

Über die Diffusion und den Übergang von Gasen in Flüssigkeiten

I. Mitteilung

Lösung und Wachsen von Luftblasen im Wasser

Von

Heinrich Mache

Wirtl. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

§ 1.

Über die Diffusion von Gasen in Flüssigkeiten hat, von älteren Arbeiten abgesehen, Stefan¹ Versuche angestellt und gezeigt, daß die von Fick und ihm in vollkommener Analogie mit der Theorie der Wärmeleitung entwickelten Formeln den Beobachtungen entsprechen, falls Temperatur- und Konzentrationsströmungen in der Flüssigkeit vermieden werden. Bei Anwendung enger Glasröhren (Weite $< 1 \text{ mm}$) ist dies der Fall. Als zu integrierende Differentialgleichung tritt die der linearen Wärmeströmung auf. Stefan bedient sich bei seinen Versuchen zweier Methoden, einer dynamischen und einer statischen. Bei der ersten dringt das Gas (CO_2) von der einen Seite in einen sehr langen, gasfreien Flüssigkeitsfaden (Wasser, Alkohol) ein, bei der zweiten ließ man das Gas durch einen kurzen Flüssigkeitsfaden hindurch in die freie Luft austreten. Im ersten Fall ergab sich das in die Flüssigkeit eindringende, aus der Verschiebung des langen Fadens gemessene Gasvolumen

$$V = 2 A q \sqrt{\frac{\delta t}{\pi}}$$

(A Absorptionskoeffizient, q Querschnitt des Rohrs, δ Diffusionskoeffizient). Im zweiten Fall stellt sich ein stationärer Zustand her, bei dem sich der kurze Flüssigkeitsfaden in gleichen Zeiten um gleiche Beträge verschiebt.

Es ergibt sich

$$\frac{dV}{dt} = \frac{A\delta}{l}$$

¹ Wiener Ber., 77, 371 (1878).

(l Länge des Flüssigkeitsfadens). Als Mittelwert von Versuchen nach beiden Methoden erhält Stefan für den Diffusionskoeffizienten von CO_2 in Wasser bei 16 bis 17° C.

$$\delta = 0.000016 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec.}} = 1.38 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}.$$

Nach im Wesen der zweiten Stefan'schen Methode hat später J. Müller¹ die Diffusion von NH_3 in Wasser und Alkohol bei verschiedener Temperatur gemessen. Er fand bei 15° C. für Wasser

$$\delta = 0.000185 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec.}} = 16.0 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$$

Auch G. Hüfner²) benützt diese Methode zur Untersuchung der Diffusion von CO_2 , N_2O , O_2 , N_2 und H_2 im Wasser. Um die Versuchsdauer, die bei den letzten drei von Wasser schwach absorbierten Gasen ungemein groß würde, durch Anwendung größerer Querschnitte zu verkürzen und doch die Strömungen zu vermeiden, schichtet er die Wassersäule von 0.5 bis 2 cm Höhe auf eine 0.5 mm dicke Platte aus Hydrophan (eine poröse Abart des Opal, die, in Wasser gelegt, durchsichtig wird) und bringt das spezifisch schwerere Gas unter die Platte. Der »Widerstand« der Platte wird durch Messung bei zwei verschiedenen Höhen der Wassersäule ermittelt. So konnten trotz eines Querschnittes von 1.4 cm² bei Gasen wie CO_2 und N_2O Konzentrationsströmungen vermieden werden. Ob es aber bei der Diffusion von Gasen wie O_2 , N_2 und H_2 gegen Luft oder gegeneinander immer genügt, das spezifisch schwerere Gas von unten nach oben eindringen zu lassen, um Strömungen auszuschalten, erscheint fraglich. Für das spezifische Gewicht einer gasbeschwerten Flüssigkeit ist nicht nur das Gewicht des Gases, sondern auch die Volumsvermehrung maßgebend, die die Flüssigkeit bei der Aufnahme des Gases erfährt. Wasser wird bei Absorption von CO_2 oder N_2O schwerer, hingegen bei Aufnahme von Luft leichter.³ Frivold findet zwischen 5 bis 8° C. den Unterschied in der Dichte des luftfreien und des luftgesättigten Wassers gleich $18.9 \cdot 10^{-7}$. Ob bei den Versuchen mit Sauerstoff gegen Stickstoff das Wasser durch Aufnahme des unter die Hydrophanplatte gebrachten Sauerstoffs wirklich schwerer wird als durch die Aufnahme des Stickstoffs, wäre erst zu untersuchen. Hüfner stützt die für diese beiden Gase erhaltenen Werte durch den Hinweis auf eine

¹ Wied. Ann., 43, 554 (1891).

² Ann. d. Phys., 60, 134 (1897).

³ W. Marek, Wied. Ann., 44, 171 (1891).

Chappuis, Trav. Bur. int., 14 D (1910).

O. E. Frivold, Phys. Zeitschr., 21, 529 (1920).

von F. Exner¹ schon vor Stefan's Versuchen rein empirisch ermittelte Gesetzmäßigkeit. Hiernach tauschen zwei durch eine Lamelle aus wässriger Seifenlösung getrennte Gase oder Dämpfe Volumina aus, die sich wie die Quadratwurzeln aus ihren Dichten verhalten. Unter der Annahme, daß diese Gesetzmäßigkeit auch noch für dicke Wasserschichten gilt, kann man aus dem von Stefan und übereinstimmend von Hüfner für CO_2 gefundenen Wert des Diffusionskoeffizienten diesen für jedes andere Gas berechnen. Die folgende Zusammenstellung ermöglicht den Vergleich mit den von Hüfner nach dem beschriebenen Verfahren gemessenen Werten.

	Gem.	Ber.
H_2	4·27	6·47
O_2	1·62	1·62
N_2	1·73	1·73
N_2O	1·35	1·34

Abgesehen von Wasserstoff ist die Übereinstimmung vollkommen. Hüfner hat auch noch zwei Meßreihen für H_2 und Cl_2 nach der ersten Stefan'schen Methode ausgeführt, wobei, um trotz der Kleinheit der Verschiebung des Flüssigkeitsfadens überhaupt messen zu können, der Versuch mit H_2 sich über 75 Tage erstreckte. Die Zahlen sind

	Gem.	Ber.
H_2	7·53	6·47
Cl_2	1·098	1·087

Hingegen ist der von J. Müller für NH_3 erhaltene Wert durchaus nicht in Übereinstimmung mit Exner's Regel (16·0 gemessen gegen 2·22 berechnet). Auch darf nicht übersehen werden, daß nach Pranghe² diese Regel für Lamellen aus Leinöl nicht zutrifft, es sich also um keine allgemein gültige Gesetzmäßigkeit handeln kann.

Schließlich sei auf eine kurze Mitteilung des Verfassers³ hingewiesen, auf die wir später noch ausführlicher zurückkommen werden, in der ein Fall nicht linearer Diffusionsströmung behandelt wird. Befindet sich ein Luftbläschen am Boden eines bis zu zirka 1 cm Höhe mit Wasser gefüllten Schälchens, so verschwindet das Bläschen mit der Zeit, da der kapillare Druck die Luft aus dem Bläschen durch das Wasser in die darüber befindliche Luft preßt. Die aus der Theorie der Diffusion zu erwartende Gesetzmäßigkeit, daß aus dem Bläschen in gleichen Zeiten gleiche Gasmengen austreten, fand sich bestätigt. Eine Bestimmung des Diffusions-

¹ Pogg. Ann., 155, 321 u. 443 (1875).

Wiener Ber., 70, 465 (1874) und 75, 263 (1877).

² Dissert., Bonn 1877, Beibl., 2, 202 (1878).

³ Phys. Zeitschr., 7, 316 (1906).

koeffizienten aus der Beobachtung kleiner Bläschen unter dem Mikroskop ergab bei 18° C.

$$\delta = 1 \cdot 7 \frac{cm^2}{Tag}$$

in guter Übereinstimmung mit Hufner's Messungen. Es wurde aber hierbei übersehen, daß nach den schon damals vorhandenen Messungen Marek's zu erwarten ist, daß mit Luft übersättigtes Wasser leichter ist als das mit Luft gesättigte, so daß gerade die Lage des Bläschens am Boden der Wassersäule das Auftreten von Konzentrationströmungen sicherlich nicht ausschloß. Immerhin lassen die derzeit über die Diffusion von Gasen durch Flüssigkeiten vorliegenden Arbeiten die Anwendbarkeit der Fourier'schen Theorie der Wärmeleitung auf diese Erscheinung erkennen.

§ 2.

