

Über das bei der Gasdiffusion auftretende Druckgefälle

Von L. WALDMANN und K. H. SCHMITT

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
und dem Institut für angewandte Physik der Universität Mainz
(Z. Naturforschg. 16 a, 1343–1354 [1961]; eingegangen am 2. Oktober 1961)

Durch eine Kapillare, in der sich ein isothermes aber hinsichtlich der Zusammensetzung inhomogenes binäres Gasgemisch befindet, fließt ein Gesamtteilchenstrom, der sich additiv aus zwei Beiträgen zusammensetzt. Der eine Beitrag ist der Druckdifferenz an beiden Enden der Kapillare proportional, der andere der Differenz der Molenbrüche der einen Komponente an beiden Enden. Bei niedrigem Druck (große freie Weglänge) ergibt sich dies einfach durch Betrachtung der zugehörigen Molekularströmungen, bei hohem Druck (kleine freie Weglänge) wird die Vorstellung der Diffusionsgleitung zugrunde gelegt. Der zweite der genannten Beiträge ist im allg. um so größer, je größer der Massenunterschied der Komponenten ist. Wenn an den Enden der Kapillare abgeschlossene Vorratsbehälter mit anfänglich verschiedener Gaszusammensetzung aber gleichem Druck angebracht sind, so baut sich daher während der Diffusion ein Druckunterschied auf, der wieder abklingt in dem Maß, wie sich die Zusammensetzung ausgleicht. Der zeitliche Verlauf dieses Druckunterschieds wird berechnet und experimentell untersucht an den Gaspaaren N_2/H_2 , CO_2/N_2 , O_2/N_2 , N_2/C_2H_4 und A/CO_2 . Im letzten Fall ist das Vorzeichen der Druckdifferenz bei kleiner freier Weglänge umgekehrt wie bei größer. Dies war auf Grund früherer Erfahrungen an der Bewegung von Ölträpfchen in diffundierenden Gasen zu erwarten.

Bei der Diffusion eines binären Gasgemisches von niedrigem Druck durch ein poröses Medium entsteht ein Druckgefälle. Voraussetzung ist, daß die beiden Komponenten verschiedenes Molekulargewicht haben. Das ist seit langem bekannt¹. Der Porendurchmesser war bei diesen ersten Versuchen klein gegen die freie Weglänge des Gases. Um wohldefinierte Bedingungen zu haben, benutzt man statt des Diaphragmas besser eine hinreichend enge Kapillare mit Vorratsvolumina an den Enden. Die Gasstöße in der Kapillare spielen keine Rolle und die Deutung des Druckeffekts ist einfach: die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden völlig unabhängigen Komponenten sind verschieden; daraus resultiert ein einseitiger Teilchentransport, welcher ein Druckgefälle aufbaut.

Ein derartiges Druckgefälle tritt aber auch bei höherem Druck auf, wo der Kapillarendurchmesser groß gegen die freie Weglänge ist. Die ersten quantitativen Messungen² in diesem Gebiet liegen nicht so lange zurück und die genaue Erklärung² ist verwickelter: mit der Diffusion ist eine Gleitung der mittleren Teilchengeschwindigkeit des Gasgemisches längs der Kapillarenwand verknüpft; diese Diffusionsgleitung führt über die STOKES-NAVIER-Glei-

chungen wieder zu einem einseitigen Teilchentransport, der sich in einem Druckgefälle äußert.

Eng verwandt mit diesem Druckeffekt bei der Kapillarendiffusion ist eine andere Erscheinung, nämlich die Bewegung von suspendierten Teilchen in einem diffundierenden Gasgemisch. Diese wurde kürzlich theoretisch für niedrige und hohe Drucke behandelt^{3–5} und quantitativ^{4, 6} und qualitativ⁷ experimentell untersucht. Die Messungen⁴ zeigten, daß in manchen Fällen, z. B. beim N_2/C_2H_6 -Gemisch, die Bewegungsrichtung der Schwebstoffteilchen bei niedrigem Druck umgekehrt ist wie bei hohem. Zur Deutung dieser Beobachtung wurde eine empirische Formel für die Diffusionsgleitungs-Konstante aufgestellt, in die außer den Massen auch die Durchmesser der beiden Molekülsorten eingehen⁴. Nach dieser Formel sollte eine analoge Umkehr der Bewegungsrichtung z. B. auch beim A/CO_2 -Gemisch stattfinden, was jedoch seinerzeit nicht experimentell geprüft wurde.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist es u. a. diesen Vorzeichenwechsel an dem Druckeffekt bei der Diffusion durch eine Kapillare nachzuweisen. Er wurde tatsächlich gefunden. Die Apparatur war denkbar einfach und enthielt außer der Kapillare lediglich

¹ TH. GRAHAM, Quart. J. Sci. 2, 74 [1829], vgl. dazu K. F. HERZFELDS Artikel in MÜLLER-POUILLETS, Lehrbuch der Physik III/2, S. 78.

² H. A. KRAMERS u. J. KISTEMAKER, Physica 10, 699 [1943].

³ L. WALDMANN, Z. Naturforschg. 14 a, 589 [1959].

⁴ K. H. SCHMITT u. L. WALDMANN, Z. Naturforschg. 15 a, 843 [1960].

⁵ L. WALDMANN, On the Motion of Spherical Particles in Nonhomogeneous Gases, in Rarefied Gas Dynamics, ed. L. TALBOT, Academic Press, New York 1961, S. 323–344.

⁶ K. H. SCHMITT, Z. Naturforschg. 16 a, 144 [1961].

⁷ L. MILLER u. P. C. CARMAN, Nature, Lond. 186, 549 [1960].



ein Siliconöl-Manometer, das fast waagerechte Schenkel hatte und mikroskopisch abzulesen war. Leider war die Genauigkeit der Messungen an dem (auch schon früher untersuchten⁴⁾ isobaren Gemisch N₂/C₂H₄ und derjenigen an A/CO₂ durch den Umstand beeinträchtigt, daß sich Äthylen und Kohlendioxyd in dem Manometeröl merklich lösen. Wert wurde aber außerdem auf die Messung des zeitlichen Ablaufs des Druckunterschieds gelegt, und deshalb sind auch eine Reihe anderer Gaspaare untersucht worden.

Die vorliegende Arbeit unterscheidet sich von denjenigen von McCARTHY und MASON⁸ in zweierlei Hinsicht. Erstens treten in unserer Apparatur tatsächlich Druckdifferenzen auf, während die amerikanischen Autoren die Bewegung eines möglichst indifferenten „marker“ beobachteten. Zweitens wird hier die Vorstellung der Diffusionsgleitung zugrunde gelegt, während dort Verschwinden der mittleren Massengeschwindigkeit des Gasgemisches an der Wand angenommen wurde. Letzteres läuft auf Nullsetzen der Diffusionsgleitkonstante $\sigma_{12}^{(v)}$ (s. Anm.⁴⁾ hinaus und war für den Zweck der Arbeit von McCARTHY und MASON, nämlich die Relativmessung von Diffusionskoeffizienten, ohne großen Einfluß.

In einer unlängst erschienenen Arbeit untersuchen WICKE und HUGO⁹ den Einfluß der Diffusionsgleitung auf die Gegenstrom-Diffusion zweier Gase durch poröse Glasfritten. Die Autoren benutzen eine stationäre Meßmethode und verwenden Gase von stark verschiedenen Molekulargewichten; ihre Messungen sind bei Atmosphärendruck gemacht und reichen, wie die amerikanischen, nicht in das Gebiet großer freier Weglänge.

I. Theorie

§ 1. Bezeichnungen und Teilchenbilanz

Die Versuchsanordnung, welche wir betrachten wollen (s. Abb. 1), besteht aus der Kapillaren K vom Radius R und von der Länge L, mit den

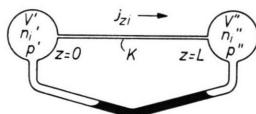


Abb. 1. Vereinfachtes Schema der Versuchsanordnung ($\delta p < 0$ angenommen).

⁸ K. P. McCARTHY u. E. A. MASON, Phys. Fluids 3, 908 [1960].

⁹ E. WICKE u. P. HUGO, Z. phys. Chem., N. F. 28, 401 [1961].

¹⁰ Der Index ∞ weist hier und im folgenden auf den nach

Vorratsvolumen V' , V'' an den Enden bei $z=0$ und $z=L$. Die Vorratsbehälter sind außerdem durch ein schräges Manometerrohr verbunden, dessen Schenkel, soweit nicht mit Flüssigkeit gefüllt, einen Teil von V' bzw. V'' bilden. V' und V'' sind daher zeitlich veränderlich. Die zeitlich veränderlichen Teilchendichten der beiden Gaskomponenten seien innerhalb V' bzw. V'' jeweils räumlich konstant angenommen und mit n'_i bzw. n''_i ($i = 1, 2$) bezeichnet. Diese Konstanz gilt dann auch für die Gesamtteilchendichten n' , n'' , wobei

$$n = n_1 + n_2 \quad \text{ist.}$$

Die zugehörigen Drucke

$$p = n k T$$

seien mit p' , p'' bezeichnet; alles sei isotherm. Der Teilchenstrom der Komponente i im Laborsystem sei längs der Kapillaren räumlich konstant (quasistationärer Fall) und werde, in der positiven z -Richtung gerechnet, mit j_{zi} bezeichnet.

