

	23
2 Physikalische Grundlagen der Charakterisierung von festen Abfallstoffen	25
2.1 Aufkommen	25
2.2 Stoffeigenschaften	25
2.2.1 Bindungen und Wechselwirkungen	26
2.2.1.1 Bindungsarten	26
2.2.1.2 Wechselwirkungspotentiale	29
2.2.1.3 Zusammenhang zwischen Bindungsenergie und E-Modul ..	33
2.2.1.4 VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen.....	35
2.2.2 Wellen- und Teilcheneigenschaften	41
2.2.2.1 Mechanische Stoffeigenschaften	41
2.2.2.1.1 Kompressibilität	41
2.2.2.1.2 Ausbreitung von Kompressionswellen	42
2.2.2.2 Elektrische Stoffeigenschaften	43
2.2.2.3 Magnetische Stoffeigenschaften	49
2.2.2.4 MAXWELL-Gleichungen	52
2.2.2.5 Optische Stoffeigenschaften	54
2.3 Probenahme	58
2.3.1 Ziel der Probenahme	58
2.3.2 Mindestprobemenge	60
2.3.3 Auswahl der Probenentnahmemethode	64
2.3.4 Bestimmung der optimalen Einzelprobenanzahl	65
2.3.5 Technische Durchführung der Probennahme	66
2.4 Physikalisch-chemische Charakterisierung und Analytik	68
2.4.1 Partikelgrößenmessung	68
2.4.2 Partikeldiffusion in kolloiddispersen Stoffen	70
2.4.3 Oberflächenmessung	73
2.4.3.1 Permeabilitätsmethoden.....	73
2.4.3.2 Adsorptionsmethode der Oberflächenmessung	74
2.4.3.2.1 Gasadsorption und BET-Methode	74
2.4.3.2.2 Einpunktmethode.....	76
2.4.3.2.3 Probenvorbehandlung und Platzbedarf $A_{M,g}$	77
2.4.3.2.4 Meßgeräte	79
2.4.4 Porengrößenverteilungen	79
2.4.4.1 Kapillardruckmethode	81
2.4.4.2 Kapillarkondensationsmethode (Gassorption)	82
2.4.4.3 Mikroporenmethode	84
2.4.4.4 Permeabilitätsmethode.....	86

2.4.5	Porenströmung und -diffusion	88
2.4.6	Elektrische Doppelschichten	90
2.4.7	Grenzflächenspannung	101

2 Physikalische Grundlagen der Charakterisierung von festen Abfallstoffen

2.1 Aufkommen

- Abfallwirtschaftliche Jahresbilanz im produzierenden und verarbeitenden Gewerbe der BRD **F 2.1, 2.2**
- Tabelle 2.1 Abfallaufkommen in kt pro Jahr im produzierenden Gewerbe und in Krankenhäusern nach Abfallhauptgruppen von 1977 bis 1984

Nr.	Abfallhauptgruppen	1977	1980	1982	1984
1	Bodenaushub, Bauschutt	95.802	141.172	125.821	124.878
2	Ofenausbruch, Hütten- und Gießereischutt	1.649	1.845	1.543	1.395
3	Formsand, Kernsand, Stäube	5.642	7.241	7.781	7.121
4	Asche, Schlacke, Ruß	7.601	6.884	11.072	11.897
5	Metallurgische Schlacken	2.793	2.719	2.700	3.486
6	Metallabfälle	6.341	6.449	5.300	5.781
7	Oxide, Hydroxide, Salze, radioaktive Abfälle	270	399	483	331
8	Säuren, Laugen, Laborabfälle	3.810	7.522	6.404	6.797
9	Lösungsmittel, Klebstoffe	412	511	492	567
10	Mineralölabfälle, Phenole	1.607	1.462	1.303	1.682
11	Kunststoff-, Gummi- und Textilabfälle	1.299	1.174	1.039	1.076
12	Wasseraufbereitungsschlämme	1.046	901	613	1043
13	sonstige Schlämme	11.006	10.707	11.191	12.188
14	hausmüllähnliche Gewerbeabfälle	7.390	6.935	6.531	6.853
15	Papier- und Pappeabfälle	1.022	1.456	1.135	1.157
16	sonstige organische Abfälle	9.132	9.817	9.837	11.141
17	Krankenhausabfälle	124	102	103	100
18	sonstige Abfälle	1.251	187	141	97
	Summe	158.197	207.483	193.580	197.590

2.2 Stoffeigenschaften

- Wesentliche Eigenschaftsgrößen von fest-dispersen Partikelsystemen

- Allgemeines Bilanzmodell in der Mechanischen Verfahrenstechnik und
Aufbereitungstechnik

2.2.1 Bindungen und Wechselwirkungen

2.2.1.1 Bindungsarten

In Anbetracht der **eigenschaftsbestimmenden Struktur der Elektronenhüllen** der Atome lassen diese sich unter Nutzung der quantenmechanischen Modellvorstellungen letztlich alle Wechselwirkungspotentiale und -kräfte (COULOMB-Kräfte) auf ihren **elektrostatischen Ursprung** zurückführen:

- **starken Hauptvalenzbindungen** F 2.6

a) **homöopolare (= kovalente Bindung):** F 2.9

Bildung gemeinsamer Elektronenpaare der Partner, Überlappung von Atomorbitalen (Molekülorbitalmodelle), gerichtet mit räumlicher Vorzugsrichtung, z.B. Hartstoffe (Karbide, Nitride), **Atomkristalle**: nichtmetallische Kristalle aus einer einzigen Atomsorte, z.B. Diamant (C), Si, P, As, S,

b) **heteropolare (= Ionenbindung):**

Valenzelektronen werden von einem Atom abgegeben und vom anderen aufgenommen, ungerichtete elektrostatische (COULOMB-) Anziehungskraft zwischen Anion (- geladen) und Kation (+ geladen) in einem Ionengitter (= Ionenkristall), **Ionenkristalle** bestehen aus mindestens 2 Atomsorten, insbesondere mit Metallionen, z.B. Salze, NaCl, CaF₂, Oxidkeramik, MgO, Minerale,

c) **metallische Bindungen (= „Elektronengas-Modell“):**

frei bewegliche Valenzelektronen im Kristallgitter aus Metallkationen, Kristallorbitalmodell, ungerichtet,

- **schwache Nebervalenzbindungen** F 2.7

d) **Wasserstoffbrückenbindung:**

Gerichtete Bindungsbrücke zwischen einem elektronegativen Atom (z.B. O, N, F, Cl), an das der Wasserstoff kovalent gebunden ist, und einem ebenfalls elektronegativen Atom eines Nachbarmoleküles, an das es mehr oder weniger physikalisch gebunden ist - und zwar aufgrund seiner Tendenz zu **positiver Polarisation** H⁺ und seinem **geringen Durchmesser** $d_H = 0,22 \text{ nm}$ (lt. ISRAELACHVILI, S. 110, siehe Tab. F 2.9 (allerdings beträgt der Durchmesser der ersten BOHRschen Bahn $d_A = 106 \text{ pm}$, s. Hütte (1991), S. B 236)) „schlüpft“ es als Brücke in die Gitterzwischenräume O - H---O. Der **Atomkernabstand** der H---O Bindung ist mit

a = 0,176 nm

größer als der einer intensiveren **kovalenten O - H Bindung** mit

$$a = r_{\text{O}} + r_{\text{H}} = (0,066 + 0,03) \text{ nm} = 0,096 \text{ nm} \approx \underline{\underline{0,1 \text{ nm}}}$$

aber kleiner als der Abstand gebildet durch die **beiden Atomradien** von $a = r_{\text{O}} + r_{\text{H}} = 0,15 \text{ nm} + 0,11 \text{ nm} = \underline{\underline{0,26 \text{ nm}}}$

einer schwächeren **VAN-DER-WAALS- Bindung**, siehe Tab. **F 2.9**, z.B. Polymere mit F-, O- und N-Atomen (Polyamide, PUR)

e) **VAN-DER-WAALS-Kräfte** sind immer vorhanden, wenn Atome bzw. Moleküle aufeinander wirken. Sie ergeben sich aufgrund der **elektrischen Dipolmomente** von Atomen, Ionen und Molekülen:

Sie werden durch (Tab. **F 2.7**):

- **Orientierungskräfte** = Anziehung zwischen **permanenten elektrischen Dipolen**, bei polaren Molekülen (z.B. HCl, H₂O, NH₃) und zwischen **Ionen** und **permanenten elektrischen Dipolen**,
- **Induktionskräfte** = Anziehung zwischen **permanenten Dipolen** oder **Ionen** und **induzierten Dipolen** bei symmetrischen Molekülen ohne permanentem Dipolmoment (z.B. CO₂, CH₄),
- **Dispersionskräfte** = Anziehung zwischen ursprünglich **unpolaren** aber infolge der Elektronenbewegung (Elektronenresonanz ausgelöst durch Lichtabsorption im UV-Wellenlängenbereich) in den Bindungsoptionalen dann folgende **induzierte elektrische Dipole** zwischen Atomen und zwischen unpolaren Molekülen, z.B. Kohlenwasserstoffen,

verursacht. Falls solche nicht permanent oder induziert vorliegen, so existieren sie doch kurzzeitig (Dispersion), weil Atome und Moleküle elektrische Systeme mit bewegten Ladungen, also elektrische Oszillatoren, darstellen, Tab **F 2.7**.

VAN-DER-WAALS-Kristalle: z.B. feste Edelgase bei sehr tiefen Temperaturen, Molekülgitterkristalle wie fester Wasserstoff oder alle Kristalle organischer Verbindungen.

Dafür gilt beispielsweise das sog. LENNARD-JONES-Potential (1925):

$$U = -\frac{A}{a^6} + \frac{B}{a^{12}}, \quad (2.1)$$

wobei man für Atome (Edelgase) $C_L \approx A = 10^{-77} \text{ J}\cdot\text{m}^6$ und $B = 10^{-134} \text{ J}\cdot\text{m}^{12}$ annehmen kann (siehe ISRAELACHVILI Intermolecular and Surface Forces (1992) S. 9).

Diese obige Aufzählung wurde nach sinkender Bindungsintensität ↓ geordnet. Als Maß dafür dient die molare Bindungsenergie, die für **Atom- und Ionenbindungen** in der Größenordnung von etwa **250 ... 1000 kJ/mol** liegen wird. Damit lassen sich beispielsweise auch physikalische Eigenschaften

ten von Feststoffen wie sinkender E-Modul \Downarrow , Schmelzpunkt \Downarrow und Härte \Downarrow einordnen.

Die molare Bindungsenergien von **Wasserstoffbrückenbindungen** können mit um eine Größenordnung geringerer Intensität von etwa **15 ... 40 kJ/mol** angegeben werden (siehe ISRAELACHVILI Intermolecular and Surface Forces (1992) S. 125), Während die Intensitäten von **VAN-DER-WAALS-Bindungen** noch geringer sind und zwar bei etwa **1 ... 10 kJ/mol**:

Tabelle 2.2: Typische Bindungsarten in Kristallen bei Zimmertemperatur (HELLWEGE, K.-H.: Einführung in die Festkörperphysik, Springer Verlag 1994, S.57; SCHATT Werkstoffwissenschaft 1996, S. 57) **F 2.6a**

	Bindung	Beispiel	Bin- dungs- abstand $2 \cdot r_A$ in nm	Bindungs- energie ¹⁾ U_B in kJ/mol	Dissoziati- on
a)	kovalent	Diamant	0,154	712	C-C
	gerichtet	SiC	0,194	1186	Si-C
b)	Ionenbindung	NaCl	0,276	754	$\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$
	ungerichtet	LiF	0,250	1006	$\text{Li}^+ - \text{F}^-$
c)	metallisch	$\text{Na}^{2)}$	0,372	109	$\text{Na}^+ - \text{Na}^+$
	Kationenkristalle mit	$\text{Fe}^{2)6)}$	0,248	402	$\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$
	„freien“ Elektronen	$\text{W}^{2)6)}$	0,274	880	$\text{W}^{6+} - \text{W}^{6+}$
d)	Wasserstoffbrücke	H_2O	0,176	$21^{3)}$	$\text{HO} - \text{H} \cdots \text{OH}_2$
	gerichtet	HF		29	$\text{F} - \text{H} \cdots \text{FH}$
		Zellulose		11	$\text{C} - \text{H} \cdots \text{O}$
		PA ⁷⁾ , PUR		9,5	$\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$
		PA, PUR		25	$\text{N} - \text{H} \cdots \text{N}$
e)	VAN-DER-WAALS-	$\text{A}^{4)}$		7,5	A-A
	Molekülkristalle ⁵⁾	CH_4	0,40	10	$\text{CH}_4 - \text{CH}_4$

¹⁾ entspricht auch der Gitterenergie

²⁾ vergleichbare **kubisch raumzentrierte** Gitter (je 1 Atom A2 auf den Ecken und im Zentrum eines Würfels (Raumdiagonale), mit dem Atomradius r_A ist die **Gitterkonstante** $a_G = 4 \cdot r_A / \sqrt{3}$)

³⁾ insgesamt 50 kJ/mol

⁴⁾ **kubisch flächenzentriertes** A-Gitter (je 1 Atom A auf den Ecken und Flächenmitten eines Würfels (Flächendiagonale), **Gitterkonstante** $a_G = 4 \cdot r_A / \sqrt{2}$)

⁵⁾ für den Schmelzpunkt angegeben

⁶⁾ zusätzliche kovalente Bindungen

⁷⁾ Polyamide

Diese Bindungen lassen sich nun mittels Wechselwirkungspotentiale quantifizieren.

2.2.1.2 Wechselwirkungspotentiale

Unter dem (mechanischen) **Potential** oder **potentielle Energie**

$$W_{12} = - \int_1^2 dU = U(x_1) - U(x_2) = U_1 - U_2 \quad (2.2)$$

soll hier das Arbeitsvermögen einer sog. **Potentialkraft** $F = - dU / dx$ längs eines beliebigen Weges x verstanden werden. Potentialkräfte sind beispielsweise die

- Gewichtskraft im homogenen Schwerfeld $F_G = m \cdot g$ und $U = m \cdot g \cdot x$
- oder eine Federrückstellkraft $F = c \cdot x$ bzw. deren Potential $U = \int F(x) dx = c \cdot x^2 / 2 \equiv$ potentielle Federenergie. **F 2.8**

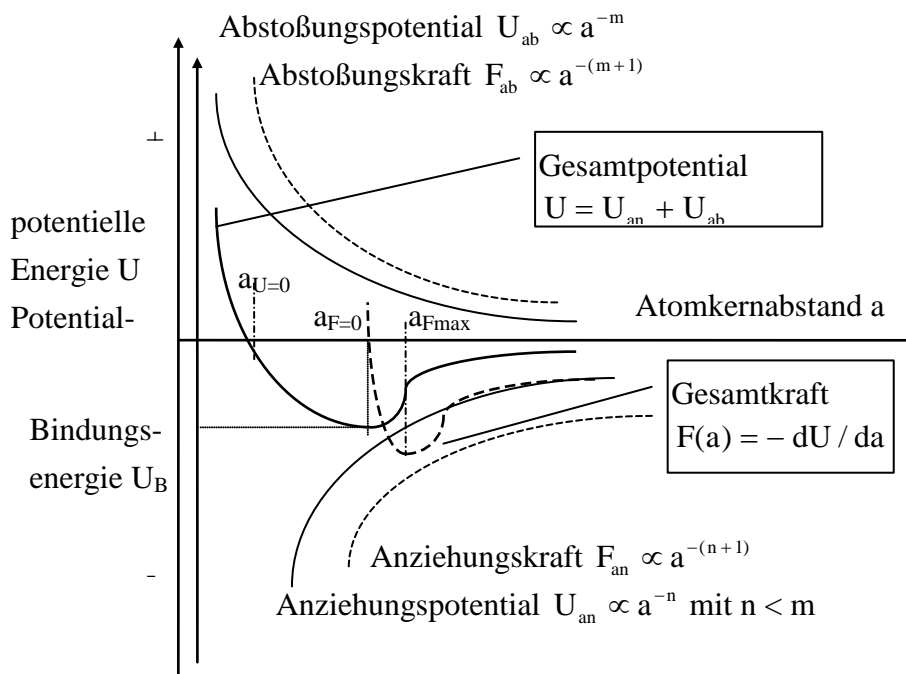


Bild 2.1: Wechselwirkungsenergien zwischen Atomen, U_B Bindungsenergie, $a_{F=0}$ Gleichgewichtsabstand (auch a_0),

Das sog. **Wechselwirkungspaar-Potential** wurde ursprünglich phenomenologisch definiert, MIE (1903):

$$U = - \frac{A}{a^n} + \frac{B}{a^m} \quad \text{mit natürlichen Exponenten } n < m \quad (2.3)$$

A Konstante für die Anziehung = Attraktion

B Konstante für die Abstoßung = Repulsion

Die **Abstoßungsenergie** und auch die **Abstoßungskraft** werden hier mit + **Vorzeichen** versehen, da sie bei Annäherung **kompensiert** d.h. zugeführt werden muß - man denke dabei auch an die zuzuführende Energie bei Verdampfungs- oder Desorptionsprozesse. Dagegen wird bei Annäherung der Partner die **Anziehungsenergie freigesetzt** oder ist verfügbar und wird mit -

Vorzeichen geschrieben - siehe z.B. freiwerdende Wärme oder besser Phasenumwandlungs-Enthalpie bei Kondensations- oder Adsorptionsprozessen.

Die Konstante A für das Anziehungspotential ist stoffabhängig und lässt sich für ausgewählte Typen der Anziehung auch mit Hilfe der Quantenmechanik theoretisch beschreiben, siehe auch LONDON (1930) sowie HAMAKER (1937), LIFSCHITZ (1956) u.a., Gl.(2.19) ff.

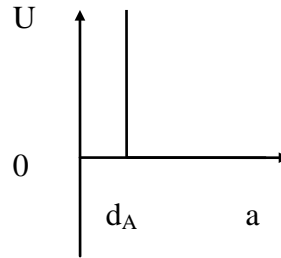
Für die Behandlung der Abstoßung werden

a) einerseits die Atome und Moleküle als ideal harte (inelastische und inkompressible) Kugeln mit dem Durchmesser d_A ($\approx 2 \cdot r_{vdW}$ VAN-DER-WAALS-Radius) angenommen:

$$U_{ab} = B^* \cdot \left(\frac{d_A}{a} \right)^m \quad (2.3a)$$

mit $m = \infty$ und deshalb

- $U_{ab} = \infty$ für $a < d_A$
- $U_{ab} = 0$ für $a \geq d_A$



b) und andererseits realistischer Kugeln mit einer endlichen Kompressibilität des Kontaktes angenommen (BORN, $m \approx 10$), siehe Bild 2.1:

$$U_{ab} = B^* \cdot \left(\frac{d_A}{a} \right)^m \quad \text{mit } m = 9 \dots 12 \quad (2.3b)$$

c) Das Exponentialmodell nach MAYER bringt die Vorstellung von starren Ionen mit festen Radien der Anionen r_A und Kationen r_K , d.h. getrennten Elektronenwolken zum Ausdruck - siehe auch DLVO-Theorie Abschnitt 2.4.6:

$$U_{ab} = B^{**} \cdot \exp\left(\frac{r_A + r_K - a_{A,K}}{a_{37}^*} \right) = B^{***} \cdot \exp\left(- \frac{a_{A,K}}{a_{37}^*} \right) \quad (2.3c)$$

$a_{37}^* \approx (0,02 \dots 0,033) \text{ nm}$ einstellbarer Parameter, wenn $a = a_{37}^*$ ist
 $\exp(-1) = 0,37$

$a_{A,K}$ Ionenabstand

Das Nullpotential $U = - \frac{A}{a^n} + \frac{B}{a^m} = 0$ wird beim Abstand $a_{U=0}$ erreicht:

$$a_{U=0} = \left(\frac{B}{A} \right)^{\frac{1}{m-n}} \quad (2.4)$$

Das **Potentialminimum** $dU/da = 0$ im negativen Bereich der Anziehung, d.h. für betragsmäßig **maximale Bindungsenergie** $U_{\max} = U_B = |U_{\min}|$, ergibt sich somit bei einer **Gesamtwechselwirkungskraft von Null**, d.h. beim statischen Kräftegleichgewicht zwischen Abstoßung und Anziehung; \Rightarrow das negative Vorzeichen der Ableitung dient der Normierung auf definitionsgemäß **negatives Bindungspotential und negative Anziehungskraft**:

$$F = - \frac{dU}{da} = - \frac{n \cdot A}{a^{n+1}} + \frac{m \cdot B}{a^{m+1}} \quad (2.5)$$

Für den zugehörigen sog. **Gleichgewichtsabstand** $a_{F=0}$, d.h. $\sum F_i = 0$

$$F = 0 = -\frac{n \cdot A}{a^{n+1}} + \frac{m \cdot B}{a^{m+1}} \text{ siehe Bild F 2.8, folgen daraus } \frac{a^{m+1}}{a^{n+1}} = \frac{m \cdot B}{n \cdot A}$$

$$a_{F=0} = \left(\frac{m \cdot B}{n \cdot A} \right)^{\frac{1}{m-n}} \quad (2.6)$$

oder das **Abstandsverhältnis** normiert auf $a_{U=0}$

$$\frac{a_{F=0}}{a_{U=0}} = \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{1}{m-n}} > 1 \quad (2.7)$$

Im Gegensatz dazu wird die Dehnung ausgehend vom Kräftegleichgewicht ($\varepsilon = 0$) auf den Abstand $a_{F=0}$ normiert und ist damit bei $U = 0$ negativ (= Kompression):

$$\varepsilon_{U=0} = \frac{da}{a_{F=0}} = \frac{a_{U=0} - a_{F=0}}{a_{F=0}} = \frac{a_{U=0}}{a_{F=0}} - 1 = - \left[1 - \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{1}{m-n}} \right] \quad (2.7a)$$

Gl.(2.6) in Gl.(2.3) eingesetzt erhält man den **Funktionswert** für U_{\min}

$$U_{\min} = -A \left(\frac{n \cdot A}{m \cdot B} \right)^{\frac{n}{m-n}} + B \left(\frac{n \cdot A}{m \cdot B} \right)^{\frac{m}{m-n}} \quad (2.8)$$

$$\text{oder geeignet umgestellt} = \left(\frac{n \cdot A}{m \cdot B} \right)^{\frac{n}{m-n}} \cdot \left[-A + B \left(\frac{n \cdot A}{m \cdot B} \right)^{\frac{m}{m-n}} \cdot \left(\frac{n \cdot A}{m \cdot B} \right)^{\frac{-n}{m-n}} \right]$$

$$= \left(\frac{n \cdot A}{m \cdot B} \right)^{\frac{n}{m-n}} \cdot \left[-A + B \left(\frac{n \cdot A}{m \cdot B} \right)^{\frac{m-n}{m-n}} \right] = \left(\frac{n \cdot A}{m \cdot B} \right)^{\frac{n}{m-n}} \cdot \left[-A + B \left(\frac{n \cdot A}{m \cdot B} \right) \right]$$

$$U_{\min} = -\frac{m-n}{m} \cdot A \cdot \left(\frac{n \cdot A}{m \cdot B} \right)^{\frac{n}{m-n}} \quad (2.8a)$$

und noch einmal Gl.(2.6) eingesetzt $U_{\min} = -\frac{m-n}{m} \cdot A \cdot \left(\frac{m \cdot B}{n \cdot A} \right)^{\frac{1}{m-n}(-n)}$ ist

$$U_{\min} = -\frac{m-n}{m} \cdot \frac{A}{a_{F=0}^n} \quad (2.8b)$$

Wenn nun die Bindungsenergie auf den zugehörigen Haftanteil $U_{\text{an}} = -\frac{A}{a_{F=0}^n}$

beim Abstand $a_{F=0}$ bezogen wird $\left. \frac{U_{\min}}{U_{\text{an}}} \right|_{a_{F=0}} = \left(-\frac{m-n}{m} \cdot \frac{A}{a_{F=0}^n} \right) / \left(-\frac{A}{a_{F=0}^n} \right)$, folgt

für dieses Potentialverhältnis einfach

$$\left. \frac{U_{\min}}{U_{\text{an}}} \right|_{a_{F=0}} = \frac{m-n}{m} \quad (2.8c)$$

