> in einer theoretischen Arbeit gezeigt hat, werden genügend kleine Teilchen durch diese Kraft in Richtung des Diffusionsstromes der schweren Moleküle bewegt. Ihre Geschwindigkeit ist der Differenz der Wurzeln aus den Molekularmassen, dem Diffusionskoeffizienten und dem Gradienten des Molenbruches proportional. Auch die Reflexionskoeffizienten gehen ein.

In der vorliegenden Arbeit werden Schwebstoffteilchen in einem speziellen Schwebekondensator untersucht, der an Stelle zweier fester Platten engmaschige Drahtnetze hat, die den Diffusionsstrom passieren lassen. Zur Prüfung der Theorie werden insbesondere Messungen bei niedrigen Drucken an der Diffusion von N<sub>2</sub> gegen acht verschiedene Gase sowie von CO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> herangezogen. Die Abhängigkeit der Teilchengeschwindigkeit vom Konzentrationsgradienten wird für das A/N<sub>2</sub>-Gemisch bestätigt. Die Untersuchungen erstrecken sich auch auf gegen die freie Weglänge große Teilchen.

Ähnliche Erscheinungen treten bei der Diffusion von Flüssigkeiten verschiedener Dichte auf. FREISE<sup>2</sup> konnte zeigen, daß bei der Diffusion von Butyl-Jodid ( $\rho = 1,64 \text{ g/cm}^3$ ) und tertärem Butyl-Alkohol ( $\rho = 0,79 \text{ g/cm}^3$ ) ein kolloidales System in Richtung des Diffusionsstromes der Flüssigkeit höherer Dichte bewegt wird.

<sup>1</sup> L. WALDMANN, Z. Naturforschg. 14 a, 589 [1959].

<sup>2</sup> V. FREISE, J. Chem. Physique 54, 879 [1957].

## I. Theoretisches über die Kraft auf Schwebstoffteilchen in diffundierenden Gasen

Ein gegen die freie Weglänge kleines ruhendes Schwebstoffteilchen erfährt im Diffusionsstrom eines binären Gasgemisches, der parallel zur x-Achse gerichtet sei, in guter Näherung die Kraft<sup>1</sup>:

$$K_d = -\frac{8}{3} r^2 n \sqrt{2 \pi k T} \left[ \sqrt{m_1} \left( 1 + \frac{\pi}{8} a_1 \right) - \sqrt{m_2} \left( 1 + \frac{\pi}{8} a_2 \right) \right] D \frac{dy_1}{dx}. \quad (1)$$

Dabei ist angenommen, daß die mittlere Molekulgeschwindigkeit des Gases verschwindet. Unter dem Einfluß dieser Kraft und der Reibung im Gas nimmt ein sonst frei bewegliches Teilchen die Geschwindigkeit an

$$v_d = - \frac{\sqrt{m_1} (1 + \frac{\pi}{8} \pi a_1) - \sqrt{m_2} (1 + \frac{\pi}{8} \pi a_2)}{\gamma_1 \sqrt{m_1} (1 + \frac{\pi}{8} \pi a_1) + \gamma_2 \sqrt{m_2} (1 + \frac{\pi}{8} \pi a_2)} D \frac{dy_1}{dx}. \quad (2)$$

Es bedeuten:

- $m_{1,2}$  Masse eines Gasmoleküls der Komponenten 1, 2,
- $n_{1,2}$  Teilchenkonzentrationen der Komponenten;  
 $n = n_1 + n_2$ ,
- $\gamma_{1,2}$  Molenbrüche der Komponenten,
- $m = \gamma_1 m_1 + \gamma_2 m_2$  mittlere Molekulmasse,
- $a_{1,2}$  Koeffizienten der diffusen Reflexion \*,
- $r$  Teilchenradius,
- $D$  Diffusionskoeffizient.

\* In Anm.<sup>1</sup> fälschlich als Akkommodationskoeffizienten bezeichnet.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:  
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

In einer früheren Arbeit<sup>3</sup> konnte gezeigt werden, daß die Koeffizienten der diffusen Reflexion für Teilchen aus der gleichen Substanz kaum von der Gasart abhängen. Gl. (2) kann daher in der vereinfachten Form geschrieben werden:

$$v_d = - \frac{\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}}{\gamma_1 \sqrt{m_1} + \gamma_2 \sqrt{m_2}} D \frac{d\gamma_1}{dx} = \frac{m_2 - m_1}{m + \sqrt{m_1 m_2}} D \frac{d\gamma_1}{dx}. \quad (3)$$

Aus (3) ist ersichtlich, daß sich die Schwebstoffteilchen in Richtung des Diffusionsstromes der schweren Moleküle bewegen. Die Geschwindigkeit ist unabhängig vom Teilchenradius.

Bei Schwebstoffteilchen, welche *groß gegen die freie Weglänge* sind, nehmen wir an, daß Kraft und Bewegung im Diffusionsfeld durch Diffusionsgleitung zustande kommen. KRAMERS und KISTEMAKER<sup>4</sup> faßten erstmals die Diffusionsgleitung ins Auge und stellten nach der MAXWELLSchen Methode einen theoretischen Ansatz dafür auf. Sie prüften auch eine Erscheinung, welche aus der Diffusionsgleitung folgen sollte, experimentell nach, nämlich das Auftreten einer Druckdifferenz bei der Diffusion eines Gasgemisches in einer Kapillare; die Messungen an N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> ergaben eine etwa 40% höhere Druckdifferenz als die Rechnung nach MAXWELL.

Wir machen nun zunächst einen allgemeinen Ansatz für die Diffusionsgleitung. Für den Vektor  $\mathbf{w}$  der mittleren Teilchengeschwindigkeit des Gemisches soll an der Oberfläche der ruhenden Schwebstoffpartikel gelten

$$\mathbf{w} = \sigma_{12} D \operatorname{grad} \gamma_1 \quad (\text{Oberfläche}). \quad (4)$$

Mit  $\mathbf{w}$  hängt die mittlere Massengeschwindigkeit  $\mathbf{v}$  zusammen gemäß

$$\mathbf{v} = \mathbf{w} - \frac{m_1 - m_2}{m} D \operatorname{grad} \gamma_1.$$

Die Randbedingung hierfür lautet also

$$\mathbf{v} = \sigma_{12}^{(v)} D \operatorname{grad} \gamma_1 \quad (\text{Oberfläche}), \quad (5)$$

$$\text{mit } \sigma_{12}^{(v)} = \sigma_{12} - \frac{m_1 - m_2}{m}. \quad (6)$$

Die Konstante  $\sigma_{12}$  (bzw.  $\sigma_{12}^{(v)}$ ) sei als Diffusionsgleitungsfaktor bezeichnet; sie ist abhängig von der Natur des Gasgemisches und derjenigen der Oberfläche. Unser Ansatz erfüllt die Bedingung, daß die Komponente der Geschwindigkeit senkrecht zur