Zufolge der Teilchenerhaltung gilt dann

$$-\frac{dn'_i V'}{dt} = \frac{dn''_i V''}{dt} = j_{zi}; \quad i = 1, 2. \quad (1.1)$$

Dabei ist als Ausdruck für die Inkompressibilität der Manometerflüssigkeit

$$\frac{d(V' + V'')}{dt} = 0$$

vorauszusetzen. Wenn keine Druckdifferenz am Manometer liegt, $p' = p'' = p_\infty$, so mögen die Vorratsbehälter die Volumen V'_∞ bzw. V''_∞ haben¹⁰. Wenn eine Druckdifferenz vorhanden ist und das Manometer sich momentan auf diese einstellt, dann gilt

$$V' = V'_\infty - \mu \delta p, \quad V'' = V''_\infty + \mu \delta p. \quad (1.2)$$

Dabei ist

$$\delta p = p'' - p' = k T \cdot \delta n = k T (n'' - n')$$

und μ bedeutet die positive Manometer-Konstante.

Indem wir (1.2) verwenden, können wir (1.1) auch in der Gestalt

$$\begin{aligned} -\frac{dn'_i}{dt} + \mu \frac{n'_i k T}{V'} \frac{d \delta n}{dt} &= \frac{1}{V'} j_{zi}, \\ \frac{dn''_i}{dt} + \mu \frac{n''_i k T}{V''} \frac{d \delta n}{dt} &= \frac{1}{V''} j_{zi} \end{aligned} \quad (1.3)$$

schreiben.

genügend langer Zeit sich einstellenden Gleichgewichtszustand hin, in dem alle Dichte- und damit Druckunterschiede verschwinden.

Die Teilchenbilanzen (1.1) oder (1.3) erlauben erst dann eine Aussage über den zeitlichen Ablauf, wenn der Zusammenhang der Teilchenströme j_{zi} mit den Teilchendichten n'_i, n''_i an den Enden der Kapillare bekannt ist. Dieser Zusammenhang ist i. allg. verwickelt und nur in zwei Grenzfällen einfach, nämlich wenn die freie Weglänge des Gases entweder sehr groß oder sehr klein ist im Vergleich zum Radius der Kapillaren. Diese beiden Grenzfälle seien nun gesondert behandelt.

§ 2. Der Fall großer freier Weglänge

In diesem Fall, dem der sog. Molekularströmung, hat man längs der kalibrierten Kapillaren einen in z genau linearen Übergang der Teilchendichten n_i von den Werten n'_i am einen Ende zu den Werten n''_i am anderen Ende und für die Teilchenströme gilt¹¹

$$j_{zi} = - \frac{2-a_i}{a_i} \cdot \frac{2\pi R^3 \bar{c}_i}{3L} \delta n_i. \quad (2.1)$$

Dabei sind $\delta n_i = n''_i - n'_i$

die Teilchendichtedifferenzen und

$$\bar{c}_i = \sqrt{8kT/\pi m_i} \quad (2.2)$$

bezeichnet die mittlere thermische Geschwindigkeit eines Moleküls der Masse m_i . Der Koeffizient a_i gibt an, welcher Bruchteil der Moleküle an der Kapillarenwand diffus reflektiert wird. Der Bruchteil $1-a_i$ wird elastisch reflektiert. Es ist praktisch $a_i=1$.

Für den Gesamt-Teilchenstrom

$$j_z = \sum_i j_{zi}$$

erhält man aus (2.1) mit den Molenbrüchen

$$\gamma_i = \frac{n_i}{n}; \quad \gamma_1 + \gamma_2 = 1; \quad \delta\gamma_1 = -\delta\gamma_2 \quad (2.3)$$

die Beziehung

$$j_z = -\pi R^2 \cdot \frac{2}{3} n \cdot \left[R \sum_i \frac{2-a_i}{a_i} \frac{\bar{c}_i \gamma_i}{p} \frac{\partial p}{\partial z} + R \left(\frac{2-a_1}{a_1} \bar{c}_1 - \frac{2-a_2}{a_2} \bar{c}_2 \right) \frac{\partial \gamma_1}{\partial z} \right]. \quad (2.1a)$$

Sie zeigt, daß zum Gesamtteilchenstrom das Gefälle des Drucks und dasjenige der Zusammensetzung beiträgt. Der letztere Beitrag ist bei gleichen a_i nach (2.2) der Differenz der reziproken Wurzeln aus den Massen proportional.

In den Gln. (1.3) sind die zweiten Glieder auf den linken Seiten quadratisch in den Teilchendichten, alle übrigen Glieder sind im Molekularströmungsfall linear in den Teilchendichten. Die quadratischen Glieder haben also hier konsequent wegzubleiben – sonst wären auch in (2.1) höhere Glieder hinzuzunehmen – und man hat einfach

$$-\frac{dn'_i}{dt} = \frac{1}{V_\infty} j_{zi}; \quad \frac{dn''_i}{dt} = \frac{1}{V_\infty''} j_{zi}.$$

Durch Addition dieser beiden Gleichungen und Verwendung von (2.1) kommt für die Dichtedifferenzen

$$d\delta n_i/dt = -\omega_i \delta n_i. \quad (2.4)$$

Für die Abklingkonstanten gilt

$$\omega_i = \frac{2-a_i}{a_i} \frac{2\pi R^3 \bar{c}_i}{3V_\infty L}. \quad (2.5)$$

Dabei ist das reduzierte Volumen V_∞ entsprechend

$$1/V = 1/V' + 1/V'' \quad (2.6)$$

eingeführt worden.

Der zeitliche Ablauf ist also durch

$$\delta n_i = \delta n_i(0) e^{-\omega_i t} \quad (2.7)$$

gegeben, woraus als Druckdifferenz

$$\delta p = kT \sum_i \delta n_i(0) e^{-\omega_i t} \quad (2.8)$$

folgt. Wir interessieren uns speziell für den Fall, daß anfänglich, für $t=0$, kein Unterschied der Gesamtteilchendichten und damit der Drucke in den beiden Behältern besteht:

$$n'(0) = n''(0) = n(0).$$

Mit den Molenbrüchen aus (2.3) hat man dann

$$\delta n_i(0) = n(0) \delta\gamma_i(0) \quad (2.9)$$

und somit

$$\delta p = p(0) \delta\gamma_1(0) (e^{-\omega_1 t} - e^{-\omega_2 t}) \quad (2.10)$$

als zeitlichen Verlauf der Druckdifferenz. Die Druckdifferenz nimmt zur Zeit

$$t^* = \frac{\log \omega_1/\omega_2}{\omega_1 - \omega_2} \quad (2.10a)$$

den extremalen Wert

$$\delta p^* = p(0) \delta\gamma_1(0) (e^{-\omega_1 t^*} - e^{-\omega_2 t^*}) \quad (2.10b)$$

an. Damit hat man experimentell prüfbare Beziehungen.

§ 3. Der Fall kleiner freier Weglänge

In diesem „hydrodynamischen“ Grenzfall sind die Gasstöße in der Kapillare wesentlich und der Ausgleich der Zusammensetzung geschieht durch

¹¹ M. v. SMOLUCHOWSKI, Ann. Phys., Lpz. 33, 1559 [1910].

Diffusion. Um den entsprechenden Ansatz für die Teilchenströme zu geben, sei eine allgemeine formale Bemerkung vorausgeschickt.

a) Die mittlere Massen- und Teilchen-geschwindigkeit

Es ist

$$j_{zi} = \pi R^2 \cdot \overline{n_i v_{zi}}, \quad (3.1)$$

wo n_i und v_{zi} die Teilchendichte und die mittlere Molekulargeschwindigkeit der Komponente i innerhalb der Kapillaren bedeuten. Durch das Überstreichen ist Mittelung über den Kapillarenquerschnitt bezeichnet. Die Geschwindigkeiten \mathbf{v}_i ¹² können auf zwei Weisen in zwei Anteile zerlegt werden

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v} + \mathbf{V}_i = \mathbf{w} + \mathbf{W}_i. \quad (3.2)$$

Dabei sollen \mathbf{v} und \mathbf{w} die mittlere Massen- und Teilchengeschwindigkeit des Gasgemisches bezeichnen, so daß also für die Eigen- oder Diffusionsgeschwindigkeiten \mathbf{V}_i und \mathbf{W}_i die Identitäten gelten

$$\sum_i \varrho_i \mathbf{V}_i = 0; \quad \sum_i n_i \mathbf{W}_i = 0.$$

Hier bedeutet $\varrho_i = n_i m_i$ die Massendichte der Komponente i .