Die Wärmebewegung wird aber durch Fourier's Theorie nur für feste Körper erschöpfend dargestellt. In strömungsfähigen Körpern hat man mit Vorteil zwischen Wärmeleitung und Wärmeübergang unterschieden und jene durch Angabe des Wärmeleitungs-koeffizienten (Wärmeleitzahl) oder Temperaturleitvermögens, diese durch Angabe des Koeffizienten der äußeren Wärmeleitung (Wärmeübergangszahl) gekennzeichnet. Bei der weitgehenden physikalischen Ähnlichkeit der Wärmebewegung und der Diffusion und der Gleichheit der Differentialgleichungen, die ihre analytische Behandlung ermöglichen, liegt es nahe, auch bei der Diffusion der Gase in Flüssigkeiten neben dem Diffusionskoeffizienten δ einen Übergangskoeffizienten («Infusionskoeffizienten») K zu definieren, der an allen Stellen bestimmend wird, wo Gas in eine strömende, absorptionsfähige Flüssigkeit eintritt oder aus ihr austritt. Wir definieren ihn als das (bei 0° C. und Atmosphärendruck gemessene) Gasvolumen, das vom Quadratcentimeter der Berührungsfläche in der Zeiteinheit in die Flüssigkeit eintritt, wenn der osmotische Druck des gelösten Gases um den Druck Eins niedriger ist als der osmotische Druck in der mit dem betreffenden Gase unter den vorliegenden Verhältnissen von Druck und Temperatur gesättigten Flüssigkeit. Das gesamte durch die Fläche F in der Zeit t bei einer gegenüber dem Sättigungsdruck bestehenden Druckdifferenz P hindurchgehende Gasvolumen setzen wir dann gleich $KFPt$.

Allerdings wird dieser Übergangskoeffizient ebensowenig eine Konstante sein, wie der analoge des Wärmeübergangs; er gilt nur für die jeweilige Versuchsanordnung und wird auch da noch Funktion der Strömungsgeschwindigkeit, der Temperatur und der Druckdifferenz sein können. Einer Verfeinerung dieses Begriffes durch Reynold'sche Ähnlichkeitsbetrachtungen und Einführung von Kenngrößen stünde aber grundsätzlich nichts im Wege.¹

¹ Vgl. z. B. Gröber »Wärmeübertragung«, Berlin (Springer) 1926.

Für den Übergang von Luft in bewegtes Wasser liegt eine ausgedehnte Untersuchung von Adeney und Becker¹ vor:

Ein Glasrohr von 1 *cm* Durchmesser und 1 *m* Länge wurde mit sorgfältig von allen Gasen befreitem Wasser so gefüllt, daß darüber in der Regel etwa 15 *cm*³ Gas bei Atmosphärendruck verblieben. Dann ließ man durch Umkehren des Rohres die Luft als lange Blase (deren Länge und Form während der Bewegung durch eine Momentphotographie festgestellt wurde) zweimal, bei fortschreitender Sättigung des Wassers mit dem Gas bis zu zehnmal durch das Wasser aufsteigen. Die bei diesem Vorgang absorbierte Gasmenge wurde in der Weise gemessen, daß man nach Rückkehr des Rohrs in die normale Stellung mittels eines mit Wasser gefüllten Manometers, das oben durch einen Hahn und Schlauch dauernd angeschlossen blieb, die Druckverminderung feststellte, die durch die Absorption des Gases eingetreten war. Der größte Teil dieser Absorption erfolgt hierbei in der dünnen, sich fortwährend erneuernden Wasserschichte zwischen Blase und Rohrwand und die Durchmischung des Wassers durch die aufsteigende Blase war kräftig genug, daß angenommen werden konnte, daß der Sättigungsgrad des Wassers bei jeder Umkehrung im ganzen Rohr überall den gleichen Wert hatte. Das Rohr wurde von einem zweiten umgeben, durch das Wasser strömte, das den Apparat auf der gewünschten Temperatur (2 bis 35° C.) erhielt.

Es sei p der Druck in der Blase, also Ap der osmotische Druck in der an das Gas angrenzenden, stets gesättigten Flüssigkeitsoberfläche F ; weiters Ap' der überall gleich angenommene osmotische Druck im Innern der Flüssigkeit, d. h. es ist p' derjenige niedrigere Druck, der in der Blase herrschen müßte, wenn der vorhandene Gasgehalt des Wassers mit dem Gas in der Blase im Gleichgewicht stehen sollte. Es ist somit auch $A(p-p') = P$ die gegenüber dem Sättigungszustand vorhandene Druckdifferenz und nach unserer Annahme das im Zeitelement dt eindringende Gasvolumen gleich

$$KFP dt = KFA(p-p') dt.$$

Bezeichnen wir das gesamte Flüssigkeitsvolumen mit V , so ist VAp' das in der Flüssigkeit gelöste Gasvolumen und

$$VA dp' = KFA(p-p') dt$$

oder

$$dp' = K \frac{F}{V} (p-p') dt.$$

Das gibt integriert

$$p' = p + C e^{-K \frac{F}{V} t}$$

¹ Phil. Mag., 38, 317 (1919) und 39, 385 (1920); vgl. auch Adeney, Phil. Mag., 9, 360 (1905).

und wenn man zur Zeit Null $p' = 0$, also die Flüssigkeit als gasfrei annimmt,

$$p' = p \left(1 - e^{-K \frac{F}{V} t} \right).$$

Multipliziert man mit dem Absorptionskoeffizienten A , so ist Ap das nach unendlich langer Zeit im Sättigungszustand pro Kubikzentimeter Flüssigkeit gelöste Gasvolumen ω_s und man findet das zur beliebigen früheren Zeit pro Kubikzentimeter gelöste Gasvolumen $Ap' = \omega$ aus der Gleichung

$$\omega = \omega_s \left(1 - e^{-K \frac{F}{V} t} \right).$$

Diese Beziehung deckt sich mit der von Adeney und Becker (I. Abhandlung, p. 335) gegebenen und die von ihnen mit f bezeichnete Größe entspricht unserem Übergangskoeffizienten K . Die in der II. Abhandlung, p. 401, für diese Größe mitgeteilten Werte geben das auf 0° C. und Atmosphärendruck reduzierte in Kubikzentimeter gemessene Gasvolumen, das durch ein Quadratzentimeter der Berührungsfläche in der Minute hindurchgeht, wenn der osmotische Druck des in der Flüssigkeit gelösten Gases um eine Atmosphäre vom osmotischen Druck der Sättigung abweicht. Es entspricht dies also dem Fall, daß gasfreies Wasser mit Gas in Berührung steht, in dem ein Druck von $\frac{1}{A}$ Atmosphären herrscht.¹

¹ Die Größe f bedeutet i. c., wie man aus der Berechnung erkennt, zunächst das Volumen des pro Minute und Quadratzentimeter gelösten Gases ausgedrückt in Bruchteilen desjenigen Gasvolumens, das 1 cm^3 Wasser im Zustand der Sättigung beim Druck einer Atmosphäre enthält. Dieses Sättigungsvolumen des gelösten Gases ist aber nach dem Henry'schen Absorptionsgesetz gleich 1 cm^3 , wenn der Druck $\frac{1}{A}$ Atmosphären beträgt, woraus die zahlenmäßige Gleichheit von f mit der oben definierten Größe K erhellt.

Definitionsgemäß folgt aus

$$\frac{d\omega}{dt} = K \frac{F}{V} (\omega_s - \omega)$$

und

$$K = \frac{V \frac{d\omega}{dt}}{F(\omega_s - \omega)}$$

für den Fall, daß wir $\omega = 0$ setzen,

$$K = \frac{V \frac{d\omega}{dt}}{F\omega_s},$$

d. h. K ist gleich dem in der Flüssigkeit in der Zeiteinheit gelösten Gasvolumen, wenn $\omega_s = 1$ und $\omega = 0$ ist.

Ist dieser Druck nur eine Atmosphäre, so erhält man das gelöste Gasvolumen durch Multiplikation mit A . Dieses in der genannten Arbeit mit S bezeichnete Produkt, das wir hier k nennen wollen, gibt somit das in der gleichen Weise gemessene Gasvolumen, das pro Minute durch 1 cm^2 hindurchgeht, wenn gasfreies Wasser mit einem Gasraum in Berührung steht, in dem das betreffende Gas einen Druck von 1 Atmosphäre aufweist.

Für Sauerstoff, Stickstoff und Luft steigt innerhalb des Temperaturbereiches von 2 bis 35° C. , auf den sich die Beobachtungen erstrecken, der Übergangskoeffizient K mit der Temperatur im selben Maß, in dem der Absorptionskoeffizient A abnimmt, so daß das Produkt $k = AK$ von der Temperatur nicht abhängt. Es ergeben sich für k im Mittel die Werte $0\cdot0160$, $0\cdot0084$ und $0\cdot0101$. Weiters hat K für die drei Gase bei jeder bestimmten Temperatur fast gleiche Werte, so daß k den Absorptionskoeffizienten genähert proportional ist. Es wird weiterer Untersuchungen bedürfen, ehe man in diesen Ergebnissen allgemeine Gesetzmäßigkeiten erblicken darf. Auch ist es keinesfalls zulässig, die für K ermittelten Zahlenwerte ohne weiteres auf Verhältnisse anzuwenden, die von denen verschieden sind, bei welchen sie ermittelt wurden. In dieser Hinsicht sind die Versuche lehrreich, die Adeney und Becker mit Luftblasen verschiedener Länge ausgeführt haben. Die pro Quadratzentimeter der Blasenoberfläche gelöste Gasmenge ist bei kurzen Blasen größer als bei langen. Die Wirbel am halbkugeligen oberen und am fast ebenen unteren Ende der Blase bringen dort ständig frisches Wasser herbei, während die längs der zylindrischen Mantelfläche der Blase strömende Flüssigkeit währenddem nicht erneuert wird. Je kürzer die Blase ist, desto weniger ändert sich die Konzentration des am Mantel vorbeiströmenden Wassers und desto mehr kommt der Einfluß der Endflächen zur Geltung. Aus einer Extrapolation ihrer mit verschieden langen Blasen ausgeführten Messungen schätzen die genannten Autoren die an den Endflächen gesteigerte Absorption in ihrer Wirkung gleich einer Oberflächenvermehrung um 15 cm^2 . Wurde die aus den photographischen Aufnahmen gemessene Oberfläche der Blasen um diesen Betrag vermehrt, so erwies sich die pro Flächeneinheit gelöste Gasmenge innerhalb der Versuchsfehler von der Blasengröße unabhängig. Jedenfalls hat aber hiernach K an den Endflächen der Blase einen wesentlich höheren Wert als am Mantel.