Oberfläche verschwindet, denn Entsprechendes gilt ja für den Gradienten des Molenbruches. Im übrigen gelten überall im Gas die Diffusionsgleichung und die STOKES-NAVIERschen Gleichungen:

$$\Delta \gamma_1 = 0; \quad \eta \Delta \mathbf{v} = \operatorname{grad} p, \quad \operatorname{div} \mathbf{v} = 0.$$

Zur eindeutigen Festlegung werden noch Grenzbedingungen in großem Abstand von dem Schwebstoffteilchen benötigt. Der Gradient des Molenbruchs soll dort konstant sein – homogenes Diffusionsfeld – und die mittlere Teilchengeschwindigkeit des Gases soll verschwinden. Letzteres bedeutet, daß dort für die mittlere Massengeschwindigkeit gilt

$$\mathbf{v} = - \frac{m_1 - m_2}{m} D \operatorname{grad} \gamma_1 \quad (\text{im Unendlichen}).$$

Durch diese Forderungen ist die Diffusions-Gleitströmung eindeutig festgelegt.

Das eben aufgestellte Gleitströmungsproblem kann durch eine einfache Transformation sofort auf das gewöhnliche STOKESSche Problem zurückgeführt werden \*\*. Wir führen dazu das fiktive Strömungsfeld

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} - \sigma_{12}^{(v)} D \operatorname{grad} \gamma_1$$

ein, für welches die Grenzbedingungen lauten

$$\mathbf{v}' = 0 \quad \text{an der Oberfläche}$$

$$\mathbf{v}' = - \sigma_{12} D \operatorname{grad} \gamma_1 \quad \text{im Unendlichen.}$$

Für das Strömungsfeld  $\mathbf{v}'$  gelten ebenfalls die STOKES-NAVIERschen Gleichungen, und es liefert dieselbe Kraft wie  $\mathbf{v}$ , weil sich beide nur um ein Gradientenfeld (Potentialströmung) unterscheiden, welches bekanntlich keine Kraft hervorruft. Somit haben wir jetzt unser Problem zurückgeführt auf das einer laminaren Strömung, welche an der Tröpfchenoberfläche haftet und in großem Abstand homogen ist. Bei kugelförmigem Tröpfchen gilt somit nach STOKES für die Kraft eines Diffusionsstroms in der  $x$ -Richtung

$$K_d = - 6 \pi \eta r \sigma_{12} D (d\gamma_1/dx). \quad (7)$$

Unter dem Einfluß dieser Kraft und der Reibung bewegt sich ein irgendwie gestaltetes (auch nichtkugelförmiges) Teilchen mit der Geschwindigkeit

$$v_d = - \sigma_{12} D (d\gamma_1/dx). \quad (8)$$

Die wichtigste theoretische Aufgabe ist natürlich die Berechnung der Konstanten  $\sigma_{12}$ . Nach KRAMERS

<sup>3</sup> K. H. SCHMITT, Z. Naturforschg. **14a**, 870 [1959].

<sup>4</sup> H. A. KRAMERS u. J. KISTEMAKER, Physica **10**, 699 [1943].

\*\* Ähnlich kann man auch bei der thermischen Gleitung verfahren, s. Anhang.

und KISTEMAKER<sup>4</sup> soll sein

$$\sigma_{12}^{(v)} = - \frac{\sqrt{m_1 m_2} (\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2})}{m(\gamma_1 \sqrt{m_1} + \gamma_2 \sqrt{m_2})} = - \frac{\sqrt{m_1 m_2} (m_1 - m_2)}{m(m + \sqrt{m_1 m_2})}$$

oder nach (6)  $\sigma_{12} = \frac{m_1 - m_2}{m + \sqrt{m_1 m_2}}.$  (9)

Durch Einsetzen in (7) und (8) ergibt sich für die Kraft

$$K_d = 6 \pi \eta r \frac{m_2 - m_1}{m + \sqrt{m_1 m_2}} D \frac{d\gamma_1}{dx} \quad (7')$$

und für die Geschwindigkeit

$$v_d = \frac{m_2 - m_1}{m + \sqrt{m_1 m_2}} D \frac{d\gamma_1}{dx}. \quad (8')$$

Letztere stimmt genau überein mit der Geschwindigkeit (3) für kleine Teilchen. Diese theoretische Behauptung, welche wesentlich auf dem Ansatz (9) für  $\sigma_{12}$  beruht, wird, wie hier gleich vorweggenommen sei, durch das Experiment im allgemeinen nicht quantitativ bestätigt.

## II. Experimentelles

### 1. Apparatur

Die Meßkammer ist in Abb. 1 im Längs- und Querschnitt maßstäblich wiedergegeben. Ein Plexiglaszyylinder wurde axial durchbohrt. In der Mitte blieb ein vorspringender Steg von 2 mm Höhe stehen, der den Abstand der Kondensatorplatten festlegt. Die Kupferdrahnetze  $N_1$  und  $N_2$  sind auf zwei Metallringen  $R_1$  und  $R_2$  gelötet, welche in die Bohrungen des Plexiglaszyinders geschoben werden. An den Ringen sind als elektrische Zuführungen die Drähte  $D_1$  und  $D_2$  angelötet; sie werden durch eine Rille im Plexiglas nach außen geführt. Auf die Ringe werden zwei Glasrohre von 15 mm Innendurchmesser geschoben, welche zu den Vorratsgefäßen  $V_1$  und  $V_2$  (Abb. 2) führen. Die Glasrohre, die Ringe und der Steg bilden eine glatte Innenwand, so daß der Diffusionsstrom nicht gestört wird. Die Rohre sind vakuumdicht in den Zylinder eingekittet.

Durch das untere Glasrohr ist ein Einschmelzdraht (Gl 2) geführt, der vor dem Netz  $N_2$  endet. Auf seiner Spitze ist ein gegen  $N_2$  isolierter Kupferdraht (0,2 mm Ø) so befestigt, daß er gerade noch durch  $N_2$  hindurchragt. Mit Hilfe einer dadurch erzeugten Inhomogenität des elektrischen Feldes können seitwärts wandernde Teilchen in die Mitte des Kondensators geholt werden.

Die zwischen den Netzen befindlichen Aerosolteilchen werden von der Lampe L durch den Trog T angeleuchtet und im Mikroskop M beobachtet. Auf beide Öffnungen sind Glasfenster gekittet.