Mit der Gesamt-Massendichte

$$\varrho = \varrho_1 + \varrho_2$$

hat man somit nach kurzer Rechnung

$$\begin{aligned} \mathbf{w} &= \mathbf{v} + \sum_i \frac{n_i}{\varrho} \mathbf{V}_i = \mathbf{v} + \frac{m_2 - m_1}{m m_1 m_2} \varrho_1 \mathbf{V}_1, \\ \mathbf{v} &= \mathbf{w} + \sum_i \frac{\varrho_i}{\varrho} \mathbf{W}_i = \mathbf{w} + \frac{m_1 - m_2}{\varrho} n_1 \mathbf{W}_1 \end{aligned} \quad (3.3)$$

als wechselseitige Umrechnungsformeln zwischen mittlerer Massen- und Teilchengeschwindigkeit.

b) Der Diffusionsansatz

Für die Diffusionsgeschwindigkeiten, zunächst diejenigen im System der mittleren Teilchengeschwindigkeit, gilt nun der Ansatz¹³

$$n_1 \mathbf{W}_1 = -n_2 \mathbf{W}_2 = -n D \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial r} + \frac{m_2 - m_1}{m} \gamma_1 \gamma_2 \frac{\partial p}{p \partial r} \right). \quad (3.4)$$

Dabei ist

$$m = m_1 \gamma_1 + m_2 \gamma_2 \quad (3.5)$$

eine mittlere Molekülmasse und D bezeichnet den binären Diffusionskoeffizienten. Wegen des Molen-

bruchs γ siehe (2.3). Das zweite Glied in der Klammer gibt die sog. Druckdiffusion. Mittels (3.2) und (3.3) folgt durch eine einfache Umrechnung für die Diffusionsgeschwindigkeiten im System der mittleren Massengeschwindigkeit

$$\varrho_1 \mathbf{V}_1 = -\varrho_2 \mathbf{V}_2 = \frac{m_1 m_2}{m} n_1 \mathbf{W}_1 \quad (3.6)$$

$$\text{auch } = -\varrho D \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{\varrho_1}{\varrho} + \frac{m_2 - m_1}{m} \frac{\varrho_1 \varrho_2}{\varrho^2} \frac{\partial p}{p \partial r} \right).$$

Die Druckdiffusion wird sich als unwesentlich erweisen, s. Abschnitt f dieses Paragraphen, und sei daher im weiteren fortgelassen.

Wir notieren uns noch den mit dieser Vernachlässigung aus (3.3), (3.4) oder (3.6) folgenden Zusammenhang

$$\mathbf{w} = \mathbf{v} + \frac{m_1 - m_2}{m} D \frac{\partial \gamma_1}{\partial r} \quad (3.7)$$

zwischen mittlerer Teilchen- und Massengeschwindigkeit.

Wir gehen jetzt zu den Teilchenströmen über. Die Teilchendichten n_i und damit auch die Diffusionsgeschwindigkeiten werden – außer von der Zeit – von z , der Koordinate längs der Kapillarenachse, nicht aber von der radialen Koordinate r , Abstand von der Kapillarenachse, abhängen. Dagegen wird die mittlere Massengeschwindigkeit v_z (und damit auch w_z) eine Funktion auch von r sein. Somit hat man als Teilchenströme nach (3.1), (3.2), (3.4) und (3.6)

$$j_{zi} = \pi R^2 \left(n_i v_z - \frac{m_1 m_2}{m m_i} \cdot n D \frac{\partial \gamma_i}{\partial z} \right) \quad (3.8)$$

oder auch

$$j_{zi} = \pi R^2 [n_i \overline{v_z} - n D (\partial \gamma_i / \partial z)]. \quad (3.9)$$

Bevor man diese Beziehungen weiter auswerten kann, muß Näheres über die mittlere Massen- oder Teilchengeschwindigkeit bekannt sein. Im hydrodynamischen Bereich ist diese durch die Stokes–Navierschen Gleichungen und gewisse Randbedingungen bestimmt, die nun formuliert werden sollen.

c) Die Randbedingungen für die Gasgeschwindigkeit; Diffusionsgleitung

Die Lösung der Stokes–Navierschen Gleichungen für die laminare Strömung eines einfachen Gases

¹² Wir schreiben vorübergehend Vektoren hin, anstatt nur die z -Komponenten anzugeben.

¹³ Siehe z. B. L. WALDMANN, Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck, FLÜGGES Handbuch der Physik, Springer-Verlag, Berlin 1958, Bd. 12, S. 413.

durch die Kapillare (POISEUILLE-Strömung) lautet bekanntlich

$$v_z = \frac{1}{4\eta} (r^2 - R^2) \frac{\partial p}{\partial z}. \quad (3.10)$$

Dabei ist η die Zähigkeit des Gases und als Randbedingung ist Verschwinden der Strömung an der Wand angenommen.

Diese Randbedingung wäre gewiß nicht ohne Bedenken auf Gemische zu übertragen. Warum sollte man hier gerade Verschwinden von \mathbf{v} an der Wand und nicht etwa Verschwinden von \mathbf{w} verlangen oder vielleicht etwas dazwischen?

Man kann phänomenologisch vorgehen, sich von (3.4) und (3.7) leiten lassen und – bei Ignorierung des Druckgefälles – feststellen, daß es neben \mathbf{v} (oder \mathbf{w}) im binären Gemisch nur den linear unabhängigen Vektor $\partial\gamma_1/\partial\mathbf{r}$ [oder $\partial(\varrho_1/\varrho)/\partial\mathbf{r}$] gibt. Er wird also in der Randbedingung erscheinen. Seine Normalkomponente – wieder bei Vernachlässigung der Druckdiffusion – verschwindet an der Wand gemäß (3.4), da ja dort die Normalkomponenten aller Teilchengeschwindigkeiten \mathbf{v}_i verschwinden. Somit wird die Randbedingung die schon früher⁴ benutzte Form haben

$$\mathbf{v} = \sigma_{12}^{(v)} D \frac{\partial\gamma_1}{\partial\mathbf{r}} \quad (\text{Wand}) \quad (3.11)$$

oder zufolge (3.7) damit äquivalent

$$\mathbf{w} = \sigma_{12} D \frac{\partial\gamma_1}{\partial\mathbf{r}} \quad (\text{Wand}). \quad (3.12)$$

Dabei sind $\sigma_{12}^{(v)} = -\sigma_{21}^{(v)}$ und

$$\sigma_{12} = \sigma_{12}^{(v)} + \frac{m_1 - m_2}{m} = -\sigma_{21} \quad (3.13)$$

dimensionslose Diffusionsgleitungskoeffizienten.

Eine tiefergehende Begründung und eine Berechnung dieser Koeffizienten hat von der kinetischen Theorie auszugehen, wie es KRAMERS und KISTEMAKER² taten unter Benutzung der MAXWELLSchen Methode von 1879. Diese Methode liefert als Randbedingung für die Tangentialkomponenten der Geschwindigkeiten in voller Allgemeinheit die Beziehung, s. Anm.⁵, Gl. (19),

$$\left[\sum_i \sqrt{m_i} \gamma_i v_{\mu i} = - \frac{1}{5p} \sum_i \sqrt{m_i} q_{\mu i} \right. \\ \left. + \sqrt{\frac{\pi k T}{2}} \frac{\eta}{p} \left(\frac{\partial v_u}{\partial x_v} + \frac{\partial v_v}{\partial x_u} \right) u_{\nu} \right]_{\text{tang}} \quad (\text{Wand}). \quad (3.14)$$

Darin numerieren die Indizes $\mu, \nu = 1, 2, 3$ die kartesischen Koordinaten (über ν ist zu summieren) und \mathbf{u} ist ein Einheitsvektor, normal zur Wand, ins Gas weisend. Der Vektor \mathbf{q}_i bezeichnet den Beitrag

der Komponente i zum Wärmestrom. Die beiden Terme auf der rechten Seite von (3.14) werden als thermische Gleitung und als Reibungsgleitung bezeichnet; sie kommen auch beim reinen Gas vor, interessieren in unserem Zusammenhang aber nicht. Um die Diffusionsgleitung aus (3.14) abzulesen, hat man darin \mathbf{v}_i gemäß (3.2) zu ersetzen. Indem wir die rechte Seite von (3.14) vernachlässigen, s. Abschnitt f, und – da dann alle Normalkomponenten ohnehin verschwinden – die Beschränkung auf die Tangentialkomponenten fallen lassen, erhalten wir sogleich

$$\left(\sum_i \sqrt{m_i} \gamma_i \right) \mathbf{v} = - \sum_i \sqrt{m_i} \gamma_i \mathbf{V}_i \quad (\text{Wand}).$$

