Gasreibung und Adsorption

C. DRUCKER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Uppsala, Uppsala, Schweden

Im Gegensatz zu der bekannten Annahme, dass bei der laminaren Strömung durch enge Rohre die gebildete Adsorptionsschicht vollkommen starr und für den Reibungsvorgang ohne Bedeutung sei, wurde vor längerer Zeit — im Anschlusse an schon vorher entwickelte Vorstellungen¹ — die Meinung aufgestellt, dass diese Wandschicht einen je nach Umständen mehr oder weniger in Betracht kommenden Beitrag zum Reibungseffect liefere². Das damals in der Litteratur vorliegende experimentelle Material liess einen unzweifelhaften Zusammenhang der inneren Reibung von Gasgemischen mit der Adsorption der Componenten erkennen.

Da die Reibung stets in Glascapillaren bestimmt worden war, die Adsorption dagegen an anderen Materialien (meist Kohle) so wurde später³ die Adsorption von Kohlendioxyd und Wasserstoff auch an Glas untersucht, die sich als analog zu der an Kohle erwies und also den oben betonten Zusammenhang bestätigte.

Es war demnach zu erwarten, dass die Beteiligung der Wandschicht am Reibungsvorgang um so deutlicher zu Tage treten sollte, je dicker die Adsorptionsschicht im Verhältnis zum Radius des durchströmten Rohres ist. Eine darauf gerichtete, im Jahre 1932 abgeschlossene Untersuchung von Alfred Freund⁴ bestätigte auch diesen Schluss.

Später sind auch andere Forscher zu dieser Auffassung gekommen (vgl. Litteratur unter 5). Da diesen zwar die oben zuerst erwähnten Mitteilungen wohl bekannt sein konnten, nicht aber die bisher unveröffentlicht gebliebene Untersuchung von Freund, so soll deren Inhalt im Folgenden auszugsweise wiedergegeben werden.

Freund bestimmte die Strömungszeit einiger Gase unter gleichen äusseren Bedingungen einerseits durch eine lange Glascapillare, andererseits durch eine Jenaer Glasfrittenplatte von bekannter mittlerer Porenweite. Die capillaren

Räume in einer solchen sind zwar viel kürzer als das Rohr, aber auch sehr viel enger, so dass die Wandschicht in den Poren der Fritte im Verhältnis zu ihren Radien viel dicker war als in dem Rohr.

VERSUCHSANORDNUNG

Diese bestand aus den Vorrichtungen für Reinigung, Mischung und Analyse der Gase, einschliesslich einer Hilfsanordnung für Zufügung bekannter kleiner Wassermengen, ferner den Apparaten für Druckregulierung und Messung von Volumen und Strömungszeit sowie den im Thermostaten gehaltenen Strömungsrohren nebst Hilfsteilen *.

a. *Versuchsmaterial.* Untersucht wurden Wasserstoff, Stickstoff und deren Gemische, sowohl hochtrocken wie mit kleinen Wasserdampfszusätzen, sowie Sauerstoff mit kleinem Gehalte an Stickstoff. Die geplante Ausdehnung auf andere Gase wurde durch äussere Umstände verhindert.

Die aus Bomben entnommenen Gase wurden nach bekannten Methoden ** gereinigt und die Gemische sowohl vor wie nach dem Durchtritt durch die Messanordnung analysiert. Jedes Gas wurde in so grosser Menge vorbereitet, dass die Strömungsrohre vor dem Versuche 10 bis 20 Stunden unter Ausheizen damit durchspült werden konnten.

Zwecks Beladung mit Wasserdampf wurde in einem kleinen Glasgefässe Wasser mittels einer Platinspirale erhitzt und der Dampf dem Gase zugeführt. Dieses passierte sodann einen genau auf 0°, 6° oder 18° gehaltenen Condensator.

b. *Die Druckregulierung* war sehr gründlich durchgearbeitet und geprüft und nicht nur über längere Zeiträume völlig zuverlässig sondern auch sehr genau. Dies war nötig, weil die Strömungszeit, welche zwischen 5 und 15 Minuten lag, auf weniger als 0,1 % gesichert sein sollte. Differenzen der Einzelmessungen von 0,01 % bei Wiederholung des Versuches kamen nur vereinzelt vor.

Von allen Einzelheiten dieses Teils der Versuchsanordnung sei nur die Feinregulierung für den treibenden Druck vor dem Messrohr kurz erwähnt. Sie bestand aus einem horizontalen Huygensmanometer ⁶ mit tief rot gefärbter Flüssigkeit (Tetralin), deren Meniscus einerseits mittels Glasscala abgelesen wurde, andererseits den Weg eines schmalen Lichtstrahles vor einer Photozelle unterbrach oder freigab. Die Zelle steuerte direct ein Elektronenrelais und durch dieses ein die weitere Apparatur betätigendes mechanisches Relais. Diese Anordnung sprach völlig zuverlässig auf 1 bis $2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg an, was mehr als ausreichend war.