Die vollständige Versuchsanordnung zeigt Abb. 2 im Schema: Zwei Vorratsgefäße  $V_1$  und  $V_2$  von je 400 cm<sup>3</sup> Inhalt sind durch ein Glasrohr verbunden, in welchem

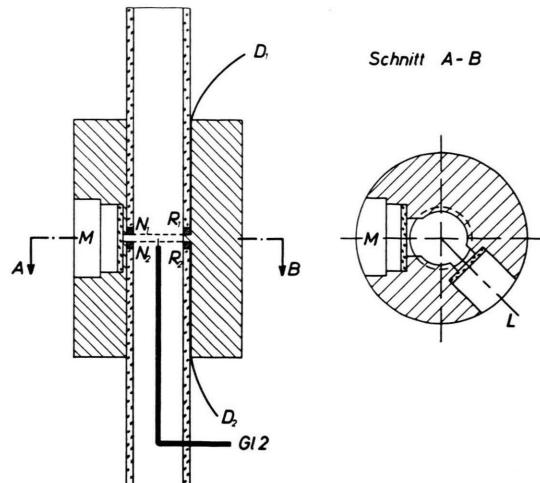


Abb. 1. Meßkammer.

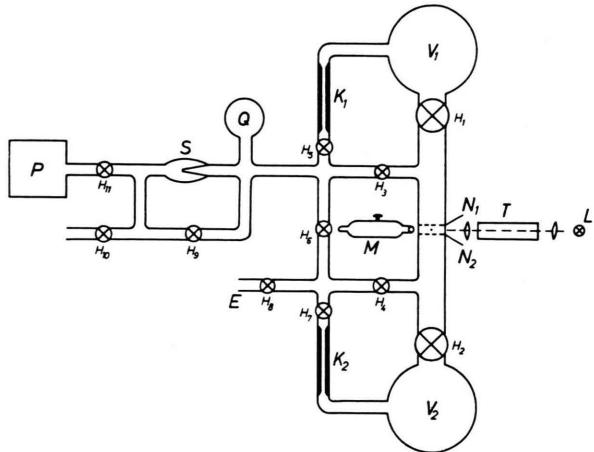


Abb. 2. Schematische Darstellung der gesamten Meßanlage.

sich der Diffusionsprozeß abspielt und in dessen Mitte sich die Kondensatornetze  $N_1$  und  $N_2$  befinden. Die Rohrlänge beträgt, gemessen zwischen den Ansatzstellen an die Ekhähne  $H_1$  und  $H_2$ , 20 cm, das Volumen des Rohres 36 cm<sup>3</sup>. Das angewandte Meßverfahren ist also das der quasistationären Diffusion.

### 2. Meßmethode

Vor Versuchsbeginn werden die zu untersuchenden Gase in die Vorratsgefäße  $V_1$  und  $V_2$  gefüllt, und zwar die leichte Komponente ins obere, die schwere ins untere Gefäß. Andernfalls erhält man einen instabilen Diffusionsprozeß, was man deutlich an einem heftigen Durcheinanderwirbeln der Aerosolteilchen erkennen kann.

Als die eine Gaskomponente diente Stickstoff (mit einer Ausnahme), mit dem auch das Aerosol erzeugt wurde. Dabei ist der Fehler, der durch eine eventuelle

Beimischung von Luft entsteht, am kleinsten. Der Stickstoff füllt das eine Gefäß und das Verbindungsrohr. Im anderen Gefäß ist die zweite Gaskomponente im reinen Zustand oder gemischt mit Stickstoff in bekanntem Verhältnis.

Das Aerosol wird vom Einlaß E her durch Spülen über die Hähne  $H_8$ ,  $H_4$ ,  $H_3$ ,  $H_9$  und  $H_{10}$  zwischen die Kondensatornetze  $N_1$ ,  $N_2$  gebracht. Es handelt sich um Tröpfchen aus dem massebeständigen Silikonöl M 300; sie werden durch Zerstäuben erzeugt und in einer Korona-Entladung künstlich unipolar geladen (vgl. auch Anm.<sup>3</sup>). Von den zwischen den Netzen befindlichen Teilchen wird ein einzelnes zur Beobachtung ausgewählt und aus dessen Fallgeschwindigkeit bei freiem Fall aus etwa 10 Einzelmessungen in Stickstoff als Trägergas (gewonnen aus der Fallzeit zwischen zwei Meßmarken des Okularkrometers) der Teilchenradius ermittelt (vgl. auch Anm.<sup>3</sup>).

Will man die Diffusion bei Atmosphärendruck messen, so öffnet man nun einfach den Hahn zu dem die zweite Gaskomponente enthaltenden Vorratsgefäß. Nachdem sich im Rohr der stationäre Zustand – d. h. ein linearer Konzentrationsgradient – eingestellt hat (die zugehörige Einstellzeit hängt vom Diffusionskoeffizienten der Gase und von der Länge des Rohres ab), werden 10 bis 15 Fall- und Steigzeiten bei freiem Fall und bei Aufwärtsbewegung unter bestimmter Spannung gemessen. Es darf angenommen werden, daß die beiden seitlichen Anschlüsse, welche zu den Hähnen  $H_3$  und  $H_4$  führen (Totvolumen je etwa 4 cm<sup>3</sup>), die Diffusion nicht stören.

Anschließend werden die Hähne  $H_1$  und  $H_2$  rasch hintereinander geschlossen. In diesem Augenblick hat das Gas im Verbindungsrohr die gleiche Zusammensetzung wie während der Diffusion. Nach einer Zeit, die ebenso lang ist wie die Einstellzeit der Diffusion zu Beginn, hat sich im ganzen Rohr eine homogene Mischung eingestellt. Nun werden wieder Fall- und Steigzeiten gemessen, jetzt aber in einem homogenen Gasgemisch. Dieses hat, da der Kondensator genau in der Mitte des Rohres sitzt, dieselbe Zusammensetzung und daher dieselbe Zähigkeit wie sie während der Diffusion in der Mitte des Kondensators, am Ort des Tröpfchens, herrschte. Wieder werden die entsprechenden Geschwindigkeiten berechnet.

Die Differenz der Geschwindigkeiten mit und ohne Diffusion ergibt schließlich die durch den Diffusionsstrom bedingte Teilchengeschwindigkeit.

Beim Messen unter verminderter Druck wird als erstes bei Atmosphärendruck der Teilchenradius bestimmt. Sodann wird über die Pumpe P und die Glas spitze S das ganze System langsam evakuiert. Enthält z. B.  $V_1$  die zweite Gaskomponente, so ist  $H_1$  geschlossen.  $V_2$  und das Verbindungsrohr werden bei geöffneten Hähnen  $H_3$ ,  $H_4$  und  $H_6$  ausgepumpt, wobei  $H_3$  als Strömungswiderstand so eingestellt wird, daß das beobachtete Aerosolteilchen in Ruhe bleibt.  $V_1$  wird über die Kapillare  $K_1$  ausgepumpt, die als Diffusionswiderstand wirkt. Enthält  $V_2$  die zweite Gaskomponente, so hat

man zur Systemmitte spiegelbildlich zu verfahren. Das Quecksilbermanometer Q dient zur Druckablesung.