Für das binäre Gemisch folgt nach (3.6) mit (3.4) durch kurze Rechnung

$$\mathbf{v} = \sigma_{12, \text{K.K.}}^{(v)} \cdot D \left(\frac{\partial\gamma_1}{\partial\mathbf{r}} + \frac{m_2 - m_1}{m} \gamma_1 \gamma_2 \frac{\partial p}{p \partial\mathbf{r}} \right) \quad (\text{Wand}) \quad (3.15)$$

mit dem KRAMERS-KISTEMAKERSchen Wert² für den Diffusionsgleitungskoeffizienten

$$\sigma_{12, \text{K.K.}}^{(v)} = - \frac{\sqrt{m_1 m_2} (m_1 - m_2)}{m (m + \sqrt{m_1 m_2})} \quad (3.16)$$

oder nach (3.13)

$$\sigma_{12, \text{K.K.}} = \frac{m_1 - m_2}{m + \sqrt{m_1 m_2}}. \quad (3.16a)$$

Vernachlässigung des Druckgefälles führt somit wieder zu der Form (3.11) oder (3.12) der Randbedingung zurück, wobei man aber jetzt einen Anhaltspunkt für die Größe des Gleitungskoeffizienten hat.

Die mit der MAXWELLSchen Näherungsmethode gewonnene Formel (3.16a) ist von begrenzter Genauigkeit, besonders bei kleinem relativen Massenunterschied der Komponenten. In diesem Fall hat sich zur Beschreibung der Bewegung von Öltröpfchen in diffundierenden Gasen – Gl. (12) aus⁴ – die empirische Beziehung

$$\sigma_{12} = 0,95 \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} - 1,05 \frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2} \quad (3.17)$$

bewährt. Diese besagt, daß auch bei isobaren Komponenten eine Diffusionsgleitung stattfindet, proportional der relativen Differenz der Moleküldurchmesser $d_{1,2}$.

d) Das kombinierte Reibungs- und Diffusionsproblem

Mit der Randbedingung (3.11) ergibt sich nun an Stelle von (3.10) das Strömungsprofil

$$v_z = \frac{1}{4\eta} (r^2 - R^2) \frac{\partial p}{\partial z} + \sigma_{12}^{(v)} D \frac{\partial\gamma_1}{\partial z} \quad (3.18)$$

und, über den Querschnitt gemittelt,

$$\bar{v}_z = \frac{2}{R^2} \int_0^R v_z r \, dr = - \frac{R^2}{8 \eta} \frac{\partial p}{\partial z} + \sigma_{12}^{(v)} D \frac{\partial \gamma_1}{\partial z}. \quad (3.19)$$

Nach (3.7) und (3.13) hat man auch

$$\bar{w}_z = - \frac{R^2}{8 \eta} \frac{\partial p}{\partial z} + \sigma_{12} D \frac{\partial \gamma_1}{\partial z}. \quad (3.20)$$

Diese Ausdrücke für \bar{v}_z oder \bar{w}_z sind in (3.8) oder (3.9) einzutragen, wodurch jene Gleichungen – die Teilchenströme j_{zi} sind ja von z unabhängig – zu nichtlinearen Differentialgleichungen 1. Ordnung in z für die Teilchendichten n_i (oder p und γ_1) werden. Die Lösung dieser Differentialgleichungen liefert die j_{zi} als Funktionen der Teilchendichten n_i' , n_i'' an den Enden der Kapillare. Einsetzen dieser Funktionen in (1.3) würde sodann den zeitlichen Ablauf von n_i' , n_i'' und damit auch der Druckdifferenz zwischen den Behältern geben.

Für den Gesamt-Teilchenstrom

$$j_z = \sum_i j_{zi}$$

gilt übrigens nach (3.9) und (3.20)

$$j_z = \pi R^2 n \bar{w}_z = - \pi R^2 n \left[\frac{R^2}{8 \eta} \frac{\partial p}{\partial z} - \sigma_{12} D \frac{\partial \gamma_1}{\partial z} \right], \quad (3.20a)$$

was mit der für die Molekularströmung gültigen Formel (2.1a) zu vergleichen ist. Wieder entsteht der Gesamtteilchenstrom aus zwei Beiträgen, einem des Druckgefälles und einem des Gefälles der Zusammensetzung.

Eine geschlossene Lösung des vollständigen Reibungs-Diffusions-Problems ist nicht möglich, zumal ja auch die Viskosität noch von der Zusammensetzung abhängt. Man kann allenfalls den ersten Schritt, die Integration von (3.9) mit (3.20) ausführen, was KRAMERS und KISTEMAKER² und McCARTHY und MASON⁸ getan haben.

Insbesondere gilt, wenn der Gesamt-Teilchentransport verschwindet ($\bar{w}_z = 0$), nach (3.20)

$$\frac{dp}{dz} = \frac{8 \eta D}{R^2} \sigma_{12} \frac{dy_1}{dz}.$$

Dies ist die Ausgangsgleichung in Anm.². Sie gilt für die bei abgeschlossenen Behältern sich einstellende extreme Druckdifferenz, s. u. (3.28).

Um die Integration der Zeitgleichungen (1.3) zu vollziehen, wollen wir jetzt das Problem linearisieren.

e) Linearisierung

Wir beschränken uns also nun auf den Fall kleiner Unterschiede

$$\delta n_i \ll n_{i\infty}, \text{ d. h. auch } \delta p = k T \delta n \ll p_\infty = k T n_\infty.$$

Zur Vorbereitung der Linearisierung notieren wir die aus (1.3) durch Division mit n_i' bzw. n_i'' und Addition folgende Beziehung

$$\frac{d \log(n_i''/n_i')}{dt} + \mu \frac{k T}{V} \frac{d \delta n}{dt} = \left(\frac{1}{n_i' V'} + \frac{1}{n_i'' V''} \right) j_{zi};$$

wegen V s. (2.6). Im Fall kleiner Unterschiede folgt daraus

$$\frac{d \delta n_i}{n_{i\infty} dt} + \mu \frac{k T}{V_\infty} \frac{d \delta n}{dt} \approx \frac{1}{n_{i\infty} V_\infty} j_{zi}. \quad (3.21)$$

Dabei ist in derselben Näherung nach (3.9) und (3.20)

$$j_{zi} \approx \pi R^2 (n_{i\infty} \bar{w}_z - n_\infty D \delta \gamma_i / L) \quad (3.22)$$

$$\text{mit } \bar{w}_z \approx - R^2 \delta p / 8 \eta L + \sigma_{12} D \delta \gamma_1 / L. \quad (3.23)$$

Statt (3.21) kann man auch schreiben

$$\left(1 + \frac{\mu p_\infty}{V_\infty} \right) \frac{d \delta p}{p_\infty dt} + \frac{d \delta \gamma_i}{\gamma_{i\infty} dt} \approx \frac{\pi R^2}{V_\infty} \left(\bar{w}_z - \frac{D}{\gamma_{i\infty} L} \delta \gamma_i \right). \quad (3.24)$$

Das sind mit (3.23) zwei lineare Gleichungen für δp und $\delta \gamma_1 = - \delta \gamma_2$.

Zur Auswertung bilden wir zunächst die Differenz der beiden Gln. (3.24) für $i = 1$ und 2 und erhalten

$$\frac{d \delta \gamma_1}{dt} = - \omega_\gamma \delta \gamma_1 \quad (3.25)$$

$$\text{mit } \omega_\gamma = \pi R^2 D / L V_\infty. \quad (3.26)$$

Der Unterschied der Molenbrüche klingt also exponentiell ab

$$\delta \gamma_i = \delta \gamma_i(0) e^{-\omega_\gamma t}. \quad (3.27)$$

Nun multiplizieren wir (3.24) mit $\gamma_{i\infty}$ und addieren die beiden Gleichungen für $i = 1$ und 2. Das liefert, (3.23) und (3.26) benutzend,

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{\mu p_\infty}{V_\infty} \right) \frac{d \delta p}{p_\infty dt} &= \frac{\pi R^2}{V_\infty} \bar{w}_z \\ &= - \frac{\pi R^4}{8 \eta L V_\infty} \delta p + \sigma_{12} \omega_\gamma \delta \gamma_1. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Mit Einführung der Abklingkonstanten

$$\omega_p = \pi R^4 p_\infty / [8 \eta L V_\infty (1 + \mu p_\infty / V_\infty)] \quad (3.29)$$

lautet (3.28)

$$\frac{d \delta p}{p_\infty dt} = - \omega_p \frac{\delta p}{p_\infty} + \frac{\sigma_{12}}{1 + \mu p_\infty / V_\infty} \omega_\gamma \delta \gamma_1. \quad (3.28a)$$

Die Lösung von (3.28a) mit (3.27) und mit der

Anfangsbedingung $\delta p(0) = 0$ lautet

$$\delta p = p_\infty \frac{\sigma_{12}}{1 + \mu p_\infty/V_\infty} \frac{\omega_\gamma}{\omega_p - \omega_\gamma} (e^{-\omega_\gamma t} - e^{-\omega_p t}) \cdot \delta \gamma_1(0),$$

wie man sofort verifiziert. Nach (3.26) und (3.29) kann man statt dessen auch

$$\delta p = \sigma_{12} \frac{8 \eta D}{R^2 (1 - \omega_\gamma/\omega_p)} (e^{-\omega_\gamma t} - e^{-\omega_p t}) \cdot \delta \gamma_1(0) \quad (3.30)$$

schreiben.