Schließlich ist noch die viel ältere Arbeit von Ch. Bohr¹ zu erwähnen, die theoretisch insoweit von Interesse ist, als dort ein »Evasionskoeffizient« und ein »Invasionskoeffizient« definiert wird, von denen der erstere dem Wesen nach der Größe K , der letztere der Größe $k = AK$ entspricht. Wir haben uns aber mit Absicht dieser Benennungsweise nicht angeschlossen, da nach den früheren Ausführungen und in Analogie mit dem Wärmeübergang einer der

¹ Ann. d. Phys., 68, 500 (1899).

beiden Koeffizienten genügt, um sowohl die Abgabe wie die Aufnahme des Gases zu kennzeichnen. Die Versuche betreffen die Lösung von CO_2 in Wasser und Kochsalzlösungen. Um den Evasionskoeffizienten zu messen, wird Luft über die Oberfläche von kräftig gerührtem Wasser strömen gelassen, das bei der betreffenden Temperatur mit Kohlendioxyd gesättigt ist. Die Menge des in bestimmter Zeit aus der Oberfläche ausgetretenen Gases ergibt sich aus der Abnahme des CO_2 -Gehaltes des Wassers. Bei der Bestimmung des Invasionskoeffizienten wird Kohlendioxyd über das gasfreie, ständig gerührte Wasser geleitet und das eingedrungene CO_2 gemessen. Auch hier ist kaum anzunehmen, daß die erhaltenen Zahlenwerte eine über die verwendete oder ihr ähnliche Versuchsanordnung wesentlich hinausgehende Bedeutung besitzen. Vom Standpunkte der Theorie ist eben der Übergangskoeffizient der Diffusion ein ebenso unschöner Begriff, wie die Wärmeübergangszahl, den man aber bei der rechnerischen Behandlung bestimmter Aufgaben schwerlich entbehren kann.

§ 3.

Die im folgenden mitgeteilten Rechnungen und Beobachtungen mögen als ein erster Beitrag zu einer weiteren Behandlung dieses, wie aus dem vorstehenden hervorgeht, noch wenig bearbeiteten Gebietes betrachtet werden. Von dem ersten Verfahren Stefan's abweichend, wird hierbei nicht gasfreie Flüssigkeit benützt, sondern ein vorhandenes Lösungsgleichgewicht des aus Flüssigkeit und Gas bestehenden Systems durch Setzen eines Druckes oder Unterdruckes in einer aus dem Henry'schen Gesetz berechenbaren Weise gestört, wodurch sich eine beträchtliche Verkürzung der Beobachtungszeiten erreichen läßt. Es wurde hierbei zunächst nicht beabsichtigt, sehr genaue Werte für den Diffusionskoeffizienten von Luft in Wasser zu erhalten. Eine hiezu geeignete, auf dem gleichen Prinzip beruhende Methode, die ebene Trennungsflächen benützt und die auch auf andere Gase und Flüssigkeiten ausgedehnt werden soll, wird demnächst durch meinen Mitarbeiter Herrn cand. phys. P. Sokob beschrieben werden. Hier handelt es sich vor allem um den Nachweis des gesetzmäßigen Verlaufes der Erscheinung in den verschiedenen möglichen Fällen.

Befindet sich eine kleine Luftblase in luftgesättigtem Wasser, so tritt schon durch den kapillaren Überdruck, noch mehr aber bei Anbringen eines äußeren Druckes Luft aus dem Bläschen in das Wasser ein, verschwindet also das Bläschen mit der Zeit; umgekehrt tritt bei Druckverminderung Luft aus dem Wasser in das Bläschen, nimmt also sein Volumen zu. Ist hierbei die Flüssigkeit in Ruhe, so wird der Vorgang durch die Größe des Diffusionskoeffizienten δ bestimmt, ist sie in lebhafter Bewegung, durch die des Übergangskoeffizienten K . In der Regel wird aber eine Überlagerung beider Effekte vorhanden sein.

Zunächst behandeln wir eine kleine, frei in der Flüssigkeit schwebende Blase, wobei wir uns, was freilich praktisch nicht möglich ist, alle Temperatur- und Konzentrationsströmungen ausgeschaltet denken. Wir wollen weiters annehmen, daß das Bläschen oder der Überdruck so groß sind, daß die kapillaren Kräfte keine Rolle spielen. Wird das Lösungsgleichgewicht zwischen dem Luftbläschen und dem Wasser zur Zeit $t = 0$ durch Druckerhöhung von p' auf p gestört, so stellt sich in der dem Bläschen anliegenden Wasserhaut ($r = a$) sofort das dem höheren Druck entsprechende Gleichgewicht ein, während sonst noch überall im Wasser der Gasgehalt der ursprüngliche bleibt. Es ist also $P = A(p - p')$ der osmotische Überdruck der anliegenden Wasserschichte gegenüber dem Wasserinnern zur Zeit $t = 0$.

Wir erhalten den osmotischen Überdruck P in der beliebigen Distanz $r > a$ zur späteren Zeit t durch Integration der Differentialgleichung

$$\frac{\partial(rP)}{\partial t} = \delta \frac{\partial^2(rP)}{\partial r^2}$$

mit den Bedingungen $t = 0$, $P = 0$ und $r = a$, $P = P$.

Das gibt

$$P = P \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-a}{2\sqrt{\delta t}}} e^{-\beta^2} d\beta \right].$$

Um das aus dem Bläschen in der Zeiteinheit austretende Volumen zu berechnen, haben wir

$$- \int \delta \left(\frac{\partial P}{\partial r} \right)_{r=a} df$$

über die Kugel zu bilden. Man erhält aus

$$\frac{\partial P}{\partial r} = - \frac{2P}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(r-a)^2}{4\delta t}} \frac{1}{2\sqrt{\delta t}}$$

und

$$\left(\frac{\partial P}{\partial r} \right)_{r=a} = - \frac{P}{\sqrt{\pi \delta t}}$$

$$- \int \delta \left(\frac{\partial P}{\partial r} \right)_{r=a} df = 4a^2 P \sqrt{\frac{\pi \delta}{t}}.$$

Das gibt das austretende Gasvolumen gemessen unter den Verhältnissen, die der Angabe von δ zugrunde liegen. Bezieht man δ , wie bei den Gasen üblich, nicht auf die Masse, sondern auf das auf 0° C. und Atmosphärendruck reduzierte Gasvolumen, so erhält man

durch Multiplikation mit $\frac{1}{p} \frac{T}{273}$ die unter den gegebenen Verhält-

nissen von Druck und Temperatur tatsächlich eintretende Volums-
abnahme. Es ist somit

$$4 a^2 P \frac{1}{p} \frac{T}{273} \sqrt{\frac{\pi \delta}{t}} dt = -4 a^2 \pi da$$

und

$$da = -\frac{P}{p} \frac{T}{273} \sqrt{\frac{\delta}{\pi t}} dt,$$

was integriert

$$a_0 - a = \frac{2P}{p} \frac{T}{273} \sqrt{\frac{\delta t}{\pi}}$$

ergibt, wenn wir mit a_0 den Radius des Bläschens zur Zeit Null
bezeichnen.

Die Abnahme, die der Radius des unter Überdruck gesetzten
Bläschens erfährt, sollte hiernach proportional mit der Wurzel aus
der Zeit erfolgen. Ersetzen wir in der letzten Formel $a_0 - a$
durch $a - a_0$, so erhalten wir analog die Zunahme des Bläschens
bei Setzen eines Unterdruckes.

Nun kann man natürlich das Bläschen nicht frei schweben
lassen und selbst wenn das möglich wäre, die Ausbildung von
Konzentrationsströmungen in diesem Fall nicht verhindern. Man
muß das Bläschen aufsteigen lassen, so daß es an der Decke
des mit Wasser gefüllten Gefäßes der Wandung anliegt. Da das Wasser
bei Luftaufnahme leichter wird, kommt es dann bei Druckver-
mehrung zu keinen Konzentrationsströmungen. Doch erfolgt jetzt
die Diffusion in einem nicht allseitig, sondern nur mehr halbseitig
ausgedehnten Raum. Da für jeden Punkt der Decke, der das

Bläschen anliegt, $\frac{\partial P}{\partial n} = 0$ sein muß, so entspricht dies rechnerisch

dem Fall, daß zwei gleich große Bläschen, die in einer allseitig
ausgedehnten Flüssigkeit schweben, sich in der Vertikalen berühren.
Wir werden diese Aufgabe für den stationären Zustand behandeln.
Es würde möglich sein, auch das hier zunächst vorliegende dyna-
mische Problem wenigstens genähert für den Fall genügend kleiner
Bläschen zu lösen. Doch können wir auf diese Rechnung ver-
zichten, da die unten beschriebenen Versuche zeigen werden, daß
der dynamische Fall in Gefäßen, wie den verwendeten, überhaupt
nicht zu verwirklichen ist.