Der Druck p_1 vor dem Strömungsrohr betrug rund 108, der dahinter, p_2 , rund 20 g/cm². Der mittlere treibende Ueberdruck, $108,25 - 19,85 = 88,40$ g/cm², war auf etwa 0,02 % genau definiert.

c. *Zur Volumenbestimmung* des durchgeströmten Gases diente eine mit zwei Marken versehene und genau ausgemessene Glaskugel (etwa 0,6 Liter), die sich neben den Strömungsrohren im stets auf $20,0^\circ \pm 0,005$ gehaltenen Thermostaten befand und aus der das Füllwasser durch das Gas verdrängt wurde. Beim Passiren dieser beiden Marken wurde eine Stoppuhr mittels der fein arbeitenden elektrischen Auslösungsvorrichtung nach Lux ⁷, welche direct auf die Unruhe der Uhr wirkt, ein- oder ausgeschaltet. Damit konnte

* Ausführliche Angaben über alle Einzelheiten enthält die Dissertation.

** Entfernung von oxydablen Verunreinigungen durch alkalische Permanganatlösung, von CO₂ durch Kali, von O₂ durch glühendes Kupfer, von Wasser durch CaCl₂ und P₂O₅.

die Zeit auf 0,2 sec. genau gemessen werden, d.h. bei einer mittleren Dauer von 10 Minuten auf 0,03 %.

d. *Die Strömungsrohre.* In jedem Versuche wurde eine genau ausgemessene Glas-capillare von 17,50 cm Länge und einem mittleren Durchmesser von 0,02778 cm mit einer Jenaer Glasfrittenplatte verglichen. Deren Durchmesser betrug 2 cm, ihre Dicke 0,20 cm und die mittlere Porenweite — nach Angabe der Firma Schott u. Gen. — $1,5 \cdot 10^{-4}$ cm. Eine solche Platte stellt zwar kein Bündel gleichweiter parallel geschalteter Capillarrohre dar, doch erfolgt die Strömung in diesen engen Poren trotz ihrer Kürze so langsam, dass Turbulenzgefahr noch weniger besteht als bei dem Glasrohr.

Immerhin sind die Poren noch so weit, dass die unten mitzuteilenden Effecte keinesfalls aus einer Querschnittsverminderung durch die Dicke einer starren ruhenden Wand-schicht erklärt werden können. Die Dimensionen beider Teile waren so gewählt, dass die Durchlaufzeiten ungefähr gleich lang waren. Vor jedem Versuche wurden Platte und Rohr über Nacht mit dem Versuchsgase gespült und scharf getrocknet; die Platte wurde dabei durch einen kleinen übergeschobenen elektrischen Ofen auf 380° erhitzt.

e. *Die Berechnung* der Ergebnisse konnte natürlich nur für das Capillarrohr quantitativ durchgeführt werden, für den Hauptzweck der Untersuchung ist aber nur das Verhältnis der Strömungszeiten erforderlich. Hierfür braucht auch die Hagenbachsche Correctur nicht angebracht zu werden, doch wurde diese für das Rohr berechnet (s.u.).

ERGEBNISSE

Die Mittelwerte aller Einzelversuche sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Gaszusammensetzung nach Volumenprocent, wobei alle Gase als ideal angenommen sind, die zweite unter *R* den im Capillarrohr gefundenen Reibungskoeffizienten in c.g.s.-Einheiten (unter Weglassung des gemeinsamen Factors 10^{-7}), die dritte unter *M* die zugehörigen Glasmembranwerte. Diese sind aus den gefundenen Durchflusszeiten so berechnet, als wäre das Gas durch das Rohr geströmt, statt durch die Membran, d.h. die Werte unter *M* verhalten sich zu denen unter *R* wie die gefundenen Durchflusszeiten.

Absolutwerte. Obwohl die Untersuchung nicht auf absolute Bestimmung gerichtet war, sind doch die Resultate so genau, dass eine solche Berechnung vorgenommen werden kann.