Infolge des Abstoßungspotentials beträgt die Bindungsenergie nur den Bruchteil von $(m-n)/m$ der Anziehungsenergie. Der Beitrag der Abstoßung beträgt beim Abstand $a_{F=0}$:

$$1 = \frac{U_{an}}{U_{min}} \Big|_{a_{F=0}} + \frac{U_{ab}}{U_{min}} \Big|_{a_{F=0}} \quad \text{und} \quad \frac{U_{ab}}{U_{min}} \Big|_{a_{F=0}} = 1 - \frac{U_{an}}{U_{min}} \Big|_{a_{F=0}} = 1 - \frac{m}{m-n} = \frac{-n}{m-n}$$

$$\frac{U_{min}}{U_{ab}} \Big|_{a_{F=0}} = -\frac{m-n}{n} \quad (2.8d)$$

Mit Hilfe der charakteristischen Kennwerte der allgemeinen Potentialfunktion

- $a_{U=0}$ Atomkernabstand beim Gesamtpotential $U = 0$ (manchmal $\equiv \sigma$ geschrieben)
- $U_{min} = U_B$ Potentialminimum oder Bindungsenergie (manchmal $\equiv \epsilon$ geschrieben)

läßt sich mit den Gln.(2.4) und (2.8a) dann Gl.(2.3) wie folgt umschreiben:

$$U = \frac{m}{m-n} \cdot \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{n}{m-n}} \cdot U_{min} \cdot \left[-\left(\frac{a_{U=0}}{a}\right)^n + \left(\frac{a_{U=0}}{a}\right)^m \right] \quad (2.3c)$$

Im Falle des LENNARD-JONES-Potentiales ergibt sich aus Gl.(2.3c):

$$U = -\frac{A}{a^6} + \frac{B}{a^{12}} = 4 \cdot U_B \cdot \left[-\left(\frac{a_{U=0}}{a}\right)^6 + \left(\frac{a_{U=0}}{a}\right)^{12} \right] \quad (2.1a)$$

Am **Wendepunkt der Potentialfunktion** ist die Gesamtkraft (**Anziehungskraft**) betragsmäßig **maximal**:

$$\frac{d^2U}{da^2} = -\frac{dF}{da} = 0 = -\frac{n \cdot (n+1) \cdot A}{a^{n+2}} + \frac{m \cdot (m+1) \cdot B}{a^{m+2}} \quad (2.9)$$

$$a_{F_{max}} = \left(\frac{m \cdot (m+1) \cdot B}{n \cdot (n+1) \cdot A} \right)^{\frac{1}{m-n}} \quad (2.10)$$

Für das **Abstandsverhältnis** gilt:

$$\frac{a_{F_{max}}}{a_{U=0}} = \left(\frac{m \cdot (m+1)}{n \cdot (n+1)} \right)^{\frac{1}{m-n}} > \frac{a_{F=0}}{a_{U=0}} > 1 \quad (2.11)$$

Die zugehörige Dehnung ausgehend vom Kräftegleichgewicht $\epsilon_{F_{max}}$ ist damit positiv:

$$\epsilon_{F_{max}} = \frac{da}{a_{F=0}} = \frac{a_{F_{max}} - a_{F=0}}{a_{F=0}} = \frac{a_{F_{max}}}{a_{F=0}} - 1 = \left(\frac{m+1}{n+1} \right)^{\frac{1}{m-n}} - 1 \quad (2.11a)$$

Gl.(2.10) in Gl.(2.5) eingesetzt folgt der **Funktionswert** für F_{max}

$$F_{max} = -n \cdot A \left(\frac{n \cdot (n+1) \cdot A}{m \cdot (m+1) \cdot B} \right)^{\frac{n+1}{m-n}} + m \cdot B \left(\frac{n \cdot (n+1) \cdot A}{m \cdot (m+1) \cdot B} \right)^{\frac{m+1}{m-n}} \quad (2.12)$$

oder analog Gln.(2.8a) bis (2.8c) umgestellt (siehe zugehöriges Seminar)

$$F_{max} = -\frac{m-n}{m+1} \cdot n \cdot A \cdot \left(\frac{n \cdot (n+1) \cdot A}{m \cdot (m+1) \cdot B} \right)^{\frac{n+1}{m-n}} \quad (2.12a)$$

und noch einmal Gl.(2.10) eingesetzt ist

$$F_{max} = -\frac{m-n}{m+1} \cdot \frac{n \cdot A}{a_{F_{max}}^{\frac{n+1}{m-n}}} \quad (2.12b)$$

Wenn nun dieses F_{\max} auf den zugehörigen Haftkraftanteil $F_{\text{an}} = -\frac{n \cdot A}{a_{F=0}^{n+1}}$ be-

zogen wird $\left. \frac{F_{\max}}{F_{\text{an}}} \right|_{a_{F_{\max}}} = \left(-\frac{m-n}{m+1} \cdot \frac{n \cdot A}{a_{F_{\max}}^{n+1}} \right) / \left(-\frac{n \cdot A}{a_{F_{\max}}^{n+1}} \right)$, folgt einfach

$$\left. \frac{F_{\max}}{F_{\text{an}}} \right|_{a_{F_{\max}}} = \frac{m-n}{m+1} \quad (2.12c)$$

Das Kraftverhältnis F_{\max}/F_{an} ist also um $m/(m+1)$ geringfügig kleiner als das Potentialverhältnis U_B/U_{an} nach Gl.(2.8c).

In Gl. (2.3) eingesetzt folgt der zugehörige **Funktionswert** für $U_{F_{\max}}$

$$U_{F_{\max}} = -A \left(\frac{n \cdot (n+1) \cdot A}{m \cdot (m+1) \cdot B} \right)^{\frac{n}{m-n}} + B \left(\frac{n \cdot (n+1) \cdot A}{m \cdot (m+1) \cdot B} \right)^{\frac{m}{m-n}} \quad (2.13)$$

$$U_{F_{\max}} = - \left[1 - \frac{n \cdot (n+1)}{m \cdot (m+1)} \right] \cdot A \cdot \left(\frac{n \cdot (n+1) \cdot A}{m \cdot (m+1) \cdot B} \right)^{\frac{n}{m-n}} \quad (2.13a)$$

$$U_{F_{\max}} = - \left[1 - \frac{n \cdot (n+1)}{m \cdot (m+1)} \right] \cdot \frac{A}{a_{F_{\max}}^n} \quad (2.13b)$$

Auf den zugehörigen Haftanteil bezogen, folgt wiederum einfach

$$\left. \frac{U_{F_{\max}}}{U_{\text{an}}} \right|_{a_{F_{\max}}} = 1 - \frac{n \cdot (n+1)}{m \cdot (m+1)} = \frac{m^2 - n^2 + m - n}{m \cdot (m+1)} \quad (2.13c)$$

2.2.1.3 Zusammenhang zwischen Bindungsenergie und E-Modul

Der **E-Modul** ist ein charakteristisches **Maß der Feststoffbindung**. Er läßt sich ebenfalls atomistisch darstellen (siehe H. STROPPE: Physik (1994), S.105):

Ein makroskopisch definiertes Spannungsinkrement

$$d\sigma = E \cdot \varepsilon = E \cdot \frac{dl}{l_0} \quad (2.14a)$$

soll am Punkt des inneren atomistischen Kräftegleichgewichtes $a_{F=0}$ auf den Werkstoff einwirken.

- Entweder bewirkt eine äußere Zugkraft die Zunahme des Atomgitterabstandes und damit eine Zunahme der Anziehungskraft oder
- eine äußere Druckkraft bewirkt die Abnahme des Atomgitterabstandes und damit auch eine Zunahme der Abstoßungskraft

als die jeweils wirksamen Rückstellkräfte.

$$d\sigma \equiv E \cdot \frac{da}{a_{F=0}} \quad (2.14b)$$

Mit dem atomistisch definierten Zusammenhang zwischen Spannung und Kontaktkraft (vergl. VO MVT Abschnitt 6.1.1)

$$\sigma = \frac{F}{A_A} = \frac{1 - \varepsilon_A}{\varepsilon_A} \cdot \frac{F}{d_A^2} \quad (2.14c)$$

A_A Querschnittsfläche der atomaren Packung
 $1 - \varepsilon_A$ Packungsdichte der Atome

d_A Atomdurchmesser

$$\text{folgen } E = \frac{1 - \varepsilon_A}{\varepsilon_A} \cdot \frac{a_{F=0}}{d_A^2} \cdot \frac{dF}{da} \quad (2.14d)$$

und für $d_A \equiv a_{F=0}$ und $\varepsilon_A \approx 0,5$

$$E \approx \frac{1}{a_{F=0}} \cdot \frac{dF}{da} \quad (2.14e)$$

Da mit Gl. (2.9) ebenfalls $dF = c \cdot da$ gilt, läßt sich der E-Modul auch mit Hilfe einer atomistisch definierten Federkonstanten gewinnen $E = c / a_{F=0}$. Er kann damit aus dem Tangentenanstieg dF/da am Gleichgewichtspunkt $a_{F=0}$ ermittelt werden (es ist sinnvoll, die Vorzeichenregelung beizubehalten):

$$E = - \left. \frac{1}{a_{F=0}} \cdot \frac{dF}{da} \right|_{a_{F=0}} = - \left. \frac{1}{a_{F=0}} \cdot \frac{d^2U}{da^2} \right|_{a_{F=0}} \quad (2.15)$$

$$E = - \frac{n \cdot (n + 1) \cdot A}{a_{F=0}^{n+3}} + \frac{m \cdot (m + 1) \cdot B}{a_{F=0}^{m+3}} \quad (2.16)$$

Mit dem zugehörigen Abstand bei maximaler Bindungsenergie zwischen den Atomen $a_{F=0}$ folgen:

$$E = - n \cdot (n + 1) \cdot A \left(\frac{n \cdot A}{m \cdot B} \right)^{\frac{n+3}{m-n}} + m \cdot (m + 1) \cdot B \left(\frac{n \cdot A}{m \cdot B} \right)^{\frac{m+3}{m-n}} \quad (2.17)$$

$$E = (m - n) \cdot n \cdot A \cdot \left(\frac{n \cdot A}{m \cdot B} \right)^{\frac{n+3}{m-n}} \quad (2.17a)$$

sowie mit den Gln. (2.6) und (2.8b)

$$E = (m - n) \cdot n \cdot \frac{A}{a_{F=0}^{n+3}} \quad (2.17b)$$

$$E = n \cdot m \cdot \frac{(-U_B)}{a_{F=0}^3} \quad (2.17c)$$

Aus dem nichtlinearen Verlauf der Abstandsfunktion der atomaren Bindungskräfte folgt, daß das HOOKsche Gesetz nur bei kleinen Deformationen Gültigkeit besitzt.

Als Obergrenze soll sich ein Wert $E = 1000 \text{ kN/mm}^2$ für eine kovalente C-C-Bindung im Diamant ergeben (siehe HÜTTE (1991), S. D 42).

Darüber hinaus läßt sich für die **Phasenumwandlungen** flüssig \Leftrightarrow gasförmig ($l \Leftrightarrow g$) und fest \Leftrightarrow flüssig ($s \Leftrightarrow l$) sagen:

\Rightarrow Die **Anziehungskräfte** sind verantwortlich für die **Verdampfung** der Moleküle aus der Flüssigkeitsbindung. Sie beeinflussen die **Verdampfungsenthalpie** wesentlich.

⇒ Die **Abstoßungskräfte** sind verantwortlich für das **Schmelzen** aus der Feststoffbindung. Sie erhöhen die Beweglichkeit und beeinflussen damit die **Ordnung** der Moleküle im **Kristall** wesentlich.

F 2.6b

2.2.1.4 VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen

Für die Berechnung der VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen von Partikeln - und zwar die **Dispersionskräfte** - lassen sich zwei theoretische Ansätze unterscheiden:

- Das **Teilchenmodell** (sog. mikroskopische Berechnung) geht vom Prinzip der **Additivität** der einzelnen Wechselwirkungen von Atom- bzw. Molekülpaaren (LONDON) aus, so daß die VAN-DER-WAALS-Kräfte zwischen den Körpern durch Integration über alle Paare von Atomen und Molekülen berechnet werden (DE BOER, HAMAKER).
- Das **Kontinuumsmodell** (sog. makroskopische Berechnung) geht von den optischen (Wellen-) Eigenschaften der wechselwirkenden Körper aus. Hierbei werden die VAN-DER-WAALS-Kräfte aus dem imaginären Teil der komplexen frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten bestimmt. Es fließen auch die elektromagnetischen Eigenschaften von Adsorptionsschichten zwischen den Wechselwirkungspartnern ein (LIFSCHITZ).

Im Folgenden sollen nun die physikalische Grundlagen für die Abschätzung der **VAN-DER-WAALS-Kräfte** F_{VDW} dargestellt werden, die für das technische Verständnis in notwendiger Weise vereinfacht worden sind: **F**

2.7

HAMAKER hat das LONDON-Anziehungspotential für **Dispersionskräfte** zwischen zwei Atomen

$$U_{\text{an}} = - \frac{C_L}{a^6}, \quad (2.18)$$

LONDON Konstante

F 2.10

$$C_L = \frac{3 \alpha_0^2 h \nu}{4 (4 \pi \epsilon_0)^2} \quad (2.19)$$

α_0 Polarisierbarkeit des 2. Elektronenniveaus (siehe BOHR Modell):

$\nu_0 \approx 10^{12} \dots 10^{14} \text{ s}^{-1}$ Grenzfrequenz des Atoms, wobei

$h \cdot \nu_0 = \hbar \cdot \varpi$ Energie eines Lichtquantens

$\varpi = 2 \pi \nu_0$ Kreisfrequenz des Lichtquantens

$h = 6,62618 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ Plancksches Wirkungsquantum

$\hbar = h / 2\pi = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ elementarer Drehimpuls (Spin)

$E_n = (n + 1/2) \cdot h \nu_0$ Energie eines quantenmechanischen Oszillators

$n = 0, 1, 2, \dots$ Quantenzahl = Niveau der Elektronenbahnen

$$\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c_0^2} = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{A s}}{\text{V m}} \quad \text{elektrische Feldkonstante} \quad (2.20)$$

$$\mu_0 = 4 \pi 10^{-7} \frac{\text{V s}}{\text{A m}} \quad \text{magnetische Feldkonstante}$$

$$c_0 = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s} \quad \text{Lichtgeschwindigkeit im Vakuum}$$

auf **zwei** räumlich ausgedehnte **Körper** der Oberfläche A_S übertragen (hier zweckmäßig mit **- Vorzeichen** versehen, da die bei Annäherung freiwerdende Anziehungsenergie abgegeben wird). **F 2.10**

Die HAMAKER-Konstante $C_H = C_{H,svs}$ wurde ursprünglich für die Wechselwirkung zweier Partner $s1$ und $s2$ durch Vakuum (Index v) aufgestellt. Sie kann aus den elektrischen Materialeigenschaften wie folgt abgeschätzt werden:

$$C_{H,svs} = \pi^2 \cdot C_L \cdot n_{D,s1} n_{D,s2} \approx 4 \dots 40 \cdot 10^{-20} \text{ J} \quad (2.21)$$

$$V_{\text{Mol},l} = (1 - \epsilon_{Ml}) \cdot V_{Ml} = (1 - \epsilon_{Ml}) \cdot M_g / \rho_l \quad (2.22)$$

mit der Dipolzahldichte (Anzahl molekularer Dipole je Volumeneinheit)

$$n_{D,s} = \frac{(1 - \epsilon_M)}{V_M} = \frac{6(1 - \epsilon_M)}{\pi d_M^3} = \frac{\rho_s N_A}{M_s} \quad (2.23)$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad \text{AVOGADRO-Zahl}$$

$1 - \epsilon_M$ Packungsdichte der Moleküle

ρ_s Massedichte der Phase oder Partikeln

M_s Molmasse

Die Polarisierbarkeit α_0 in Gl. (2.19) ist ein Maß für die Verschiebung der Schwerpunkte der Ladung von Kern q^+ und Hülle q^- um den Abstand a_D bei Atomen und Molekülen unter Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes - auch induziert durch Wirkung permanenter Nachbardipole = sog. **Induktionskräfte** (DEBYE). Das **Dipolmoment** ist **F 2.7**

$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (2.24)$$

\vec{E} elektrische Feldstärke (in V/m), $\vec{F} = Q \cdot \vec{E}$

$\vec{p} = Q \cdot \vec{a}_D$ elektrisches Dipolmoment (in C m = A s m), permanent (z.B. H₂O-Molekül) oder durch andere Dipole induziert möglich **(2.25)**

Die **permanenten Dipolmomente** lassen sich theoretisch aus der Molekülstruktur ableiten (s. Hütte (1991), S. B 115):

$$p = Q \cdot \partial a \cdot \cos \theta / 2 = z \cdot k_e \cdot e \cdot \partial a \cdot \cos \theta / 2, \quad (2.25a)$$

z Ionenwertigkeit

$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}$ Elementarladung

k_e wirksamer Ladungsanteil der Elementarladung

∂a Bindungslänge

θ Valenzwinkel

Beispielsweise ergeben sich:

- HCl: $p = 1 \cdot 0,172 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As} \cdot (0,03 + 0,099) \text{ nm} \approx \underline{\underline{3,6 \cdot 10^{-30} \text{ As} \cdot \text{m}}}$

- Wasserdampf:

F 2.12

$$p = 2 \cdot 0,33 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As} \cdot (0,03 + 0,066) \text{ nm} \cdot \cos 104,5 / 2 \approx \underline{\underline{6,2 \cdot 10^{-30} \text{ As} \cdot \text{m}}}$$

- flüssiges Wasser (sog. ST 2-Modell nach STILLINGER und RAHMAN):

$$p = 2 \cdot 0,24 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As} \cdot (0,1 \text{ nm} + 0,8 \cdot 0,1 \text{ nm}) \cdot \cos 109 / 2 \approx \underline{\underline{8,0 \cdot 10^{-30} \text{ As} \cdot \text{m}}}$$

- NH₃: $p = 3 \cdot 0,172 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As} \cdot 0,101 \text{ nm} \cdot \cos 108 / 2 \approx \underline{\underline{4,9 \cdot 10^{-30} \text{ As} \cdot \text{m}}}$

Auf Grund der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit ist der wirksame Ladungsanteil k_e nicht ohne weiteres zugänglich. Es empfiehlt sich daher die **Messung des Dipolmomentes** aus der **Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_r(T) = n^2(T)$ bzw. Brechungsindizes** des Lichtes in Gasen, Flüssigkeiten oder verdünnten Lösungen unpolarer Lösungsmittel über die DEBYE-Formel für die Molpolarisation p_M (siehe D'ANS, J., LAX, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd 1 Physikalisch-chemische Daten, Springer Verlag Berlin 1992, S. 511):

$$p_M = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3 \epsilon_0} \cdot \left(\alpha + \frac{p^2}{3 k_B T} \right) \quad (2.25b)$$

$k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ BOLTZMANN Konstante

M Molmasse

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ AVOGADRO Konstante

α mittlere elektrische Polarisierbarkeit (= das vom statischen elektrischen Feld induzierte Moment)

ρ Dichte

ϵ_0 elektrische Feldkonstante

Bei geringen Dipolzahldichten (z.B. in **Gasen**) gilt für die **Polarisierbarkeit**:

$$\alpha_0 = 3 V_M \epsilon_0 = \pi / 2 \cdot d_M^3 \epsilon_0 \quad (2.26)$$

d_M Atom- oder Moleküldurchmesser

V_M Atom- oder Molekülvolumen

$\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ As} / (\text{Vm})$ elektrische Feldkonstante (Influenzkonstante, für elektrische Leiter)

Insbesondere bei hohen Dipolzahldichten (Feststoffoberfläche - Adsorptionsschichten oder Flüssigkeiten - Feststoffoberfläche sfs) müssen die elektrischen bzw. optischen Eigenschaften des Zwischenmediums f infolge eines Abschirm- oder auch Verstärkungseffektes Berücksichtigung finden (LIFSCHITZ u.a. für die **Induktionskräfte** und **Dispersionskräfte**, siehe auch Abschnitt 2.2.2.1):

$$\varepsilon_r = 1 + \chi_e = 1 + \frac{n_{D,s} \alpha_0 / \varepsilon_0}{1 - n_{D,s} \alpha_0 / (3 \varepsilon_0)} \quad (2.27)$$

$\varepsilon_r \geq 1$ relative Dielektrizitätskonstante (Permittivitätszahl von Nichtleitern (Dielektrika), für Vakuum $\varepsilon_{r,0} = 1$)

$$\chi_e = \frac{n_{D,s} \alpha_0 / \varepsilon_0}{1 - n_{D,s} \alpha_0 / (3 \cdot \varepsilon_0)} \geq 0 \quad \text{elektrische Suszeptibilität} \quad (2.28)$$

oder umgeschrieben für die **Polarisierbarkeit** von **dichten Stoffen**

$$\alpha_0 = 3 \varepsilon_0 V_M \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \quad (2.29)$$

Die relative Dielektrizitätskonstante ε_r stellt ein Maß für die Schwächung eines elektrischen Feldes bei vorgegebener konstanter Ladung Q im Plattenkondensator dar - allerdings steigt die Ladungskapazität $C_\varepsilon = Q/U$ bei gesunkener Spannung U_ε , d.h. $\frac{C_\varepsilon}{C_0} = \frac{U_0}{U_\varepsilon} = \varepsilon_r > 1$:

$$E = \frac{Q}{\varepsilon_0 \varepsilon_r A} \quad (2.31)$$

Folglich reduziert sich die elektrostatische Anziehung in einem Zwischenmedium. Mit $\varepsilon_r \approx n^2 = \sin^2 \alpha / \sin^2 \beta$ (α Einfallswinkel, β Brechungswinkel)

läßt sie sich über den Brechungsindex des gesamten Frequenzbereiches des sichtbaren Lichtes ausdrücken, hier = **Lichtdispersion**. Folglich kann die HAMAKER Konstante

$$C_{H,sfs} \propto (n_s^2 - n_f^2)^2 \quad (2.32)$$

umgeschrieben werden als Summe des

- **temperaturabhängigen** Anteiles der **frequenzunabhängigen Dipolkräfte** ($\nu = 0$, **Orientierungspolarisation** nach KEESOM, deren Ordnung durch die Wärmebewegung der **permanenten** Dipolmoleküle gestört wird, k_B BOLTZMANN Konstante, T Temperatur, siehe auch Abschnitt 2.2.2.1) und des
- gewöhnlich höheren **frequenzabhängigen** Anteiles der sog. **Dispersionskräfte** (**induzierte** Dipole, $\nu = \nu_e \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ charakteristische Absorptionsfrequenz für UV-Licht: $\nu = 7,7 \cdot 10^{14} \dots 5 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $\lambda = c/\nu = 390 \dots 6 \text{ nm}$, siehe auch Abschnitt 2.2.2.4 Tab. 2.8, benötigt zur Anregung von zusätzlichen Elektronenschwingungen):

$$C_{H,sfs} = C_{H,sfs,\nu=0} + C_{H,sfs,\nu>0} \approx \frac{3}{4} \cdot k_B T \cdot \left(\frac{\varepsilon_{r,s} - \varepsilon_{r,f}}{\varepsilon_{r,s} + \varepsilon_{r,f}} \right)^2 + \frac{3}{16\sqrt{2}} \cdot h \nu_e \cdot \frac{(n_s^2 - n_f^2)^2}{(n_s^2 + n_f^2)^{3/2}} \quad (2.33)$$

Diese Mehrphasenwechselwirkungen können die HAMAKER Konstante, erheblich reduzieren, insbesondere dann, wenn die Brechungsindizes der beiden Übergänge Vakuum (oder Luft) - reine Phasen im Frequenzbereich

des Lichtes ($\nu = 10^{12} \dots 5 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $\lambda = 0,3 \text{ mm} \dots 5 \text{ nm}$) nahezu gleich sind, Tabelle 2.3. Darauf aufbauend läßt sich schreiben:

$$C_{H,\text{sfs}} = \left(\sqrt{C_{H,\text{ss}}} - \sqrt{C_{H,\text{ff}}} \right)^2 \quad (2.34)$$

Wegen $F \propto 1/a^3 \dots 1/a^2$ ist einerseits ein **Abschirmeffekt** von Adsorptionsschichten zu erwarten. Andererseits kommen sich dadurch die Haftpartner auch näher. Zusätzlich können **Wasserstoffbrückenbindungen** in Wasseradsorptionsschichten die Bindungsintensität verstärken.