Aus (3.30) ist ersichtlich, daß die Druckdifferenz δp vom Wert 0 über einen Extremalwert wieder exponentiell dem Wert 0 zustrebt. Der Extremalwert δp^* werde zur Zeit t^* erreicht. Es ist

$$t^* = \frac{\log \omega_p/\omega_\gamma}{\omega_p - \omega_\gamma} \quad (3.30a)$$

und

$$\delta p^* = \sigma_{12} \frac{8 \eta D}{R^2 (1 - \omega_\gamma/\omega_p)} (e^{-\omega_\gamma t^*} - e^{-\omega_p t^*}) \delta \gamma_1(0). \quad (3.30b)$$

Nun ist nach (3.26) und (3.29)

$$\frac{\omega_p}{\omega_\gamma} = \frac{R^2 p_\infty}{8 \eta D (1 + \mu p_\infty/V_\infty)}. \quad (3.31)$$

Größenordnungsmäßig gilt mit der mittleren thermischen Geschwindigkeit c und der freien Weglänge l

$$\eta \approx n m c l; \quad D \approx c l. \quad (3.32)$$

Also hat man

$$\frac{\omega_p}{\omega_\gamma} \approx \left(\frac{R}{l}\right)^2 \frac{1}{1 + \mu p_\infty/V_\infty}.$$

Da für die Gültigkeit der hydrodynamischen Näherung $R \gg l$ vorauszusetzen ist, gilt also erst recht

$$\omega_p \gg \omega_\gamma \quad (3.33)$$

– der μ enthaltende Faktor in der vorhergehenden Gleichung ändert daran nichts – und man hat nach (3.30a)

$$t^* \approx \frac{1}{\omega_p} \log \frac{\omega_p}{\omega_\gamma}. \quad (3.34)$$

Nach (3.30b) ist der zugehörige Extremalwert

$$\delta p^* \approx \sigma_{12} \frac{8 \eta D}{R^2} \left(1 - \frac{\omega_\gamma}{\omega_p} \log \frac{\omega_p}{\omega_\gamma}\right) \delta \gamma_1(0) \quad (3.35)$$

$$\rightarrow \sigma_{12} \frac{8 \eta D}{R^2} \delta \gamma_1(0) \quad \text{für } p \rightarrow \infty.$$

Dieser Extremalwert wird also nach verhältnismäßig kurzer Zeit – vgl. (3.34) – erreicht und der Wiederabfall der Druckdifferenz findet nach (3.30) und (3.33) praktisch mit der Abklingkonstanten ω_γ statt.

Damit hat man experimentell nachprüfbare Beziehungen. Gl. (3.35) insbesondere gibt an, wie der Diffusionsgleitungskoeffizient σ_{12} zu ermitteln ist.

f) Begründung für das Weglassen der Druckdiffusion und der Reibungsleitung

Wir haben im Diffusionsansatz (3.8) oder (3.9) und in der Randbedingung (3.11) oder (3.12) den Druckdiffusionsterm, welcher in (3.4) bzw. (3.15) vorkam, weggelassen. Dies ist nötig für die Konsequenz der Näherung, was an (3.11) bzw. (3.15) dargelegt sei.

Nach (3.10) ist ungefähr

$$\frac{\partial p/p}{\partial z} \approx \eta v_z/p R^2,$$

so daß bei größenordnungsmäßiger Berücksichtigung des Druckglieds die Randbedingung (3.15) lautet

$$\mathbf{v} [1 + ((D \eta/p R^2))] = \sigma_{12}^{(v)} \cdot D \frac{\partial \gamma_1}{\partial \mathbf{r}}. \quad (3.36)$$

Dabei haben wir, statt des KRAMERS-KISTEMAKERSchen Werts, wieder einen allgemeinen Diffusionsgleitungskoeffizienten eingesetzt. Nun ist nach (3.32)

$$D \eta/p R^2 \approx (l/R)^2.$$

Da die rechte Seite von (3.36) durch den Diffusionskoeffizienten selbst von der ersten Potenz in der freien Weglänge l ist, ist also das Korrekturglied links in (3.36) konsequent wegzulassen, d. h. (3.36) wie geschehen durch (3.11) zu ersetzen.

Eine ähnliche Abschätzung gilt auch für die Reibungsleitung, den letzten Term rechts in (3.14). Deren Berücksichtigung würde die linke Seite von (3.15) ungefähr um einen Faktor

$$1 + ((c \eta/p R))$$

korrigieren. Nach (3.32) ist aber

$$c \eta/p R \approx l/R,$$

so daß auch dieses Korrekturglied, wenngleich relativ größer als der Druckdiffusionsterm, in (3.11) konsequent weggelassen ist.

Aus den gleichen Gründen sind auch Gl. (3.30) oder (3.30 a und b) wegen der Nenner $1 - \omega_\gamma/\omega_p$ inkonsistent, wenn man ω_p und ω_γ als hydrodynamische Abklingkonstanten auffaßt, d. h. ihnen die durch (3.26 und 3.29) gegebene Druckabhängigkeit zuschreibt. Erst in der asymptotischen Formel (3.35) ist diese Inkonsistenz beseitigt. Es steht aber nichts im Wege die Druckabhängigkeit von $\omega_{p,\gamma}$ zunächst offenzulassen; dann braucht man sich nicht auf den asymptotischen Fall zu beschränken und Gl. (3.30) erhält allgemeine formale Gültigkeit.

II. Experimente

§ 4. Apparatur und Meßmethode

Den grundsätzlichen Aufbau der Apparatur zeigt Abb. 2. Die beiden Vorratsvolumen $V' \approx 60 \text{ cm}^3$ und $V'' \approx 30 \text{ cm}^3$ werden durch Glasrohre von etwa $0,8 \text{ cm}$ Innendurchmesser zu beiden Seiten der Kapillaren K_1 , K_2 gebildet. Um zu erträglichen Meßzeiten zu kommen, müssen V' , V'' möglichst klein gehalten werden. Daß

V' etwa doppelt so groß ist wie V'' , ist durch die Volumen der Eckhähne H_1 , H_2 und des Kurzschlußhahnes H_3 bedingt. Die beiden Kapillaren sind 4,8 cm lang. Ihre Durchmesser wurden mikroskopisch für K_1 zu $R_1 = 0,99 \cdot 10^{-2}$ cm und für K_2 zu $R_2 = 0,76 \cdot 10^{-2}$ cm bestimmt.

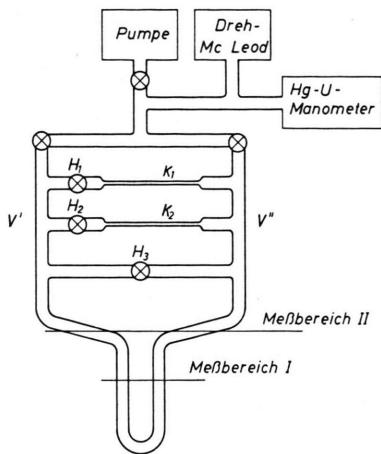


Abb. 2. Die Apparatur.

Im Differenzdruckmanometer befindet sich Siliconöl M 10, dessen niedrige kinematische Zähigkeit (10 cSt bei 20 °C) eine verzögerungsfreie Verschiebung im Manometerrohr garantiert. Je nach der Höhe des Ölstandes im Manometer, der mikroskopisch abgelesen wird, erhält man die beiden Meßbereiche I und II verschiedener Empfindlichkeit.

Vor jeder Messung wird die Apparatur ausgepumpt. Sodann läßt man mittels eines Nadelventils das eine Gas in eines der Vorratsvolumen einströmen, wobei das Öl im Manometer in das andere Volumen ausweicht. Anschließend wird in dieses Volumen soviel vom anderen Gas eingelassen, bis das Öl wieder auf der Nullmarke steht. Der Totaldruck kann mit einem Hg-U- oder mit einem Dreh-McLEOD-Manometer gemessen werden.