Bei der mehrstündigen Dauer eines Versuches können Strö-
mungen im Gefäß auch bei möglichstem Konstanthalten der Tem-
peratur niemals vermieden werden. Der größte Teil des Wassers
im Diffusionsgefäß kann ständig als durchmischt gelten und es ist
nur in der näheren Umgebung des Bläschens die Konzentration
über den sonst im Gefäß herrschenden Durchschnitt gesteigert. Ist
auch anzunehmen, daß der Bereich, in dem ein radiales Diffusions-

gefälle vorhanden ist, sich auf eine Entfernung erstreckt, die gegenüber dem Bläschenradius als groß gelten kann, so ist er doch andererseits klein genug, daß sich bald ein stationärer Zustand einstellt, so als ob das Bläschen von einer Kugel-, beziehungsweise Halbkugelfläche umgeben wäre, auf der der Druck des gelösten Gases dauernd unverändert bleibt. Von der im ganzen erfolgenden Konzentrationsänderung durch die aus dem Bläschen gelöste Luft kann bei dem gewählten Größenverhältnis zwischen Bläschen und Diffusionsgefäß ganz abgesehen werden.

Wir behandeln also, um zu einer den tatsächlichen Verhältnissen entsprechenden Lösung zu kommen, die folgende Aufgabe:

Das Bläschen vom Radius a befindet sich in der Mitte einer Wasserkugel vom Radius s . Durch Drucksteigerung von p' auf p wird in der dem Bläschen anliegenden Wasserhaut ein osmotischer Überdruck $P = A(p - p')$ erzeugt, während er auf der Oberfläche der Wasserkugel dauernd ungeändert bleibt. Für den gesuchten stationären Zustand haben wir dann die Laplace'sche Gleichung

$$\frac{\partial^2 P}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial P}{\partial r} = 0$$

zu lösen, mit den Bedingungen

$$r = a, P = P \text{ und } r = s, P = 0.$$

Das gibt für P eine Hyperbel, nämlich

$$P = P \frac{a(s-r)}{r(s-a)}$$

und für das Druckgefälle an der Oberfläche des Bläschens

$$\left(\frac{\partial P}{\partial r} \right)_{r=a} = \left[-\frac{Pas}{r^2(s-a)} \right]_{r=a} = -\frac{Ps}{a(s-a)}.$$

Das in der Zeiteinheit austretende Gasvolumen ist also

$$-\int \delta \left(\frac{\partial P}{\partial r} \right)_{r=a} df = \delta P \frac{s}{s-a} 4\pi a$$

und gemessen unter den Verhältnissen des Versuches gleich

$$\delta \frac{P}{p} \frac{T}{273} \frac{s}{s-a} 4\pi a.$$

Es ist andererseits gleich

$$-4\pi a^2 \frac{da}{dt}.$$

Somit

$$-a da = \delta \frac{P}{p} \frac{T}{273} \frac{s}{s-a} dt$$

und

$$(a_0^2 - a^2) - \frac{2}{3s} (a_0^3 - a^3) = 2 \delta \frac{P}{p} \frac{T}{273} t = 2 \delta A \left(1 - \frac{p'}{p}\right) \frac{T}{273} t.$$

Ist $\frac{a}{s}$ klein, so wird

$$a_0^2 - a^2 = 2 \delta A \left(1 - \frac{p'}{p}\right) \frac{T}{273} t,$$

d. h. in gleicher Zeit verringert sich die Oberfläche des Bläschens um gleiche Beträge.

Schwebt das Bläschen nicht in der Flüssigkeit, sondern liegt es an der Wand an, so ist noch mit einem konstanten Faktor zu multiplizieren, dessen Größe aus der Analogie mit einem Problem der Elektrostatik ohne weiteres gefunden wird. Die Ladung einer freistehenden Kugel vom Radius a und vom Potential Φ ist

$$-\frac{1}{4\pi} \int \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{r=a} df = a\Phi,$$

die einer Kugel, die eine zweite gleich große berührt,¹ gleich $a\Phi \ln 2$. In beiden Fällen gilt die Laplace'sche Gleichung. Da wir nun schon oben bemerkt haben, daß der Fall des an einer ebenen Wand anliegenden Bläschens rechnerisch ganz dem Fall entspricht, daß zwei sich in der Richtung der Normalen berührende gleich große Bläschen frei in der Flüssigkeit schweben, so hat man, um dem Einfluß der Wand Rechnung zu tragen, noch mit $\ln 2 = 0.693$ zu multiplizieren. Das gibt schließlich²

$$a_0^2 - a^2 = 1.386 \delta A \left(1 - \frac{p'}{p}\right) \frac{T}{273} t.$$

§ 4.

Die Prüfung dieser Formel erfolgte in mit destilliertem Wasser gefüllten Glaskugeln, von denen die eine 75 mm, die andere 30 mm Durchmesser hatte. Das Luftbläschen wurde aus einer Kapillare

¹ Maxwell, Elektrizität und Magnetismus. Bd. I, p. 287.

² Schreibt man bei bestimmten Verhältnissen von Überdruck, Luftdruck und Temperatur $a_0^2 - a^2 = Ct$ und bezeichnet man die Zeit, die verfließen muß, bis das Bläschen ganz verschwunden ist, mit τ , so ist auch

$$a_0^2 = C\tau \text{ und } a = \frac{a_0}{\sqrt{\tau}} \sqrt{\tau - t}.$$

aufsteigen gelassen und befand sich, der Glaswand anliegend, an der höchsten Stelle der Kugel. Das Wasser war bei der Temperatur des Versuchsaumes vorher durch zweistündiges Durchschütteln mit staubfreier Luft auf einer mittels Motor betriebenen Schüttelmaschine hinsichtlich seines Luftgehaltes mit dem herrschenden Luftdruck ins Gleichgewicht gebracht worden. Durch einen an der Kugel angeschmolzenen Ansatz, durch den auch das Bläschen eingeführt werden konnte, wurde vermittels Quecksilber die gewünschte Druckänderung vorgenommen, deren Größe sich durch Ablesen der Höhe der Quecksilbersäule ergab. Als Versuchsraum stand dank dem Entgegenkommen von Prof. R. Schumann der Pendelkeller des Observatoriums zur Verfügung. Die Temperatur ändert sich dort im

1. Datum: 21. XII. Große Kugel. $p-p' = 515 \text{ mm}$, $p' = b = 750 \text{ mm}$, $\vartheta = 11.4^\circ \text{ C.}$, $A = 0.02202$ ¹			2. Datum: 18. XII. Große Kugel. $p-p' = 288 \text{ mm}$, $p' = b = 731 \text{ mm}$, $\vartheta = 11.95^\circ \text{ C.}$, $A = 0.02176$		
tm	a in $\frac{1}{100} \text{ mm}$	$q = \frac{a_0^2 - a^2}{t}$	tm	a in $\frac{1}{100} \text{ mm}$	$q = \frac{a_0^2 - a^2}{t}$
0	44.3	—	0	49.7	—
29	40.4	11.39	40	46.9	6.76
50	37.2	11.57	84	43.3	7.09
61	35.7	11.28	109	41.6	6.78
75	33.6	11.11	139	39.0	6.83
83	32.1	11.23	169	35.8	7.03
95	30.2	11.06	189	33.6	7.10
103.5	28.8	10.95	209	31.5	7.07
116	26.5	10.82	229	28.8	7.16
132.5	23.2	10.75	249	26.4	7.12
138	22.4	10.58	269	23.9	7.06
143.5	21.2	10.54	294	19.7	7.08
149	19.7	10.57	304	18.1	7.05
155	18.4	10.48	314	16.1	7.04
161	16.9	10.42	319	15.4	7.00
169	14.6	10.35	329	13.3	6.97
172	13.3	10.38	334	12.2	6.95
176	12.0	10.33	339	10.8	6.94
178	11.2	10.32	344	9.67	6.91
180	10.5	10.29	349	8.36	6.88
182	9.6	10.28	352	6.88	6.88
185	8.05	10.26	355	5.90	6.86
187	7.05	10.23	358	4.26	6.85
189	5.90	10.20	360	3.28	6.83
192	3.28	10.17			

¹ Nach Winkler; Landolt-Börnstein »Tabellen«, Bd. I, 5. Aufl.