Nachdem der gewünschte Enddruck erreicht ist (es gelangen Messungen bis herab zu 30 Torr), wird wie bei Atmosphärendruck weiterverfahren. Es kann ein Teilchen jeweils nur bei einer einzigen verminderten Druckeinstellung untersucht werden, weil sich bei weiteren Messungen bereits der Konzentrationsausgleich in  $V_1$  und  $V_2$  bemerkbar machen würde. Bei niedrigem Druck ist dies schon bei der ersten Messung der Fall, worauf wir später noch eingehen werden. Prinzipiell wären die Messungen wie im Temperaturfeld (s. Anm.<sup>3</sup>) bei einer Reihe von Druckstufen mit ein und demselben Teilchen möglich. Hierzu wären aber sehr große und zum Experimentieren unhandliche Vorratsgefäß erforderlich, oder man müßte ein stationäres Meßverfahren anwenden, bei dem die Gase ständig an den Hähnen  $H_1$  bzw.  $H_2$  vorbeiströmen (vgl. WALDMANN<sup>5</sup>).

### 3. Eichung (Korrekturen für den Gradienten des Mischungsverhältnisses)

Rechnet man nach Gl. (3) unter Benutzung der Rohrlänge  $L = 20$  cm die Geschwindigkeit kleiner Aerosolteilchen für die einzelnen Gaspaare aus, so erhält man Werte, die fast um das Doppelte größer sind als die gemessenen. Diese Diskrepanz wird aber zum größten Teil wieder ausgeglichen durch eine Reihe von notwendigen Korrekturen, die durch die Konstruktion der Apparatur bedingt sind.

Die bei der Einmündung des Rohres in die beiden Eckhähne vorhandenen Einschnürungen und die beiden Netze mit dem Einschmelzdraht (Abb. 1) bedingen eine Querschnittsverminderung, die sich durch eine größere Effektivlänge des Rohres ausdrücken läßt. Diese läßt sich aus dem zeitlich exponentiellen Ausgleich der Konzentrationsunterschiede in den beiden Vorratsgefäßen bestimmen, der an der zeitlich exponentiellen Änderung der Schwebespannung  $U_H(t)$  eines Aerosolteilchens verfolgt wird; wegen der Wartezeit dürfen die Vorratsgefäß nicht zu groß sein. Wenn  $U_H(\infty)$  die Schwebespannung nach dem Konzentrationsausgleich ist, welche also das Gravitationsfeld kompensiert, so gilt asymptotisch bei quasistationärer Diffusion (s. z. B. WALDMANN<sup>6</sup>)

$$U_H(\infty) - U_H(t) \propto e^{-t/t_0}. \quad (10)$$

Daß eine solche Beziehung erfüllt ist, sieht man aus Abb. 3, wo das von der Teilchenladung unabhängige Verhältnis  $[U_H(\infty) - U_H(t)]/U_H(\infty)$  halblogarithmisch als Funktion der Zeit für jeweils ein Schweb-

<sup>5</sup> L. WALDMANN, Z. Naturforsch. 4a, 105 [1949].

<sup>6</sup> L. WALDMANN, Flügge's Hdb. Phys. 12, 326 [1958].

Gas	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	O <sub>2</sub>	A	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
<i>M</i>	28	2	26	28	30	32	40	44	44	—
<i>d</i> (Å)	3,68	2,97	4,22	4,23	4,42	3,43	3,42	4,00	5,06	—
$\eta$ (μ-Poise)	175	88	102	101	92	203	222	147	80	—
<i>D</i> (cm <sup>2</sup> /sec)	—	0,76	≈ 0,17	≈ 0,16	≈ 0,14	0,22	0,20	0,16	0,14	≈ 0,08
20°C; 760 Torr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\sigma_{12}$ {gemessen	—	0,9	0,13	0,073	0,085	— 0,10	— 0,22	— 0,20	— 0,13	0,11
berechnet	—	0,65	0,11	0,073	0,063	— 0,10	— 0,21	— 0,17	— 0,04	0,12

Tab. 1. *M* Molekulargewicht; *d* Moleküldurchmesser (nach HIRSCHFELDER, CURTISS und BIRD);  $\eta$  Viskosität (nach D'ANS-LAX), *D* Diffusionskoeffizient gegen N<sub>2</sub> bzw. für CO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Gemisch;  $\sigma_{12}$  gemessen und nach (12) berechnet mit *A* = 0,95, *B* = -1,05.

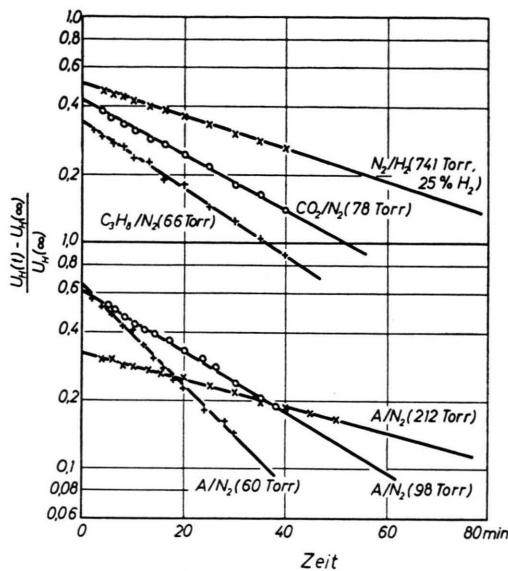


Abb. 3. Zeitlich exponentieller Ausgleich der Konzentrationsunterschiede, gemessen aus der zeitlich exponentiellen Änderung der Haltespannung der Aerosolteilchen.

stoffteilchen dargestellt ist. Im unteren Teil der Abbildung ist die Diffusion A/N<sub>2</sub> bei drei verschiedenen Drücken, im oberen für drei weitere Gaspaare wiedergegeben.