Im empfindlicheren Meßbereich II verlagerte sich beim Hantieren an der Apparatur, z. B. beim Betätigen der Hähne während des Einfüllens der Gase, der Nullpunkt gelegentlich geringfügig. Dies wurde vor der Messung ignoriert und der genaue Nullpunkt nach der Messung durch Kurzschluß des Manometers bestimmt. Dies war zulässig, weil — wie wir später sehen werden — ein vor Einsetzen der Diffusion vorhandener Druckunterschied zwischen V' und V'' sich sehr viel rascher ausgleicht als der während der Diffusion entstehende.

Die Apparatur konnte aus konstruktiven Gründen nicht in einen Thermostaten gebracht werden. Ein durch Temperaturunterschiede in V' bzw. V'' bedingter Fehler war aber — wenn man nicht gerade eine Rohrleitung mit der Hand umfaßte — wegen des gedrängten Baues der Apparatur und wegen der im Vorhergehenden angeführten Gründe nicht zu beobachten. Die Messungen fanden bei 20 °C statt.

Man muß sich noch überlegen, ob innerhalb der Volumen V' und V'' lokale Konzentrationsunterschiede der darin befindlichen Gaskomponenten sich genügend rasch ausgleichen. Ein Unterschied im Molenbruch gleicht sich innerhalb eines Rohres der Länge L_V exponentiell mit einer Relaxationszeit $t_0 \sim L_V^2/D$ (D = Diffusionskoeffizient) aus. Daraus schätzt man für die maximal vorkommenden Drucke (20 Torr) z. B. für N_2/O_2 eine Ausgleichszeit von höchstens 5 min. Im Vergleich zur Dauer der Diffusion durch die Kapillare ist diese Zeit vernachlässigbar.

§ 5. Messung der Abklingkonstanten ω_p

Die Abklingkonstante ω_p wurde aus dem zeitlich exponentiellen Ausgleich eines im Meßbereich I bzw. II eingestellten Druckunterschiedes des Gases N_2 über die Kapillaren 1 bzw. 2 in Abhängigkeit vom Druck p_∞ bestimmt (Abb. 3). Bei genügend

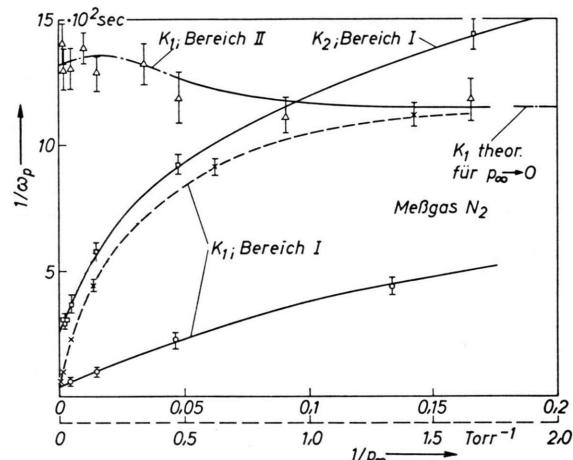


Abb. 3. Abklingkonstante ω_p in Abhängigkeit vom Druck für die Kapillaren K_1 (\circ) und K_2 (\square) im Meßbereich I und für K_1 (\triangle) im Meßbereich II. Für die gestrichelte Kurve (K_1 , Bereich I) gilt der gestrichelte Abszissenmaßstab.
Meßgas N_2 .

hohem Druck ($R \ll l$) gilt für ω_p Gl. (3.29), bei genügend niedrigem Druck ($R \gg l$) gilt Gl. (2.5). Die Messungen interessieren insbesondere bei hohen Drucken, weil sich daraus mittels (3.29) die Manometerkonstante μ bestimmen läßt. Wir schreiben (3.29) um in

$$\omega_p^{-1} = (8 \eta L V_\infty / \pi R^4) [p_\infty^{-1} + (\mu/V_\infty)]. \quad (5.1)$$

Aus den Kurven in Abb. 3 erhält man leicht den Ordinatenabschnitt

$$\omega_p^{-1} = 8 \eta L \mu / \pi R^4 \text{ für } p_\infty^{-1} = 0 \quad (5.2)$$

und die Anfangsneigung

$$d\omega_p^{-1}/dp_\infty^{-1} = 8 \eta L V_\infty / \pi R^4. \quad (5.3)$$

Bei bekanntem μ kann man daraus V_∞ und R berechnen. Dies werden wir für den Meßbereich I tun. Mit dem so bekannten R werden wir dann μ für den Meßbereich II ermitteln.

a) Meßbereich I

In diesem Bereich konnte unsere Manometerkonstante μ direkt aus der Manometerempfindlichkeit

$$E_I = q/\mu = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr/mm Öl}$$

gefunden werden, die ihrerseits mittels Hg-Manometer bestimmt wurde ($q = 0,166 \text{ cm}^2$ = Querschnitt des Manometerrohres). Es ergab sich

$$\mu_I = 0,221 \text{ cm}^3/\text{Torr}.$$

Aus (5.2) und (5.3) berechnen wir nun R und $V_{\infty, I}$ (letzteres wesentlich genauer als es mittels der geschätzten Volumen V'_∞, V''_∞ möglich ist) und vergleichen mit den gemessenen Größen. Man erhält

$$(\mu/V_\infty)_I = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}^{-1} \quad \text{für } K_1 \text{ und } K_2$$

und daraus

$$\begin{aligned} V_{\infty, I} &= 22,1 \text{ cm}^3 & (\text{geschätzt: } 20 \text{ cm}^3), \\ R_1 &= 0,98 \cdot 10^{-2} \text{ cm} & (0,99 \cdot 10^{-2} \text{ cm}) \\ R_2 &= 0,61 \cdot 10^{-2} \text{ cm} & (0,76 \cdot 10^{-2} \text{ cm}). \end{aligned}$$

Die eingeklammerten R -Werte wurden mikroskopisch gemessen.

Bei der späteren Auswertung finden die genaueren, berechneten Daten Verwendung. Wegen der schlechten Übereinstimmung des gemessenen und berechneten Radius R_2 der Kapillare K_2 (sie ist vermutlich beim Anschmelzen etwas zusammengelaufen) werden die mit ihr gewonnenen Ergebnisse nicht ausgewertet.

b) Meßbereich II

In diesem Bereich wurde die Abklingkonstante ω_p nur für K_1 in Abhängigkeit vom Druck gemessen (Abb. 3). Die entsprechende Kurve hat für großen Druck vermutlich den strichpunkteten Verlauf, da nach (5.3) die Anfangsneigung unabhängig von μ ist, also gleich derjenigen der Kurve $K_{1, I}$ sein sollte. Für niedrige Drücke strebt die Kurve $K_{1, II}$ asymptotisch gegen den theoretischen Wert, der nach (2.5) berechnet ist mit $a = 1$. Das gleiche gilt übrigens für den Bereich I, was man aus der gestrichelten Kurve ersieht, deren Abszissenmaßstab zehnfach verkürzt ist.

Das Volumen $V_{\infty, II}$ betrug $21,4 \text{ cm}^3$. Es war wegen des erhöhten Ölstandes im Bereich II etwas klei-

ner als $V_{\infty, I}$; V'_∞ und V''_∞ werden nämlich jeweils um etwa 1 cm^3 kleiner. Aus Abb. 3 erhält man nun über (5.2)

$$\mu_{II} = 7,6 \text{ cm}^3/\text{Torr}$$

$$\text{oder} \quad E_{II} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ Torr/mm Öl}.$$

§ 6. Die Ergebnisse der Diffusionsmessungen

Gemessen wurde stets die bei der Diffusion zweier Gase sich ausbildende Druckdifferenz δp als Funktion der Zeit. Bei der Diffusion von N_2/H_2 fand wegen des großen Effektes der unempfindlichere Bereich I, bei der Diffusion der übrigen Gaspaare A/N_2 , CO_2/N_2 , O_2/N_2 , N_2/C_2H_4 und A/CO_2 der Meßbereich II Verwendung.

a) Messungen im Bereich I bei der Diffusion N_2/H_2

Abb. 4 zeigt die zeitliche Abhängigkeit der bei der Diffusion N_2/H_2 durch K_1 entstehenden Druckdifferenz bei acht verschiedenen Drucken als Para-