Der Mittelwert des im Rohr bestimmten Reibungskoeffizienten von Stickstoff beträgt $\eta = 1791 \cdot 10^{-7}$. Die Hagenbachsche Correctur berechnet sich zu $-17 \cdot 10^{-7}$, wird sie angebracht, so ergibt sich 1773. Sollte unser »atmosphärischer« Stickstoff noch Argon enthalten haben — was für den Hauptzweck der Untersuchung belanglos ist — und schätzen wir dessen Menge auf 1 %, so wäre nochmals um $-0,3$ % zu corrigieren und als Endwert für reinen Stickstoff 1768 anzunehmen.

Für Wasserstoff wurde 908,4 gefunden, nach Anbringung der hier rund 0,4 % ausmachenden Hagenbachcorrectur 904,8.

Tabelle 1.

Nr	% N ₂	% H ₂	% O ₂	% H ₂ O	R	M
1	100	—	—	—	1798,9	1647,4
2	99,4	—	—	0,60	1793,2	1629,6
3	100	—	—	—	—	1620,3
4	96,9	3,13	—	—	1786,1	1605,6
5	96,3	3,11	—	0,60	1783,8	1600,3
6	96,0	3,10	—	0,92	1778,6	1596,0
7	100	—	—	—	1789,0	1623,8
8	81,6	18,4	—	—	1744,7	1498,9
9	81,1	18,3	—	0,60	1741,6	1492,6
10	80,9	18,2	—	0,91	1742,2	1489,5
11	80,0	18,0	—	2,01	1733,2	1481,6
12	100	—	—	—	1788,8	1617,6
13	47,9	52,1	—	—	1607,2	1221,5
14	47,7	51,7	—	0,60	1604,4	1214,2
15	47,5	51,6	—	0,92	1603,0	1214,6
16	47,0	51,0	—	2,04	1635,6	1239,9
17	100	—	—	—	1791,1	1616,3
18	20,4	79,6	—	—	1336,4	918,0
19	20,3	79,1	—	0,61	1338,6	914,4
20	20,2	78,9	—	0,93	1339,8	915,5
21	19,9	78,0	—	2,04	1341,9	916,4
22	100	—	—	—	1794,7	616,8
23	2,20	97,8	—	—	989,2	671,3
24	2,18	97,2	—	0,61	1001,2	671,5
25	2,18	96,9	—	0,93	1005,6	670,6
26	2,16	95,8	—	2,06	1020,4	678,6
27	100	—	—	—	1796,0	1618,9
28	—	100	—	—	910,9	625,5
29	—	99,4	—	0,61	923,0	626,4
30	—	99,1	—	0,93	930,2	629,5
31	—	97,9	—	2,06	951,2	638,5
32	100	—	—	—	—	1620,9
33	3,70	—	96,3	—	2065,4	1815,6
34	3,68	—	95,7	0,60	—	1804,5

Das Gemisch mit 96,3 % Sauerstoff und 3,7 % Stickstoff ergab 2062,0, corrigiert für kinetische Energie 2043,5, woraus nach der Mischungsregel für reinen Sauerstoff folgt 2054.

Für Wasserdampf lässt sich wegen der Kleinheit der zugefügten Mengen die Extrapolation nicht vornehmen.

Einfluss der Wandschicht. Um die mit beiden Strömungsanordnungen gefundenen Reibungswerte auf einander zu beziehen, brauchen wir einen Reductionsfactor, der dann in allen Fällen richtig ist, wenn die mit der Membran gemessenen Zeiten *nicht* durch die Mitwirkung der Wandschicht verändert worden sein können, d.h. wenn keine praktisch in Betracht kommende Adsorption vorliegt.

Dieser Fall ist nahezu vollkommen realisiert bei trockenem Wasserstoff. Für diesen finden wir in Tabelle 1 die Werte $M = 625,7$ und $R = 908,4$. Legen wir diese Zahl zu Grunde und multipliciren alle Rohrwerte mit dem Factor $625,7/908,4 = 0,688_8$, so ergeben sich diejenigen Coefficienten A , welche mit der Membran ohne Mitwirkung einer Adsorptionsschicht gefunden worden wären. Wenn dann $M > [A = R \cdot 0,688_8]$, so hat die Wandschicht einen grösseren Reibungscoefficienten als der innere Teil der Gasmasse, und umgekehrt.

Die in dieser Weise reducirten Coefficienten der Combination N_2-H_2 stehen in Tabelle 2. Sie sind, mit einer unbeträchtlichen Ausnahme, stets kleiner als M , also muss die Reibung in der Wandschicht erheblich grösser sein als im inneren Teile. Dies ist zu erwarten, denn der Stickstoff, der einen grösseren Coefficienten hat als das innere wasserstoffhaltige Gemisch, ist in der Wandschicht angereichert. Die Differenz $M-A$ nimmt aber gegen das Stickstoffende hin immermehr zu und erreicht ihren grössten Wert gerade für reinen Stickstoff.