Aus der charakteristischen Ausgleichszeit *t*<sub>0</sub> (Relaxationszeit) der Diffusion, für die

$$t_0 = V_1 V_2 L / (V_1 + V_2) Q D \quad (11)$$

gilt und die man aus der Steigung der Geraden in Abb. 3 erhält, berechnet man mit Hilfe der Volumina *V*<sub>1,2</sub> der beiden Vorratsgefäße, aus der Länge *L* = 20 cm und dem Querschnitt *Q* des Verbindungsrohres die Diffusionskoeffizienten der Gasgemische. Die so berechneten Koeffizienten sind im Mittel um 27% größer als die anderweitig gemessenen<sup>5,7</sup>. Da-

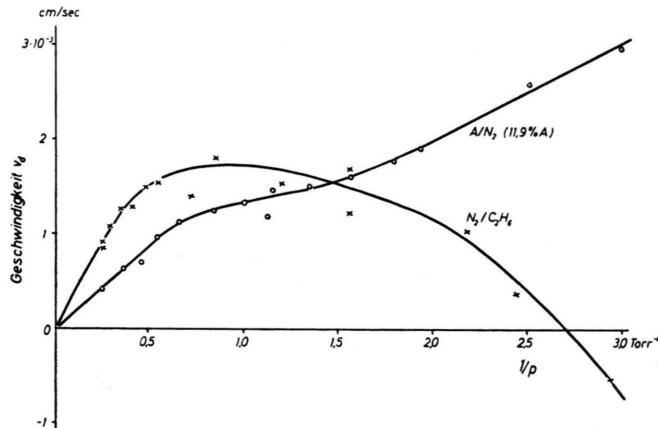


Abb. 4. Geschwindigkeit der Aerosolteilchen in A/N<sub>2</sub>-Gemisch (zu Beginn 11,9% A im unteren Vorratsgefäß) und in N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Gemisch in Abhängigkeit vom Druck.

mit ergibt sich für die Länge *L* effektiv 25,4 cm im Vergleich zur geometrischen Länge von 20 cm. Diejenigen Diffusionskoeffizienten, über die in der Literatur keine Angaben gefunden wurden, sind nach dieser Methode geschätzt (vgl. Tab. 1).

Eine zweite Korrektur berücksichtigt, daß das Verbindungsrohr vor den Messungen mit reinem Stickstoff gefüllt war. Das hat zur Folge, daß im Vorratsgefäß der zweiten Gaskomponente nach Einstellung der Diffusion im Verbindungsrohr praktisch eine N<sub>2</sub>-Konzentration  $\gamma'_1 = V_R / 2V \approx 0,05$  herrscht (*V*<sub>R</sub> Volumen des Rohres, *V* Volumen des Vorratsgefäßes).

Eine weitere Korrektur ist durch die endliche Einstellzeit des linearen Gradienten im Verbindungsrohr bedingt. Am Ort des Teilchens steigt nämlich der Gradient beim Öffnen des Hahnes zum Vorratsgefäß rasch an, geht durch ein Maximum und fällt dann nach Gl. (10) ab. Das Maximum, bei dem gemessen wird, ist aber kleiner als der auf den Zeitpunkt des Öffnens extrapolierte Wert des Gradienten.

<sup>7</sup> L. WALDMANN, Z. Phys. 124, 2 [1946].

ten. Diese Korrektur ist unabhängig vom Druck (bei hohen Drucken muß man länger auf die Einstellung eines linearen Gradienten warten als bei niedrigen) und wurde aus den von den Messungen her bekannten Einstellzeiten graphisch zu 8% bestimmt.

Somit ist bei der Berechnung der Geschwindigkeiten nach (3) und (8) bzw. (8') eine Gesamtkorrektur von 44% anzubringen. Sie ist bei den in Abb. 5 auf der Ordinate markierten Werten der Geschwindigkeit berücksichtigt. Die Gesamtkorrektur könnte durch Wahl einer effektiven Länge von 28,8 cm für das Verbindungsrohr wiedergegeben werden.

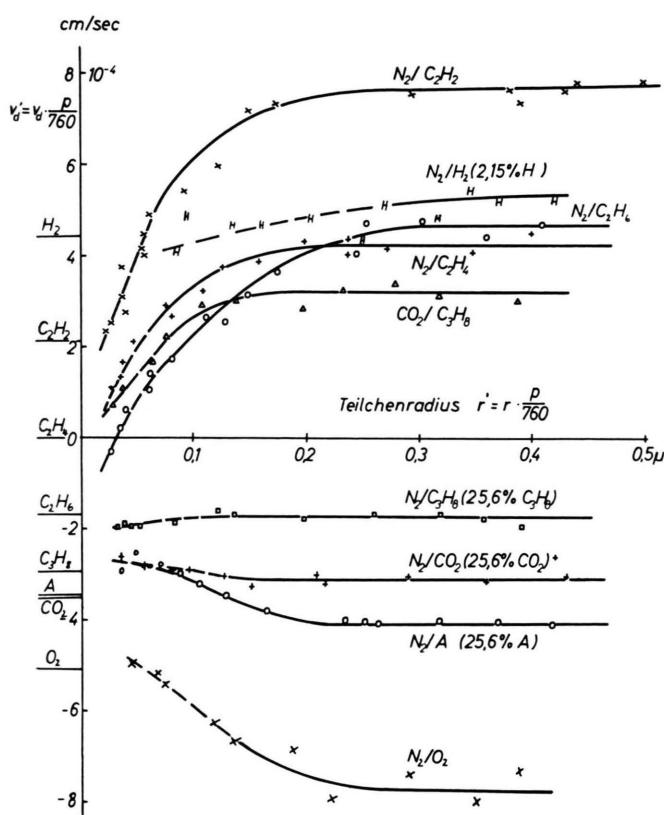


Abb. 5. Reduzierte Geschwindigkeit  $v_d'$  von Aerosolteilchen in Abhängigkeit vom reduzierten Radius  $r'$  bei der Diffusion von  $N_2$  gegen acht verschiedene Gase, sowie von  $CO_2/C_3H_8$ . Theoretische Werte nach (3) links am Rand.

Zuletzt ist noch zu beachten, daß bei niedrigen Drucken wegen der raschen Diffusion der Konzentrationsausgleich während der Messung notgedrungen schon merklich fortgeschritten ist. Diese Korrektur wurde von uns nicht berücksichtigt; deshalb sind in Abb. 5 die Kurven bei kleinem  $r'$  gestrichelt. Die-

ser Punkt wird uns bei der Diskussion der Meßergebnisse noch beschäftigen.

### III. Die Ergebnisse der Messungen

Zur Prüfung von Formel (3) sind Messungen der Geschwindigkeit im Diffusionsstrom bei niedrigen Drucken erforderlich, weil nur dann für die meßtechnisch erfaßbaren Tröpfchen die freie Weglänge genügend groß im Vergleich zum Tröpfchenradius ist. Positive Geschwindigkeit  $v_d$  bedeutet im folgenden stets, daß sich das Tröpfchen in Richtung des Diffusionsstromes des erstgenannten Gases bewegt; negatives  $v_d$  bedeutet Bewegung in Richtung des zweitgenannten Gases.