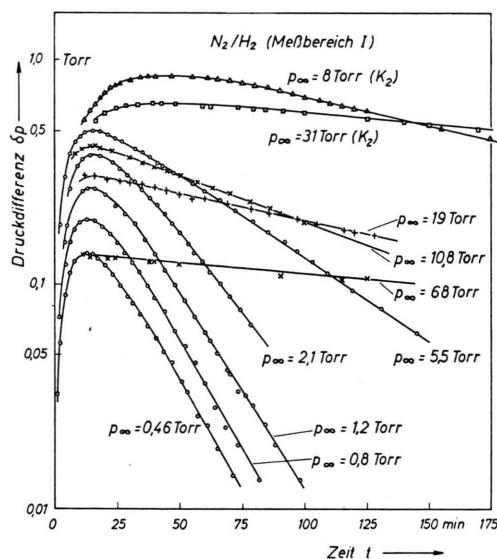


Abb. 4. Abhängigkeit der Druckdifferenz δp von der Zeit bei der Diffusion von N_2/H_2 durch die Kapillare K_1 bei verschiedenen Drucken p_∞ ; die beiden oberen Kurven beziehen sich auf die Kapillare K_2 .

meter; zwei weitere Kurven beziehen sich auf die enge Kapillare K_2 . Der höhere Druck tritt stets auf der H_2 -Seite auf. Alle Kurven durchlaufen ein Maximum und fallen dann exponentiell ab (linear in dem logarithmischen Diagramm). Dieser Abfall ist im Gebiet hohen Druckes, für K_1 oberhalb etwa

5 Torr, nach (3.30) und (3.33) allein durch ω_p , d. h. nach (3.26) durch den Diffusionskoeffizienten bestimmt. Unterhalb 5 Torr fallen die Kurven wegen des großen Massenunterschiedes zwischen N_2 und H_2 praktisch mit der zu N_2 gehörenden Abklingkonstanten, erster Term rechts in (2.10). Der Abfall ist unabhängig vom Druck, im Einklang mit (2.5).

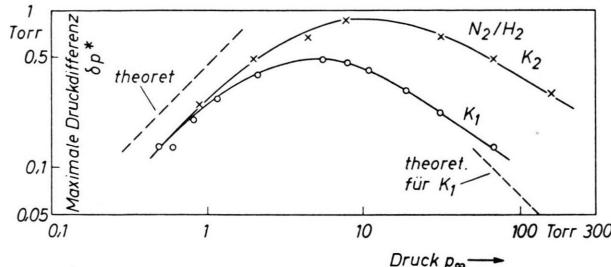


Abb. 5. Maximale Druckdifferenz δp^* als Funktion des Druckes p_∞ bei der Diffusion von N_2/H_2 durch zwei Kapillaren K_1 , K_2 von verschiedenem Radius. Theoretische Werte nach (2.10 a und b) für $p_\infty \rightarrow 0$ bzw. nach (3.35) für $p_\infty \rightarrow \infty$ mit $\sigma_{12} = 1,16$ aus (3.16 a).

In Abb. 5 sind die zum Maximum der Kurven von Abb. 4 gehörenden Druckdifferenzen δp^* in Abhängigkeit vom Druck p_∞ für die beiden Kapillaren K_1 und K_2 wiedergegeben. Im Verlauf ähnliche Kurven findet man bei den Radiometererscheinungen, nämlich Anwachsen des Effektes (z. B. Ausschlag eines Radiometersystems) proportional zum Druck und, nach einem Maximum, einen Abfall umgekehrt proportional zum Druck. Bei niedrigem Druck, d. h. links vom Maximum in Abb. 5 ist δp^* unabhängig vom Radius der Kapillaren. Die relativ große Abweichung vom theoretischen Wert, der mit $a_i = 1$ nach (2.10a) und (2.10b) berechnet ist, können wir nicht erklären. Auf den Einfluß des Koeffizienten a_i kann die Diskrepanz nicht zurückgeführt werden. Bei hohem Druck (rechts vom Maximum) macht sich der Einfluß der Kapillarradien geltend, vgl. den Faktor $1/R^2$ in (3.30) und (3.30b). Auffallend ist, daß der Abfall bei großem p_∞ flacher ist als er nach der Theorie, Gl. (3.35) für $p_\infty \rightarrow \infty$, sein sollte. Das hat zur Folge, daß die Gleitungs koeffizienten mit wachsendem p_∞ nicht konstant werden, sondern weiter wachsen (s. Tab. 1).

b) Messungen im Bereich II bei der Diffusion von A/N_2 , CO_2/N_2 , O_2/N_2 , N_2/C_2H_4 und A/CO_2

Die Gase sind in solcher Reihenfolge genannt, daß im Fall kleiner freier Weglänge (hoher Druck)

der höhere Druck sich auf Seite der erstgenannten Komponente einstellt. In Abb. 6 ist die Druckdifferenz δp für den (hohen) Druck $p_\infty = 10,6$ Torr dargestellt; der Verlauf der Kurven ist ähnlich wie bei

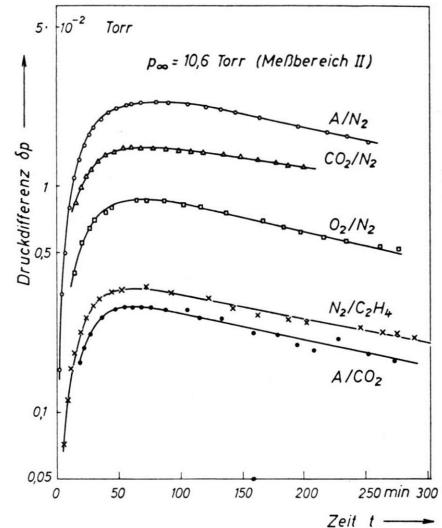


Abb. 6. Druckdifferenz δp in Abhängigkeit von der Zeit bei der Diffusion von A/N_2 , CO_2/N_2 , N_2/O_2 , N_2/C_2H_4 und A/CO_2 durch die Kapillare K_1 beim Druck $p_\infty = 10,6$ Torr. Druck auf der Seite des erstgenannten Gases erhöht.

N_2/H_2 bei hohem Druck, nur wird das Maximum später erreicht, was man aus (3.34) mit (3.26) und (3.29) versteht. Leider bereiteten die Messungen an den besonders interessanten Gaspaaren N_2/C_2H_4 und A/CO_2 besondere Schwierigkeiten, weil die hier auftretenden Druckeffekte schon fast an der Nachweisgrenze des Manometers liegen und weil außerdem sich C_2H_4 und CO_2 in Siliconöl lösen. Das zeigte sich daran, daß bei geschlossenen Hähnen H_1 , H_2 und H_3 in dem Volumen, welches C_2H_4 bzw. CO_2 enthielt, der Druck ständig langsam fiel. Messungen waren überhaupt nur möglich wegen des großen Unterschiedes von ω_p und ω_γ (s. Tab. 1). Dieser bewirkt nämlich einen raschen Ausgleich des infolge der Pumpwirkung des Siliconöls entstehenden Druckunterschiedes, während die auf Grund der Diffusion sich ausbildende Druckdifferenz bestehen bleibt. Man kann natürlich unter solchen Umständen keine allzu genauen Ergebnisse erhalten. Jedoch zeigen die Messungen eindeutig, daß bei der Diffusion des isobaren Gaspaars N_2/C_2H_4 infolge der Diffusionsleitung der Druck auf der N_2 -Seite höher als auf der C_2H_4 -Seite ist, wie man es auf Grund früherer Messungen⁴ zu erwarten hat. Bei dem Paar A/CO_2 ist bei

Gase	N ₂ /H ₂			A/N ₂			CO ₂ /N ₂		O ₂ /N ₂	N ₂ /C ₂ H ₄	A/CO ₂
D (cm ² /sec) 20°C; 760 Torr	0,76			0,20			0,16		0,22	0,16	0,14
η (μ -Poise) 20°C; für $\gamma_1 = \gamma_2 = 0,5$	160			199			162		189	133	185
p_∞ (Torr)	10,8	19	68	7,0	10,6	24	10,6	24	10,6	24	10,6
$\omega_\gamma \cdot 10^4$ (sec ⁻¹) gemessen	1,64	0,92	0,42	0,61	0,43	0,20	0,31	0,14	0,43	0,22	0,34
$\omega_\gamma \cdot 10^4$ (sec ⁻¹) berechnet	1,52	0,86	0,24	0,62	0,41	0,18	0,32	0,14	0,45	0,20	0,32
$\omega_p \cdot 10^4$ (sec ⁻¹)	28	44	111	7,0	7,0	6,5	8,65	8,0	7,4	7,0	10,5
ω_γ/ω_p	0,06	0,021	0,004	0,09	0,06	0,028	0,037	0,018	0,06	0,03	0,04
$\delta p^* \cdot 10^2$ (Torr)	56	42	18,5	2,8	2,5	1,55	1,55	0,91	0,90	0,64	0,38
σ_{12} , gemessen, 20°C	0,90	1,10	1,68	0,13	0,16	0,21	0,14	0,18	0,056	0,082	0,04
σ_{12} , empirisch			0,65			0,21		0,17		0,10	0,073
σ_{12} , K.K.			1,16			0,178		0,225		0,067	0
σ_{12} , gemessen ⁴			0,9			0,22		0,20		0,10	0,073
											—