Querschnittsverminderung durch eine starre ruhende Wandschicht vermag — wie bereits angedeutet — diese Reibungserhöhungen nicht zu erklären. Die Dicke einer solchen Schicht müsste im vorliegenden Falle bis in die Grössen-

Tabelle 2.

% H_2	R	M	A
0	1791,0	1619,5	1234
3,13	1787,2 *	1604,8	1231
18,4	1746,0	1494,9	1202
52,1	1609,2	1223,0	1108
79,6	1336,2	919,8	921
97,8	987,2	671,7	680
100	908,4	625,7	625,7

* Interpolirt.

ordnung 10^{-6} cm reichen. Da dies wohl als ausgeschlossen gelten darf, müssen retardirende Kräfte angenommen werden, welche der Strömungsrichtung entgegen wirken und sich von der Wand an mit abnehmender Stärke bis in die »innere frei strömende« Säule geltend machen. Das radiale Gefälle der Strömungsgeschwindigkeit, welches ohne Mitwirkung dieser schon vor langer Zeit ^{Vgl. 1,2} postulierten Attractionskräfte parabolisch verlaufen würde, erhält dadurch eine andere Form.

Wenn also, wie dies neuerdings geschehen ist ^{Vgl. 5} die gaskinetische Theorie der Reibung eine Zerlegung in einen inneren (dreidimensionalen) Strömungsvorgang und einen (nahezu zweidimensionalen) Wandeffect vornimmt, so müssen jene Attractionskräfte mit in Betracht gezogen werden.

Bei den feuchten Gasen liegen die Verhältnisse etwas weniger einfach. Bilden wir für die Serie des stickstoff-freien feuchten Wasserstoffs wie oben die Differenzen $M - A$, so sind diese sehr klein. Hier besteht die Wandschicht zwar fast nur aus Wasser, von dem das innere Gemisch nur einen geringen Bruchteil enthält. Aber die Reibungskoeffizienten von Wasser und Wasserstoff liegen einander sehr nahe, so dass man tatsächlich bei Mitwirkung der Wandschicht keine erhebliche Veränderung des Gesamteffectes erwarten darf.

Gehen wir dagegen zu den Gemischen mit hohem Stickstoffgehalt über (Nr 4—6, 8—11, 13—16), so werden jene Differenzen sehr gross und zwar positiv; der ausser dem Wasser in der Wandschicht enthaltene Stickstoff, dessen Reibungskoeffizient ja auch hier grösser ist als der des inneren Gemisches, erhöht also den gesamten Effect. Auch dies ist zu erwarten. Dasselbe Bild zeigt der eine Versuch mit feuchtem wasserstoff-freiem Stickstoff (Nr 2).

Bei kleinem Stickstoffgehalt (Nr 18—21, 23—26) liegen jedenfalls complicirtere Verhältnisse vor, auf deren Ausdeutung hier vorläufig verzichtet werden muss.

Eine quantitative Discussion würde natürlich Kenntniss von Dicke und Zusammensetzung der Wandschicht voraussetzen und muss also unterbleiben. Als sichergestelltes Ergebnis aber finden wir die Bestätigung des in den Einleitungsworten angeführten Satzes, *dass bei dem Reibungsvorgange eine Mitwirkung der Wandschicht auftritt*, die ältere Vorstellung einer starren ruhenden Wandschicht also aufgegeben werden muss.

LITTERATUR

1. C. Drucker und R. Kassel, *Z. physik. Chem.* **76** (1911) 367.
2. C. Drucker, *Z. physik. Chem.* **92** (1917) 287.
3. C. Drucker, *Z. Elektrochem.* **35** (1929) 540; Drucker, C., und Marxen, J. *Z. physik. Chem.* **A 147** (1930) 371; Marxen, J. Inauguraldissertation (1930) Leipzig.

4. Diese Abhandlung wurde von Herrn A. Freund 1932 zwecks Erwerbung des Doktorgrades der Philosophischen Fakultät zu Leipzig eingereicht und von dieser genehmigt. Äussere Umstände haben ihre sofortige Drucklegung sowie die geplante Erweiterung des Versuchsmaterials verhindert.
5. S. die letzterschienene Veröffentlichung über dieses Problem von W. Mervyn Jones, *Trans. Faraday Soc.* **47** (1951) 381 und die dort citirten Abhandlungen seit 1935.
6. Ostwald-Luther, *Hand- und Hilfsbuch.* (1931) 210.
7. Ostwald-Luther, *Hand- und Hilfsbuch.* (1931) 309 und 334.

Eingegangen am 29. Juni 1951.