Tabelle 2.3: HAMAKER Konstanten (siehe ISRAELACHVILI Intermolecular & Surface Forces Academic Press London 1992), * Gl.(2.34)

Material	HAMAKER Konstante C_H in 10^{-20} J	
	Medium-Vakuu- Medium	Medium -Wasser- Medium
Tonerde ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	14	5.3 ... 6.7
Kohlenwasserstoff	5 ... 7	0.3 ... 0.9
Kalkstein	15	3.8*
Polyvinylchlorid	7.8	0.76*
PTFE	3.8	0.33
Quartz	6.5	0.83
Rutil (TiO_2)	43	26
Wasser	3.7	3.7

Darüber hinaus beeinflussen die **Abstandsverteilung** $Q(a)$ bzw. **Mikrorauigkeitsverteilung** $Q(h_r)$ der Partikeln die Haftkräfte etwa um 2 bis 3 Größenordnungen, z.B.:

$$F_{H0} = \frac{C_{H,\text{sfs}} \cdot h_r}{12 \cdot a_0^2} \cdot \left[1 + \frac{d/h_r}{(1 + h_r/(2 a_0))^2} \right] \quad (2.35)$$

Für die Wechselwirkungspotentiale $\int F(a) da$ von **Partikelkombinationen** mit gegenüber den Moleküldipolgrößen genügend großen Abmessungen gelten:

- **Platte-Platte-Kontakt** **F 2.10**

$$\frac{E_{\text{vdW}}}{A_{S,\text{Platte}}} = - \frac{C_H}{12 \pi a^2} \quad (2.36)$$

- **Kugel-Kugel-Kontakt**

$$E_{\text{vdW}} = - \frac{C_H d}{24 a} \quad (2.37)$$

bzw. mit $2 \frac{1}{2}$ Oberflächen

$$\frac{E_{\text{vdW}}}{A_{S,\text{Kugel}}} = - \frac{C_H d}{24 a} \cdot \frac{1}{\pi d^2} = - \frac{C_H}{24 \pi a d} \quad (2.38)$$

Zum Vergleich sollen oberflächenbezogene Wechselwirkungsenergien (Oberflächenenergien) abgeschätzt werden ($C_{H,svs}$ siehe Tab. 2.2):

- **Platte-Platte** ($A_{S,Platte,ges} \equiv 2 \cdot A_{S,Platte}$)

$$\sigma_{sg} = \frac{U_{vdW}}{2 A_{S,Platte}} = \frac{1}{2 A_{S,Platte}} \int F(a) da = \frac{1}{2} \int p_{vdW}(a) da = - \frac{C_{H,svs}}{24 \pi a^2}$$

$$a = a_0 \approx 0,4 \cdot 10^{-9} \text{ m} \quad \text{Gleichgewichtsabstand} \quad (2.36a)$$

$$\frac{E_{vdW}}{A_{S,Platte}} = \sigma_{sg,Platte} = \frac{(3,7...43) \cdot 10^{-20} \text{ J}}{24 \pi (0,4 \cdot 10^{-9})^2 \text{ m}^2} = \underline{\underline{(3...36) \cdot 10^{-3} \text{ J} / \text{m}^2}}$$

- **Kugel-Kugel** (wirksame Oberfläche $A_{S,Kugel,w} \equiv 2 \cdot 1/2 \cdot A_{S,Kugel,ges}$)

$$\sigma_{sg} = \frac{U_{vdW}}{2 \cdot \frac{1}{2} A_{S,Kugel}} = \frac{1}{A_{S,Kugel}} \int F(a) da = - \frac{C_{H,svs} d}{\pi d^2 24 a} = - \frac{C_{H,svs}}{24 \pi a d}$$

$$d \approx 1 \mu\text{m} \quad \text{Partikelgröße} \quad (2.38a)$$

$$\frac{E_{vdW}}{A_{S,Kugel}} = \sigma_{sg,Kugel} = \frac{(3,7...43) \cdot 10^{-20} \text{ J}}{24 \pi 0,4 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot 10^{-6} \text{ m}} = \underline{\underline{(1,2...14) 10^{-6} \text{ J} / \text{m}^2}}$$

⇒ Wie ein Vergleich der beiden Gleichungen (2.36a) und (2.38a) zeigt

$$\frac{\sigma_{sg,Platte}}{\sigma_{sg,Kugel}} = \frac{C_{H,svs}}{24 \pi a^2} \cdot \frac{24 \pi a d}{C_{H,svs}} = \frac{d}{a} \approx \frac{10^{-6} \text{ m}}{0,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = \underline{\underline{2500!!}} \quad (2.39),$$

hat die **Platte-Platte-Paarung** durch den konstanten Abstand um mindestens etwa **drei Größenordnungen** höhere flächenbezogene Anziehungsenergien als die **Kugel-Kugel-Paarung** aufgrund des Punktkontaktes und der starken Abnahme des Wechselwirkungsabstandes durch die **Partikelkrümmung!**

In Abhängigkeit von der geometrischen Ausbildung der Adhäsionspartner klingt die **Anziehungskraft**, die man mit den Gln.(2.36) und (2.37) erhalten

$$\text{kann } \frac{F_{vdW}}{A_S} = - \frac{dE_{vdW}}{A_S da} = - \frac{-2 C_H}{12 \pi a^3} \quad (- \text{ Vorzeichen soll bestehen bleiben}),$$

proportional $1/a^2$ bis $1/a^3$ mit dem Abstand ab:

⇒ **Kugel-Kugel** (Index 0 bedeutet ohne Kontaktverformung)

$$F_{vdW,0} = - \frac{C_H \cdot d}{24 \cdot a^2} \quad (2.41)$$

⇒ **Platte-Platte** bzw. Kugelabplattung-Kugelabplattung bei elastisch-plastischer Kontaktdeformation

$$p_{vdW} = \frac{F_{vdW}}{A_{S,Abplattung}} = - \frac{C_H}{6 \pi \cdot a^3} \quad (2.42)$$

Demgegenüber werden die Partikeln durch eine **Abstoßungskraft** im jeweiligen Gleichgewicht gehalten. In Abhängigkeit von der geometrischen Kontaktform elektrisch aufgeladener Partikeln klingt sie proportional $1/a$ bis $1/a^2$ mit dem Abstand ab:

⇒ **Platte-Platte** (Zweiplattenkondensator der Kapazität (Ladungsmenge Q)

$$C = Q / U = \varepsilon_0 \varepsilon_r A / a \quad (2.43)$$

$$\frac{F_{el}}{A_{Platte}} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r U^2 \frac{1}{a^2} \quad (2.44)$$

$U = 0,1 \dots 0,7 \text{ V}$ Kontaktpotential

$$\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \frac{\text{A s}}{\text{V m}} \quad \text{elektrische Feldkonstante (Influenzkonstante)}$$

ε_r relative Dielektrizitätskonstante des Zwischenmediums, z. B. $\varepsilon_r = 81$ für destilliertes Wasser, = 1,0006 für Luft

⇒ **Kugel-Kugel** (Kugelkondensatoren für zwei Punktladungen der Kapazität

$$C = 2 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r d \quad \text{und der COULOMB-Kraft } F_C = \frac{1}{4 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r} \cdot \frac{Q_1 Q_2}{a^2}$$

$$F_{el} = \frac{\pi}{4} \varepsilon_0 \varepsilon_r U^2 \frac{d}{a} \quad (2.45)$$

Von den Wechselwirkungen abhängige **makroskopischen Stoffgesetze** für elastisches, plastisches und viskoses Verhalten: **F 2.14**

2.2.2 Wellen- und Teilcheneigenschaften

2.2.2.1 Mechanische Stoffeigenschaften

2.2.2.1.1 Kompressibilität

- analog HOOKschem-Gesetz für Festkörper

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \varepsilon = \frac{1}{E} \cdot \Delta \sigma \quad \text{bzw.} \quad (2.50)$$

$$\frac{\Delta x}{y_0} = \gamma = \frac{1}{G} \cdot \Delta \tau \quad \text{mit} \quad (2.51)$$

$$E = 2(1 + \nu) \cdot G \quad (2.52)$$

- bei Flüssigkeiten und auch Festkörpern gilt für dreiachsigem Druck:

$$\frac{dV}{V_0} = \kappa = \frac{dp}{K} \quad (2.53)$$

κ **Kompressibilität** (hier dimensionslos definiert ! - im Unterschied zum dimensionsbehafteten $\kappa = 1/K$ siehe HÜTTE B 191)

K Kompressionsmodul, = Kompressionswiderstand oder Steifigkeit, d.h. wenn $\nu = 0$ ist $K \cong E/3$,

⇒ ansonsten gilt im isotropen Fall

$$E = 3 \cdot (1 - 2 \nu) \cdot K \quad (2.54)$$

$\nu = \varepsilon_{\text{quer}} / \varepsilon_{\text{axial}}$ Querdehnungs- oder POISSON-Zahl

- für Gase bei adiabatischer (isentropen) Zustandsänderung (= kein Wärmeaustausch mit der Umgebung ($S = \text{const.}$), gültig insbesondere für schnelle Druckänderungen z.B. infolge Schallwellen):

$$\text{mit } p \cdot V^{\kappa_{\text{ad}}} = \text{const.} \quad \text{und} \quad (2.55)$$

$$\kappa_{\text{ad}} = \frac{c_{M,p}}{c_{M,v}} = \frac{c_{M,v} + R}{c_{M,v}} = 1 + \frac{R}{f R/2} > 1 \quad (2.56)$$

κ_{ad} Isentropen- oder Adiabatenexponent ($\approx 1,66$ ein- bzw. $\approx 1,4$ zweiatomiger Gase)

$c_{M,v}$ molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$c_{M,p}$ molare Wärmekapazität bei konstantem Druck

f Zahl der anregbaren Schwingungsfreiheitsgrade von Atomen und Molekülen (= 3 (Translationsrichtungen) ein- bzw. = 5 (Translation + 2 Rotation) zweiatomiger Gasmoleküle, z.B. N_2 , O_2 (Luft), siehe HÜTTE 1991 S. B 60)

$$\text{folgt } \frac{dV}{dp} \kappa_{\text{ad}} V^{\kappa_{\text{ad}}-1} = - \frac{\text{const.}}{p^2} \quad (2.57)$$

(- Vorzeichen für Verdichtung kann entfallen)

$$\frac{dV}{dp} = \frac{1}{\kappa_{\text{ad}}} \frac{\text{const.}}{p} \frac{V}{V^{\kappa_{\text{ad}}}} = \frac{1}{\kappa_{\text{ad}}} \frac{V}{p} \quad \text{bzw.} \quad (2.58)$$

$$\frac{dV}{V} \equiv \kappa = \frac{1}{\kappa_{\text{ad}}} \frac{1}{p} \cdot dp \equiv \frac{dp}{K} \quad \text{D.h.} \quad (2.59)$$

$$\boxed{K = \kappa_{\text{ad}} p = \kappa_{\text{ad}} \cdot \frac{R T}{V_m}} \quad (2.60)$$

ein hoher Adiabatenexponent bedeutet einen hohen Kompressionswiderstand bzw. geringe Kompressibilität.

2.2.2.1.2 Ausbreitung von Kompressionswellen

Kompressionswellen oder Schallwellen stellen periodische longitudinale Auslenkungen (Längswellen) elastischer Medien bzw. **Dichtewellen** dar (siehe HÜTTE (1991), S. B 192). Für eine harmonische Auslenkung ξ am

Ort x

$$\xi(x, t) = \xi_{\text{max}} \cdot \sin(k x \mp \omega t) \quad (2.61)$$

$$\omega = 2 \pi f \quad \text{Kreisfrequenz} \quad (2.62)$$

$$k = 2 \pi / \lambda \quad \text{Kreiswellenzahl} \quad (2.63)$$

lautet die (dimensionslose) Wellengleichung mit der Phasen- oder Ausbreitungsgeschwindigkeit $v_p = \omega / k = \lambda f$

$$\frac{d^2 \xi}{dx^2} - \frac{1}{v_p^2} \frac{d^2 \xi}{dt^2} = 0. \quad (2.64)$$

Bei einer aufgebrachtten Impulsänderung (Verdichtungsstoß) $d(m \cdot v)$ als

$$\text{Folge der einwirkenden Kraft } F_x = m \cdot \ddot{x} = \frac{d(m \cdot v)}{dt} = \frac{v \cdot dm}{dt} \text{ in der Zeit } dt$$

am linken Ende eines Stabelementes wird dieses mit der Stauchungsgeschwindigkeit v zu einer Längenänderung $d\xi = v \cdot dt$ nach rechts gezwungen. Die Kompressionsstörung des Massestückes $dm = \rho_s \cdot A \cdot dx$ läuft mit einer schnelleren Phasengeschwindigkeit c_s in dem so definierten Kompressionsbereich $dx = c_s \cdot dt$ ebenfalls nach rechts.

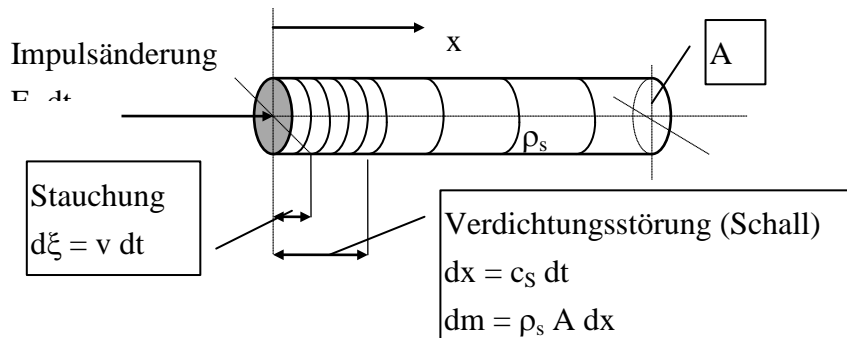


Bild 2.2: Ausbreitung einer Längswelle in einem Stab

Damit ist die Stoßkraft $F_x = \rho_s A v c_s$. Der Zusammenhang wird aus dem HOOK'schen Gesetz für die relative Stauchung (- Dehnung) ε des elastischen Stabes ersichtlich

$$\varepsilon = \frac{d\xi}{dx} = \frac{v}{c_s} = \frac{\sigma}{E} = \frac{F_x / A}{E} = \frac{\rho_s}{E} \cdot v \cdot c_s \quad (2.65)$$

Die eindimensionale Wellengleichung lautet dann mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Schall $c_s = \sqrt{E / \rho_s}$ im Festkörper:

$$\frac{d^2\xi}{dx^2} - \frac{\rho_s}{E} \frac{d^2\xi}{dt^2} \equiv \frac{d^2\xi}{dx^2} - \frac{1}{c_s^2} \frac{d^2\xi}{dt^2} = 0 \quad (2.66)$$

Allgemein gilt dann:

$$\Delta\xi - \frac{1}{c_s^2} \frac{d^2\xi}{dt^2} = 0 \quad (2.67)$$

Tabelle 2.4: Schallausbreitungsgeschwindigkeiten

Stoff	Schallgeschwindigkeit	c_s in m/s	Beispiele
Feststoff	$c_{s,s} = \sqrt{E / \rho_s}$	3 800	Beton
Flüssigkeit	$c_{s,l} = \sqrt{K / \rho_l}$	1 484	Wasser (20°C)
Gas	$c_{s,g} = \sqrt{\kappa_{ad} p / \rho_g}$	343	Luft (20°C)

$$\Delta(..) = \nabla(..) \cdot \nabla(..) = \frac{\partial^2(..)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2(..)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2(..)}{\partial z^2} \quad \text{LAPLACE-Operator}$$

$$\nabla(..) = \text{grad}(..) = \frac{\partial(..)}{\partial x} \cdot \vec{i} + \frac{\partial(..)}{\partial y} \cdot \vec{j} + \frac{\partial(..)}{\partial z} \cdot \vec{k} \quad \text{NABLA-Operator}$$

2.2.2.2 Elektrische Stoffeigenschaften

1) **Ladungskapazität von Leitern und Nichtleitern**

COULOMB-Kraft im Dispergiermittel f

$$\vec{F}_C = V_p \cdot \epsilon_0 \frac{\epsilon_{r,s} - \epsilon_{r,f}}{1 + k_e \cdot (\epsilon_{r,s} - \epsilon_{r,f})} E \text{ grad } E \quad (2.70)$$

k_e Depolarisationsfaktor $\approx 1/3$ für Kugeln; ≈ 1 für Scheibe; ≈ 0 unendlich lange Drähte analog zu Entmagnetisierungsfaktor

$\epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ As/(Vm)}$ elektrische Feldkonstante = F/m (FARAD/m), wobei

$$c_0^2 = \epsilon_0 \cdot \mu_0 \quad (2.71)$$

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/(Am)}$$
 magnetische Feldkonstante = H/m (HENRY/m)

$c_0 = 299792 \text{ km/s}$ Vakuumlichtgeschwindigkeit

$Q = C \cdot U$ elektrische Ladung in C (COULOMB) = A·s

C Kapazität eines elektrischen Leiters

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r 4 \pi r^2 / a \quad \text{Kapazität einer Kugel mit Radius } r \quad (2.72a)$$

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot A / a \quad \text{Kapazität eines Plattenkondensators des Abstandes } a \quad (2.72b)$$

$$Q = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot A \cdot E \quad \text{elektrische Ladung} \quad (2.73)$$

$\epsilon_r = \frac{C_\epsilon}{C_0} = \frac{U_0}{U_\epsilon} > 1$ Permittivitätszahl (früher: relative Dielektrizitätskonstante Stoff ϵ /Vakuum 0)

$E = U/a$ elektrische Feldstärke (homogenes Feld) in V/m

$$\vec{E} = \frac{d\vec{F}}{dQ} \quad \text{elektrische Feldstärke allgemein} \quad (2.74a)$$

$$\vec{F} = Q \cdot \vec{E} \quad \text{Feldkraft auf eine Ladung } Q \quad (2.74b)$$

$$\vec{a} = \frac{\vec{F}}{m} = \frac{Q}{m} \vec{E} \quad \text{Beschleunigung einer Ladung } Q \text{ im elektrischen Feld } E \quad (2.74c)$$

2) **Leitfähigkeit**

$$I = \frac{1}{R} \cdot U = \frac{A}{\rho_R \cdot l} \cdot U \quad \text{OHMSches Gesetz des elektrischen Stromwiderstandes in Leitern} \quad (2.75)$$

$$I = G \cdot U = \frac{\gamma_e \cdot A}{l} \cdot U = \gamma_e \cdot A \cdot \text{grad} U \quad \text{verallgemeinert} \quad (2.76)$$

$$j = \gamma_e \cdot \text{grad} U \quad \text{elektrische Stromdichte } j = I/A \quad (2.77)$$

$$R = \frac{\rho_R \cdot l}{A} \quad \text{elektrischer Widerstand in } \Omega \text{ (OHM)} = V/A \quad (2.78)$$

ρ_R spezifischer elektrischer Widerstand in $\Omega \cdot \text{m}^2/\text{m} =$

Ωm

$$= V \cdot \text{m}/A$$

G elektrischer Leitwert in S (SIEMENS) = A/V

$\gamma_e = 1/\rho_R$ spezifische elektrische Leitfähigkeit in $S \cdot m/m^2 = S/m = A/(V \cdot m)$

Tabelle 2.5: Bereiche der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit

Stoffeigenschaft	spezif. el. Leitfähigkeit γ_e in S/m	Beispiel d. spezif. el. Leitfähigkeit $\gamma_e = S/m$	
Leiter	$10^7 \dots 10^8$	Kupfer	$6 \cdot 10^7$
Halbleiter	$10^{-7} \dots 10^5$	Silizium	
Nichtleiter	$10^{-10} \dots 10^{-17}$	Keramik	$\approx 10^{-12}$

- empirische **Temperaturabhängigkeit** des **elektrischen Widerstandes** von Metallen

$$\rho_R = \rho_{R,0} \cdot (1 + \alpha_R \cdot \theta) = \rho_{R,0} \cdot (1 + \alpha_R \cdot (T - T_0)) \quad (2.79)$$

θ Temperatur in °C

Diese Formulierung entspricht der empirischen Temperaturabhängigkeit des Druckes und Volumens einer Gasmenge fern des Kondensationsgebietes = **ideales Gas** ohne molekulare Wechselwirkungen:

$$p \cdot V = p_0 \cdot V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \theta) \quad (2.79a)$$

Gewöhnlich ist $\alpha = \alpha_R \approx 0,004 \text{ 1/K} \approx 1/(273 \text{ K}) \approx 1/T_0 \Rightarrow \alpha_R \cdot T_0 \approx 1$,

→ Für die Temperaturabhängigkeit des spezifische Widerstandes gilt dann vereinfacht:

$$\rho_R = \rho_{R,0} \frac{T}{T_0} \quad (2.80)$$

bzw. für das Gas

$$p \cdot V = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} \cdot T = n R \cdot T \quad (2.80a)$$

$n = m/M$ Molzahl

→ Daher liegt es nahe, für die frei beweglichen Valenzelektronen im Kristallgitter aus Metallkationen (= metallische Bindungen) in Gasanalogie das sog. „Elektronengas-Modell“ zu beschreiben:

$$\rho_R = \frac{1}{\gamma_e} = \frac{2 m_e \bar{v}_e}{n_e e^2 l_c} \quad (2.80b)$$

$n_e = N_e / V$ Elektronenzahldichte

N_e Elektronenanzahl

$\bar{v}_e \approx \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3 k_B T / m_e}$ mittlere thermische Schwankungsgeschwindigkeit des Elektronengases:

$$\left| \frac{m_e \overline{v^2}}{2} = \frac{3 k_B T}{2} \right.$$

$l_c = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 4 \pi r_K^2 n_e}$ mittlere freie Weglänge eines Gases

r_K Radius der Kationen als wirksame Stoßpartner
im Metallgitter

Und deshalb nun eingesetzt:

$$\rho_R = \frac{2 m_e \bar{v}_e}{n_e e^2 l_c} = \frac{8 \pi r_K^2 \sqrt{6 m_e k_B T}}{e^2} \quad (2.80c)$$

mit Dimensionsvergleich: $\left| \frac{m^2 \sqrt{kg^2 m^2 s^{-2}}}{A^2 s^2} = \frac{m^2 kg m s^{-1}}{A s J V^{-1}} = \frac{m^2 kg V \cdot m}{s^2 kg m^2 s^{-2} A} = \frac{V m}{A} \right|$

Infolge der bei zunehmender Temperatur angeregten Gitterschwingungen nehmen jedoch Stoßwahrscheinlichkeit zu und die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen ab $l_c \propto 1/\sqrt{T}$, so daß wiederum $\rho_R \propto T$ folgt, siehe Gl.(2.80).