3. Datum: 23. IV. Kleine Kugel. $p-p' = 674 \text{ mm}, p' = b = 742 \text{ mm},$ $\vartheta = 8.6^\circ \text{ C.}, A = 0.02340$			4. Datum: 24. IV. Kleine Kugel. $p-p' = 523 \text{ mm}, p' = b = 746 \text{ mm},$ $\vartheta = 8.7^\circ \text{ C.}, A = 0.02335$		
tm	$a \text{ in } \frac{1}{100} \text{ mm}$	$q = \frac{a_0^2 - a^2}{t}$	tm	$a \text{ in } \frac{1}{100} \text{ mm}$	$q = \frac{a_0^2 - a^2}{t}$
0	43.7	—	0	40.9	—
36	37.2	14.61	35	34.8	13.19
57	33.2	14.17	64	30.0	12.08
84	27.9	13.47	80	27.2	11.66
104	23.6	13.01	95	24.2	11.44
113	21.3	12.89	106	21.7	11.34
119	19.6	12.82	112	20.4	11.22
125	17.6	12.80	117	19.3	11.11
130	16.0	12.72	121	17.9	11.18
135	14.3	12.63	125	16.7	11.15
140	12.6	12.51	130	15.3	11.07
147	9.2	12.42	134	14.0	11.02
150	7.2	12.39	141	11.4	10.94
153	5.0	12.32	145	9.7	10.89
			148	8.0	10.87
			150	6.9	10.83
			152	5.3	10.82
			154	3.6	10.78

5. Datum: 27. IV. Kleine Kugel. $p-p' = 401 \text{ mm}, p' = b = 745 \text{ mm},$ $\vartheta = 8.8^\circ \text{ C.}, A = 0.02330$			6. Datum: 29. IV. Kleine Kugel. $p-p' = 327 \text{ mm}, p' = b = 743 \text{ mm},$ $\vartheta = 8.8^\circ \text{ C.}, A = 0.02330$		
tm	$a \text{ in } \frac{1}{100} \text{ mm}$	$q = \frac{a_0^2 - a^2}{t}$	tm	$a \text{ in } \frac{1}{100} \text{ mm}$	$q = \frac{a_0^2 - a^2}{t}$
0	39.8	—	0	36.8	—
42	33.9	10.35	50	30.0	9.08
70	30.5	9.34	65	28.0	8.77
91	26.9	9.45	80	25.9	8.54
106	24.4	9.33	96	23.6	8.30
121	21.6	9.23	111	21.0	8.23
140	17.3	9.18	121	19.0	8.21
151	14.3	9.14	126	18.0	8.18
160	11.3	9.10	131	17.0	8.13
165	9.3	9.08	136	16.0	8.08
169	7.3	9.06	147	13.1	8.04
171	6.3	9.03	150	12.4	8.00
173	4.7	9.03	155	10.9	7.97
175	2.9	9.00	158	9.7	7.98
			162	8.4	7.92
			165	7.0	7.91
			169	4.9	7.87
			171	2.9	7.87

Lauf eines Tages um nicht mehr als etwa 0.1 C° . Um vorübergehende Temperaturschwankungen zu verhindern, wurde außerdem die Kugel einige Zentimeter unter die Oberfläche eines 30 l fassenden Wasserbades getaucht und das Licht der nur während der Ableseung benützten in größerer Entfernung aufgestellten Glühlampe durch Kupfersulfatlösung filtriert. Der Beobachter hielt sich in der Regel nur während der Dauer einer einzelnen Ableseung im Raume auf. Der jeweilige Durchmesser des Bläschens wurde mittels eines mit Okularmikrometer versehenen, langbrennweitigen Mikroskopes gemessen, das knapp über der Wasserfläche aufgestellt war.

Aus einer größeren Zahl gleichwertiger Beobachtungsreihen werden im vorstehenden einige mitgeteilt. Die Beobachtungen begannen etwa 15 Minuten nach Einführen des Bläschens.

Bei Betrachtung der für den Quotienten

$$q = \frac{a_0^2 - a^2}{t}$$

erhaltenen Werte findet man die nach der entwickelten Formel für jede der Beobachtungsreihen zu erwartende Konstanz dieses Quotienten genähert erfüllt. Die Kurven lassen sich durch Parabeln approximieren. Doch fällt die regelmäßige Abnahme des q mit Kleinerwerden des Bläschens kaum weniger ins Auge. Verwendet man den letzten Wert von q in jeder der Reihen, also den Mittelwert über das ganze in allen mitgeteilten Reihen ungefähr gleiche Größenintervall und berechnet hiermit nach der von uns gegebenen Formel den Diffusionskoeffizienten, so gelangt man zu der folgenden Zusammenstellung:

	Versuch Nr.	$p-p'$	$\delta \frac{\text{cm}^2}{\text{sec.}}$	$\delta \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$
Große Kugel	1	515	0.0000131	1.13
	2	288	128	1.10
Kleine Kugel	3	674	129	1.11
	4	523	131	1.13
	5	401	129	1.11
	6	327	129	1.11

Aus der Übereinstimmung der für δ erhaltenen Werte kann man schließen, daß die Formel die Abnahme des Bläschens in ihrer Abhängigkeit vom Überdruck sehr gut wiedergibt. Dasselbe zeigt sich auch, wenn man die Reihen schon früher abbricht, also Werte von q verwendet, die größeren Bläschenradien zugehören. Nur erhält man zugleich auch größere Werte für den Diffusionskoeffizienten, der sich also vom mittleren Radius der verwendeten Bläschen scheinbar abhängig zeigt. Das läßt noch besser die folgende

port ins Innere der Flüssigkeit an der Oberfläche zur Verfügung stehende Gasmenge ist im selben Ausmaß verringert, wie dort der Absorptionskoeffizient. Es wäre natürlich leicht möglich, durch Einführen einer funktionalen Abhängigkeit des für die Oberfläche geltenden Absorptionskoeffizienten vom Radius die Änderung der berechneten Diffusionskoeffizienten mit der Bläschengröße zum Verschwinden zu bringen.

§ 5.

Wird in der Kugel statt eines Überdruckes ein Unterdruck hergestellt, so wächst das Bläschen. Läßt sich auch hier die Wirkung der Strömungen gegenüber der Diffusion in der Nähe des Bläschens vernachlässigen, so kann man die gleiche Formel anwenden, wie im Fall des Überdruckes; nur wird die rechte Seite der Gleichung negativ. Freilich sind bei der Lage des Bläschens an der höchsten Stelle der Kugel Konzentrationsströmungen in diesem Falle unvermeidlich. Da sie von dem Bläschen ausgehen, werden sie gerade in seiner nächsten Umgebung am stärksten sein. Doch ist die Zunahme, die das spezifische Gewicht des Wassers durch Entlüftung erfährt, sehr gering und es sind infolgedessen die auftretenden Konzentrationsströmungen noch schwach genug, daß die Diffusion bei weitem überwiegt.

8. Datum: 15. II. Große Kugel. $p-p' = -90 \text{ mm}$, $p' = b = 743 \text{ mm}$, $\vartheta = 6.6^\circ \text{ C}$, $A = 0.02451$			9. Datum: 15. II. Große Kugel. $p-p' = -130 \text{ mm}$, $p' = b = 743 \text{ mm}$, $\vartheta = 6.8^\circ \text{ C}$, $A = 0.02440$		
tm	a in $\frac{1}{100} \text{ mm}$	$q = \frac{a^2 - a_0^2}{t}$	tm	a in $\frac{1}{100} \text{ mm}$	$q = \frac{a^2 - a^2}{t}$
0	6.23	—	0	6.23	—
7	7.71	2.93	10	9.35	4.85
11	8.53	3.08	17	11.0	4.83
17	9.51	3.03	22	12.0	4.78
23	10.5	3.10	29	13.5	4.94
28	11.3	3.17	35	14.6	4.98
35	12.1	3.07	42	15.7	4.94
42	13.1	3.16	51	17.1	4.97
52	14.4	3.24	57	18.2	5.13
61	15.4	3.25	64	19.4	5.27
68	16.4	3.38	70	20.2	5.27
77	17.2	3.34	77	21.2	5.33
82	17.7	3.35	85	22.3	5.39
95	19.0	3.39	93	23.3	5.42
155	24.6	3.65	105	24.8	5.48

Es zeigen dies die im vorstehenden mitgeteilten Beobachtungsreihen, die für den Diffusionskoeffizienten nur um wenig erhöhten Werte liefern. Zu erwähnen wäre noch, daß Unterdrucke über rund 150 *mm* nicht verwendet werden konnten, da sich dann aus dem mit Luft stark übersättigten Wasser auf der Glaswand der Kugel Bläschen bildeten.

Berechnet man mit den letzten Werten von q , also mit den Mittelwerten über jede der beiden Reihen, den Diffusionskoeffizienten, so erhält man (Versuch 8)

$$\delta = 0.0000127 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec.}} = 1.09 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$$

und (Versuch 9)

$$\delta = 0.0000124 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec.}} = 1.07 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}.$$

Aus den Versuchen 1 bis 6 mit Überdruck erhält man für das gleiche Größenintervall von 6 bis 25 Hundertstel Millimeter im Mittel $\delta = 1.02 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$, also einen etwas kleineren Wert.

Wie dort, zeigt sich auch hier eine scheinbare Abhängigkeit des δ von der Bläschengröße. Es ergab sich z. B. für ein größeres Bläschen die folgende Beobachtungsreihe:

10. Datum: 27. II.			Große Kugel.		
$p-p' = -140 \text{ mm}, \quad p' = b = 742 \text{ mm}, \quad \vartheta = 6.5^\circ \text{ C.}, \quad A = 0.02457$					
tm	a in $\frac{1}{100} \text{ mm}$	$q = \frac{a^2 - a_0^2}{t}$	tm	a in $\frac{1}{100} \text{ mm}$	$q = \frac{a^2 - a_0^2}{t}$
0	27.4	—	96	38.0	7.22
10	28.6	6.72	109	39.4	7.35
19	29.6	6.60	117	40.2	7.39
29	30.8	6.82	132	41.6	7.42
40	32.2	7.15	148	43.1	7.48
50	33.1	6.90	162	44.3	7.48
62	34.6	7.20	172	45.2	7.51
71	35.6	7.28			
79	36.4	7.27			
88	37.4	7.36			

Mit $q = 7.51$ berechnet man hieraus

$$\delta = 0.0000154 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec.}} = 1.33 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}},$$

während die mit Überdruck ausgeführten Versuche 1 und 2 für

das gleiche Größenintervall von 27 bis 45 Hundertstel Millimeter $\delta = 1 \cdot 18 \frac{cm^3}{Tag}$ ergeben. Grundsätzlich Neues liefern also die Versuche mit Unterdruck nicht.