Tab. 1. D =Diffusionskoeffizient; η =Viskosität für Molenbruch 0,5; p_∞ =Druck; ω_γ und ω_p Abklingkonstanten, ω_γ nach (3.26) berechnet, ω_p aus den Meßwerten für N₂ nach (3.29) mittels η umgerechnet; δp^* =gemessene maximale Druckdifferenz; σ_{12} , gemessen, aus δp^* gemäß (3.30 a und b) entnommen; σ_{12} , empirisch aus (3.17); σ_{12} , K.K. aus (3.16 a) für Molenbruch 0,5; zum Vergleich: σ_{12} , gemessen⁴ aus der Bewegung von Ölträpfchen⁴.

dem hohen Druck von 10,6 Torr das Vorzeichen von δp entgegengesetzt dem, welches (3.30) mit dem σ_{12} -Wert (3.16a) ergibt. Letzterer besagt ja, daß der höhere Druck sich auf Seiten der schwereren Komponente einstellen sollte.

und (2.10 b) berechneten Kurvenast gut an. Bei hohem Druck dagegen läßt sich die bereits früher⁴ empirisch für σ_{12} aufgestellte Formel (3.17) erneut bestätigen. Für das Gaspaar CO₂/A ($m_1=44$ M.E., $d_1=4,00$ Å; $m_2=40$ M.E., $d_2=3,42$ Å) ist daran

$$\sigma_{12} = -0,035 .$$

Dagegen findet man mit der KRAMERS-KISTEMAKER-Schen Gl. (3.16a) den Wert

$$\sigma_{12}, \text{K.K.} = +0,048 ,$$

den man auch ungefähr erhält, wenn man in (3.17) den Beitrag der Durchmesserdifferenz wegläßt. In Abb. 7 sind bei hohem Druck die mit beiden σ_{12} nach (3.30 a) und (3.30b) berechneten δp^* -Werte eingezeichnet. Der Beweis für die Brauchbarkeit von (3.17) ist augenfällig.

Zuletzt wollen wir noch aus den bei höheren Drucken gemessenen Druckdifferenzen δp die Gleitkoeffizienten σ_{12} für alle untersuchten Gaspaare bestimmen. Sie sind in Tab. 1 zusammen mit den Abklingkonstanten ω_γ , ω_p und den maximalen Druckdifferenzen δp^* angegeben. Zwischen den gemessenen und den nach (3.26) berechneten ω_γ ist die Übereinstimmung gut; lediglich bei N₂/H₂ und $p_\infty=68$ Torr trat eine unerklärliche Abweichung auf. Die gemessenen, d. h. die nach (3.30a) und (3.30b) aus δp^* bestimmten σ_{12} wachsen mit wach-

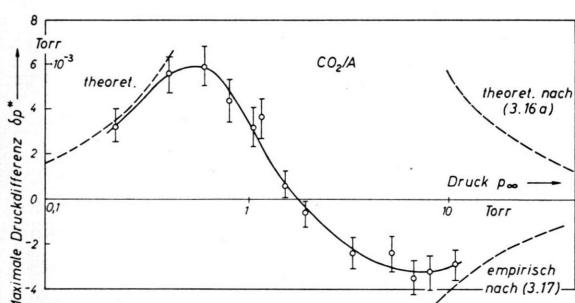


Abb. 7. Maximale Druckdifferenz δp^* als Funktion des Druckes p_∞ bei der Diffusion von CO₂/A durch die Kapillare K₁; theoretische Kurve auf der linken Seite der Abbildung nach (2.10 a und b), auf der rechten nach (3.35) mit σ_{12} aus (3.16 a) bzw. (3.17). Druck auf CO₂-Seite erhöht bei niedrigem p_∞ .

Dies wird noch deutlicher durch Abb. 7, welche den Vorzeichenwechsel der maximalen Druckdifferenz δp^* beim Übergang von niedrigem zu hohem Druck bei der Diffusion von CO₂/A zeigt. Bei niedrigem Druck ist die Druckdifferenz durch den Massenunterschied bestimmt (höherer Druck im CO₂). Die Meßwerte schmiegen sich dem nach (2.10a)

sendem Druck an. Das ist zu erwarten, da die Drucke der Größenordnung 10 Torr noch im Übergangsgebiet liegen, für das (3.30a) und (3.30b) nicht streng gelten. Bei N_2/H_2 hängt das Anwachsen von σ_{12} bei höherem Druck wohl mit dem zu flachen Abfall der Kurven in Abb. 4 zusammen, auf den wir bereits hinwiesen. Inwieweit dies auch für die anderen Gase zutrifft, können wir nicht sagen, da Messungen bei höheren als den in Tab. 1 angegebenen Drucken im Meßbereich II wegen der ungenügenden Empfindlichkeit der Apparatur nicht gemacht wurden. Die bei 24 Torr für A/N_2 , CO_2/N_2 und O_2/N_2 ermittelten σ_{12} stimmen jedenfalls gut mit den nach (3.17) berechneten und früher⁴ gemessenen überein. Auch

die KRAMERS-KISTEMAKERSchen Werte (3.16a) sind aufgeführt.

Die nach (3.30a) und (3.30b) zu $p_\infty = 10,6$ Torr gehörenden σ_{12} dagegen sind alle etwa im gleichen Verhältnis (ca. 30%) kleiner als die aus (3.17) entnommenen, was, wie gesagt, mit dem Ungültigwerden der hydrodynamischen Näherung zusammenhängen mag.

Es war ursprünglich geplant, noch präzisere und umfangreichere Messungen mit einem empfindlicheren Differenzdruckmanometer (Kapazitäts-Membran-Manometer) zu machen. Aus äußeren Gründen war die Verwirklichung dieses Plans leider nicht möglich.

Herrn W. Koch danken wir vielmals für sorgfältige Glasbläserarbeit.

Gruppentheoretische Betrachtungen zu den Mikrowellenspektren von Molekülen mit zwei behindert drehbaren dreizählig-symmetrischen Molekülgruppen

Von H. DREIZLER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg/Br.
(Z. Naturforsch. 16 a, 1354—1367 [1961]; eingegangen am 27. März 1961)

Eigenschaften und Beziehungen von Symmetriegruppen werden benutzt, um die Struktur der Mikrowellenspektren von Molekülen mit zwei gleichen oder verschiedenen behindert drehbaren dreizählig-symmetrischen Molekülgruppen zu klären. Es ergeben sich für eine Reihe verwandter Molekültypen Entartungsgrade der Eigenwerte, Auswahlregeln, Zusammenhänge zwischen den Quantenzahlen der Eigenfunktionen und deren Symmetrieeigenschaften, Aufspaltungsbilder der Absorptionslinien und die relativen Intensitäten ihrer Multiplettkomponenten. Die Ergebnisse werden in Tabellen und Abbildungen dargestellt. Zur Ergänzung werden die verwendeten Gruppen durch ihre Elemente, Klassen und Charaktertafeln erläutert.

In dieser Arbeit sollen Aussagen der Gruppentheorie über die Struktur der Rotationsspektren von asymmetrischen Molekülen mit zwei behindert drehbaren, symmetrischen Molekülgruppen¹ zusammengestellt werden. Diese Spektren sind wesentlich von der Wechselwirkung zwischen Gesamtrotation und behinderter, innerer Rotation beeinflußt, die ihrerseits von der Wechselwirkung zwischen den beiden behindert drehbaren, symmetrischen Molekülgruppen modifiziert wird. Wir beschränken uns auf solche Moleküle, deren HAMILTON-Operatoren bei exakter Berücksichtigung der Wechselwirkung gegen Symmetrieroberungen der Gruppe² $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ oder deren Untergruppen invariant sind. Zu der abgegrenzten Auswahl gehören³ $(CH_3)_2CO$ und weitere

in Abschnitt 2 aufgeführte Beispiele.. Die Zuordnung von HAMILTON-Operatoren und Symmetriegruppen gestattet eine gewisse Klassifizierung der Moleküle, die Hinweise auf noch nicht bearbeitete Typen gibt. Beziehungen zwischen einzelnen Symmetriegruppen sind dann bei der Angabe von Symmetrie und Entartungsgrad der Eigenfunktionen, von Auswahlregeln, Aufspaltungsbild der Linien und Spingewichten von Nutzen.

1. Auswahl der Symmetriegruppen

Die Struktur eines Rotationsspektrums wird bestimmt durch den HAMILTON-Operator des Moleküls, durch Kernspin und Kernquadrupolmomente. Für

¹ Den Ausdruck „Molekülgruppe“ verwenden wir zur Bezeichnung eines Molekülteils, etwa einer Methylgruppe, zum Unterschied zur mathematischen Symmetriegruppe.

² R.J. MYERS u. E.B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **33**, 186 [1960].

³ J. D. SWALEN u. C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **31**, 1562 [1959].