3) elektrische Polarisation in Nichtleitern

$$p = Q \cdot s \quad \text{elektrisches Dipolmoment in C}\cdot\text{m} = \text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{m} \quad (2.81)$$

$$\epsilon_r = 1 + \frac{n_D p}{\epsilon_0 E_0} = 1 + \chi_e \quad (2.82)$$

$$n_D = N_D/V \quad \text{Dipolzahldichte im Stoff}$$

$$P = n_D \cdot p \quad (2.83)$$

$$\chi_e = \frac{n_D \cdot p}{\epsilon_0 E_0} \quad \text{elektrische Suszeptibilität („Empfindlichkeit, Reizaufnahmefähigkeit“) verallgemeinert:} \quad (2.84)$$

$$\boxed{\vec{D} = (1 + \chi_e) \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E}} \quad \text{dielektrische Verschiebung oder elektr. Flußdichte} \quad (2.85)$$

oder mit der Polarisation P in einem Volumenelement

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum \vec{p}_i = n_D \cdot \vec{p}$$

$$\boxed{\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi_e \cdot \vec{E}} \quad (2.85a)$$

– Verschiebungspolarisation induzierter Dipole in unpolaren Dielektrika

- für geringe Dipolzahldichten (Gase):

$$\chi_e = \frac{n_D \cdot \alpha}{\epsilon_0} \quad (2.86)$$

$$p = Q \cdot ds = z_e \cdot e \cdot ds \quad \text{bei Ionen} \quad (2.87)$$

$$z_e \quad \text{Ionenwertigkeit}$$

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ As} \quad \text{Elementarladung}$$

Ein äußeres Feld E ist als Ursache des Dipolmomentes p anzusehen:

$$p \sim E_0 \text{ bzw. } p = \alpha \cdot E_0 \quad (2.88)$$

$$\alpha \quad \text{Polarisierbarkeit}$$

- CLAUSIUS-MOSOTTI-Gleichung für die Verschiebungspolarisation in kondensiert dichten Stoffen (2.89)

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{n_D \cdot \alpha / \varepsilon_0}{1 - n_D \alpha / (3 \varepsilon_0)} \quad \left| \quad \text{da: } \varepsilon_r - 1 = \frac{n_D \alpha / \varepsilon_0}{1 - n_D \alpha / (3 \varepsilon_0)} \right.$$

$$\text{oder umgestellt:} \quad \left(\varepsilon_r - 1 \right) \left(1 - \frac{n_D \alpha}{3 \varepsilon_0} \right) = \frac{n_D \alpha}{\varepsilon_0}$$

$$\frac{n_D \cdot \alpha}{\varepsilon_0} = \frac{3 \cdot (\varepsilon_r - 1)}{\varepsilon_r + 2} \quad \left| \quad 3(\varepsilon_r - 1) = \frac{3 n_D \alpha}{\varepsilon_0} + \frac{n_D \alpha}{\varepsilon_0} (\varepsilon_r - 1) \Rightarrow \dots \right.$$

- **Orientierungspolarisation permanenter elektrischer Dipole,**

- $\vec{P} \propto \vec{E}$ **lineare Abhängigkeit** der Polarisation von der Feldstärke,
- hohe Permittivitätszahlen bei polaren Flüssigkeiten mit hohem Orientierungs- oder Ordnungsvermögen der Dipole, z. B. Wasser $\varepsilon_r = 81$
- Abnahme der Permittivitätszahlen polarer Flüssigkeiten bei Erstarrung infolge stabiler Orientierung der Dipole im Kristallverbund, wie z. B. Oktanol von $\varepsilon_{r,l} = 10$ bei 20°C auf $\varepsilon_{r,s} = 4$ bei -20°C ; (siehe S 123)
- CURIE-Gesetz für **paraelektrisches Verhalten**

$$\chi_e = \frac{n_D \cdot p^2}{3 \cdot \varepsilon_0 \cdot k_B \cdot T} \quad (2.90)$$

→ Verallgemeinert läßt sich schreiben:

$$\chi_e = A + \frac{B}{T} \quad (2.91)$$

A temperaturunabhängiger Anteil der Verschiebungspolarisation von Dielektrika

B temperaturabhängiger Anteil der Orientierungspolarisation von Paraelektrika

- **ferroelektrisches Verhalten,**

$\vec{p} \not\propto \vec{E}$ **nichtlineare Abhängigkeit** der Polarisation von der Feldstärke und Hysterese, für $T < T_C$ CURIE-Temperatur

→ für $T > T_C$ paraelektrisches Verhalten (Störung der parallelen Anordnung der Dipole durch Wärmebewegung)

$$\chi_e = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.92)$$

z.B. Bariumtitanat BaTiO_3 mit sehr hohen χ_e oder ε_r , für $T_C = 383 \text{ K}$, $C = 1,8 \cdot 10^5 \text{ K}$

→ für $T > T_C$ piezoelektrisches Verhalten, d.h. Polarisation durch Verschiebung der Ionen infolge mechanischem Druck, z.B. Quarz, Piezokeramiden (Bleizirkonattitanat)

- Tabelle 2.6: spezifische Leitfähigkeit und Permittivitätszahlen (siehe auch Hütte, S. B 111, D 58; Schubert, Bnd II, S. 237, ISRAELACHVILI, S. 41 bei 20°C und S. 123)

Stoff	spezifische Leitfähigkeit γ_e in S/m	Permittivitätszahl ϵ_r
Bernstein		2,2 ... 2,9
Diamant	$10^{-7} \dots 10^{-3}$	5,68
Eis		92 ... 106*
Glas	$10^{-15} \dots 10^{-8}$	3 ... 15
Quarzglas	10^{-16}	4
Ziegel		2,3
Glimmer		5 ... 9
Marmor		8,4 ... 14
Kalzit	$10^{-12} \dots 10^{-8}$	7,5 ... 8,7
Graphit	$10 \dots 10^8$	> 81
Quarz	$10^{-14} \dots 10^{-11}$	4,5 ... 6,0
Tonerde		8,5
Rutil	$10^2 \dots 10^6$	89 ... 173
Bariumtitanat		1000 ... 9000
Polytetrafluorethylen	10^{-16}	2,1
Polypropylen	$10^{-16} \dots 10^{-15}$	2,2 ... 2,7
Polyethylen	$10^{-16} \dots 10^{-14}$	2,2 ... 2,6
Polyvinylchlorid	$10^{-13} \dots 10^{-12}$	3,3 ... 4,6
Melaminharz	$10^{-9} \dots 10^{-6}$	3,5 ... 4,5
Petroleum		2,2
Ethylalkohol		25,1
Wasser		81; = 88 bei 0°C
Helium		1,000066
Stickstoff		1,000528
Luft, trocken		1,000594

* = 3,2 in Hütte ??,

- Starke Anomalie des Wassers-Eis-Überganges $\epsilon_{r,l} \leftrightarrow \epsilon_{r,s}$ im Gegensatz zum Verhalten anderer polarer Flüssigkeiten am Erstarrungspunkt \Rightarrow die eingeschränkte thermische Beweglichkeit und die Orientierung im Kristallgitter bewirken eine sprungartige Erniedrigung auf $\epsilon_r \approx n^2$ (siehe S 123), $n_{\text{Eis}}(\lambda = 589,3 \text{ nm gelbe Natriumlinie}) = 1,31$
- Ebenso fällt beim Wasser der Unterschied zwischen der Permittivität von $\epsilon_r = 81$ und dem Brechungsindex $n = 1,33$ auf (siehe 2.2.2.3, ansonsten müsste $n = \sqrt{\epsilon_r} = \sqrt{81} = 9$ sein). Die wird auf die erhöhte Bindungsintensität in einem **Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen** (sog. **Clusterbildung**) zurückgeführt. **F 2.12, F 2.13**

2.2.2.3 Magnetische Stoffeigenschaften

- Magnetische Feldstärke (Magnetismus benannt nach \Rightarrow kleinasiat. Stadt Magnesia) in H (HENRY) = A/m

- gerader stromdurchflossener Leiter

$$H = \frac{I}{2\pi r} \quad (2.100)$$

r Abstand der kreisförmigen Feldlinien vom Leiter

- homogenes Feld einer langen Leiterspule der Länge l mit hoher innerer Feldstärke

$$H = \frac{N \cdot I}{l} \quad (2.101)$$

N Windungszahl

- magnetischer Fluß analog zu elektrischen Fluß, obwohl magnetische Einzelladungen (Monopole) nicht existieren, in Wb (WEBER) = Vs

$$\phi = \mu \cdot A \cdot H \quad (2.102)$$

$$\mu = \mu_0 \cdot \mu_r \quad \text{Permeabilität} \quad (2.103)$$

$$\mu_0 = 4 \pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs} / (\text{Am}) \quad \text{magnetische Feldkonstante (Permeabilität des Vakuums)}$$

μ_r Permeabilitätszahl

- magnetische Flußdichte o. magnetische Induktion in T (TESTLA) = Wb / m² = Vs / m²

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} = \phi / A \quad (2.104)$$

bzw. verallg. magnetischer Fluß

$$\phi = \int_A \mu \vec{H} \cdot d\vec{A} = \int_A \vec{B} \cdot d\vec{A} \quad (2.105)$$

- magnetische Kraft auf bewegte elektrische Ladungen senkrecht zur Bewegungsgeschwindigkeit \vec{v} und \vec{B}

$$\vec{F}_m = Q \cdot \vec{v} \times \vec{B} \quad (2.106)$$

- einschließlich elektrostatische Kraft $\vec{F}_{el} = Q \cdot E$ LORENTZ-Kraft

$$\vec{F} = \vec{F}_{el} + \vec{F}_m = Q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.107)$$

- magnetisches Dipolmoment

- einer Leiterschleife

$$\vec{m} = I \cdot \vec{A} \quad \text{in } A \cdot m^2 \quad (2.108)$$

- einer Spule

$$\vec{m} = N \cdot I \cdot \vec{A} \quad (2.109)$$

- Drehmoment

$$\vec{M}_d = \vec{m} \times \vec{B} \quad (2.110)$$

- Magnetisierung von Stoffen im Magnetfeld (= magnet. Polarisation \vec{J})

- mit der so definierten Magnetisierung $\vec{M} = \vec{J} / \mu_0$

$$\begin{aligned}\vec{B} &= \vec{B}_o + \vec{J} = \mu_o \cdot \vec{H} + \vec{J} \\ &= \mu_o (\vec{H} + \vec{M})\end{aligned}\quad (2.111)$$

- allgemein ist die Magnetisierung, d.h. magnetische Polarisierung, des Stoffes eine Funktion der äußeren Feldstärke $\vec{M} = f(\vec{H})$ (2.112)

→ Proportionalität für Dia- und Paramagnetismus

$$\begin{aligned}\vec{J} &= \mu_o \cdot \chi_m \cdot \vec{H} \quad \text{oder} \\ \vec{M} &= \chi_m \cdot \vec{H}\end{aligned}\quad (2.113)$$

χ_m magnetische Suszeptibilität, wobei

$$\chi_m = \mu_r - 1 \quad (2.114)$$

- Magnetische Suszeptibilität (siehe Hütte B125)

Tabelle 2.7: Stoffverhalten im Magnetfeld

Stoffverhalten	Stoff	$\chi_m = \mu_r - 1$
diamagnetisch	Helium	$-1,05 \cdot 10^{-9}$
$\chi_m < 0, \mu_r < 1$	Wasserstoff	$-2,25 \cdot 10^{-9}$
treibende Kraft in Richtung	Stickstoff	$-8,60 \cdot 10^{-9}$
kleiner Feldstärken	Kohlendioxid	$-1,19 \cdot 10^{-8}$
	Benzol	$-7,82 \cdot 10^{-6}$
	Wasser	$-9,03 \cdot 10^{-6}$
	Kupfer	$-9,65 \cdot 10^{-6}$
	Petroleum	$-1,09 \cdot 10^{-5}$
	Tonerde	$-1,37 \cdot 10^{-5}$
paramagnetisch $\chi_m > 0, \mu_r > 1$	Sauerstoff	$1,86 \cdot 10^{-6}$
treibende Kraft in Richtung	Aluminium	$2,08 \cdot 10^{-5}$
großer Feldstärke	flüssiger Sauerstoff	$3,62 \cdot 10^{-3}$
ferromagnetisch	Gußeisen	50 ... 500
$\chi_m \gg 1, \mu_r \gg 1$ aus größter	Baustahl	100 ... 2.000
Steigung der Hysterese	Permalloy	6.000 ... 70.000

- **Diamagnetismus**

→ Schwächung des äußeren Feldes, da $\chi_{m, \text{dia}} < 0$

→ analog zu unpolaren Dielektrika mit Verschiebungspolarisation

→ Induzierung magnetischer Dipole durch den Kreisstrom der Elektronen in den Hüllen der Atome, Ionen oder Moleküle durch ein äußeres Magnetfeld

$$\rightarrow \chi_{m, \text{dia}} = -\mu_o \frac{z_e \cdot e^2 \cdot \bar{r}_e^2}{6 \cdot m_e} \cdot n_D < 0 \quad (2.115)$$

z_e Elektronenzahl

\bar{r}_e mittlerer Elektronenbahnradius

m_e Elektronenmasse

n_D Dipol- bzw. Atomzahldichte des Stoffes

→ $\chi_{m,dia} \neq f(H, T)$

→ gilt für fast alle organischen und für die meisten anorganischen Stoffe

• Paramagnetismus

→ permanente, nichtkompensierte magnetische Momente durch

↳ nicht abgeschlossene Elektronenzahlen

↳ ungerade Elektronenzahl

→ analog elektrisch polarer Moleküle mit Orientierungspolarisation

→ $\chi_{m,para} = \frac{C_m}{T}$ CURIE-Gesetz (2.116)

$$C_m = \mu_0 \frac{\bar{m}^2}{3k_B} n_D \quad \text{CURIE-Konstante} \quad (2.117)$$

→ Ausrichtung der magnetischen Dipole entgegen Wärmebewegung $k_B \cdot T$

• Ferromagnetismus

⇒ **Ferromagnetismus**

* parallele Ausrichtung der permanenten magnetischen Momente

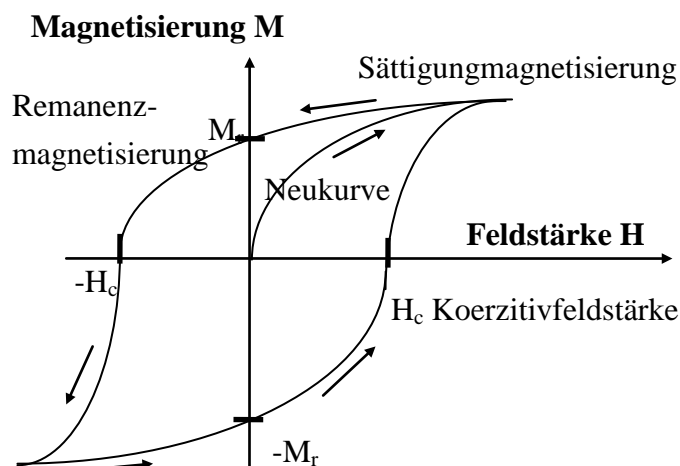
* spontane Magnetisierung ohne äußeres Feld

* große Sättigungsmagnetisierung für $T < T_C$

* z.B. Eisen, Kobalt, Nickel

* **WEISSche Bezirke** $\approx (1 \dots 100 \mu\text{m})^3$

* Magnetisierung als Funktion der magnetischen Feldstärke: $\vec{M} = f(\vec{H})$



* **hartmagnetische Stoffe** ⇒ Permanentmagnete

⇒ hohe Remanenz- („Zurückbleiben“) und Koerzitivfeldstärke

(notwendige Feldstärke zum Aufheben der Remanenz $H_c > 10$ kA/m)

⇒ große Fläche der Hysteresekurve

* **weichmagnetische Stoffe** ⇒ wechselnde Magnetfelder (Motoren u.ä.)

⇒ niedrige Remanenz- und Koerzitivfeldstärke

$H_c < 1\text{kA/m}$, $\mu_r > 10^3 \dots 10^5$

⇒ kleine Fläche der Hysteresekurve

⇒ oberhalb CURIE Temperatur ⇒ paramagnetisch

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_C} \quad T > T_C \text{ CURIE-Temperatur} \quad (2.118)$$

z.B. $T_C = 768 \text{ K}$ für Fe

⇒ **Antiferromagnetismus**

* antiparallele Ausrichtung der permanenten magnetischen Momente

* Kompensation der magnetischen Momente

* Magnetisierung ohne äußeres Feld = 0

* z.B. FeO, MnO, CoO, NiO

⇒ **Ferrimagnetismus**

* antiferromagnetische Ordnung

* teilweise Kompensation der magnetischen Momente wegen deren unterschiedlicher Größe

* kleine Sättigungsmagnetisierung für $T < T_C$

* z.B. Ferrite der Zusammensetzung $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ mit Me = Metall (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd oder Fe ⇒ $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ Magnetit)

2.2.2.4 MAXWELL-Gleichungen

Tabelle 2.7: Vergleich der elektrischen und magnetischen Stoffeigenschaften

F 2.11

Die bisher gefundenen Feldgleichungen **F 2.11** stellen das Axiomensystem der phänomenologischen Elektrodynamik in integraler Form dar. Da in diesen vier Gleichungen fünf Größen:

- elektrische und magnetische Feldstärke \vec{E}, \vec{H} ,
- elektrische und magnetische Flußdichte \vec{D}, \vec{B} ,
- elektrische Stromdichte \vec{j} und
- die elektrische Ladung Q (skalare Größe)

als Unbekannte auftreten, werden zur Lösbarkeit des Gleichungssystems noch die sogenannten Materialgleichungen (2.85), (2.104) und das OHMSCHE Gesetz (2.77) benötigt. Das OHMSCHE Gesetz läßt sich in den lokalen Größen \vec{j} und \vec{E} ausdrücken (siehe B 15.1):

$$\vec{j} = \gamma_e \cdot \vec{E} \quad (2.130)$$

γ_e elektrische Leitfähigkeit (spezifischer Leitwert, Tab. 2.6).

Damit erhalten wir das folgende Gleichungssystem der phänomenologischen Elektrodynamik (MAXWELLSche Gleichungen):

FARADAY-HENRY-Gesetz (Induktionsgesetz):

$$\oint_C \vec{E} \cdot d\vec{s} = -\frac{d}{dt} \int_A \vec{B} \cdot d\vec{A} = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (2.131)$$

Die zeitliche Änderung des magnetischen Flusses durch eine Fläche A in der Randkurve C der Fläche eine elektrische Umlaufspannung von gleichem Betrag und entgegengesetztem Vorzeichen.

AMPÈRE-MAXWELLSches Gesetz (Durchflutungssatz für $d\psi/dt = 0$):

$$\begin{aligned} \oint_C \vec{H} \cdot d\vec{s} &= \int \vec{j} \cdot d\vec{A} + \frac{d}{dt} \int_A \vec{D} \cdot d\vec{A} \\ &= i_L + \frac{d\Psi}{dt} = i_L + i_V: \end{aligned} \quad (2.132)$$

Der Gesamtstrom aus Leitungsstrom und Verschiebungsstrom (bzw. zeitlicher Änderung des elektrischen Flusses) durch eine Fläche A erzeugt in der Randkurve C der Fläche eine magnetische Umlaufspannung von gleicher Größe.

Zusatzaxiome über die Quellen der Felder (GAUßSCHE Gesetze), S ist eine beliebige geschlossene Oberfläche:

$$\oint \vec{D} \cdot d\vec{A} = Q: \quad (2.133)$$

Die elektrischen Ladungen Q sind Quellen der elektrischen Flußdichte \vec{D} .

$$\oint_S \vec{B} \cdot d\vec{A} = 0: \quad (2.134)$$

Es gibt keine magnetischen Ladungen (magnetische Monopole) als Quellen der magnetischen Flußdichte \vec{B} (und damit auch kein dem elektrischen Leitungsstrom entsprechender magnetischer Strom in (2.131)).

Materialgleichungen:

$$\boxed{\vec{D} = \epsilon_o \epsilon_r \cdot \vec{E}}, \quad (2.135)$$

$$\boxed{\vec{B} = \mu_o \mu_r \cdot \vec{H}}, \quad (2.136)$$

$$\boxed{\vec{j} = \gamma_e \cdot \vec{E}}. \quad (2.137)$$

Die Materialgleichungen beschreiben den Einfluß von Stoffen auf das elektrische bzw. das magnetische Feld sowie auf den Stromfluß im elektrischen Feld. Die Verknüpfung zwischen den elektrischen und magnetischen Feldgrößen und der Kraft auf elektrische Ladungen Q wird geleistet durch die LORENTZ-Kraft:

$$\vec{F} = Q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}). \quad (2.138)$$

Mit diesem Gleichungssystem lassen sich die makroskopischen Eigenschaften von elektrischen Ladungen und elektrischen und magnetischen Feldern in voller Übereinstimmung mit der experimentellen Erfahrung beschreiben.

Insbesondere aus der Verknüpfung der beiden Phänomene, die durch die MAXWELLSchen Gleichungen (2.131) und (2.132) für $\vec{j} = 0$ beschrieben werden, hatte MAXWELL bereits erkannt, daß elektromagnetische Wellen möglich sind (siehe B 19.).

Anmerkung: Für die Lösung mancher Probleme der Elektrodynamik ist die integrale Form der MAXWELLSchen Gleichungen und der Zusatzaxiome (2.131) bis (2.135) weniger geeignet als die differentielle Form (siehe Hütte G 14.1):

$$\text{rot } \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.141)$$

$$\text{rot } \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.142)$$

$$\text{div } \vec{D} = \rho \quad (2.143)$$

$$\rho = dQ / dV \quad \text{Raumladungsdichte}$$

$$\text{div } \vec{B} = 0 \quad (2.144)$$

siehe dazu die *Vektoranalytik*:

Tabelle 2.8: Räumliche Zuordnung von skalaren, vektoriellen und tensoriellen Feldgrößen

Name der Ableitung	Typ der Feldgröße	Ableitung für ein Volumenelement $dV = dx \cdot dy \cdot dz$
NABLA-Operator	grad(Skalar)= Vektor	$\nabla(X) = \text{grad } X = \frac{\partial X}{\partial x} \cdot \vec{i} + \frac{\partial X}{\partial y} \cdot \vec{j} + \frac{\partial X}{\partial z} \cdot \vec{k}$
Gradient	grad(Skalar)= Vektor	$\text{grad } X = \frac{\partial X}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial X}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial X}{\partial z} \vec{k}$
Divergenz	div(Vektor)= Skalar	$\text{div } \vec{X} = \frac{\partial \vec{X}}{\partial x} + \frac{\partial \vec{X}}{\partial y} + \frac{\partial \vec{X}}{\partial z}$
Rotation	rot(Vektor)= Vektor	$\text{rot } \vec{X} = \frac{\partial \vec{X}}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial \vec{X}}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial \vec{X}}{\partial z} \vec{k}$
LAPLACE-Operator	div(grad(Skalar)) = Skalar	$\Delta(X) = \nabla(X) \cdot \nabla(X) = \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 X}{\partial z^2}$

2.2.2.5 Optische Stoffeigenschaften

Optische Eigenschaften kennzeichnen einen Werkstoff im Hinblick auf die Wechselwirkung mit optischer Strahlung.

- Materialien sind **optisch transparent**, wenn im Stoffinneren keine Photonenabsorption stattfindet, z.B. Glas oder **ionisch und kovalent gebundene Isolatoren**.

- Werden bestimmte Wellenlängen oder **Strahlung absorbiert**, erscheint der Stoff **farbig**.
- Bei Metallen werden durch die einfallende optische Strahlung Elektronen angeregt. Beim Rückgang auf ihre ursprünglichen Energieniveaus emittieren sie die absorbierte Energie wieder, d.h., ein Metall reflektiert zum größten Teil die auftreffende optische Strahlung.

Für die Wechselwirkung von optischer Strahlung einer bestimmten Wellenlänge λ (oder spektralen Strahlungsverteilung) mit Werkstoffen wird die **Strahlungsleistung** herangezogen (weitere Größen siehe Hütte S. B 204):

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} \quad (2.150)$$

Q Strahlungsenergie

Allgemeingilt für die auffallende Strahlungsleistung Φ_o , daß sie gleich der Summe von reflektierter Strahlungsleistung Φ_r , absorbierter Strahlungsleistung Φ_a und durchgelassener Strahlungsleistung Φ_d ist

$$\Phi_o = \Phi_r + \Phi_a + \Phi_d, \quad (2.151)$$

Φ_o Auffallende Strahlungsleistung

Φ_r reflektierter Strahlungsleistung

Φ_a absorbierter Strahlungsleistung

Φ_d durchgelassener Strahlungsleistung

bzw. als Leistungsanteile geschrieben:

$$\begin{aligned} \Phi_r / \Phi_o + \Phi_a / \Phi_o + \Phi_d / \Phi_o &= 1 \\ \rho(\lambda) + \alpha(\lambda) + \tau(\lambda) &= 1 \end{aligned} \quad (2.152)$$

Die wichtigsten optischen Kenngrößen von Materialien sind:

- **Reflektionsgrad** $\rho(\lambda) = \Phi_r/\Phi_o$: Verhältnis der reflektierten Strahlungsleistung zur auffallenden Strahlungsleistung (z.B. $\rho = 0,04$ für Fensterglas, wenn $n \approx 1,5$. Durch Aufbringen von dünnen Interferenzschichten (Vergüten) kann der Reflexionsgrad auf weniger als 0,005 gesenkt werden).
- **Absorptionsgrad** $\alpha(\lambda) = \Phi_a/\Phi_o$: Verhältnis der absorbierten Strahlungsleistung zur auffallenden Strahlungsleistung (z.B. $\alpha \approx 0,005$ für Fensterglas von 10 mm Dicke).
- **Transmissionsgrad** $\tau(\lambda) = \Phi_d/\Phi_o$: Verhältnis der durchgelassenen Strahlung zur auffallenden Strahlungsleistung.

Optisches Glas wird durch zwei weitere Kenngrößen charakterisiert:

- **Lichtbrechung** mit Brechzahl n : Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit c_o im Vakuum zur Lichtgeschwindigkeit (Phasengeschwindigkeit) c_n in dem Material $n = c_o/c_n$. Die Brechzahl wird auf die Wellenlänge der monochromatischen Strahlung bezogen, mit der sie bestimmt wird.
- **ABBEsche Zahl** zur Kennzeichnung eines optischen Glases hinsichtlich seiner Farbzerstreuung (**Dispersion**):

$$v_A = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C} \quad (2.153)$$

n_d d: gelbe He-Linie gemäß FRAUNHOFER-Linie, s.u.

