

$\langle I_z \rangle$ ¹⁴ sowie über Nulldurchgangs-Verschiebungen von $\langle S_z \rangle$ bei Verwendung von gemischtem σ^+ , σ^- D₂-Pumplicht¹⁵ möglich.

Der Einfluß der Grundzustands-Relaxation wurde durch Extrapolation des Nulldurchganges gegen hohe Pumplichtintensitäten ausgeschaltet.

Ebenso wurde der Cs-Dampfdruck in der Absorptionzelle durch Temperaturabsenkung bis zu verschwindenden Signalen (d. h. bis unter 0 °C) verringert, um eine Beeinflussung der Nulldurchgänge über eine Linienprofiländerung des Pumplichtes auf seinem Weg durch eine optisch nicht dünne Zelle zu vermeiden.

Das optische Pump- und Detektionssystem wurde schon an anderer Stelle beschrieben¹⁶.

Die letztlich bestimmten Nulldurchgänge p_z , sowie die daraus berechneten Wirkungsquerschnitte σ_M sind in nebenstehender Tabelle zusammengefaßt. Die angegebenen Fehler rühren von Ungenauigkeiten in der

Lebensdauer τ , den Druckwerten p_z sowie der Möglichkeit einer geringen Selbstumkehr im Pumplichtprofil her¹⁷.

Prof. Dr. E. LÜSCHER sind wir für die ständige Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung sowie dem Bayerischen Staatsministerium für Unterricht und Kultus danken wir für die Gewährung von Personalmitteln (J. F. und J. H.) bzw. eines Stipendiums (N. F.).

Puffergas	CH ₄	C ₆ H ₂	C ₃ H ₈
p_z (Torr)	1,3	1,15	1,1
σ_M (Å ²)	206 ± 40	303 ± 60	370 ± 70

Tab. 1. Gemessene Nulldurchgänge und Mixing-Wirkungsquerschnitte σ_M (Modell m_J -randomization).

¹⁴ J. FRICKE u. J. HAAS, Opals Conf., Warschau 1968.

¹⁵ J. HAAS, Dissertation, Technische Hochschule, München 1968 (unveröffentlicht).

¹⁶ J. HAAS, J. FRICKE u. E. LÜSCHER, Z. Phys. **206**, 1 [1967].

¹⁷ Anm. b. d. Korr.: D. A. MCGILLIS und L. KRAUSE veröffentlichten soeben in Can. J. Phys. **47**, 474 [1969] Wirkungsquerschnitte für Quenching ($\sigma < 2$ Å²) und für $6^2P_{1/2} \longleftrightarrow 6^2P_{3/2}$ -Übergänge ($\sigma \approx 19-25$ Å²) an Cs-CH₄-Systemen, die somit etwa zwei bzw. eine Größenordnung kleiner als die vorliegenden Mixingquerschnitte sind.

Zur Pulsationsdiffusion

A. KLEMM und K. P. MÜLLER

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1031–1032 [1969]; eingegangen am 15. Mai 1969)

Diffusional transport through a capillary is greatly enhanced if the fluid is forced to oscillate. A rough calculation of the process agrees with experiments published recently by Dreyer, Kahrig, Kirstein, Erpenbeck and Lange.

Vor kurzem ist ein neues Verfahren zur Messung von Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten angegeben worden¹, das die Autoren „Pulsationsdiffusion“ nennen:

Zwei Gefäße mit Lösung verschiedener Konzentration sind durch eine Kapillare von z. B. 18 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser verbunden. Die Flüssigkeit wird hin und her bewegt, wobei die maximale Amplitude nahezu gleich der halben Kapillarenlänge ist. Bei genügend hoher, aber nicht zu hoher Frequenz ($\nu \approx 1$ s⁻¹) ist dann der Transport an Gelöstem im stationären Zustand von der Frequenz unabhängig und proportional zum Diffusionskoeffizienten D , so daß man D -Verhältnisse messen kann. Der Vorteil des Verfahrens liegt in der Kürze der Meßzeiten.

In der vorliegenden Notiz soll versucht werden, die Vorgänge bei der Pulsationsdiffusion etwas eingehender rechnerisch zu erfassen, als dies in¹ geschehen ist.

Trägheitskräfte können vernachlässigt werden, und man hat in der Kapillare eine vom Achsenabstand r und der Zeit t abhängige longitudinale Geschwindigkeit vom Betrag

$$v = A \omega (1 - r^2/R^2) \sin(\omega t), \quad (1)$$

¹ G. DREYER, E. KAHRIG, D. KIRSTEIN, J. ERPENBECK u. F. LANGE, Z. Naturforsch. **23 a**, 498 [1968]; **24 a**, 883 [1969].

wo A die maximale Amplitude und R der Kapillarenradius ist. Für die Konzentration c der Lösung gilt, da die longitudinale Diffusion vernachlässigt werden kann,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) - v \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2)$$

mit den Randbedingungen $\partial c / \partial r = 0$ für $r = 0, R$. Wenn die Kapillare lang im Vergleich zu A ist, dann ist im stationären Zustand im Mittelstück der Kapillare $\partial c / \partial z$ konstant, und c hat dort die Form

$$c = c(z) + k(r) \sin[\omega t + \varphi(r)]. \quad (3)$$

Die Bestimmung der Funktionen $k(r)$ und $\varphi(r)$ ist mathematisch schwierig. Deshalb ersetzen wir den wirklichen Vorgang durch einen leichter zu behandelnden Ersatzvorgang:

Das Rohrrinnere wird in die zwei coaxialen Bereiche 1 ($0 \leq r \leq r_1$) und 2 ($r_1 \leq r \leq R$) unterteilt. In den Bereichen werden Geschwindigkeiten

$$v_1 = w \sin(\omega t), \quad v_2 = 0 \quad (4)$$

und mittlere Konzentrationen

$$c_{1,2} = c(z) + k_{1,2} \sin(\omega t + \varphi_{1,2}) \quad (5)$$

mit konstantem w , $k_{1,2}$ und $\varphi_{1,2}$ angenommen. Der Transport durch die Kapillare ist dann im zeitlichen Mittel

$$J = \frac{1}{2} r_1^2 \int_0^{2\pi} c_1 v_1 d(\omega t) = \frac{1}{2} \pi r_1^2 w k_1 \cos \varphi_1. \quad (6)$$

Weiter soll gelten

$$\begin{aligned} \partial c_1 / \partial t &= \tau^{-1} (c_2 - c_1) - v_1 \partial c / \partial z, \\ \partial c_2 / \partial t &= \tau^{-1} (c_1 - c_2). \end{aligned} \quad (7)$$



Einsetzen von (4) und (5) in (7) ergibt, wenn man für die Zeit 0 bzw. $\pi/2 \omega$ einsetzt, vier Gleichungen zur Bestimmung der vier Unbekannten $k_{1,2}$ und $\varphi_{1,2}$. Insbesondere findet man

$$k_1 \cos \varphi_1 = -(\omega^2 \tau^2 + 4)^{-1} \tau w \partial c / \partial z. \quad (8)$$

Damit wird der Transport

$$J = -\frac{\pi}{2} [1 + (\frac{1}{2} \omega \tau)^{-2}]^{-1} \frac{r_1^2 w^2}{\omega^2 \tau} \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (9)$$

Die Größen τ , r_1 , w und $\partial c / \partial z$ sind nun so abzuschätzen, daß der nach (9) berechnete Transport den wahren Transport möglichst gut wiedergibt. Dazu bedenken wir, daß (2) ohne Konvektionsglied die allgemeine Lösung

$$c = \sum_{m=1}^{\infty} c_m J_0(\lambda_m r) \exp(-\lambda_m^2 D t) \quad (10)$$

hat, wobei die Besselschen Funktionen 0-ter Ordnung an der undurchlässigen Rohrwand die Randbedingungen $\partial J_0(\lambda_m r) / \partial r = 0$ zu erfüllen haben. Die erste Eigenfunktion ($m=1$) hat bei $r=R$ das Argument $\lambda_1 R = 3,8317 \dots$. Die entsprechende Relaxationszeit $\tau_1 = \lambda_1^{-2} D^{-1}$ ist die längste in (10) vorkommende. Wir wählen sie als unser τ .

$$\tau = (R/3,832)^2 D^{-1}. \quad (11)$$

$J_0(\lambda_1 r)$ wechselt bei $\lambda_1 r = 2,4048 \dots$ das Vorzeichen, und es gilt

$$\int_0^{3,832} J_0(x) x dx = 0. \quad (12)$$

In Anbetracht der Festlegung von τ setzen wir daher

$$r_1 = (2,405/3,832) R. \quad (13)$$

Weiter verlangen wir, daß die Differenz der mittleren Geschwindigkeiten in den Bereichen 1 und 2 in Wirklichkeit ebenso groß ist wie im Ersatzvorgang, also

$$\frac{1}{r_1^2} \int_0^{r_1} v r dr - \frac{1}{R^2 - r_1^2} \int_{r_1}^R v r dr = \frac{1}{r_1^2} \int_0^{r_1} v_1 r dr. \quad (14)$$

Mit (1) und (4) folgt aus (14)

$$w = \frac{1}{2} A \omega. \quad (15)$$

Schließlich erhalten wir $\partial c / \partial z$ durch die Überlegung, daß Flüssigkeit von der Konzentration der Gefäße bei ausgeschalteter Diffusion im zeitlichen und querschnittlichen Mittel um

$$\frac{1}{\pi R^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{t'} \int_0^R v r dr dt d(\omega t') = \frac{1}{2} A \quad (16)$$

in die Kapillare hineinragt. Wir setzen deshalb

$$\partial c / \partial z = -\Delta c / (H - A), \quad H \geq 2A, \quad (17)$$

wo H die Länge der Kapillare und Δc die Konzentrationsdifferenz der Gefäße ist. (11), (13), (15) und (17) in (9) eingesetzt ergibt

$$J = 2,272 (1 + 21,84 D^2 R^{-4} \nu^{-2})^{-1} A^2 (H - A)^{-1} D \Delta c. \quad (18)$$

In Übereinstimmung mit (18) wurde experimentell festgestellt¹, daß J mit steigender Pulsationsfrequenz ν einem Sättigungswert J_s zustrebt. Bei den Experimenten war $H = 2A$, also nach (18)

$$J_s = 1,136 H D \Delta c. \quad (19)$$

J_s erwies sich in Übereinstimmung mit (19) als proportional zu H und unabhängig von R . Bei einem Experiment mit Thioharnstoff war $D = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $H = 18 \text{ cm}$ und $\Delta c = 0,3 \text{ mg cm}^{-3}$. Nach (19) berechnet sich damit J_s zu $7,97 \cdot 10^{-5} \text{ mg s}^{-1}$. Das Experiment ergab $J_s = 7,67 \cdot 10^{-5} \text{ mg s}^{-1}$.

Unsere Überslagsrechnung scheint also das tatsächliche Geschehen bei der Pulsationsdiffusion recht gut wiederzugeben.