#### 1. Die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeit $v_d$ im Diffusionsstrom

Sie ist aus Abb. 4 ersichtlich für die Gaspaare  $A/N_2$  (11,9% A im unteren Vorratsgefäß) und  $N_2/C_2H_6$ . Bei beiden Gaspaaren ist bei hohem Druck eine  $1/p$ -Abhängigkeit vorhanden. Dann folgt ein Übergangsgebiet.  $A/N_2$  steigt weiter an, während bei dem nahezu isobaren Gemisch  $N_2/C_2H_6$  sogar ein Vorzeichenwechsel stattfindet, derart, daß bei niedrigen Drucken das nach (3) zu erwartende Vorzeichen gilt. Da  $C_2H_6$  um zwei Masseneinheiten schwerer als  $N_2$  ist, ist nach (3) tatsächlich eine Teilchenbewegung in Richtung der Diffusion des Äthans zu erwarten. Die einzelnen Meßpunkte wurden an verschiedenen Teilchen von jeweils verschiedenem Radius gewonnen.

Die Verhältnisse sind besser zu übersehen, wenn man das Produkt aus Geschwindigkeit  $v_d$  und Druck  $p$  gegen  $p$  aufträgt. Noch vorteilhafter ist es, eine reduzierte Geschwindigkeit  $v_d' = v_d p / 760$  ( $p$  in Torr) und einen reduzierten Teilchenradius  $r' = r p / 760$  zu bilden. Beide reduzierte Größen sind in Abb. 5 für die Diffusion von  $N_2$  gegen acht verschiedene Gase sowie von  $CO_2/C_3H_8$  angegeben.

#### 2. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit $v_d$ vom Mischungsverhältnis

Solche Messungen wurden vollständig nur am  $A/N_2$ -Gemisch durchgeführt. Abb. 6 zeigt die Ergebnisse. Die Meßpunkte wurden aus Kurvenscharen wie denen der Abb. 5 entnommen. Die mittlere Kurve gilt für die großen Teilchen, die untere, welche wegen des Anwachsens der Geschwindigkeit nur

bis zu 50% A ermittelt werden konnte, für die kleinen Teilchen. Die gestrichelte Kurve ist nach Formel (3) berechnet. Auf Grund der Korrektur infolge der raschen Diffusion bei kleinem  $r'$  ist eine noch bessere Übereinstimmung mit der Theorie zu erwarten. Die Kurve für die großen Teilchen zeigt eine schwache Krümmung nach unten, was wohl durch die mit zunehmendem Argongehalt zunehmende Zähigkeit des Gemisches bedingt ist.

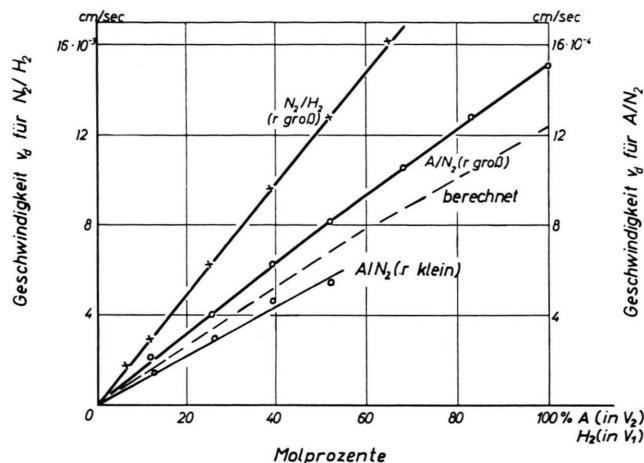


Abb. 6. Geschwindigkeit  $v_d$  von Aerosolteilchen in Abhängigkeit vom Gradienten des Molenbruches in  $N_2/H_2$ - und  $A/N_2$ -Gemisch. Theoretische Kurve nach (3) gestrichelt.

Abb. 6 enthält auch noch die bei Atmosphärendruck gemessene Geschwindigkeit von großen Tröpfchen im  $N_2/H_2$ -Gemisch bei verschiedenen Mischungsverhältnissen. Die Messungen waren wegen der großen Geschwindigkeit nur bis zu 65%  $H_2$ -Gehalt im oberen Vorratsgefäß durchführbar. Bei der benutzten Geometrie und bei 100%  $H_2$ -Gehalt im oberen Gefäß kompensiert die nach oben gerichtete Diffusionsgeschwindigkeit die Fallgeschwindigkeit eines Staubteilchens von  $3 \mu$  Durchmesser, also eines recht groben Teilchens; kleinere Teilchen werden nach oben getrieben.

#### IV. Diskussion der Meßergebnisse

Bei der Diskussion der Kurven der Abb. 5 muß man nach Teilchenradien unterscheiden, welche groß bzw. klein gegen die freie Weglänge der Gase sind.

Für kleine Teilchen streben die Kurven annähernd gegen Werte, die nach Formel (3) unter Berücksichtigung der Korrektur von 44% berechnet sind; die berechneten Werte sind auf der Ordinate markiert. Die zur Berechnung benutzten Diffusionskon-

stanten sind in Tab. 1 angegeben. Die isobaren Mischungen  $CO_2/C_3H_8$  und  $N_2/C_2H_4$  streben gegen Null, das gegenüber  $N_2$  um zwei Masseneinheiten leichtere  $C_2H_2$  liegt etwas oberhalb, das um zwei Masseneinheiten schwerere  $C_2H_6$  etwa um den gleichen Betrag unterhalb  $v_d' = 0$ ; bei  $C_2H_6$  erkennt man wieder den Vorzeichenwechsel, auf den bereits beim vorhergehenden Bild hingewiesen wurde. Die bei der Diffusion von  $N_2$  gegen  $O_2$  sowie gegen die nahezu isobaren Gase A,  $CO_2$  und  $C_3H_8$  gewonnenen Kurven streben für  $r' = 0$  gegen Werte, die absolut genommen etwas kleiner sind als die berechneten. Hier macht sich der Fehler bemerkbar, der durch den bei niedrigem Druck zu rasch erfolgenden Konzentrationsausgleich bedingt ist; die Kurven sind deswegen bei kleinem  $r'$  gestrichelt. Die Berücksichtigung dieses Fehlers ergäbe in allen Fällen größere Absolutwerte der Geschwindigkeit bei kleinen Teilchen. Damit würde die Übereinstimmung mit den nach (3) berechneten Geschwindigkeiten besser. Die Messungen scheinen demnach Formel (3) zu bestätigen, als quantitativer Beweis für ihre Richtigkeit können sie wegen der zu großen Unsicherheiten nicht angesehen werden. Um bei niedrigen Drucken zu meßbaren Geschwindigkeiten zu kommen, betrug der Anteil der Gase A,  $CO_2$  und  $C_3H_8$  nur 25,6% im unteren Vorratsgefäß. Bei der Diffusion  $N_2/H_2$  wurde mit nur 2,15%  $H_2$  im oberen Vorratsgefäß gearbeitet; wegen des großen Diffusionskoeffizienten von  $N_2/H_2$  sind die Meßpunkte auch bei größerem  $r'$  noch unsicher.