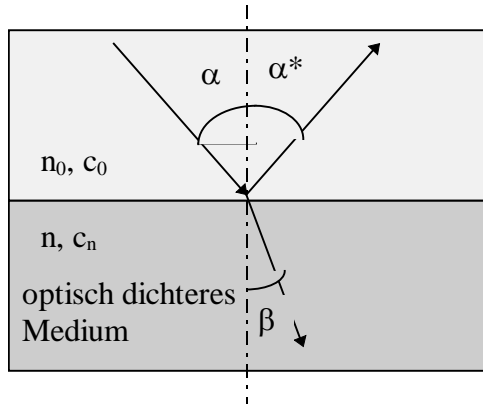
n_F F: blaue H-Linie

n_C C: rote H-Linie

- $v_A < 50$ große Dispersion und
- $v_A > 50$ kleine Dispersion, ansonsten
- Ohne Dispersion, d.h. $n_F \approx n_C$ folgt $v_A \rightarrow \infty$

Dazu sind folgende physikalische Zusammenhänge zu beachten:

- * **Lichtreflexion** an Grenzflächen
- $\alpha = \alpha^*$
- α Einfallswinkel zur Grenzflächennormalen
- α^* Reflexionswinkel zur Grenzflächennormalen



- * **Lichtbrechung** (Refraktion) durch Grenzflächen
- $\sin \alpha = \text{const.} \cdot \sin \beta$

Die Konstante beinhaltet die optischen Eigenschaften beider Materialien.

Führt man für jeden Stoff eine materialeigenen Konstante für die Lichtbrechung ein, so erhält man das Brechungsgesetz von SNELLIUS (1621):

$$\begin{aligned} n_0 \sin \alpha &= n \sin \beta \\ \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} &= \frac{n}{n_0} = \frac{c_0}{c_n} = \text{const} \end{aligned} \quad (2.154)$$

α Einfallswinkel zur Grenzflächennormalen

β Austrittswinkel zur Grenzflächennormalen

c_n Ausbreitungsgeschwindigkeit im Stoff

c_0 Ausbreitungsgeschwindigkeit im Vakuum

Für Vakuum wird $n_0 = 1$ gesetzt.

- * Aus den MAXWELL-Gleichungen lassen sich die Grenzbedingungen für die elektrische und magnetische Feldstärke an der Grenzfläche zwischen zwei Stoffen herleiten, und aus diesen wiederum Beziehungen für das Reflexionsvermögen $\rho = 1 - \tau$ (durchsichtige Medien, Absorptionsgrad $\alpha = 0$) die FRESNELschen Formeln unter Berücksichtigung der Polarisierung nach Reflexion und Brechung:

- Durchlaßebene senkrecht \perp zur Polarisationssebene

$$\rho_{\perp} = 1 - \tau_{\perp} = \frac{\sin^2(\alpha - \beta)}{\sin^2(\alpha + \beta)} \quad (2.155)$$

- Durchlaßebene parallel \parallel zur Polarisationssebene

$$\rho_{\parallel} = 1 - \tau_{\parallel} = \frac{\tan^2(\alpha - \beta)}{\tan^2(\alpha + \beta)}, \quad (2.156)$$

wobei für $\alpha + \beta = 90^\circ$ $\tan(\alpha + \beta) \rightarrow \infty$ und $\rho_{\parallel} = 0$ wird.

* Beim Übergang zu senkrechtem Lichteinfall wird $\rho_{\perp} = \rho_{\parallel} = \rho$. Aus

Gl.(2.145) ist für kleine Winkel $\alpha \rightarrow 0^\circ$ $\cos\alpha \rightarrow 1$, $\beta \rightarrow 0^\circ$ $\cos\beta \rightarrow 1$

$$\rho = \frac{\sin^2(\alpha - \beta)}{\sin^2(\alpha + \beta)} = \left(\frac{\sin\alpha \cdot \cos\beta - \cos\alpha \cdot \sin\beta}{\sin\alpha \cdot \cos\beta + \cos\alpha \cdot \sin\beta} \right)^2 = \left(\frac{\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} - \frac{\cos\alpha}{\cos\beta}}{\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} + \frac{\cos\alpha}{\cos\beta}} \right)^2$$

bzw. mit $\cos\alpha = \sqrt{1 - \sin^2\alpha}$ und $\sin^2\alpha \rightarrow 0$ und $\sin^2\beta \rightarrow 0$:

$$\rho = \left(\frac{\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} - \sqrt{\frac{1 - \sin^2\alpha}{1 - \sin^2\beta}}}{\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} + \sqrt{\frac{1 - \sin^2\alpha}{1 - \sin^2\beta}}} \right)^2 \quad (2.157)$$

und mit der Definition der Brechzahlen folgt:

$$\rho \approx \left(\frac{\frac{n}{n_0} - 1}{\frac{n}{n_0} + 1} \right)^2 = \left(\frac{n - n_0}{n + n_0} \right)^2 = \left(\frac{\sqrt{\epsilon_r} - \sqrt{\epsilon_{r,0}}}{\sqrt{\epsilon_r} + \sqrt{\epsilon_{r,0}}} \right)^2 \quad \text{bzw. für } n_0 = \epsilon_{r,0} = 1$$

$$\rho \approx \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad (2.148)$$

* Die Brechzahlen hängen wiederum von der Wellenlänge λ bzw. wegen $\lambda \cdot \nu = c$ auch von der Frequenz ab, Tabelle 2.9:

Tabelle 2.9: Brechzahlen einiger Stoffe für Licht bei den Wellenlängen wichtiger FRAUNHOFER-Linien (Hütte S. B 216):

FRAUNHOFER-Linien								
Bez.	A (O)	B (O)	C (H)	D (Na)	E (Fe)	F (H)	G (Fe)	H (Ca)
λ in nm	760,8	686,7	656,3	589,3	527,0	486,1	430,8	396,8
ν 10^{14} Hz	3,94	4,37	4,57	5,09	5,69	6,17	6,96	9,21
Farbe	rot	rot	orange	gelb	grün	blau	indigo	violett
Stoff	Brechzahlen n gegen Luft							
Wasser	1,3289	1,3304	1,3312	1,3330	1,3352	1,3371	1,3406	1,3435
Ethyl- alkohol				1,3618				
Quarzglas				1,4589				
Benzol	1,4910	1,4945	1,4963	1,5013	1,5077	1,5134	1,5243	1,5340
Steinsalz				1,5443				
Diamant				2,4173				

- * Der sichtbarer Bereich des menschlichen Auges liegt zwischen Rot $\nu_r = 4 \cdot 10^{14}$ Hz und $\lambda_r = 750$ nm und Violett $\nu_v = 8,1 \cdot 10^{14}$ Hz und $\lambda_v = 370$ nm.
- * Die maximale Empfindlichkeit des menschlichen Auges liegt im Grün-gelben bei $\nu = 5,4 \cdot 10^{14}$ Hz und $\lambda = 555$ nm und ist damit dem Strah-lungsmaximum der Sonne optimal angepaßt.
- * **weißer Körper:** hohe Lichtreflexion $\rho = \Phi_r / \Phi_o \rightarrow 1$, z.B. Weißpig-ment TiO₂ ($\epsilon_r \approx 169$): $\rho_{\text{TiO}_2} \approx \left(\frac{\sqrt{\epsilon_r} - 1}{\sqrt{\epsilon_r} + 1} \right)^2 = \left(\frac{13 - 1}{13 + 1} \right)^2 \approx 0,86$
- * **schwarzer Körper:** hohe Lichtabsorption $\alpha = \Phi_a / \Phi_o \rightarrow 1$, z.B. Ruß $\alpha_{\text{Ruß}} \approx 0,99$

2.3 Probenahme

2.3.1 Ziel der Probenahme

Die Prozeßführung eines Makroprozesses erfordert eine möglichst kontinu-ierliche und verzögerungsarme Messung des Mengenflusses und der physi-kalischen Eigenschaften sowie der stofflichen Zusammensetzung in den Prozeßein- und -ausgängen. Dabei müssen folgende Messungen vorgenom-men werden:

- Phasenbestandteile des Stoffsystems, z.B. Feststoffgehalte in Flüssigkeiten und Gasen, Feuchtemessungen in Schüttungen,
- Merkmale der dispersen Phase, wie Partikelgrößen-, Partikelform- und Partikeldichte-Verteilung,
- chemische Zusammensetzung der festen Phase,
- gelöste Bestandteile in der fluiden Phase.

Im Zusammenhang mit der automatischen Prozeßführung gewinnen Mes-sungen direkt im Stoffstrom bzw. in einem zu diesem Zweck abgetrennten Teilstrom immer größere Bedeutung. Die Prozeßmeßtechnik in Suspensio-nen und Schüttungen ist in den vergangenen Jahren stark entwickelt worden. Unter den vielfältigen Meßprinzipien, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, bevorzugt man berührungsfreie Methoden, mit denen Proble-me wie Verschleiß und Ansatzbildung besser beherrscht werden.

In vielen Fällen ist aber eine direkte Messung im Stoffsystem nicht ohne weiteres möglich oder nicht sinnvoll. Dann müssen die physikalischen und stofflichen Werte über den Umweg der Probenahme ermittelt werden. Der Begriff der Probenahme schließt die Entnahme und die Verarbeitung von Proben für die Stoffwertgewinnung ein [4.3].

Das grundlegende Ziel der Probenahme besteht letztlich in der Gewinnung einer Analysenprobe, die mit dem Prüfgut hinsichtlich der zu prüfenden Eigenschaft innerhalb eines festgelegten Vertrauensbereiches überein-

stimmt. Eine solche Probe wird repräsentativ genannt. Dazu wird dem Prüfgut vorgegebenen Umfanges eine bestimmte Anzahl von Einzelproben festgelegter Masse entnommen.

Es lassen sich die Probenahme von Hand, die mechanisierte und die automatisierte Entnahme mit Hilfe von Probenentnahmegeräten unterscheiden. Die mittels der gleichen Entnahmeart gewonnenen Einzelproben werden zu einer oder mehreren Sammelproben vereinigt. Die Probenaufbereitung, d. h. die Aufbereitung der Sammelprobe bis zur Endprobe für die Analyse, besteht in Abhängigkeit von den Erfordernissen der Merkmalswertgewinnung entweder nur in einem Mischen und Teilen (z.B. für die Partikelgrößenanalyse) oder zusätzlich in einem Zerkleinern vor dem Mischen und Teilen (z.B. für die chemische Analyse). Erforderlichenfalls ist noch ein Trocknen vorgeschaltet. Im allgemeinen gelangt man in mehreren aufeinanderfolgenden Stufen der genannten Prozeßkombinationen zur erforderlichen Menge der Endprobe. Das Gesamtprobenahmeverhältnis eines Probenahmeverganges, d. h. das Verhältnis von Endprobenmenge zu Prüfgutmenge, liegt gewöhnlich in der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-8} .

Besondere Bedeutung im Hinblick auf die Gewinnung einer repräsentativen Probe besitzt die Verteilung des jeweils interessierenden Prüfmerkmals über das gesamte Prüfgut. Probleme bieten in dieser Hinsicht körnige Stoffe, bei denen bestenfalls stochastische Homogenität gegeben ist (s. Abschn. 7.). Hierzu kommen bei Mengenströmen die zeitlichen Schwankungen der Zusammensetzung, die von der Vorgeschichte des Gutes herrühren.

Um bei solchen heterogenen Prüfgütern zu repräsentativen Proben zu gelangen, müssen bestimmte Grundregeln hinsichtlich

- der Masse der Sammelprobe,
 - der notwendigen Anzahl der Einzelproben und
 - der Methode für ihre Entnahme aus dem Prüfgut
- eingehalten werden.

Die **Entnahme von Einzelproben** und deren **Vereinigen zu einer Sammelprobe** stellt im mathematisch-statistischen Sinne die Entnahme einer Stichprobe aus einer Grundgesamtheit dar. Somit lassen sich die Methoden der mathematischen Statistik für die Parameter- und Bereichsschätzung anwenden (s. z.B. [4.8, 4.17, 4.231]). Hierbei geht es insbesondere darum, den unbekanntem Erwartungswert des interessierenden Merkmals im Prüfgut mit Hilfe des arithmetischen Mittelwertes zu schätzen und eine vorgegebene Genauigkeit bzw. Sicherheit des Schätzwertes durch Gewährleistung eines bestimmten Vertrauensintervalles einzuhalten.

In der Praxis wird für die Bestimmung des mittleren Merkmalswertes eines Prüfgutes eine maximal zulässige Fehlergrenze vorgegeben. Der mittels

Probennahme gefundene Merkmalmittelwert gilt nur dann als verbindlich für das untersuchte Prüfgut, wenn er mit einer geforderten statistischen Sicherheit innerhalb der festgelegten Fehlergrenze liegt. Für die Gewährleistung der geforderten Genauigkeit ist es ohne Bedeutung, ob die entnommenen Einzelproben getrennt analysiert oder das Merkmal nur einmal an einer Sammelprobe bestimmt wurde. Im letzten Falle muß durch geeignete Voruntersuchungen überprüft werden, ob die vorgesehene Probenahmemethode die Einhaltung der Fehlergrenze garantiert. Die Fehlergrenze wird man im allgemeinen um so kleiner wählen bzw. die statistische Sicherheit um so größer, je umfangreicher die ökonomischen Auswirkungen sind, die durch ungenaue Meßwerte eintreten können. Es versteht sich von selbst, daß der ökonomische Nutzen einer schärferen Aussage über den geschätzten Erwartungswert in einem vernünftigen Verhältnis zum Mehraufwand bei der Probenahme und Analyse stehen muß.

Voraussetzung für die Anwendung statistischer Methoden ist, daß bei der Probenahme nur die unvermeidbaren zufälligen Fehler auftreten und systematische Fehler weitestgehend vermieden werden. Das bedeutet unter anderem, daß die Prüfgutmasse ausreichend groß sein muß und ein bestimmtes Probenentnahmeverhältnis, d.h. Verhältnis der Sammelprobenmenge zur Prüfgutmenge, nicht unterschritten werden darf. Weiterhin muß bei der Entnahme der Einzelproben durch geeignete technische Maßnahmen das Zufallsprinzip gewährleistet werden, so daß jeder Teil (Einzelpartikel, Teilvolumen) des repräsentativen Gutquerschnittes die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzt, in die Probe zu gelangen.

Es muß noch einmal unterstrichen werden, daß der Probenahme innerhalb des gesamten Meßwerterfassungssystems besondere Beachtung gebührt. Vor allem das Problem der Probenentnahme wird oft unterschätzt, da Probenentnahmefehler schwer zu erkennen sind und vielfach erst in ihren Auswirkungen sichtbar werden. Das Kriterium für die Beurteilung einer Probenahmemethode ist ihre Eignung, systematische Fehler zu vermeiden und zufällige Fehler auf das erforderliche Maß zu reduzieren.

Ökonomische Kriterien sind nur bei der Festlegung des maximalzulässigen Fehlers eines Qualitätsmerkmals heranzuziehen.

2.3.2 Mindestprobenmenge

Im folgenden wird kurz auf die Festlegung der Probenahmeparameter und die technische Realisierung der Probenahme eingegangen. Die Ausführungen beziehen sich vorrangig auf körnige Stoffe.

F 1.18 a.....

Für ein binäres Partikelgemisch der Komponenten 1 und 2 gilt für den stochastischen Grundfehler ausgedrückt als bezogene Varianz (Variationskoeffizient) des Massegehaltes μ_j eines Merkmalbestandteiles eines Partikels j des Prüfgutes:

$$\left(\frac{\sigma_\mu}{\bar{\mu}}\right)^2 = \frac{1-P}{P} \cdot \sum_{j=1}^n \left(\frac{\mu_j - \mu}{\mu} \cdot \frac{m_j}{m_{\text{ges}}}\right)^2 \quad (2.161)$$

m_j Partikelmasse

μ Merkmalsgehalt des Prüfgutes (Erwartungswert)

$\bar{\mu}$ Merkmalsgehalt der Sammelprobe (geschätzter Erwartungswert)

n Gesamtpartikelanzahl im Prüfgut

Der Σ -Term beschreibt die Streuung des Merkmalsinhaltes der Einzelpartikeln im Sinne einer sog. „**Strukturheterogenität**“. Für die Entnahmewahrscheinlichkeit läßt sich das Probenahme-Masseverhältnis setzen,

$$P = \frac{m_p}{m_{\text{ges}}} \quad (2.162)$$

sowie bei Kugelform der Partikeln j

$$m_j = \rho_{sj} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_j^3 \quad (2.163)$$

Normalerweise muß nun das Prüfgut in $i = 1 \dots n_i$ Partikelgrößenklassen und diese wiederum in $k = 1 \dots n_k$ Dichteklassen unterteilt werden:

$$\left(\frac{\sigma_\mu}{\bar{\mu}}\right)^2 = \left(\frac{1}{m_p} - \frac{1}{m_{\text{ges}}}\right) \cdot \frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^{n_i} d_i^3 \sum_{k=1}^{n_k} \rho_{sk} \cdot \left(\frac{\mu_{ik} - \mu}{\mu}\right)^2 \cdot \frac{m_{ik}}{m_{\text{ges}}} \quad (2.164)$$

m_{ik} Masse der k -ten Dichteklasse in der i -ten Größenklasse

Problematisch sind praktisch bei der Probenahme und Analytik ohnehin die maximalen Stück- oder Partikelgrößen. Daher soll unter Beachtung der maximalen Partikelgröße d_{95} und einer mittleren Dichte wiederum vereinfacht werden:

$$\left(\frac{\sigma_\mu}{\bar{\mu}}\right)^2 = C_p \cdot \left(\frac{1}{m_p} - \frac{1}{m_{\text{ges}}}\right) \cdot \bar{\rho}_s \cdot d_{95}^3 \cdot \sum_{j=1}^n \left(\frac{\mu_j - \mu}{\mu}\right)^2 \quad (2.165)$$

C_p Probenahmefaktor

Umgestellt nach der Probemasse erhält man nun

$$m_p = \frac{C_p \cdot \bar{\rho}_s \cdot d_{95}^3 \cdot \sum_{j=1}^n \left(\frac{\mu_j - \mu}{\mu}\right)^2}{\left(\frac{\sigma_\mu}{\bar{\mu}}\right)^2 + \frac{C_p \cdot \bar{\rho}_s \cdot d_{95}^3 \cdot \sum_{j=1}^n \left(\frac{\mu_j - \mu}{\mu}\right)^2}{m_{\text{ges}}}} \quad (2.166)$$

Die Sammelprobenmasse bestimmt das Grundniveau des Probenentnahmefehlers. Die erforderliche theoretische Mindestmasse der Sammelprobe wächst proportional zur 3. Potenz der oberen Partikelgröße des Prüfgutes.

Außerdem wirken sich

- die Breite der Partikelgrößenverteilung,
 - die Partikelform,
 - des Einfluß des Aufschlußgrades
 - sowie bei der Probenahme zur Ermittlung von stofflichen Eigenschaften die stoffliche Zusammensetzung der einzelnen Körner
- auf die Mindestprobenmasse aus.

Diese Einflüsse hat GY in einem modifizierten Modell für die Mindestmasse einer Sammelprobe $m_{SP, \min}$ erfaßt:

$$m_{SP, \min} = C_{Gy, \text{mod}} \cdot \frac{\lambda_{1-n, 1-\alpha}^2 \cdot \mu_j^2}{\left(\frac{\Delta\mu_j}{\bar{\mu}_j}\right)^2 + \frac{C_{Gy, \text{mod}} \cdot \mu_j^2 \cdot \bar{\rho}_s \cdot d_{95}^3}{m_{\text{ges}}}} \cdot \bar{\rho}_s \cdot d_{95}^3 \quad (2.167)$$

oder entsprechend dem Entnahmeverhältnis Gl. (1.62):

$$m_{SP, \min} = C_{Gy, \text{mod}} \cdot \frac{\lambda_{1-n, 1-\alpha}^2 \cdot \mu_j^2 \cdot \bar{\rho}_s \cdot d_{95}^3}{m_{\text{ges}} \cdot \left(\frac{\Delta\mu_j}{\bar{\mu}_j}\right)^2 + C_{Gy, \text{mod}} \cdot \mu_j^2 \cdot \bar{\rho}_s \cdot d_{95}^3} * m_{\text{ges}} \quad (2.168)$$

Bei meist sehr großer Prüfgutmasse m_{ges} kann der letzte Term unter dem Bruchstrich der oberen Gl. (1.67) entfallen, so daß:

$$m_{SP, \min} = C_{Gy, \text{mod}} \cdot \frac{\lambda_{1-n, 1-\alpha}^2 \cdot \mu_j^2}{\left(\frac{\Delta\mu_j}{\bar{\mu}_j}\right)^2} \cdot \bar{\rho}_s \cdot d_{95}^3 \quad (2.169)$$

wobei

$\lambda_{1-n, 1-\alpha} = 2$ Schranke des Vertrauensintervalles bei einer (kleinsten) Probenanzahl $n = 60$ und einer $1 - \alpha = 95$ %-igen Sicherheit (für $n \rightarrow \infty \Rightarrow$ Normalverteilung; ansonsten $t_{1-n, 1-\alpha}$ der Student-Verteilung verwenden)

μ_j Masseanteil der interessierenden Hauptkomponente j (muß durch Voruntersuchungen ermittelt oder geschätzt werden)

$\bar{\rho}_s = \sum_{k=1}^{n_k} \rho_{sk} \cdot \mu_k$ mittlere Feststoffdichte für k Dichte-Komponenten

$\frac{\Delta\mu_j}{\bar{\mu}_j} = 0,05$ zulässiger relativer Fehler des Mittelwertes $\bar{\mu}_j$

und mit einem modifizierten stoffabhängigen Probenahmefaktor:

$$C_{Gy, \text{mod}} = C_A \cdot C_V \cdot C_{AS} \cdot C_{\mu} \quad (2.170)$$

(lt. Gy gilt Gl. (1.70); dies ist aber m.E nicht sinnvoll, da mit ungleichmäßigerer Stückform, steigender Stückgrößenverteilungsbreite und größerer Abweichung vom Aufschluß, d.h.

zunehmender Heterogenität, die erforderliche Mindestprobenmasse wohl ansteigen müßte !!!)

$$C_A = V_{\text{Partikel}} / V_{\text{Würfel}} = V_{p_i} / d_{mi}^3 = 0,2 \dots 0,7 \quad \text{Stück- oder Partikelformfaktor der Klasse } i \text{ (Bezug Würfel !)}$$

$$C_A = \pi/6 = 0,524$$

Kugel,

$$\Rightarrow C_A \approx 0,5$$

da meist kugelig

$$C_A = 1$$

Würfel,

$$C_A = 0,2$$

plattig flach o. stabförmig (?? nach Gy)

$$\text{z.B. für } l/d = 2 \quad C_A = \frac{\pi \left(\frac{1}{l/d} \right)^2}{4 l^3} = \frac{\pi}{4 \left(\frac{1}{d} \right)^2} \approx 0,2$$

C_V Stück- oder Partikelgrößenverteilungsparameter, kennzeichnet die Breite der Verteilung der Klassen i

$$C_V = \sum_i \frac{d_{mi}^3}{d_{95}^3} \cdot \mu_i = d_m^3 / d_{95}^3$$

D.h., in Gl.(1.169) müßte eigentlich stehen d_m^3 , da $C_V \cdot d_{95}^3 \equiv d_m^3$

d_{95}/d_5	1	1 ... 2	2 ... 4	> 4
C_V	1	0,75	0,5	0,17... 0,25 ...0,4

C_{AS} Aufschlußparameter

$$0 \leq C_{AS} \leq C_{AS, \max} = 1$$

$$C_{AS} = \sqrt{d_{AS} / d_{95}}$$

d_{AS} Aufschlußstück- oder -partikelgröße der interessierenden Komponente, bei der 100% Aufschlußgrad

d_{95}/d_{AS}	≤ 1	2	5	10	20	50	100	200	500	1000
C_{AS}	1	0,71	0,45	0,32	0,22	0,14	0,1	0,07	0,05	0,03

Problem: Je schlechter der Aufschluß je kleiner die notwendige Probemenge ??

C_μ Parameter zur Kennzeichnung der Zusammensetzung μ_j

$$0 \leq C_\mu \leq C_{\mu, \max}$$

Die 0 gilt für ideale Homogenität.

$$C_{\mu, \max} = \frac{(1 - \mu_j)}{\mu_j} \cdot \left[(1 - \mu_j) \cdot \frac{\rho_{sj}}{\rho_s} + \frac{1}{\rho_s} \sum_k \rho_{sk} \mu_{jk} \right]$$

bzw. wenn alle k Dichteklassen in einer Ersatzkomponenten zusammengefaßt werden:

$$C_\mu = \frac{1 - \mu_j}{\mu_j} \cdot \left[(1 - \mu_j) \cdot \frac{\rho_{sj}}{\rho_s} + \mu_j \right] \quad (2.171)$$

Für sehr geringe Gehalte (z.B. Schadstoffe o. Verunreinigungen !!) sind $\mu_j \ll 1$ und mit $\rho_{sj} \approx \bar{\rho}_s$ gilt:

$$C_\mu \approx \frac{1}{\mu_j},$$

d.h. $m_{SP, \min} \sim 1/\mu_j$.