§ 6.

Wir untersuchen im folgenden noch den Fall, daß keine äußere Druckänderung vorgenommen wird, sondern das Bläschen nur durch die Wirkung des im vorgehenden gar nicht berücksichtigten kapillaren Druckes verschwindet. Die bisher verwendeten äußeren Druckänderungen waren ja in der Tat so groß, daß auch bei kleinen Bläschenradien ihnen gegenüber die kapillaren Druckkräfte keine Rolle spielten. Diese kommen aber allein zur Geltung, wenn der Druck überhaupt nicht geändert wird. Jedes Luftbläschen in einer größeren Wassermasse oder in einer kleinen Wassermasse, die durch einen ebenen Flüssigkeitsspiegel mit Luft in Berührung steht, verschwindet mit der Zeit. Der Vorgang ist im letzteren Fall der gleiche, wie bei dem Schulexperiment, wo an die rechtwinkelig nach abwärts gebogenen Enden eines Glasrohres zwei verschieden große Seifenblasen angesetzt werden und gezeigt wird, daß infolge des größeren Kapillardruckes die Luft aus der kleinen Blase in die große hinübergedrückt wird; der ebene Flüssigkeitsspiegel kann als Teil einer Blase von unendlich großem Radius betrachtet werden. Nur hat hier das Gas seinen Weg durch das Wasser zu nehmen und erfolgt darum der Prozeß um vieles langsamer. Haben sich an der Wand eines mit Wasser gefüllten Gefäßes Luftbläschen abgesetzt, so beobachtet man an zwei benachbarten Bläschen verschiedener Größe, daß das große auf Kosten des kleineren wächst.

Im folgenden behandeln wir den Fall, daß sich ein entsprechend kleines Bläschen in einer Wassermasse befindet, die groß genug ist, daß durch die Lösung des Bläschens im ganzen keine merkbare Änderung im Luftgehalt des Wassers eintritt. Der wesentliche Unterschied gegenüber dem bisher behandelten Fall eines konstanten äußeren Überdruckes besteht dann rechnerisch darin, daß der kapillare Überdruck im Bläschen mit abnehmendem Radius wächst, experimentell aber vor allem darin, daß hier infolge der schwachen wirkenden Kräfte und des geringeren Druckgefälles die Strömungen, zumal in größeren Gefäßen, zu einem wesentlichen Summanden für den Abtransport der Luft auch in der nächsten Umgebung des Bläschens werden.

Betrachten wir zunächst die Wirkung dieser Strömungen unter Einführung des von uns definierten Übergangskoeffizienten K . Bezeichnet α die Kapillarkonstante des Wassers, so ist der Überdruck der Luft im Bläschen gleich $\frac{2\alpha}{a}$ und der osmotische Über-

druck in der anliegenden Wasserschichte $P = \frac{2\alpha}{a} A$. Das sekundlich austretende Gasvolumen berechnet sich zu

$$-4\pi a^2 \frac{da}{dt} = KFP = K4\pi a^2 \frac{2\alpha}{a} A,$$

woraus man

$$-\frac{da}{dt} = KA \frac{2\alpha}{a}$$

und durch Integration

$$a_0^2 - a^2 = 4KA\alpha t = 4k\alpha t$$

erhält.¹

Betrachten wir anderseits den Fall, daß in der Umgebung des Bläschens der reine Diffusionsvorgang überwiegt, während in gegenüber dem Bläschenradius großer Entfernung s infolge der unvermeidlichen Durchmischung der osmotische Überdruck gleich Null ist. Hat sich der quasistationäre Zustand eingestellt, so ist wieder das Druckgefälle an der Oberfläche des zunächst frei schwebend gedachten Bläschens

$$\left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_{r=a} = -\frac{Ps}{a(s-a)},$$

was sich hier in

$$\left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_{r=a} = -\frac{2\alpha As}{a^2(s-a)}$$

verwandelt. Für das in der Zeiteinheit austretende Gasvolumen

$$-4\pi a^2 \frac{da}{dt}$$

berechnet man also

$$-\int \delta \left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_{r=a} df = 8\pi \delta A \alpha \frac{s}{s-a},$$

woraus man

$$-a^2 da = 2\delta A \alpha \frac{s}{s-a} dt$$

¹ Ist außer dem Kapillardruck noch ein konstanter Überdruck $p - p' = \nu$ vorhanden, so ergibt sich aus

$$-\frac{da}{dt} = k \left(\nu + \frac{2\alpha}{a} \right)$$

die Beziehung:

$$\frac{a_0 - a}{\nu} - \frac{2\alpha}{\nu^2} \ln \frac{a_0 \nu + 2\alpha}{a \nu + 2\alpha} = kt.$$

Überwiegt der konstante Überdruck, so nimmt der Radius des Bläschens gleichen Zeiten um gleiche Beträge ab, überwiegt der Kapillardruck, so gilt das gleiche hinsichtlich der Oberfläche.

und durch Integration

$$(a_0^3 - a^3) - \frac{3}{4s} (a_0^4 - a^4) = 6 \delta A \alpha t$$

erhält.

Die Änderung der Dichte der Luft im Bläschen durch den Kapillardruck ist hierbei vernachlässigt, beziehungsweise angenommen, daß man mit einem über das betreffende Größenintervall gebildeten Mittelwert der Dichte rechnen kann. Die gemessene Volums-abnahme ist dann unter der Zugrundelegung dieses Mittelwertes auf normalen Atmosphärendruck und natürlich auch noch auf 0° C. zu reduzieren.

Für $s \gg a_0$ vereinfacht sich die Formel in

$$a_0^3 - a^3 = 6 \delta A \alpha t.$$

Da das Bläschen nicht frei schwebt, sondern oben an der Gefäßwand anliegt, hat man noch mit $ln 2$ zu multiplizieren und erhält schließlich

$$a_0^3 - a^3 = 4 \cdot 16 \delta A \alpha t.$$

Das Ergebnis dieser Betrachtung kann also folgendermaßen ausgesprochen werden: Verschwindet das Bläschen durch kapillaren Druck hauptsächlich infolge der Wirkung von Strömungen, so nimmt in gleichen Zeiten seine Oberfläche um gleiche Beträge ab; ist hingegen der Einfluß der Strömungen geringfügig, so gilt das gleiche hinsichtlich seines Volumens.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß im letzteren Fall die entwickelte Formel auch dann gültig ist, wenn der osmotische Überdruck nicht auf einer das Bläschen umgebenden Kugel, sondern auf einer Ebene verschwindet, deren Entfernung groß ist gegenüber dem Radius des Bläschens. Befindet sich z. B. das Bläschen am Boden einer kleinen, flachen Schale, die zu wenigen Millimetern Höhe mit Wasser gefüllt ist, so erscheint diese Grenzbedingung gegeben, falls wir von den bei dieser Lage des Bläschens auftretenden Konzentrationsströmungen absehen können. Dieser Fall wurde bereits l. c. (Phys. Zeitschr., 7 [1906], Anmerkung zu p. 317) kurz behandelt. Es erscheint uns aber nicht unwichtig, hierauf zurückzukommen, da damit dem Einwand begegnet werden kann, daß die Annahme einer das Bläschen umgebenden Kugelfläche, auf der der osmotische Überdruck gleich Null ist, eine zu weitgehende Schematisierung bedeutet. Das Resultat wäre dasselbe, wenn diese Fläche irgendeine andere Form hätte, wofern nur ihr kleinster Abstand genügend größer ist als der Radius des Bläschens.

Es sei E der Wasserspiegel und C der Mittelpunkt des in der Tiefe h im Wasser zunächst frei schwebenden Bläschens. Wir

setzen $CN = NC' = h$ und schreiben zur Abkürzung $\frac{a}{2h} = \alpha$.

Eine Lösung der für den stationären Zustand gültigen Laplace'schen Gleichung $\Delta^2 P = 0$, die für alle Punkte außerhalb des Bläschens erfüllt sein muß, die weiters auf der Oberfläche des Bläschens den Wert

$$P = \frac{2\alpha}{a} A$$

hat und auf der Ebene den Wert Null annimmt, ist bis einschließlich Größen von der Ordnung κ^2

$$P = P(1 + \kappa + \kappa^2) \left(\frac{a}{r} - \frac{a}{r'} \right) + P\kappa^2 \left(\frac{\cos \vartheta}{r^2} - \frac{\cos \eta}{r'^2} \right).$$

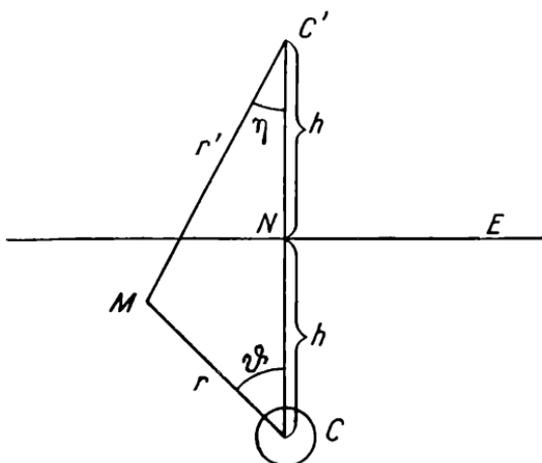


Fig. 1.