Bei großen Teilchen wird die Geschwindigkeit unabhängig vom reduzierten Radius. Hier ist Formel (8) zuständig. Diese Formel ist aber ohne Spezifizierung des Diffusionsgleitkoeffizienten  $\sigma_{12}$  quantitativ nichtssagend, und die Spezifizierung (8') versagt. Das fällt besonders bei  $N_2/C_2H_4$  und  $CO_2/C_3H_8$  auf, wo trotz des fehlenden Massenunterschiedes ein deutlicher Effekt auftritt. Er könnte bedingt sein durch den Unterschied der Durchmesser beider Molekülpaaire. Die Schwebstoffteilchen bewegen sich bei den Isobaren in Richtung des Diffusionsstromes desjenigen Gases, das die höhere Zähigkeit oder, wenn man will, die kleineren Moleküle hat. Auch die Geschwindigkeiten großer Schwebstoffteilchen in  $N_2/C_2H_2$  und  $N_2/C_2H_6$  scheinen in erster Linie durch die großen Zähigkeitsunterschiede dieser Gaspaare, welche im richtigen Sinn liegen, bestimmt zu sein. Bei der Diffusion von  $O_2$ , dessen Zähigkeit größer als die des Diffusionspartners  $N_2$  ist, ist bei großen

Teilchen die Geschwindigkeit beträchtlich größer als bei kleinen, und die Teilchen bewegen sich wieder in Richtung des zäheren Gases, das zugleich schwerer ist. Auch bei den Gasen  $C_3H_8$ ,  $CO_2$  und A zeigt sich der Einfluß der Zähigkeit (vgl. auch die Tabelle). A ist zäher als  $N_2$ . Wir nehmen an, daß dadurch und durch die Massenunterschiede die große negative Geschwindigkeit bei großen Teilchen zustande kommt. Bei  $CO_2$  ist der Massenunterschied gegen  $N_2$  etwa derselbe (strenggenommen etwas größer) wie bei A, die Zähigkeit von  $CO_2$  ist aber kleiner als die von  $N_2$ . So könnte der gegenüber A kleinere Absolutwert der Geschwindigkeit entstehen.  $C_3H_8$  hat denselben Massenunterschied wie  $CO_2$ , aber noch kleinere Zähigkeit als dieses. So könnte der wiederum gegenüber  $CO_2$  kleinere Absolutwert der Geschwindigkeit zustande kommen.

Für eine mehr quantitative Beschreibung der Geschwindigkeiten großer Teilchen machen wir für den Faktor  $\sigma_{12}$  der Diffusionsgleitung [s. (4) bzw. (8)] näherungsweise den Ansatz

$$\sigma_{12} = A \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + B \frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2}. \quad (12)$$

Es bezeichnen  $m_{1,2}$  die Massen,  $d_{1,2}$  die Durchmesser der Moleküle. A und B sollen Konstanten sein. Als Komponente 1 der Stickstoffgemische wählen wir stets  $N_2$ ; bei  $CO_2/C_3H_8$  ist  $CO_2$  als Komponente 1 gewählt.

Die Konstante B läßt sich aus den Isobaren  $N_2/C_2H_4$  zu  $B = -1,05$  bestimmen. Für die Konstante A erhält man aus  $N_2/O_2$  dann den Wert  $A = 0,95$ . Die gemessenen und berechneten  $\sigma_{12}$  sind in Tab. 1 enthalten. Man sieht, daß (12) nicht nur das richtige Vorzeichen liefert, sondern daß zwischen gemessenen und berechneten Werten auch recht gute Übereinstimmung besteht. Die Abweichung bei  $N_2/C_3H_8$  hängt damit zusammen, daß hier der  $\sigma_{12}$ -Wert nach (12) als Differenz zweier erheblich größerer Zahlen zustande kommt. In alle berechneten und gemessenen Größen gehen außerdem die Ungenauigkeiten der Moleküldurchmesser und der Diffusionskonstanten ein.

### Anhang

#### Theoretisches über die Kraft auf eine große Kugel im reinen Gas mit Temperaturgradient

Diese Frage ist schon von EPSTEIN (1929) behandelt worden: der Temperaturgradient bewirkt thermische Gleitung an der Oberfläche des suspen-

dierten Teilchens; die dadurch hervorgerufene Gleitströmung übt eine Kraft aus, welche eine Kugel entgegen dem Temperaturgradienten zu treiben sucht. Die EPSTEINSche Formel ist in Anm.<sup>3</sup> wiedergegeben und mit dem Experiment verglichen.

Die thermische Gleitung kann, zumindest für die Kugel, ähnlich behandelt werden wie die Diffusionsgleitung (siehe Abschn. I), was hier kurz dargelegt sei.

Es seien  $\lambda_a$ ,  $T_a$  der Wärmeleitkoeffizient und das Temperaturfeld im Gas,  $\lambda_i$ ,  $T_i$  das Entsprechende innerhalb der Kugel. Auf deren Oberfläche gilt

$$T_i = T_a; \quad \lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial n} = \lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial n} \quad (\text{Oberfläche}),$$

wo  $\partial/\partial n$  die Komponente des Gradienten normal zur Oberfläche bedeutet. Für die thermische Gleitgeschwindigkeit an der Oberfläche machen wir den üblichen Ansatz

$$\left( \mathbf{v} = \sigma \frac{\lambda}{p} \operatorname{grad} T_a \right)_{\text{tangential}}, \quad v_n = 0 \quad (\text{Oberfläche}),$$

während in großem Abstand das Gas in Ruhe sein soll:

$$\mathbf{v} = 0 \quad (\text{im Unendlichen}).$$

Für die Konstante  $\sigma$  der thermischen Gleitung gilt nach MAXWELLS Theorie von 1879<sup>8</sup>

$$\sigma = 1/5.$$

Jetzt denken wir uns  $T_i$  bzw.  $T_a$  analytisch fortgesetzt jeweils über den Kugelrand hinweg nach außen bzw. nach innen und betrachten die im ganzen Raum definierte Funktion \*

$$T' = \frac{\lambda_i T_i - \lambda_a T_a}{\lambda_i - \lambda_a}.$$

An der Oberfläche gilt  $T' = T_a$ ,  $\partial T'/\partial n = 0$ , so daß sich die Randbedingung für die Geschwindigkeit, ohne Unterscheidung der Komponenten, einfach so ausdrücken läßt:

$$\mathbf{v}' = \sigma \frac{\lambda}{p} \operatorname{grad} T' \quad (\text{Oberfläche}).$$

Wieder führen wir eine fiktive Geschwindigkeit  $\mathbf{v}'$  ein durch

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} - \sigma \frac{\lambda}{p} \operatorname{grad} T'$$

<sup>8</sup> J. C. MAXWELL, Phil. Trans. 170, 231 [1879].