Gl. (1.168) führt zu Entnahmeverhältnissen (-wahrscheinlichkeiten) von

$$\frac{m_{SP, \min}}{m_{\text{ges}}} = 0,001 \dots 0,1 \quad (2.162a)$$

Bei sehr heterogenen Gütern, z.B. Recyclingmaterialien, kann es praktisch bis zu 20 % der Prüfgutmasse betragen.

2.3.3 Auswahl der Probenentnahmemethode

Die Probenentnahmemethode legt die Verteilung der Entnahmestellen für die Einzelproben über das Prüfgut fest. Hierbei ist im besonderen Maße die großräumige (bzw. langzeitliche) Verteilungsstruktur des Prüfmerkmals im Prüfgut zu berücksichtigen, wofür geeignete mathematische Methoden entwickelt wurden [4.14].

Die Entnahme repräsentativer Einzelproben sollte in der Regel aus einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen, nach Möglichkeit mengenmäßig vergleichmäßigten Gutstrom erfolgen. Nur sehr flache Schüttungen feinkörniger Güter (etwa Partikelgrößen < 10 mm) lassen eine repräsentative Einzelprobenentnahme auch aus dem ruhenden Gut zu.

Die einzige Methode, mit der systematische Fehler bei richtiger technischer Durchführung mit Sicherheit ausgeschlossen werden können, ist die Entnahme repräsentativer Gutscheiben quer zur Gutstromrichtung. Dabei lassen sich verschiedene Vorgehensweisen abgrenzen (s. Lit.).

Gl. (2.169) führt u.U. zu sehr hohen Gesamtprobenmengen, deren Aufbereitung dann sehr aufwendig ist. Mit einem vertretbaren Aufwand läßt sich eine minimale Einzelprobenmasse $m_{EP, \min}$ auch wie folgt ermitteln:

$$m_{SP, \min} = C_P \cdot d_o^a \quad (2.172)$$

C_P empirischer Probennahmefaktor, z.B. $C_P \approx 1000 \text{ t/m}^3$

$a = 1 \dots 3$

Theoretisch ist bekanntlich nur $a = 3$ gerechtfertigt:

Stark vereinfacht sollten sich etwa $n_{SP} \approx \mathbf{1000 \text{ Partikeln}}$ in einer statistisch repräsentativen Sammelprobe befinden. Die Sammelprobenmasse ist mit der Einzelpartikelmasse m_P und der Feststoffdichte $\rho_s \approx 2 \text{ g/cm}^3$ folglich

$$\boxed{m_{SP} = n_{SP} \cdot m_P \approx n_{SP} \cdot \rho_s \cdot \frac{\pi}{6} d^3} \quad (2.172a)$$

- für $d = 1 \text{ mm}$ ist $m_{SP} = 10^3 \cdot 2 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 = 1 \text{ g}$
- für $d = 1 \text{ cm}$ ist $m_{SP} = 10^3 \cdot 2 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,5 \text{ cm}^3 = 1 \text{ kg}$
- für $d = 10 \text{ cm}$ ist $m_{SP} = 10^3 \cdot 2 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 = 1 \text{ t}$

Verallgemeinert läßt sich also sagen, daß die erforderliche Mindestmasse der Sammelprobe bei

- $d \approx 1 \text{ mm}$, $m_{SP} \approx 1 \dots \text{g}$
- $d \approx 10 \text{ mm}$, $m_{SP} \approx 1 \dots \text{kg}$;
- $d \approx 100 \text{ mm}$, $m_{SP} \approx 1 \dots \text{t}$;

liegen wird.

Demgemäß wurde zur Prüfung von Massengütern wie z.B. feste Brennstoffe die **minimale Einzelprobenmasse** $m_{EP, \min}$ vereinbart (DIN 51 701):

- für $d_{95} < 120 \text{ mm}$

$$m_{EP, \min} = 0,06 \frac{\text{kg}}{\text{mm}} \cdot d_{95} \quad (2.172a)$$

- für $d_{95} > 120 \text{ mm}$

$$m_{EP, \min} = 6 \text{ kg} \cdot \left(\frac{d_{95}}{120 \text{ mm}} \right)^3 \quad (2.172b)$$

Die Mindestanzahl der Einzelproben $n_{EP, \min}$ ist in Abhängigkeit vom Probenahmeort (Gutströme, ruhendes Gut: Lager, Eisenbahnwagen, Kanal- u. Seeschiffe)

$$n_{EP, \min} = C_{n/m} \cdot m_{\text{ges}} \quad (2.173)$$

$C_{n/m} = (0,2 \dots 4) \cdot 1/10 \text{ t}$ Probenanzahlfaktor

Die Öffnung der Probenahmegeräte muß mindestens

$$b_{P, \min} = 3 \cdot d_{95} \quad (2.174)$$

betragen (siehe auch Kap. Bunkerauslegung 6.3 !).

2.3.4 Bestimmung der optimalen Einzelprobenanzahl

Nach Festlegung der Mindestmasse der Sammelprobe und Auswahl einer geeigneten Probenentnahmemethode ist die Sammelprobenmasse durch eine bestimmte Anzahl von Einzelproben zu realisieren. Bei vorgegebenem Prüf- gutumfang ändern sich mit der Anzahl der Einzelproben deren räumliche oder zeitliche Abstandsverhältnisse. Das wirkt sich auf den Fehleranteil aus, der bei der Probenentnahme durch die langzeitlichen Merkmalschwankungen im Gutstrom verursacht wird. Für das Festlegen der optimalen Einzelprobenanzahl sind gegebenenfalls die korrelativen Zusammenhänge in der Zusammensetzung benachbarter Gutelemente mit zu beachten (4.3, 4.13, 1.23]. Die jeweils erforderliche Einzelprobenanzahl wird in Abhängigkeit von den Schüttguteigenschaften, der angewandten Probenentnahmemethode

und den ökonomischen Erfordernissen festgelegt (siehe z. B. [4.13, 4.14, 4.181]). Allgemein ist zu empfehlen, zur Minimierung des Fehlers ohne merkliche Beeinflussung des Gesamtaufwandes die Anzahl der Einzelproben möglichst groß und die Einzelprobenmasse entsprechend möglichst klein zu wählen. Dabei sind jedoch obere und untere Grenzen zu beachten. So soll z. B. die Einzelprobenmasse mindestens so groß sein, daß immer auch mehrere Größtkörner mit erfaßt werden können. In vielen Fällen, vor allem bei gröberen Körnungen, dürfte die Mindestmasse der Einzelproben durch die technischen Randbedingungen bestimmt sein. Die Einzelprobenanzahl läßt sich mit Hilfe von Näherungsbeziehungen bestimmen, die sich aus der Grundforderung ergeben, daß der Vertrauensbereich des an einer repräsentativen Sammelprobe gemessenen Mittelwertes höchstens gleich der zugelassenen Fehlergrenze werden darf (siehe z. B. [3.12, 4.131]):

Die **minimale Anzahl der Einzelproben** ist entsprechend den Vertrauensintervallschätzungen (mittlerer Fehler des Mittelwertes), wobei

$$\mu_j = \bar{\mu}_j \cdot \left(1 \pm \frac{t_{n-1, 1-\alpha} \cdot \sigma_\mu}{\sqrt{n} \cdot \bar{\mu}_j} \right) \quad (2.175)$$

wobei für den letzten Term meist $\pm 2,5$ % relativer Fehler abgeschätzt werden,

$$n_{EP, \min} = \left(\frac{t_{n-1, 1-\alpha} \cdot \sigma_\mu}{\bar{\mu}_j - \mu_j} \right)^2 = \left(t_{n-1, 1-\alpha} \cdot \frac{\left(\frac{\sigma_\mu}{\bar{\mu}_j} \right)}{\left(\frac{\Delta\mu_j}{\bar{\mu}_j} \right)} \right)^2 \quad (2.176)$$

So z.B. $t_{17, 0,95} = 2,11$ ist $n_{EP, \min} = \left(2,11 \cdot \frac{0,05}{0,025} \right)^2 = 18$ Einzelproben

Zur praktischen Anwendung dieser Näherungsbeziehung sind Voruntersuchungen und regelmäßige Wiederholungsuntersuchungen mit dem jeweils vorliegenden Prüfgut und Probenahmesystem erforderlich.

2.3.5 Technische Durchführung der Probennahme

Der Einfluß der Fehler der technischen Durchführung der Probenentnahme auf den Gesamtfehler läßt sich mit statistischen Methoden nicht beschreiben. Er ist nur auf der Grundlage aufwendiger experimenteller Untersuchungen bzw. langjähriger Erfahrungen zu Probenahmeproblemen abzuschätzen. Diese Fehler müssen durch eine zweckmäßige konstruktive Gestaltung und Betriebsweise der Probenentnahmevorrichtungen auf vernachlässigbare Werte reduziert werden.

Dabei sollte, wie bereits ausgeführt, wegen der Gefahr größerer systematischer Fehler die **Einzelprobenentnahme aus ruhendem Schüttgut** bis auf wenige Ausnahmen grundsätzlich vermieden werden.

Für die technische Durchführung der **Probenentnahme aus Gutströmen** ist eine große Zahl mechanisierter bzw. automatisierter Vorrichtungen für Schüttungen und Mehrphasensysteme wie Suspensionen, Aerosuspensionen, begaste Flüssigkeiten entwickelt worden (siehe z.B. [4.3, 4.12, -1.13]). Zu bevorzugende Orte für die Entnahme der Einzelproben sind die Übergabestellen an Fördermitteln .

Auch bei der Probenverarbeitung ist besonderes Augenmerk auf die Vermeidung systematischer Fehler zu legen, die z.B. durch Verunreinigungen, Probenverluste u.a. entstehen können. Der unvermeidbare statistisch zufällige Fehler der Probenverarbeitung wird vor allem durch das Mischen und Teilen bestimmt. Bei der Ermittlung stofflicher Eigenschaften ist von Vorteil, daß man die durch Mischen erreichbare stochastische Homogenität eines körnigen Stoffes durch vorhergehende Zerkleinerung erhöhen und somit den Teilungsfehler verringern kann. Auf diese Weise gelangt man zu den repräsentativen Endproben relativ geringer Masse, die für die meisten stofflichen Analysemethoden unerlässlich sind.

Die Genauigkeit der Probenteilung hängt auch von der **Teilungsmethode** ab. Die Teilung ist um so besser, je größer die Anzahl der Teilmengen ist, in die das Ausgangsgut zerlegt wird. Zur Anwendung kommen vor allem das Aufkegeln und Vierteln, das teilende Schaufeln, das Teilen mittels Riffelteilers und in neuerer Zeit, insbesondere auch innerhalb automatisierter Probennahmesysteme, das sektorielle Probeteilern mittels Segmentteilers bzw. Rotationsprobenteilers (siehe z.B. [4.3]).

zusätzliche Literatur:

- /1/ -: DIN 51 701/01 bis 04 Prüfung fester Brennstoffe, Probenahme und Probenvorbereitung 8/1985
- /2/ Gy, P.: Sampling of particulate materials, Elsevier 1979
- /3/ Sommer, K.: Probenahme von Pulvern und körnigen Schüttgütern - Grundlagen, Verfahren, Geräte
Springer Verlag, Berlin 1979
- /4/ Sommer, K.: Sampling of powders and bulk materials, Springer Verlag, Berlin 1986
- /5/ Stoepler, M.: Probennahme und Aufschluß, Springer Verlag, Berlin 1994 (→ nur bed. geeignet „Urania“)

2.4 Physikalisch-chemische Charakterisierung und Analytik

2.4.1 Partikelgrößenmessung

Streulichtmethoden

Die Höhe der empfangenen Lichtintensität I als Maß der Strahlungsstärke (= Energiestrom/Fläche in W/m^2) ist im wesentlichen abhängig von der Partikelgröße d , der Wellenlänge des einfallenden Lichtes (z.B. $\lambda = 633 \text{ nm}$ für He-Ne-Laser), dem Streuwinkel θ und dem Brechungsindex n ; für homogene isotrope Kugel siehe Theorie von G. MIE (1908):

$$I = I_0 \cdot f(d, \theta, \lambda, n) \quad (2.200)$$

I_0 Intensität des einfallenden Lichtes

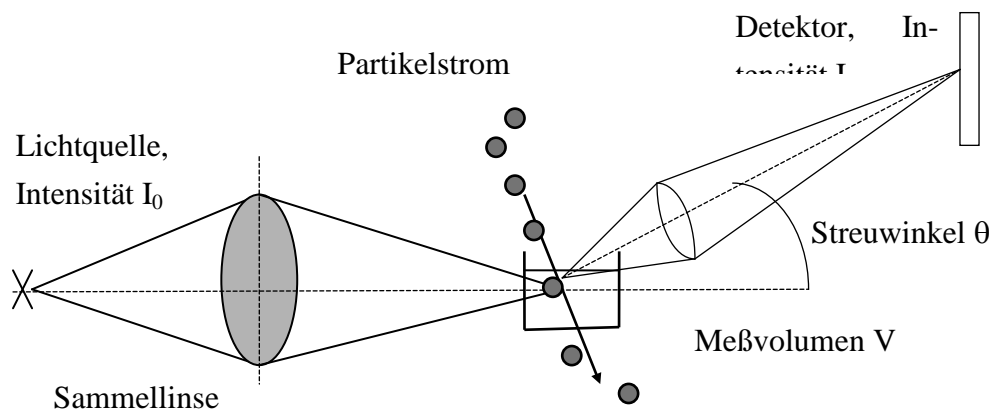


Bild 2.1: Meßprinzip einer Streulichtmessung, Bild F 2.20

Bild F 2.21

Für den Bereich der **FRAUNHOFER-Beugung** am Spalt/Gitter muß die charakteristische Abmessung $d > 5 \lambda$ sein. Dieses Gitter wird nun durch Kreisringblenden (Durchmesser D_1, D_2) und durch eine Monoschicht der Partikeln gebildet (verdünnte Suspensionen oder Aerosole), deren **Bewegung** das **Beugungsmuster nicht ändert**. Damit ist auch eine Messung bei kontinuierlicher Zufuhr möglich. Die empfangene Lichtintensität hängt sehr stark vom Streuwinkel ab. Sie ist an der hellsten Stelle bei $\theta = 0^\circ$ (sog. POISSON-Fleck) $I \sim d^4$ sowie für $\theta \neq 0^\circ$ $I \sim d^2$. Gemessen wird die relative Lichtenergie ΔE

$$\Delta E_{D_1 \dots D_2} = k_i \sum_{i=1}^z \Delta Q_{0,i} d_i^2 \left[(J_0^2 + J_1^2)_{D_1} - (J_0^2 + J_1^2)_{D_2} \right] \quad (2.201)$$

k_i, J_0, J_1 Konstanten

$\Delta Q_{0,i}$ Anzahlanteile

Diese Gleichung läßt sich bei bekannten Konstanten nach den unbekanntem Anzahlanteilen $\mu_{0,i} \equiv \Delta Q_{0,i}$ in den Größenklassen i auflösen.

Bild F 2.20

Im Übergangs- oder **MIE-Bereich**, d.h. $d \approx \lambda$, besteht ebenfalls keine Symmetrie der Streulichtverteilung. Es bildet sich ein Maximum bei $\theta = 0^\circ$ heraus (sog. Vorwärtskeule).

Wenn die Partikelgröße $d < \lambda$ kleiner ist als die Wellenlänge des beleuchtenden Lichtes, z.B. in einer molekular- oder kolloiddispersen Lösung, tritt eine gleichmäßige winkelunabhängige Streuung beim Durchgang auf (TYNDALL-Effekt). Dabei wird das Licht in Abhängigkeit von der Partikelgröße, -form und -art polarisiert und zwar senkrecht zur einfallenden Strahlrichtung am stärksten.

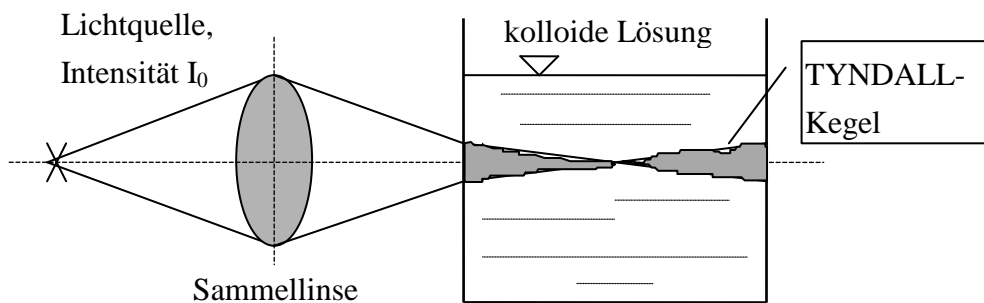


Bild 2.2: Lichtstreuung in einer kolloidalen Lösung, Bild F 2.20

Bild F 2.22

Bei monodispersen kugelförmigen Partikeln in verdünnter Dispersion gilt für die gesamte Streulichtintensität I nach **RAYLEIGH** $d < \lambda/10$:

$$I/I_0 = 9 \pi^2 \cdot \frac{c_n \cdot V \cdot V_P^2}{\lambda^4 a_D^2} \cdot \left(\frac{n_{B,P}^2 - n_B^2}{n_{B,P}^2 + 2 \cdot n_B^2} \right)^2 \cdot \sin^2 \theta \quad \text{bzw.}$$

$$I/I_0 = \frac{\pi^4}{4} \cdot \frac{c_n \cdot V \cdot d^6}{\lambda^4 a_D^2} \cdot \left(\frac{n_{B,P}^2 - n_B^2}{n_{B,P}^2 + 2 \cdot n_B^2} \right)^2 \cdot \sin^2 \theta \quad (2.202)$$

a_D Abstand zwischen Streulichtemitter und Detektor

c_n Anzahlkonzentration der Partikeln (Anzahl/ml Dispersion)

V Streuvolumen der Dispersion

V_P Partikelvolumen

λ Wellenlänge des einfallenden Lichtes (= 633 nm für He-Ne-Laser)

Wellenlänge der einzelnen Farbbereiche des Lichtes λ in nm						
UV - Violett - Blau - Grün - Gelb - Orange - Rot - Infrarot						
390	430	490	570	600	710	770

Die Streulichtintensität ist folglich proportional der **Anzahlkonzentration** der Partikeln, \sim der **Partikelgröße d^6** und abhängig von einem ausreichenden Unterschied der Brechungsindizes von Partikel und Lösung.

$n_{B,P}$ Brechungsindex des Partikels

n_B Brechungsindex des Dispersionsmittels mit

$$n_B = \frac{c_{\text{Vakuum}}}{c} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \geq 1 \quad (2.203)$$

$c_{\text{Vakuum}} = 299\,792 \text{ km/s}$ Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ($299\,711 \text{ km/s}$ in Luft (\Rightarrow Vakuum \equiv Luft), $225\,000 \text{ km/s}$ in Wasser) wobei $c = \lambda / T$ mit T Schwingungsperiode

α Einfallswinkel des Lichtstrahles zur Normalen (Senkrechten) der Grenzfläche gemessen

β Brechungswinkel des Lichtstrahles zur Normalen der Grenzfläche

2.4.2 Partikeldiffusion in kolloiddispersen Stoffen

Es besteht ein direkter Zusammenhang der Größe der Submikrometer-Partikeln und der Mobilität infolge der hier wirksamen Diffusion durch die BROWN'schen Molekularbewegung. Der aus einem Volumenelement herausgehende Partikeltransport (- Vorzeichen) wird nach dem **1. FICK'schen Gesetz** durch den flächenbezogenen Diffusionsmolenstrom j_c aufgrund eines räumlichen Gradienten der Molkonzentration der Partikeln $\text{grad } c_p$ beschrieben:

Bild F 2.23

$$j_c \equiv \frac{dn_p}{A dt} = - D_p \text{ grad } c_p \text{ in } \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} = \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{m}} \quad (2.210)$$

D_p Partikel-Diffusionskoeffizient in m^2/s

$n_p = m_p / M_p$ Molzahl = Masse/Molmasse der Partikeln

Hierbei wird vorausgesetzt, daß sich die Konzentration während der Diffusion nicht ändert, d.h. **grad $c_p \neq f(t)$** .

Das ist jedoch eher der Ausnahmefall. Praktisch wird sie sich während der Diffusion ständig zeitlich ändern. Wird nun die **zeitliche Abnahme** der Partikel-Molkonzentration dc_p/dt (- Akkumulation) in einem Volumenelement dV betrachtet (ohne Konvektionsströmung, Quellen und/oder Senken):

Akkumulation \equiv Differenz der Eingangs- und Ausgangsströme

$$\begin{aligned} \frac{d\left(\frac{m_p}{M_p V}\right)}{dt} &= \frac{d(n_p / V)}{dt} = \frac{dc_p}{dt} \equiv \frac{d(n_p / t)}{dV} = \frac{d(- D_p \text{ grad } c_p)}{d(V / A)} \quad (2.211) \\ &= D_p \cdot \frac{d(- \text{grad } c_p)}{d(V / A)} = D_p \cdot \text{div}(\text{grad } c_p) \end{aligned}$$

$$\text{div}(\dots) = \frac{\partial(\dots)}{\partial x} + \frac{\partial(\dots)}{\partial y} + \frac{\partial(\dots)}{\partial z} \quad \text{Divergenz (Mengenabnahme oder -verlust,}$$

- Vorzeichen !)

Aus der Kombination mit dieser vereinfachten Schreibweise der Kontinuitätsgleichung geht bei Konzentrationsunabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten das **2. FICK'sche Gesetz** hervor:

$$\boxed{\frac{\partial c_p}{\partial t} = D_p \cdot \text{div}(\text{grad } c_p) = D_p \cdot \Delta c_p = D_p \cdot \nabla^2 c_p} \quad (2.212)$$

$$\nabla(\cdot) = \text{grad}(\cdot) = \frac{\partial(\cdot)}{\partial x} \cdot \mathbf{i} + \frac{\partial(\cdot)}{\partial y} \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial(\cdot)}{\partial z} \cdot \mathbf{k} \quad \text{NABLA-Operator (Vektor!)}$$

$$\Delta(\cdot) = \nabla(\cdot) \cdot \nabla(\cdot) = \frac{\partial^2(\cdot)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2(\cdot)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2(\cdot)}{\partial z^2} \quad \text{LAPLACE-Operator}$$

Eine vereinfachte Schreibweise für axiale Diffusion liefert:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial t} \right)_x = D_p \cdot \left(\frac{\partial^2 c_p}{\partial x^2} \right) \quad (2.213)$$

mit den Randbedingungen

- für $x \leq 0 \Rightarrow c_p(x, t) = c_{p,0}$, d.h., am linken Rand liegt bei Beginn der Diffusion die Partikelkonzentration $c_{p,0}$ vor (Konzentrationsprung) und
- für $x > 0 \Rightarrow c_p(x, t) = c_{p,1}$ im Volumenteil rechts davon wird eine wesentlich geringere Konzentration der Partikeln $c_{p,1}$ angetroffen.