In der Tat ist auf der Ebene E , also für $r = r'$ und $\eta = \vartheta$, dieser Ausdruck gleich Null und, wie man sich leicht überzeugt, für $r = a$, also auf der Oberfläche des Bläschens, $P = P$. Beachtet man, daß

$$\frac{\partial r'}{\partial r} = \frac{r - 2h \cos \vartheta}{r'}$$

ist, so erhält man zunächst

$$\left(\frac{\partial P}{\partial r} \right)_{r=a} = -\frac{P}{a} (1 + \kappa + \kappa^2) \left[1 + \frac{2a^2 h \cos \vartheta}{r'^3} \right] - 2\frac{P}{a} \kappa^2 \cos \vartheta.$$

Setzt man für r' den Wert $2h$ ein, was an der Oberfläche des Bläschens gestattet ist, so wird weiters

$$\left(\frac{\partial P}{\partial r} \right)_{r=a} = -\frac{P}{a} (1 + \kappa + \kappa^2) - 3\frac{P}{a} \kappa^2 \cos \vartheta.$$

Hiermit findet man das in der Zeiteinheit austretende Gasvolumen

$$-\int \delta \left(\frac{\partial P}{\partial r} \right)_{r=a} df = \delta P 4 \pi a (1 + \kappa + \kappa^2)$$

also

$$-\frac{da}{dt} = \frac{\delta P}{a} (1 + \kappa + \kappa^2) = \frac{2 \delta A \alpha}{a^2} \left(1 + \frac{a}{2h} + \frac{a^2}{4h^2} \right),$$

was für den Fall, daß schon $\frac{a}{2h}$ gegen Eins als klein gelten kann,

durch Integration zu derselben Formel führt, die wir oben an der Kugelfläche für $s \gg a$ erhalten haben. Liegt das Bläschen an der Wand an, so wird wieder

$$a_0^3 - a^3 = 4 \cdot 16 \delta A \alpha t.$$

§ 7.

Die ersten Versuche wurden in der größeren der oben verwendeten Glaskugeln vorgenommen. Das Wasser war beim herrschenden barometrischen Druck mit Luft gesättigt, das Bläschen befand sich unter Atmosphärendruck oben in der ganz gefüllten Kugel. Die Temperatur betrug im Mittel 8° C. Das Ergebnis der Versuche war ein recht verschiedenes. Bald zeigte sich der Quotient

$$q = \frac{a_0^2 - a^2}{t}$$

merklich konstant, bald der Quotient

$$q' = \frac{a_0^3 - a^3}{t}$$

Am häufigsten nahm q mit abnehmendem Bläschenradius zu und q' ab. Berechnet man mit den für q' in den einzelnen Beobachtungsreihen erhaltenen Mittelwerten den Diffusionskoeffizienten, so ergibt er sich zu rund $2 \frac{cm^2}{\text{Tag}}$, also viel zu groß; wesentlich größer als selbst an ebenen Flächen nach Hüfner's Beobachtungen zu erwarten wäre.

Für q wurden Werte von der Größe $10^{-6} \frac{cm^2}{\text{Minute}}$ erhalten.

Aus der Beziehung

$$k = AK = \frac{1}{4\alpha} \frac{a_0^2 - a^2}{t}$$

berechnet man hiermit

$$k = 0.0033 \frac{cm^3}{\text{Min. Atm.}}$$

also ein Drittel des von Adeney und Becker für große und rasch bewegte Luftblasen gefundenen Wertes.

Um die Strömungen nach Möglichkeit herabzusetzen, wurde die große Kugel durch ein rundes, flaches Schälchen von 46 mm innerem Durchmesser ersetzt, in dem auf einem kleinen gläsernen Dreifuß eine Glasplatte von 40 mm Durchmesser lag. Unter ihr befand sich das Bläschen. Die Schale war im übrigen ganz mit Wasser gefüllt und durch eine zweite Glasplatte zugedeckt. Die Höhe der Schale betrug 17, die des Dreifußes 5 und die Dicke der Glasplatte 2 mm. In einer zweiten Versuchsfolge reichte das Wasser nur 1 bis 2 mm über die auf dem Dreifuß liegende Glasplatte, so daß ein ebener Flüssigkeitsspiegel und darüber ein Luft-raum vorhanden war. Beide Versuchsanordnungen ergaben gleiche Resultate (Versuch 11 und 12, beziehungsweise 13 und 14). Das Schälchen stand bis zum Rand eintauchend in dem 30 l fassenden Wasserbad.

11. Datum: 20. III. $\vartheta = 7.2^\circ \text{C.}, b = 755 \text{ mm}$				12. Datum: 20. III. $\vartheta = 7.3^\circ \text{C.}, b = 755 \text{ mm}$			
tm	$a \text{ in } \frac{1}{100} \text{ mm}$	q	q'	tm	$a \text{ in } \frac{1}{100} \text{ mm}$	q	q'
0	9.30	—	—	0	10.43	—	—
39	8.44	0.391	5.21	101	8.72	0.324	4.67
59	8.00	381	4.96	140	7.57	368	5.01
89	7.01	420	5.17	180	6.15	394	5.01
102	6.43	443	5.28	210	4.28	431	5.03
118	5.57	470	5.35	225	2.86	447	4.94
131	4.72	490	5.34	232	1.57	458	4.87
141	3.72	515	5.34				
152	1.43	556	5.27				
13. Datum: 22. III. $\vartheta = 7.4^\circ \text{C.}, b = 754 \text{ mm}$				14. Datum: 22. III. $\vartheta = 7.4^\circ \text{C.}, b = 754 \text{ mm}$			
tm	$a \text{ in } \frac{1}{100} \text{ mm}$	q	q'	tm	$a \text{ in } \frac{1}{100} \text{ mm}$	q	q'
0	8.15	—	—	0	7.57	—	—
23	7.57	0.397	4.68	39	6.39	0.422	4.43
41	7.00	425	4.84	53	5.72	464	4.65
59	6.15	485	5.23	66	4.86	510	4.83
75	5.28	514	5.26	76	3.86	558	4.95
90	4.28	534	5.14	85	2.57	596	4.90
99	3.15	571	5.15	89	1.20	628	4.85
106	1.20	613	5.09				

Hiermit findet man das in der Zeiteinheit austretende Gasvolumen

$$-\int \delta \left(\frac{\partial P}{\partial r} \right)_{r=a} df = \delta P 4 \pi a (1 + \kappa + \kappa^2)$$

also

$$-\frac{da}{dt} = \frac{\delta P}{a} (1 + \kappa + \kappa^2) = \frac{2 \delta A \alpha}{a^2} \left(1 + \frac{a}{2h} + \frac{a^2}{4h^2} \right),$$

was für den Fall, daß schon $\frac{a}{2h}$ gegen Eins als klein gelten kann,

durch Integration zu derselben Formel führt, die wir oben an der Kugelfläche für $s \gg a$ erhalten haben. Liegt das Bläschen an der Wand an, so wird wieder

$$a_0^3 - a^3 = 4 \cdot 16 \delta A \alpha t.$$

§ 7.

Die ersten Versuche wurden in der größeren der oben verwendeten Glaskugeln vorgenommen. Das Wasser war beim herrschenden barometrischen Druck mit Luft gesättigt, das Bläschen befand sich unter Atmosphärendruck oben in der ganz gefüllten Kugel. Die Temperatur betrug im Mittel 8° C. Das Ergebnis der Versuche war ein recht verschiedenes. Bald zeigte sich der Quotient

$$q = \frac{a_0^2 - a^2}{t}$$

merklich konstant, bald der Quotient

$$q' = \frac{a_0^3 - a^3}{t}.$$

Am häufigsten nahm q mit abnehmendem Bläschenradius zu und q' ab. Berechnet man mit den für q' in den einzelnen Beobachtungsreihen erhaltenen Mittelwerten den Diffusionskoeffizienten, so ergibt er sich zu rund $2 \frac{cm^2}{\text{Tag}}$, also viel zu groß; wesentlich größer als selbst an ebenen Flächen nach Hüfner's Beobachtungen zu erwarten wäre.

Für q wurden Werte von der Größe $10^{-6} \frac{cm^2}{\text{Minute}}$ erhalten.

Aus der Beziehung

$$k = AK = \frac{1}{4\alpha} \frac{a_0^2 - a^2}{t}$$

berechnet man hiermit

$$k = 0.0033 \frac{cm^3}{\text{Min. Atm.}},$$

also ein Drittel des von Adeney und Becker für große und rasch bewegte Luftblasen gefundenen Wertes.