\* Wegen der Möglichkeit des Auftretens von Singularitäten können dabei Komplikationen entstehen. Bei der Kugel treten im Außenraum aber keine Singularitäten von  $T'$  auf, ebenso nicht beim Rotationsellipsoid.

und erhalten als deren Randbedingungen

$$\begin{aligned}\mathbf{v}' &= 0 && \text{(Oberfläche),} \\ \mathbf{v}' &= -\sigma \frac{\lambda}{p} \operatorname{grad} T' && \text{(im Unendlichen).}\end{aligned}$$

Die NAVIER-STOKESCHEN Gleichungen gelten für  $\mathbf{v}'$  ebenfalls, auch die Kraft, berechnet aus  $\mathbf{v}'$ , ist dieselbe wie diejenige, welche die wirkliche Strömung  $\mathbf{v}$  hervorruft, weil sich beide nur um eine Potentialströmung unterscheiden. Damit ist das Gleitungsproblem für  $\mathbf{v}$  auf das gewöhnliche Haft-Problem für  $\mathbf{v}'$  zurückgeführt. Die Kraft ist daher nach STOKES

$$\mathbf{K}_T = -6\pi\eta r \sigma \frac{\lambda}{p} (\operatorname{grad} T')_\infty.$$

Unter dem Einfluß dieser Kraft und der STOKESCHEN Reibung bewegt sich die Kugel mit der Geschwindigkeit

$$\mathbf{v}_T = -\sigma \frac{\lambda}{p} (\operatorname{grad} T')_\infty.$$

Jetzt brauchen wir nur noch die Temperaturfunktionen  $T_{i,a}$  zu notieren

$$\begin{aligned}T_i &= \frac{3\lambda_a}{2\lambda_a + \lambda_i} \mathbf{r} \cdot (\operatorname{grad} T_a)_\infty; \\ T_a &= \left(1 + \frac{\lambda_a - \lambda_i}{2\lambda_a + \lambda_i} r_0^3 r^{-3}\right) \mathbf{r} \cdot (\operatorname{grad} T_a)_\infty.\end{aligned}$$

(Hier ist vorübergehend der Radiusvektor mit  $\mathbf{r}$ , der Kugelradius mit  $r_0$  bezeichnet.) Setzt man das in die Definition für  $T'$  ein, so erhält man sofort  $(\operatorname{grad} T')_\infty$  ausgedrückt durch  $(\operatorname{grad} T_a)_\infty$ , den Gradienten der Gastemperatur in großem Abstand vom Teilchen. Einsetzen in die obigen Formeln für die Kraft bzw. die Geschwindigkeit im Temperaturfeld liefert

$$\begin{aligned}\mathbf{K}_T &= -6\pi\eta r \frac{2\lambda_a}{2\lambda_a + \lambda_i} \sigma \frac{\lambda}{p} (\operatorname{grad} T_a)_\infty, \\ \mathbf{v}_T &= -\frac{2\lambda_a}{2\lambda_a + \lambda_i} \sigma \frac{\lambda}{p} (\operatorname{grad} T_a)_\infty.\end{aligned}$$

(Hier bedeutet  $r$  wieder den Kugelradius.) Setzt man darin MAXWELLS Wert für  $\sigma$  ein, so erhält man genau EPSTEINS Formeln.

Diese Methode ist auch in manchen anderen Fällen (bei nicht-kugeligen Teilchen) direkt anwendbar und erlaubt z. B. eine einfache Diskussion des thermischen Molekularmanometers von KLUMB und SCHWARZ<sup>9</sup> im Bereich hoher Drucke.

<sup>9</sup> H. KLUMB u. H. SCHWARZ, Z. Phys. **122**, 418 [1944].

## Untersuchung der thermischen Relaxation bei Düsenströmungen durch Analyse der gaskinetischen Geschwindigkeitsverteilung

Von O. HAGENA und W. HENKES

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule  
(Z. Naturforschg. **15 a**, 851—858 [1960]; eingegangen am 14. Juli 1960)

Es wird die thermische Relaxation bei der Erzeugung von Überschallströmungen im Übergangsgebiet zwischen gasdynamischer und molekularer Strömungsform aus der Geschwindigkeitsverteilung von Molekularstrahlen erschlossen, die durch Überführen der Überschallströmungen ins Hochvakuum gewonnen werden. Die Geschwindigkeitsverteilungen werden mit einer Laufzeitmethode bestimmt.

Die Methode wird auf Uranhexafluorid und Kohlendioxyd angewendet, wobei sich im ersten Fall eine starke, im zweiten dagegen erwartungsgemäß praktisch keine Druckabhängigkeit des Akkommmodationsgrades der Gesamtenergie ergibt.

Bei der Gas- und Isotopen trennung nach dem Trenndüsenverfahren<sup>1</sup> und bei der Erzeugung intensiver Molekularstrahlen mit Düsen<sup>2,3</sup> werden Überschallströmungen im Übergangsgebiet zwischen gasdynamischer und molekularer Strömungsform ver-

wendet. Für beide Anwendungen interessiert die Frage, inwieweit sich während der mit nur verhältnismäßig wenig gaskinetischen Zusammenstößen verlaufenden Expansion die inneren Freiheitsgrade der Moleküle am Energieaustausch beteiligen.

<sup>1</sup> E. W. BECKER, K. BIER u. H. BURGHOFF, Z. Naturforschg. **10 a**, 556 [1955]. — E. W. BECKER, W. BEYRICH, K. BIER, H. BURGHOFF u. F. ZIGAN, Z. Naturforschg. **12 a**, 609 [1957].

<sup>2</sup> A. KANTROWITZ u. J. GREY, Rev. Sci. Instrum. **22**, 328 [1951]. — G. B. KISTIAKOWSKY u. W. P. SLICHTER, Rev. Sci. Instrum. **22**, 333 [1951].

<sup>3</sup> E. W. BECKER u. K. BIER, Z. Naturforschg. **9 a**, 975 [1954].