Damit folgen die Lösungen

$$\frac{\partial c_p(x, t)}{\partial x} = \frac{c_{p,0} - c_{p,1}}{\sqrt{4 \pi D_p t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 D_p t}\right) \quad (2.214)$$

$$c_p(x, t) = c_{p,0} - (c_{p,0} - c_{p,1}) \cdot \frac{1}{\sqrt{2 \pi}} \cdot \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{x^2}{4 D_p t}\right) \quad (2.215)$$

bzw. modifiziert in der englischen Schreibweise

$$c_p(x, t) = c_{p,0} - (c_{p,0} - c_{p,1}) \cdot \text{erf}(w) \quad (2.216)$$

$$\text{mit der Variablentransformation } w = \frac{x}{\sqrt{4 D_p t}} = \frac{x}{2 \sqrt{D_p t}} \quad (2.217)$$

und dem verdoppelten normierten halbseitigen GAUß'schen Fehlerintegral

(error-function) sowie mit der Integralformel $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-z^2] dz = \sqrt{\pi}$

$$\text{erf}(w) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^w \exp[-z^2] dz = \frac{2}{\sqrt{2 \pi}} \int_0^w \exp\left[-\frac{z^2}{2}\right] dz = 0 \dots 1, \quad (2.218)$$

wobei hier an der Stelle $w = 0$ der größte Anstieg ist (maximale Verteilungsdichte):

$$Q(w) = \frac{1}{\sqrt{2 \pi}} \int_{-\infty}^w \exp\left[-\frac{z^2}{2}\right] dz = 0,5 + \frac{1}{\sqrt{2 \pi}} \int_0^w \exp\left[-\frac{z^2}{2}\right] dz = \frac{1}{2} + \frac{\text{erf}(w)}{2} = 0 \dots 1 \quad (2.219)$$

Dieser Maximalwert befindet sich sonst allerdings beim Erwartungswert $x = \mu$, wenn allgemein $\sigma \neq 1$ und $\mu \neq 0$ gelten:

$$Q(x) = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2 \pi}} \int_{-\infty}^x \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \mu_x}{\sigma_x}\right)^2\right] dx \quad (2.220)$$

Der Diffusionskoeffizient D_p ist daher als Varianz σ_x^2 der axialen Partikelkonzentrationsverteilung $\sigma_x^2 = 2 D_p \cdot t$ zum Zeitpunkt t interpretierbar. Die Standardabweichung

$$\sigma_x = |x_i - x_0| = \sqrt{2 D_p \cdot t_i} \quad (2.221)$$

stellt eine charakteristische Diffusionslänge oder -dicke dar, bei der

$$c_p(x, t) = c_{p,0} - (c_{p,0} - c_{p,1}) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{2 D_p t}{4 D_p t} = -\frac{1}{2}\right) \quad (2.222)$$

$$c_p(x, t) = c_{p,0} - (c_{p,0} - c_{p,1}) \cdot (0,5 \pm 0,34) \quad (2.223)$$

wird.

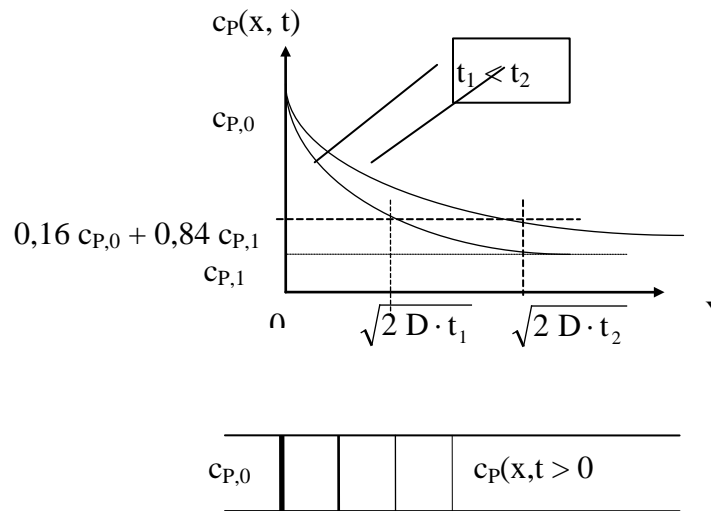


Bild 2.3: Konzentrationsverlauf für axiale Diffusion, Bild F 2.23

Bei Messung der örtlichen Verteilungsdichte der Partikelkonzentration zu verschiedenen Zeiten t_1, t_2

$$\frac{dc_p}{dx} = \frac{c_{p0}}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi D_p t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 D_p t}\right) \quad (2.224)$$

läßt sich damit der Diffusionskoeffizient auch aus der Varianz

$$\sigma_x^2 = 2 D_p \cdot t \quad (2.225)$$

oder aus den Maximalanstiegen bei $x = 0$

$$D_p = \frac{1}{4 \pi t} \cdot \left(\frac{c_{p,0} + c_{p,1}}{(\partial c_p / \partial x)_{\max}} \right)^2 \quad (2.226)$$

ermitteln.

Den Zusammenhang zwischen dem Partikel-Diffusionskoeffizienten D_p und der treibenden Impulskraft der Fluidteilchen durch deren kinetischen Energie bei einer Temperatur T und dem Fluidreibungswiderstand f_R liefert die EINSTEIN-Gleichung:

$$D_p = k_B \cdot T \cdot f_R \quad (2.227)$$

$k_B = R / N_A$ BOLTZMANN-Konstante ($= 1,380658 \cdot 10^{-23}$ J/K)

T Temperatur

Mit der sog. Reibungskraft F_R - besser Widerstandskraft F_W - des Fluides:

- $F_R \equiv F_W \propto u$ und formal $F_R = f_R \cdot u$ oder besser: $F_W = c_w A_p \rho_f u^2 / 2$
 und $c_w = 24 / Re$ mit der Partikel-REYNOLDS-Zahl $Re = u d \rho_f / \eta$
 folgt $F_W = 3 \pi d \eta u$ für laminare Umströmung von Kugeln ($Re < 1$
 STOKES-Bereich)

- $F_R \equiv F_W \propto u^2$, besser: $F_W = c_w A_p \rho_f u^2 / 2$ und $c_w = \text{const.} = 0,44$ für turbulente Umströmung von Kugeln ($10^3 < \text{Re} < 10^5$ NEWTON-Bereich) erhält man für Flüssigkeiten als Dispersionsmittel (Viskosität η) die sog. EINSTEIN-STOKES-Gleichung

$$d = \frac{k_B T}{3 \pi \eta D_p} \quad (2.228)$$

Bild F 2.22

bzw. den Partikel-Diffusionskoeffizienten D_p mit Berücksichtigung der KNUDSEN-Diffusion mittels der CUNNINGHAM-Korrektur (siehe auch Gl. (4.8a))

$$C_u = \left\{ 1 + \text{Kn} \cdot \left[2,492 + 0,84 \cdot \exp\left(-\frac{0,435}{\text{Kn}}\right) \right] \right\}^{-1} \quad (2.229)$$

$$D_p = \frac{k_B T C_u}{3 \pi \eta d} \quad (2.230)$$

2.4.3 Oberflächenmessung

Außer der Berechnung der spezifischen Oberfläche auf Grundlage der Partikelgrößenverteilung (siehe 1.2.2.3.) besteht die Möglichkeit, einen von der Oberfläche abhängigen physikalischen Effekt zu messen und damit die spezifische Oberfläche zu berechnen.

2.4.3.1 Permeabilitätsmethoden

Bei den **Permeabilitätsmethoden** wird die zu untersuchende Probe in eine kleinen Hohlzylinder als Zufallspackung eingebracht und angemessen verdichtet. Bei bekannter Geometrie und Porosität des "Pfropfens" läßt sich aus dem Widerstand, den ein Fluid beim Durchströmen erfährt, auf die volumenbezogene Oberfläche schließen. Dieser Widerstand ist um so größer, je feiner die Körnung des Pfropfens unter sonst gleichen Bedingungen ist.

Permeabilitätsmessung \Rightarrow siehe auch Praktikum Partikelgrößenanalyse Bild F 2.24

Stellt man die Gl. (2.240) zur Berechnung des Druckverlustes in Partikelbetten

$$\frac{\Delta p}{h_b} = k_1 \frac{\eta u}{d_{ST}^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + k_2 \frac{\rho_f u^2}{d_{ST}} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \quad (2.240)$$

- der erste Term dieser Gleichung ist offensichtlich bei vorwiegender Zähigkeitswirkung $\sim \eta u$ wesentlich,
- der zweite dagegen bei dominierenden Trägheitskräften $\sim \rho_f u^2$.

wie folgt um:

$$\frac{\Delta p}{h_b \cdot u} = k_1 \frac{\eta}{d_{ST}^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + k_2 \frac{\rho_f}{d_{ST}} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot u, \quad (2.241)$$

so erfüllt $\frac{\Delta p}{h_b \cdot u} = f(u)$ bei Gültigkeit dieses Widerstandsgesetzes die Gleichung einer Geraden. Mißt man Δp für verschiedene u bzw. $\rho_f \cdot u$ und sind h_b , ρ_f , η , ε , k_1 und k_2 bekannt, so kann die volumenbezogene Oberfläche sowohl aus dem Ordinatenabschnitt als auch aus dem Anstieg der Geraden bestimmt werden (Beachte: $d_{ST} = 6 \text{ V/A}_{S,K}$). Dies bildet die physikalische Grundlage für die Permeabilitätsmethoden zur Oberflächenbestimmung.

2.4.3.2 Adsorptionsmethode der Oberflächenmessung

Das Prinzip der Oberflächenmessung durch Sorption beruht darauf, daß die Oberfläche eines **Adsorbens** (Feststoffes) Gasmoleküle (**Adsorptiv**) oder Moleküle eines in einer Flüssigkeit gelösten Stoffes in bestimmter Menge adsorbiert und diese adsorbierte Menge (**Adsorpt**) unter gewissen Bedingungen proportional der absoluten Größe der Oberfläche ist (vgl. auch DIN 66 131).

Da ein an der Feststoffoberfläche sorbiertes Gasmolekül eine bestimmte, von der Art des Gases abhängige Fläche $A_{M,g}$ einnimmt, läßt sich die beladene Feststoffoberfläche A_S (= **Adsorbat**) unter der Annahme einer dichten Monoschichtpackung der Adsorbttmoleküle berechnen:

$$\boxed{A_S = A_{M,g} \cdot N_A \cdot V_{g,mono} / V_{m,l}} \quad (2.1)$$

$A_{M,g}$ Platzbedarf eines Adsorptmoleküls

N_A AVOGADRO-Zahl

$V_{m,l}$ Molvolumen des kondensierten Adsorpt, siehe Gl.(2.18) (m^3/kmol)

$V_{g,mono}$ Adsorptvolumen der monomolekularen Schicht

Mit den nachfolgend beschriebenen Adsorptionsmethoden wird das Adsorptvolumen der Monoschicht $V_{g,mono}$ ermittelt.

2.4.3.2.1 Gasadsorption und BET-Methode

Bei sehr kleinen relativen Gaspartialdrücken p (gewöhnlich $p/p_0 \ll 0,1$) beobachtet man einen linearen Anstieg des Adsorptmengenanteiles X_g (Beladung in g/g) in Abhängigkeit vom Partialdruck bzw. -verhältnis des Adsorptives (Gases bei $T < T_{krit}$) - analog zur Gasabsorption bzw. -löslichkeit in Flüssigkeiten nach dem HENRY'schen Gesetz:

$$V_g = C_A \cdot p \text{ bzw. } X_g = C_A^* \cdot p / p_0 \quad (2.2)$$

V_g ist das Adsorptvolumen

C_A Adsorptionskonstante

$p_0(T)$ der Sättigungsdampfdruck des verwendeten Gases bei der Adsorptionstemperatur T

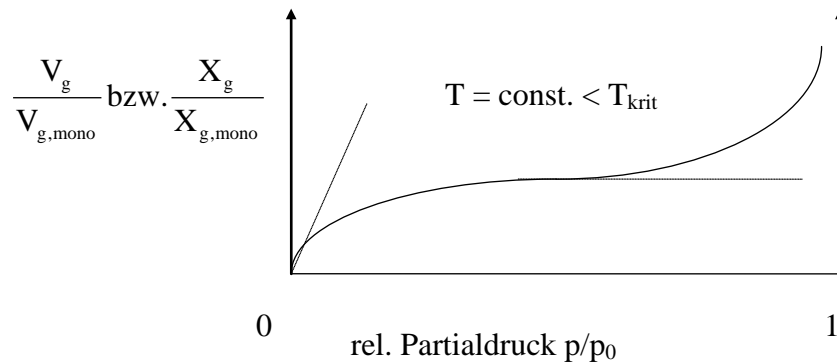


Bild 2.4: Adsorptionsisotherme

Mit zunehmenden Druck, gewöhnlich $p/p_0 < 0,1$, scheint sich jedoch die Beladung einem Grenzwert zu nähern, der von LANGMUIR als monomolekulare Belegung der Oberfläche gedeutet wurde:

$$\frac{V_g}{V_{g,mono}} = \frac{C_L \cdot p/p_0}{1 + C_L \cdot p/p_0} \quad (2.3)$$

$V_{g,mono}$ das Adsorptvolumen der monomolekularen Schicht

$$C_L = \exp\left[\frac{\Delta H_m}{R \cdot T}\right] \quad (2.4)$$

ΔH_m freiwerdende molare Adsorptionsenthalpie der Monoschicht (= Phasenumwandlungswärme bei konstanter Temperatur infolge der Bindungskräfte bzw. Bindungsenergie zwischen Adsorbens und Adsorptiv)

Im Exponenten steht das Verhältnis der Bindungsenergie der Adsorption zur kinetischen Energie der Gasmoleküle.

Allerdings wird bei höheren Gaspartialdrücken der Beladungsanstieg in der Regel immer steiler.

Dies ist zunächst auf die Adsorption in mehreren Schichten zurückzuführen (Bild 1.5). Nach BRUNAUER, EMMET und TELLER gilt bei der Adsorption von n möglichen Schichten:

$$\frac{V_g}{V_{g,mono}} = \frac{C_{BET} \cdot p/p_0}{1 - p/p_0} \cdot \frac{1 - (n+1) \cdot (p/p_0)^n + n \cdot (p/p_0)^{n+1}}{1 + (C_{BET} - 1) \cdot p/p_0 - C_{BET} \cdot (p/p_0)^{n+1}} \quad (2.5)$$

$$C_{BET} = \exp\left[\frac{\Delta H_m - \Delta H_{multi}}{R \cdot T}\right] \quad (2.6)$$

ist eine von der Temperatur abhängige Adsorptionskonstante, mit

ΔH_m freiwerdende molare Adsorptionsenthalpie der Monoschicht

ΔH_{multi} molare Bindungsenthalpie (-energie) von n Multischichten bei abnehmender Intensität der Bindungen, $\cong \Delta H_K$ Kondensationsenthalpie des Gases bzw. $\cong -\Delta H_V$ Verdampfungsenthalpie des Kondensates

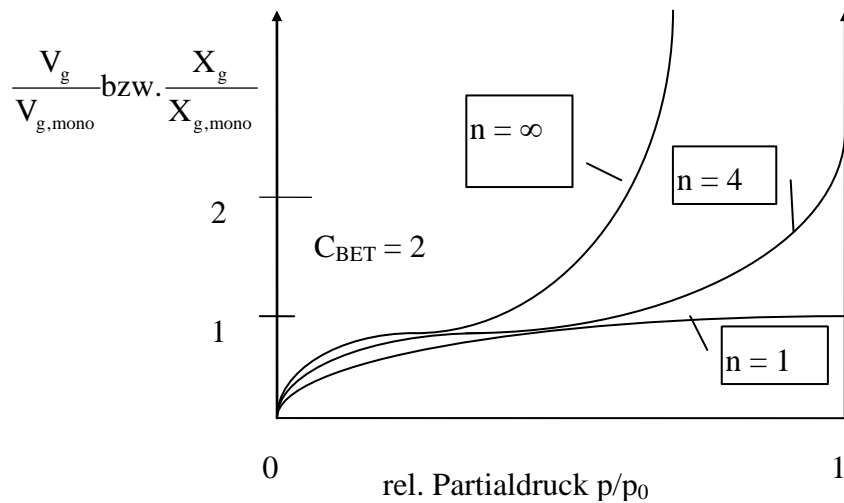


Bild 2.5: Mehrschichtadsorption

Für den Grenzübergang unendlicher Schichtenzahl $n \rightarrow \infty$ erhält man die sog. BET-Gleichung, die die isotherme Sorption im Bereich des relativen Druckes $0,05 \leq p/p_0 < 0,35$ beschreibt [105]:

$$\frac{V_g}{V_{g,\text{mono}}} = \frac{p/p_0}{1 - p/p_0} \cdot \frac{C_{\text{BET}}}{1 + (C_{\text{BET}} - 1) \cdot p/p_0} \quad (2.7)$$

Aus Gl.(2.7) läßt sich durch Umformen eine Geraden-Gleichung ableiten:

$$\frac{p/p_0}{V_g(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_{g,\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} + \frac{C_{\text{BET}} - 1}{V_{g,\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} \cdot p/p_0 \quad (2.8)$$

Bezeichnet man den linken Teil der Gleichung mit y und trägt ihn als Funktion von p/p_0 auf, so stellt Gl.(2.7) eine Gerade der Form

$$y = a + b \cdot p/p_0 \quad (2.9)$$

mit dem Achsenabschnitt a und der Steigerung b dar.

$$a = 1 / (V_{g,\text{mono}} C_{\text{BET}}) \quad (2.10)$$

$$b = (C_{\text{BET}} - 1) / (V_{g,\text{mono}} C_{\text{BET}}) \quad (2.11)$$

Aus der transformierten Meßgeraden mit a bzw. b lassen sich das Monosorbatvolumen $V_{g,\text{mono}}$ und die Konstante C_{BET} bestimmen.

$$V_{g,\text{mono}} = (a + b)^{-1} \quad (2.12)$$

$$C_{\text{BET}} = (a + b) / a \quad (2.13)$$

2.4.3.2.2 Einpunktmethode

Für die meisten Sorbenten ist bei Verwendung von Stickstoff, Argon oder Krypton als Meßgas ist die molare Adsorptionsenthalpie (= Wechselwirkungsenergie) der Monoschicht groß gegenüber der Kondensationsenthalpie des Gases $\Delta H_m > \Delta H_{\text{multi}} = \Delta H_K$ bzw. $\Delta H_m / (R \cdot T) \approx 4$ (2.14)

und damit die Konstante C_{BET} in der BET-Gleichung groß gegen Eins ($C_{\text{BET}} \approx 60$). Für ein hinreichend großes p/p_0 (z.B. $p/p_0 \approx 0,25$) läßt sich die BET-Gl.(2.7) umformen zu:

$$\frac{p/p_0}{V_g(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_{g,\text{mono}}} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.15)$$

woraus sich die Auswertgleichung für die Einpunktmethode ergibt zu:

$$V_{g,\text{mono}} = V_g \cdot (1 - p/p_0) \quad , \text{ bzw.} \quad (2.16)$$

$$\boxed{A_{S,m} = A_{M,g} \cdot N_A \cdot \frac{V_g \cdot (1 - p/p_0)}{m_s \cdot V_{m,l}}} \quad (2.17)$$

In der BET-Darstellung $y(p/p_0)$ bedeutet die vereinfachte BET-Gl.(2.9), daß der Ordinatenabschnitt a vernachlässigt und die BET-Gerade durch den bei p/p_0 gemessenen Wert für V_g und den Ordinatenursprung gelegt wird. Die Abweichung von der Auswertung nach BET liegt im allg. innerhalb des Steuerbereiches der Meßwerte [107] [DIN 66 132]. F 2.1

2.4.3.2.3 Probenvorbereitung und Platzbedarf $A_{M,g}$

Vor der Durchführung von Sorptionsmessungen müssen an der Feststoffprobe adsorbierte Verunreinigungen, wie z.B. Wasser, entfernt werden. Dazu wird die Probe unter Vakuum oder einem Inertgas aufgeheizt. Meist werden Temperaturen von 110 bis 130°C verwendet. Hohe Temperaturen verbessern die Desorption, erhöhen jedoch die Gefahr von Oberflächenveränderungen (Sintern, thermisches Zersetzen usw.). Der erreichte Oberflächenzustand hängt von den gewählten Desorptionsbedingungen und deren zeitlicher Dauer ab. Reproduzier- und vergleichbare Oberflächenmessungen lassen sich nur erzielen, wenn die Probenvorbereitung unter denselben Bedingungen durchgeführt wird. Bei Angabe eines mit einem bestimmten Gerät ermittelten Zahlenwertes für die spezifische Oberfläche ist daher stets die Probenvorbereitung mit anzugeben.

Eine weitere Problematik in der Berechnung des Zahlenwertes der Oberfläche A_S bildet die Annahme eines Zahlenwertes für den Platzbedarf $A_{M,g}$ eines Moleküls [91]. Der verwendete Zahlenwert ist deshalb ebenfalls anzugeben (siehe auch [W. Kast: Adsorption aus der Gasphase]), Tab. T 2.1:

Tabelle **T 2.1**: Flächenbedarf und Molekülgrößen

Stoff	Molekülgrößen* $d_{M,g}$ in 10^{-10} m	molekularer Flächenbedarf** $A_{M,g}$ in 10^{-20} m ²
CH ₄ , CH ₃ OH	3,0 ... 4,0	18,1
C ₄ H ₁₀ , C ₆ H ₆	6,4 ... 6,7	32,0
CO ₂	2,8	17,0
H ₂ O, NO	2,6 ... 4,0	12,5
N ₂	3,0 ... 4,0	16,2
O ₂	2,8	6,2
H ₂	2,4	4,5
He	2,0	3,1

zwischen * und ** differieren die Werte z. T. erheblich (siehe kritische Moleküldurchmesser bei Molekularsieben)

Die Abschätzungen aus dem Molvolumen in m³/kmol der kondensierten Adsorptschichten liefert

$$V_{m,l} = M_g / \rho_l, \quad (2.18)$$

M_g Molmasse des **Adsorptives** (Gases der Umgebung)

ρ_l Dichte des **Adsorpts** (Phasenänderung des sorbierten Gases zu kondensierten Schichten mit flüssigkeitsanalogem Verhalten, z.B. = 808,6 kg/m³ N₂ bei T = 77,4 K und Sättigungsdruck $p_0 = 101$ kPa)

wobei die Packungsdichte der Moleküle in der kondensierten Schicht zu berücksichtigen ist:

$$V_{Mol,l} = (1 - \varepsilon_{M,l}) \cdot V_{M,l} = (1 - \varepsilon_{M,l}) \cdot M_g / \rho_l \quad (2.19)$$

$1 - \varepsilon_{M,l}$ Packungsdichte der Moleküle des flüssiganalogen Adsorpt

Der Durchmesser kugelförmiger Moleküle ist dann

$$d_{M,l} = \left(\frac{6 \cdot (1 - \varepsilon_{M,l}) \cdot M_g}{\pi \cdot \rho_l \cdot N_A} \right)^{1/3} \quad (2.20)$$

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ Moleküle/mol AVOGADRO-Zahl

und der näherungsweise quadratische Platzbedarf eines kugelförmigen Adsorptmoleküls bei dichter Kugelpackung $1 - \varepsilon_{M,l} = \pi / (3\sqrt{3}) = 0,6046$ $\varepsilon_{M,l} = 0,3954$ (Kugeln auf Lücke angeordnet mit einer mittleren Flächenkoordinationszahl 6, s. Abschnitt 1.3 in [MVT_e_1.doc](#)) ist

$$A_{M,g} = d_{M,l}^2 = \left(\frac{6 \cdot (1 - \varepsilon_{M,l}) \cdot M_g}{\pi \cdot \rho_l \cdot N_A} \right)^{2/3} = \left(\frac{2 \cdot M_g}{\sqrt{3} \cdot \rho_l \cdot N_A} \right)^{2/3} = 1,1006 \cdot \left(\frac{M_g}{\rho_l \cdot N_A} \right)^{2/3}$$

z.B. für Stickstoff N₂ bei T = 77,4 K (2.21)

$$A_{M,N_2} \approx 1,1 \cdot \left(\frac{28 \text{ kg / kmol}}{808,6 \text{ kg / m}^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{26} \text{ Moleküle / kmol}} \right)^{2/3} = 0,164 \text{ nm}^2$$

Benutzt werden $A_{M,N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$ (s. DIN 66 131) und der Moleküldurchmesser folgt mit $d_{M,N_2} \approx 0,4 \text{ nm}$;

oder für Wasser bei $\theta = 20^\circ\text{C}$:

$$A_{M,H_2O} \approx 1,1 \cdot \left(\frac{18 \text{ m}^3}{1000 \cdot 6,022 \cdot 10^{26}} \right)^{2/3} = 0,106 \text{ nm}^2 \text{ bzw. } d_{M,H_2O} \approx 0,326 \text{ nm}$$

2.4.3.2.4 Meßgeräte

Die wichtigste Methode zur Bestimmung des Sorbatvolumens ist die **volumetrische Methode**. Dabei wird das Sorbatvolumen aus der Druckerniedrigung der Gasphase beim Sorptionsvorgang bestimmt.

Bei der **gravimetrischen Methode** wird der Massenzuwachs der Probe durch die Sorbatmasse in Abhängigkeit von p/p_0 gewogen.

Während bei den gravimetrischen Methoden die Sorbatmenge direkt an der Probe ermittelt wird, bestimmt man die Adsorptionsmenge bei den **volumetrischen Methode** aus der Druckänderung der Umgebungsphase.

Außer der Druckänderung läßt sich die adsorbierte Menge auch aus einer Konzentrationsänderung der Umgebungsphase oder durch Messen der beim Sorptionsvorgang umgesetzten Energie (Mikrokalorimeter) ermitteln. Eine Zusammenstellung von Adsorptionsisothermen s. [108]. Für Routinemessungen besonders interessant sind die sog. Einpunktgeräte:

Das Areameter der Fa. STRÖHLEIN, Düsseldorf (DIN 66132), das Areatron der Fa. LEYBOLD-HERAEUS, Köln-Bayenthal [109], der Automatic Surface Area Analyzer Modell 2000 der Fa. MICROMERITICS, USA, und das 1700 Sorpty der CARLO ERBA SCIENCE; Lorschbach, Taunus.