Um die Strömungen nach Möglichkeit herabzusetzen, wurde die große Kugel durch ein rundes, flaches Schälchen von 46 mm innerem Durchmesser ersetzt, in dem auf einem kleinen gläsernen Dreifuß eine Glasplatte von 40 mm Durchmesser lag. Unter ihr befand sich das Bläschen. Die Schale war im übrigen ganz mit Wasser gefüllt und durch eine zweite Glasplatte zugedeckt. Die Höhe der Schale betrug 17, die des Dreifußes 5 und die Dicke der Glasplatte 2 mm. In einer zweiten Versuchsfolge reichte das Wasser nur 1 bis 2 mm über die auf dem Dreifuß liegende Glasplatte, so daß ein ebener Flüssigkeitsspiegel und darüber ein Luft- raum vorhanden war. Beide Versuchsanordnungen ergaben gleiche Resultate (Versuch 11 und 12, beziehungsweise 13 und 14). Das Schälchen stand bis zum Rand eintauchend in dem 30 l fassenden Wasserbad.

11. Datum: 20. III. $\vartheta = 7.2^{\circ} \text{C.}, \quad b = 755 \text{ mm}$				12. Datum: 20. III. $\vartheta = 7.3^{\circ} \text{C.}, \quad b = 755 \text{ mm}$			
tm	a in $\frac{1}{100} \text{ mm}$	q	q'	tm	a in $\frac{1}{100} \text{ mm}$	q	q'
0	9.30	—	—	0	10.43	—	—
39	8.44	0.391	5.21	101	8.72	0.324	4.67
59	8.00	381	4.96	140	7.57	368	5.01
89	7.01	420	5.17	180	6.15	394	5.01
102	6.43	443	5.28	210	4.28	431	5.03
118	5.57	470	5.35	225	2.86	447	4.94
131	4.72	490	5.34	232	1.57	458	4.87
141	3.72	515	5.34				
152	1.43	556	5.27				
13. Datum: 22. III. $\vartheta = 7.4^{\circ} \text{C.}, \quad b = 754 \text{ mm}$				14. Datum: 22. III. $\vartheta = 7.4^{\circ} \text{C.}, \quad b = 754 \text{ mm}$			
tm	a in $\frac{1}{100} \text{ mm}$	q	q'	tm	a in $\frac{1}{100} \text{ mm}$	q	q'
0	8.15	—	—	0	7.57	—	—
23	7.57	0.397	4.68	39	6.39	0.422	4.43
41	7.00	425	4.84	53	5.72	464	4.65
59	6.15	485	5.23	66	4.86	510	4.83
75	5.28	514	5.26	76	3.86	558	4.95
90	4.28	534	5.14	85	2.57	596	4.90
99	3.15	571	5.15	89	1.20	628	4.85
106	1.20	613	5.09				

Die Zahlen für q' sind nahezu gleich. In der 5 mm dicken zwischen dem Boden des Schälchens und der Glasplatte befindlichen Wasserschichte waren also durch die Reibungswiderstände alle Bewegungen in der Flüssigkeit hinreichend unterdrückt und es zeigte sich jene Gesetzmäßigkeit, welche der Annahme entspricht, daß die Diffusion in der Umgebung des Bläschens durch Strömungen nicht gestört wird. Berechnet man mit dem Mittelwert des Quotienten q' aus den hier mitgeteilten vier Messungen

$$\left[q' = 5 \cdot 02 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{Min.}, \text{ weiters } A = 0 \cdot 02428 \frac{1}{\text{Atm.}} \text{ und} \right. \\ \left. \alpha = 74 \cdot 45 \text{ Dyne/cm} \right]$$

den Diffusionskoeffizienten nach der Formel

$$\delta = \frac{q'}{4 \cdot 16 A \alpha},$$

so erhält man

$$\delta = 0 \cdot 0000113 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} = 0 \cdot 97 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$$

Bei einem mittleren Bläschenradius von 0.05 mm wird die Erhöhung, die dieser Wert wegen der im Bläschen durch den kapillaren Druck gesteigerten Luftdichte erfährt, durch die Erniedrigung gerade kompensiert, die sich aus der Reduktion des Luftvolumens von der Beobachtungstemperatur auf 0° C. ergibt. Aus den mit konstantem Überdruck ausgeführten Versuchen 1 bis 6 berechnet man für das ungefähr gleiche Größenintervall, über das sich die Versuche mit kapillarem Druck erstreckten, im Mittel

$$\delta = 0 \cdot 93 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$$

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Verfahren zur Messung des Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten gegeben, bei welchem nicht gasfreie Flüssigkeit benützt, sondern ein vorhandenes Lösungsgleichgewicht zwischen Gas und Flüssigkeit durch Setzen eines Über- oder Unterdruckes gestört wird. Je nachdem die Flüssigkeit bei Gasaufnahme leichter oder schwerer wird, hat man den Druck zu vermehren oder zu vermindern, so daß auf jeden Fall der Austausch mit dem oberhalb der Flüssigkeit befindlichen Gas keine Konzentrationsströmungen hervorruft. Die Möglichkeit, auf diesem Wege alle Konzentrationsströmungen auszuschließen und durch Verwendung größerer Querschnitte die Beobachtungszeit zu verkürzen, ist der Vorteil des Verfahrens gegenüber anderen Methoden.

2. Indem die Ergebnisse der Messung des Diffusionskoeffizienten an größeren ebenen Trennungsf lächen einer weiteren Mitteilung vorbehalten bleiben, wird in der vorliegenden Untersuchung zunächst die Abnahme von Luftbläschen im Wasser unter Einwirkung eines konstanten Überdruckes studiert. Es wird die Theorie des Vorganges entwickelt, einmal unter der Annahme, daß die Flüssigkeit vollkommen ruht, das andere Mal unter der Annahme, daß das Luftbläschen von einer Hülle umgeben ist, außerhalb welcher die Flüssigkeit infolge der Strömungen ständig durchmischt erscheint, während innerhalb dieser Hülle die Strömungen gegenüber dem reinen Diffusionsvorgang zurücktreten. Wenn die kleinste Entfernung dieser Hülle vom Bläschen groß ist gegenüber dem Bläschenradius, so vermindert sich im stationären Zustand die Oberfläche des Bläschens in gleichen Zeiten um gleiche Beträge, eine Gesetzmäßigkeit, die durch die Versuche bestätigt erscheint. Der auf diese Weise an Bläschen von weniger als 1 mm Durchmesser ermittelte Diffusionskoeffizient zeigt sich aber wesentlich kleiner als der nach Hüfner's Messungen an ebenen Flüssigkeitsoberflächen zu erwartende. Diese scheinbare Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Bläschenradius wird dahin gedeutet, daß der Absorptionskoeffizient des Wassers für Luft in der konkaven Oberflächenschichte des Bläschens niedriger ist als im Innern der Flüssigkeit.

3. Weiters wird die Abnahme berechnet und gemessen, welche kleine Luftbläschen durch den kapillaren Druck allein erfahren. Wegen der geringen Druckkräfte war es hier nötig, die Bewegungen im Wasser durch Anwendung möglichst kleiner noch zulässiger Flüssigkeitsmengen weiter herabzusetzen. Das Ergebnis der Theorie, daß das Bläschen in gleichen Zeiten gleiche Volumina abgibt, zeigte sich dann durch den Versuch bestätigt. Der mit kapillarem Druck ermittelte Wert des Diffusionskoeffizienten stimmt bei gleicher Bläschengröße mit dem bei Anwendung konstanten Überdruckes erhaltenen überein.

4. Sind die Strömungen stark genug, daß die Flüssigkeit ständig und in allen Teilen als durchmischt gelten kann, so empfiehlt sich die Einführung eines Übergangskoeffizienten der Diffusion («Infusionskoeffizienten»), der vorteilhafterweise ganz dem Begriff der »Wärmeübergangszahl« nachgebildet wird. Man definiert ihn als das bei 0° C. und Atmosphärendruck gemessene Gasvolumen, das durch die Einheit der Trennungsfläche zwischen Gas und Flüssigkeit in der Zeiteinheit eintritt, wenn der osmotische Druck des gelösten Gases um eine Atmosphäre niedriger ist als der osmotische Druck in der unter den vorliegenden Verhältnissen von Druck und Temperatur mit dem betreffenden Gas gesättigten Flüssigkeit. Mit dem Bunsen'schen Absorptionskoeffizienten multipliziert, gibt dieser Übergangskoeffizient auch das in der gleichen Weise gemessene Gasvolumen, das in der Zeit Eins durch die Flächeneinheit hindurchgeht, wenn gasfreie Flüssigkeit mit einem Raum in Berührung steht, in dem das betreffende Gas einen Druck von einer Atmosphäre aufweist. Es ist zu erwarten, daß dieser Übergangskoeffizient sich mit den Versuchsbedingungen in ganz ähnlicher Weise ändert wie die Wärmeübergangszahl.

In bewegtem Wasser nimmt bei konstantem Überdruck der Radius des Bläschens in gleichen Zeiten um gleiche Beträge ab; wirkt nur der Kapillardruck, so gilt das gleiche hinsichtlich der Oberfläche.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften
mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Mache Heinrich

Artikel/Article: [Über die Diffusion und den Übergang von Gasen in Flüssigkeiten. I.
Mitteilung. Lösung und Wachsen von Luftblasen im Wasser. 529-556](#)