2.4.4 Porengrößenverteilungen

Werden Sorptionsversuche an porösen Systemen durchgeführt, so kann sich der Adsorption auf der Oberfläche die **Kapillarkondensation** in den Poren überlagern, die wiederum durch die KELVIN-Gleichung beschrieben wird

$$\ln(p/p_0) = -\frac{V_{Mg}}{R T} \cdot p_K = -\frac{M_l}{\rho_l R T} \cdot p_K \quad (2.270)$$

$V_{Mg} = M_l / \rho_l$ Molvolumen des Kondensates (m^3/kmol)

M_l Molmasse des Kondensates l (liquid) oder g

p_K Kapillardruck

R allgemeine Gaskonstante ($= 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T absolute Temperatur

ρ_l Dichte des Kondensates - der mittlere Molekülabstand der Packung $a_0 \propto (\rho_l)^{-1/3}$ entspricht dem einer kondensierten Flüssigkeit -

und mit der Abhängigkeit des Druckes p_K vom Kapillardurchmesser d_ϵ (WASHBURN-Gleichung)

$$p_K = - \frac{4 \sigma_{lg} \cos \theta}{d_\epsilon} \quad (2.271)$$

σ_{lg} Grenzflächenspannung des Kondensates

θ Randwinkel zwischen Kondensat und Feststoff

folgt:

$$\ln(p / p_0) = - \frac{M_l}{\rho_l R T} \cdot \frac{4 \sigma_{lg} \cos \theta}{d_\epsilon} \quad (2.272)$$

Mit Hilfe von Gl. (1.51) teilt man die Poren in drei Größenklassen ein (IUPAC-Norm):

- $d_\epsilon < 2$ nm, **Mikroporen**, die für die Anwendung der KELVIN-Gleichung zu klein sind.
- $2 < d_\epsilon < 50$ nm **Mesoporen** (oder Übergangsporen), die typisch sind, und
- $d_\epsilon > 50$ nm **Makroporen**, die für die Messung der Kapillarkondensation zu groß sind.

Aus Gründen der Zweckmäßigkeit (siehe aber auch /1//2/) werden die Porengrößenbereiche eines Verbundwerkstoffes (z.B. Beton) in Abhängigkeit vom physikalischen Meßprinzip eingeteilt:

- Makroporenverteilungen $d_p \approx (3,5...6) \mu\text{m}... (360...400) \mu\text{m}$,
- Mesoporenverteilungen $d_p \approx (4...6...400) \text{nm}... (3,5...6) \mu\text{m}$,
- Mikroporenverteilungen $d_p \approx 0,35 \text{nm}... (4...6...400) \text{nm}$,

Diese stellen Defekte (Kapillarporen, Gas- oder Luftporen, Beanspruchungs- und Schwindungsrisse) dar, die einerseits verantwortlich für die brucheinleitenden Fehlstellen und andererseits für die Aufnahme sowie Abgabe von flüssigen (Kapillartранsporteffekte) und gasförmigen (molekulare Diffusion und Oberflächenadsorption) Stoffen (z.B. Schadstoffe) sind. Über diese Porenvolumenverteilungen können Korrelationen zum

- Bruchverhalten,
- Aufschluß und
- Stofftrennprozeß

eines Verbundwerkstoffes hergestellt werden.

Zur Messung können, hier dem physikalischen Meßprinzip gemäß benannt, folgende Geräte zum Einsatz kommen (auch als **Systemeinheit** für das gesamte Spektrum der Porengrößen zu betrachten):

- ein Kapillardruck-Porosimeter (Quecksilber-Porosimeter),
- ein Sorptions-Porosimeter (Gassorptionsgerät) und
- ein Permeabilitäts-Porosimeter.

Im folgenden werden nun die drei verschiedene Methoden skizziert, die in den drei genannten Porengrößenbereichen angewandt werden können.

2.4.4.1 Kapillardruckmethode

F 1.17

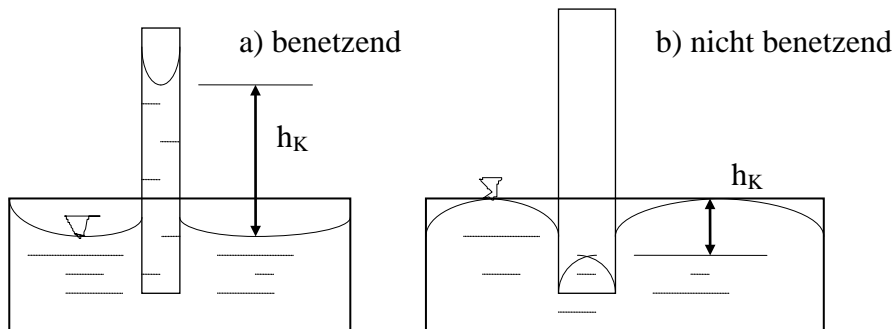


Bild 2.6: Kapillare Steighöhe in Abhängigkeit der Feststoffbenetzung

Nicht benetzende Flüssigkeiten (Randwinkel $\theta \geq 90^\circ$, b) können nur durch einen äußeren Druck p_K in eine Pore gepreßt werden. Dagegen ist ein äußerer Druck p_K erforderlich, um benetzende Flüssigkeiten ($0 \leq \theta < 90^\circ$, a) aus einer Pore zu entfernen. Für zylindrische Poren vom Durchmesser d_ε gilt Gl. (1.50).

Die bekannteste Methode ist die **Quecksilber-Porosimetrie**. Als nicht benetzende Flüssigkeit kann Quecksilber nur durch einen äußeren Druck p_K in die Poren gepreßt werden. Mit dem Hochdruckporosimeter [116] ergibt sich z.B. bei einem Druckbereich von 1 bis 2000 bar ein Porenradienbereich von $7 \mu\text{m}$ bis $3,5 \text{ nm}$. Entsprechend liefert ein Niederdruckporosimeter [117] mit Drücken von etwa 40 mbar bis 2 bar Porenradien von $175 \mu\text{m}$ bis $3,5 \mu\text{m}$ ($\sigma_{\text{lg,Hg}} = 0,48 \text{ N/m}$, Randwinkel für viele Feststoffe $\theta \approx 137^\circ$).

Gemessen wird das in die Partikelporen gepreßte Quecksilbervolumen $d(V_1 = V_{\text{Hg}})$ in Abhängigkeit vom inkremental eingestellten Druckschritten dp_K , die nach Gl. (1.50) mit Porendurchmesserklassen $d(d_\varepsilon)$ zusammenhängen. Die erste Ableitung des gemessenen auf das gesamte innere Porenvolumen normierten Porenvolumenanteils $V_1(d_\varepsilon)/V_{\text{ei}}$ wird mit der Kettenregel erweitert

$$\frac{d(V_1 / V_{\text{ei}})}{d(d_\varepsilon)} = \left. \frac{dp_K}{d(d_\varepsilon)} \right|_{\text{errechnet}} \cdot \left. \frac{d(V_1 / V_{\text{ei}})}{dp_K} \right|_{\text{gemessen}} = \frac{4 \sigma_{\text{lg}} \cos \vartheta}{d_\varepsilon^2} \cdot \frac{d(V_1 / V_{\text{ei}})}{dp_K}, \quad (2.273)$$

und liefert schließlich die **Porengrößen-Verteilungsdichtefunktion**:

$$q_3(d_\varepsilon) = \frac{d(V_1 / V_{\text{ei}})}{d(d_\varepsilon)} = \frac{p_K^2}{4 \sigma_{\text{lg}} \cos \vartheta} \cdot \frac{d(V_1 / V_{\text{ei}})}{dp_K} \quad (2.274)$$

V_{ei} gesamte innere Partikel-Porenvolumen

Die **Porengrößen-Verteilungsfunktion** ist:

$$Q_3(d_\varepsilon) = \int q_3(d_\varepsilon) \cdot d(d_\varepsilon) = \int \frac{d(V_1 / V_{ei})}{d(d_\varepsilon)} d(d_\varepsilon) = \int_{V_{1,\min}}^{V_{1,\max} = V_{ei}} d(V_1 / V_{ei}) \quad (2.275)$$

Kapillardruckmethoden mit **benetzenden Flüssigkeiten** (z.B. Wasser) sind vor allem im Porenradienbereich oberhalb 1 μm (bis zu etwa 200 μm) geeignet [118]. Die formal unter Annahme einer zylindrischen Porenform ermittelte Porengrößenverteilung kann von der tatsächlichen Größenverteilung der Poren in realen Systemen erheblich abweichen [119].

2.4.4.2 Kapillarkondensationsmethode (Gassorption)

In Poren tritt bei einem hinreichend großen relativen Partialdruck nach der Mono- und Multischichtadsorption eine Füllung durch Kapillarkondensation ein. Dadurch wird der gefüllte Teil der Oberfläche für die weitere Adsorption nicht mehr erfaßt. Dieser Bereich liegt außerhalb der Gültigkeit der BET-Gleichung (1.35c) mit etwa $p/p_0 > 0,3$. Zur Beschreibung dieses Mikroprozesses wird ein weiterer frei wählbarer Parameter h (natürliche Zahl) in diese eingeführt (siehe [Kast, W.: Adsorption aus der Gasphase], mit $\varphi = p/p_0$):

$$\frac{V_{\text{eg}}}{V_{\text{gm}}} = \frac{\varphi}{1 - \varphi} + \frac{2(C_{\text{BET}} - 1)\varphi + 2(C_{\text{BET}} - 1)^2\varphi^2 + (nC_{\text{BET}}^2 + nh - n^2C_{\text{BET}}^2)\varphi^n +}{2\left[1 + 2(C_{\text{BET}} - 1)\varphi + (C_{\text{BET}} - 1)^2\varphi^2 + (C_{\text{BET}}^2 + h - 2C_{\text{BET}} - nC_{\text{BET}}^2)\varphi^n + \right.} \\ \left. + (2C_{\text{BET}} + n^2C_{\text{BET}}^2 + 2nC_{\text{BET}} - 2C_{\text{BET}}^2 - nC_{\text{BET}}^2 - 2h - 2nh)\varphi^{n+1} + (nh + 2h)\varphi^{n+2} \right.} \\ \left. + (nC_{\text{BET}}^2 + 2C_{\text{BET}} - 2C_{\text{BET}}^2 - 2h)\varphi^{n+1} + h\varphi^{n+2} \right] \quad (2.276)$$

Mit dieser **erweiterten BET-Gleichung** läßt sich sowohl die Mehrschichtadsorption als auch die Kapillarkondensation hinlänglich beschreiben, wiewohl der Übergang zwischen beiden ohnehin nicht scharf zu trennen ist.

Die Sorptionsisothermen zeigen aufgrund der Kapillarkondensation gewöhnlich eine Hysterese (siehe auch Kapillardruck- bzw. Randwinkelhysterese). Meist wird der Desorptionsast zur Porengrößenbestimmung herangezogen.

Zum besseren Verständnis soll jedoch für zylindrischen Poren mit dem Durchmesser d_ε (Radius r_ε) die Partialdruckabsenkung durch die KELVIN-Gleichung Gl.(1.49) beschrieben werden. Bei Verwendung von Stickstoff als Adsorptiv können Porengrößen d_ε zwischen 1 nm und etwa 500 nm ausgemessen werden.

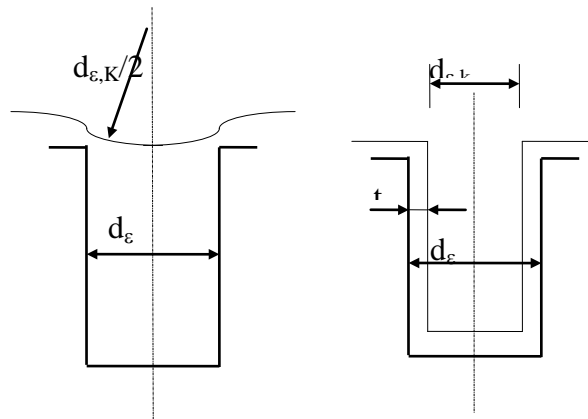


Bild 2.7: Restschichtdicke t bei Desorption

Wegen der verbleibenden Sorptionsschichten an den Porenwänden ist der für die Kapillarkondensation maßgebliche KELVIN-Porenradius $d_{\epsilon,K}/2$ um die mittlere Schichtdicke t geringer als der Porendurchmesser ohne Adsorptionsschicht d_{ϵ} [114]:

$$d_{\epsilon} = d_{\epsilon,K} + 2 \cdot t \quad (2.277)$$

Für die Auswertung muß daher die Schichtdicken-Kurve der betreffenden Stoffkombination bekannt sein. Wenn dies nicht der Fall ist, kann ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung Adsorpt-Adsorbens (d.h. ohne notwendige konkrete Stoffwerte) bei hexagonal dichtester Packung von Stickstoffmolekülen für die Restschichtdicke t geschrieben werden (s. HALSEY-Gleichung, am Kondensationspunkt des Stickstoffes $T = 77 \text{ K}$ ist die Dicke der monomolekularen Schicht mit $t_m = 0,354 \text{ nm}$ festgelegt worden, DIN 66 134):

$$t = t_m \cdot \left[\frac{-5}{\ln(p/p_0)} \right]^{1/3} \quad (2.278)$$

Mit den Gln. (1.51) und (1.54) erhält man für die Porengröße

$$d_{\epsilon} = - \frac{M_1}{\rho_1 R T} \cdot \frac{4 \sigma_{lg} \cos \theta}{\ln(p/p_0)} + t_m \cdot \left[\frac{-5}{\ln(p/p_0)} \right]^{1/3} \quad (2.279)$$

Die Porengröße-Verteilungsdichtefunktion wird auf das gesamte innere Porenvolumen V_{ei} normiert und über die Kettenregel in einen errechenbaren und einen meßbaren Term erweitert:

$$q_3(d_{\epsilon}) = \frac{d(V_{g,i}/V_{ei})}{d(d_{\epsilon})} = \frac{d(p_i/p_0)}{d(d_{\epsilon})} \Big|_{\text{errechnet}} \cdot \frac{d(V_{g,i}/V_{ei})}{d(p_i/p_0)} \Big|_{\text{gemessen}} \quad (2.280)$$

Implizit differenziert erhält man für den ersten Term

$$d(d_{\epsilon}) = \frac{-4 \cdot M_1 \cdot \sigma_{lg} \cdot \cos \theta}{\rho_1 \cdot R \cdot T} \cdot \frac{-1}{[\ln(p_i/p_0)]^2} \cdot \frac{1}{p_i/p_0} \cdot d(p_i/p_0) + 2 t_m \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{\left[\frac{-5}{\ln(p_i/p_0)} \right]^{2/3}} \cdot \frac{-5}{[\ln(p_i/p_0)]^2} \cdot \frac{1}{p_i/p_0} \cdot d(p_i/p_0) \quad (2.281)$$

und oben eingesetzt ergibt die **Porengrößen-Verteilungsdichtefunktion** schließlich:

$$q_3(d_\varepsilon) = (p_i / p_0) \cdot [\ln(p_i / p_0)]^2 \cdot \left\{ \frac{4 \cdot M_1 \cdot \sigma_{lg} \cdot \cos \theta}{\rho_l \cdot R \cdot T} - \frac{10 \cdot t_m}{3} \cdot \left[\frac{-5}{\ln(p_i / p_0)} \right]^{-2/3} \right\}^{-1} \cdot \frac{d(V_{g,i} / V_{ei})}{d(p_i / p_0)} \quad (2.282)$$

Das Desorbatvolumens $V_{g,i}$ wird in Abhängigkeit vom eingestellten relativen Druck p_i/p_0 beginnend von 0,99 abwärts für jeden Schritt i gemessen (inkrementale Messung, BJH-Methode nach BARRETT, JOYNER u. HALENDA).

BRUNAUER und Mitarbeiter entwickelten ebenfalls eine Methode, dem zunächst kein bestimmtes Porenmodell zugrundeliegt [115]. Erst zur Korrektur der Sorbatschichtdicke muß eine bestimmte Porengeometrie angenommen werden.

2.4.4.3 Mikroporenmethode

Man unterscheidet folgende Typen von Sorptionsisothermen:

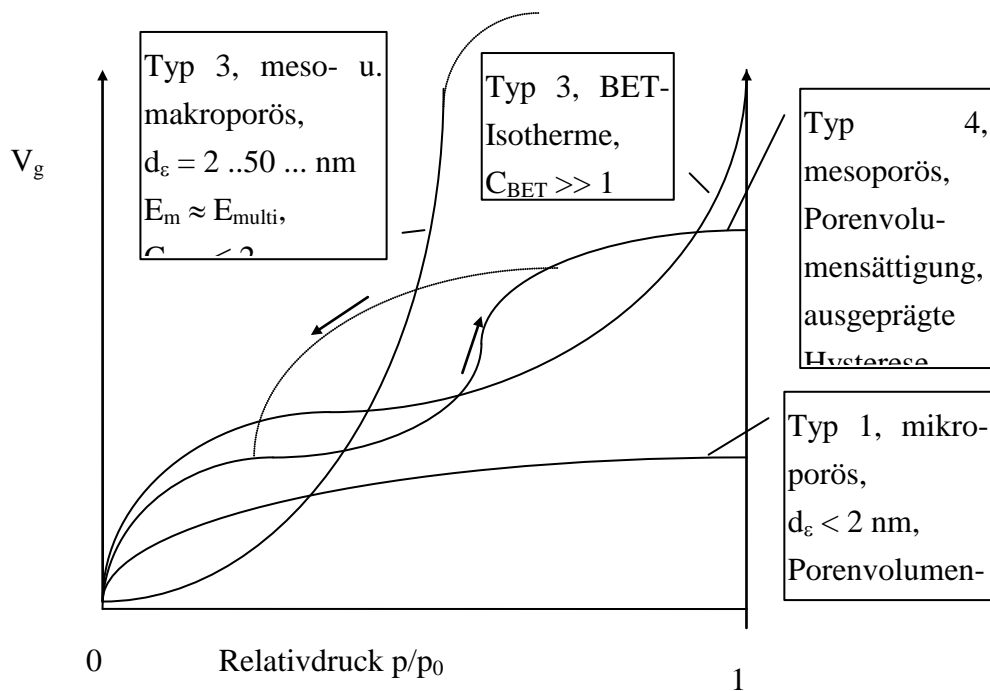


Bild 2.8: Typen von Sorptionsisothermen

Zur Beschreibung der Sorptionsisothermen (Typ 1) kann die Gln.(1.35b) von LANGMUIR herangezogen werden. Allerdings existiert nach POLANYI in Mikroporen $d < 2$ nm aufgrund des geringen Wandabstandes ein starkes sich durchdringendes Bindungskraftfeld und damit Adsorptionspotential - siehe auch Doppelschichtpotentialverläufe an Fest-Flüssig-Grenzflächen (VO MFA 3.2.3). Bereits bei sehr geringen Gasdrücken kann es zur spontanen Füllung der Mikroporen kommen. Für den Relativdruckbereich von $10^{-4} < p/p_0 < 0,1$ läßt sich dies mit der DUBININ-

RADUSHKEVICH-Gleichung quantitativ befriedigend erfassen (Parameter $1 \leq m \leq 3$, für $T < T_{\text{krit}}$ kritischer Temperatur, $V = V_S$ bei $p/p_0 = 1$ Porenvolumen- oder Beladungssättigung $X = X_S$):

$$\frac{V}{V_S} = \frac{X}{X_S} = \exp\left[-\left(\frac{R \cdot T}{\Delta H_A} \cdot \ln \frac{p}{p_0}\right)^m\right] \quad (2.283)$$

ΔH_A molare Adsorptionenthalpie

Der zugehörige Porendurchmesser läßt sich wiederum mit der KELVIN-Gleichung (1.49) ermitteln.

Zur Bestimmung des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung von Mikroporen entwickelten BRUNAUER und Mitarbeiter eine Meßmethode [110], [111], das eine Erweiterung der obigen Schichtdicken-Methode [112], [113] darstellt. Nach der linearisierten BET-Gleichung

$$\frac{p/p_0}{V_g(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_{\text{gm}} C_{\text{BET}}} + \frac{C_{\text{BET}} - 1}{V_{\text{gm}} \cdot C_{\text{BET}}} \cdot p/p_0 \quad (2.284)$$

wird die Sorbatmenge V_g in einem transformiertem Term $\frac{p/p_0}{V_g \cdot (1-p/p_0)}$

als Funktion der Partialdruckverhältnisses $f(p/p_0)$ aufgetragen:

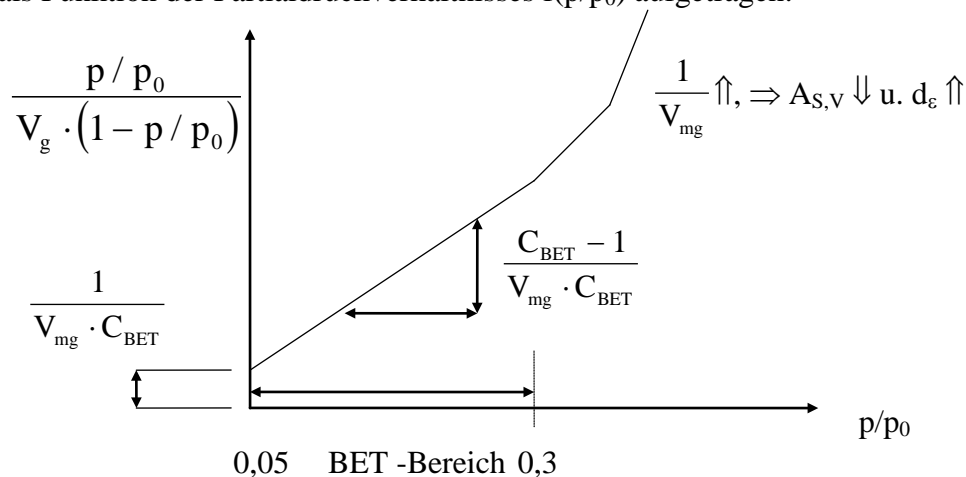


Bild 2.9: Linearisierte BET-Isotherme

Die spezifische Oberfläche der idealisierten zylindrischen Kapillaren der Länge l sei $A_{s,v} = \frac{\pi \cdot d_e \cdot l}{\pi/4 \cdot d_e^2 \cdot l} = \frac{4}{d_e}$ und damit nimmt der Geradenanstieg zu

$$\frac{\langle p/p_0 \rangle}{V_g \cdot (1-p/p_0)} = \frac{A_{\text{Mg}} \cdot N_A \cdot \rho_s}{4 \cdot m_s \cdot V_{\text{Mg}}} \cdot d_e \cdot \langle p/p_0 \rangle \quad (2.285)$$

Während sich für nicht poröse Substanzen gewöhnlich eine Gerade durch den Ursprung ergibt (Ein-Punkt-BET-Methode), deren Steigung unmittelbar den reziproken Wert einer Oberfläche angibt, nimmt der Anstieg bei mikroporösen Stoffen in dem Maße zu, in dem Porenwände - und damit Oberfläche - wegen Füllung der Poren als Sorbens ausscheiden. Die Größenverteilung der Mikroporen kann aus dieser Erhöhung des Anstiegs als Funktion der Schichtdicke ermittelt werden.

Die Grenzen der Mikroporen-Methode werden nach unten durch die Durchmesser der Sorbatmoleküle (bei Wasser auf etwa 0,26 ... 0,4 nm oder Stickstoff etwa 0,3 ... 0,465 nm Porendurchmesser, Tab. 1.2.1) festgelegt, nach oben durch die Schichtdicken-Werte bei Drücken nahe dem Sättigungsdampfdruck.

2.4.4.4 Permeabilitätsmethode

Wegen der Abhängigkeit des Kapillardruckes p_K vom Durchmesser d_c ideal zylindrischer Kapillaren - hier Unterdruck positiv definiert -

$$p_K = \frac{4 \sigma_{lg} \cos \theta}{d_c} \quad (2.286)$$

σ_{lg} Grenzflächenspannung der Flüssigkeit

θ Randwinkel zwischen Flüssigkeit und Feststoff

ist eine äußerer Druckdifferenz $\Delta p = p_K$ erforderlich, um benetzende Flüssigkeiten ($0 \leq \theta < 90^\circ$) aus den **durchgehenden Poren** einer Feststoffprobe (z.B. Filtermittelscheibe) mittels eines Gasstromes zu entfernen.

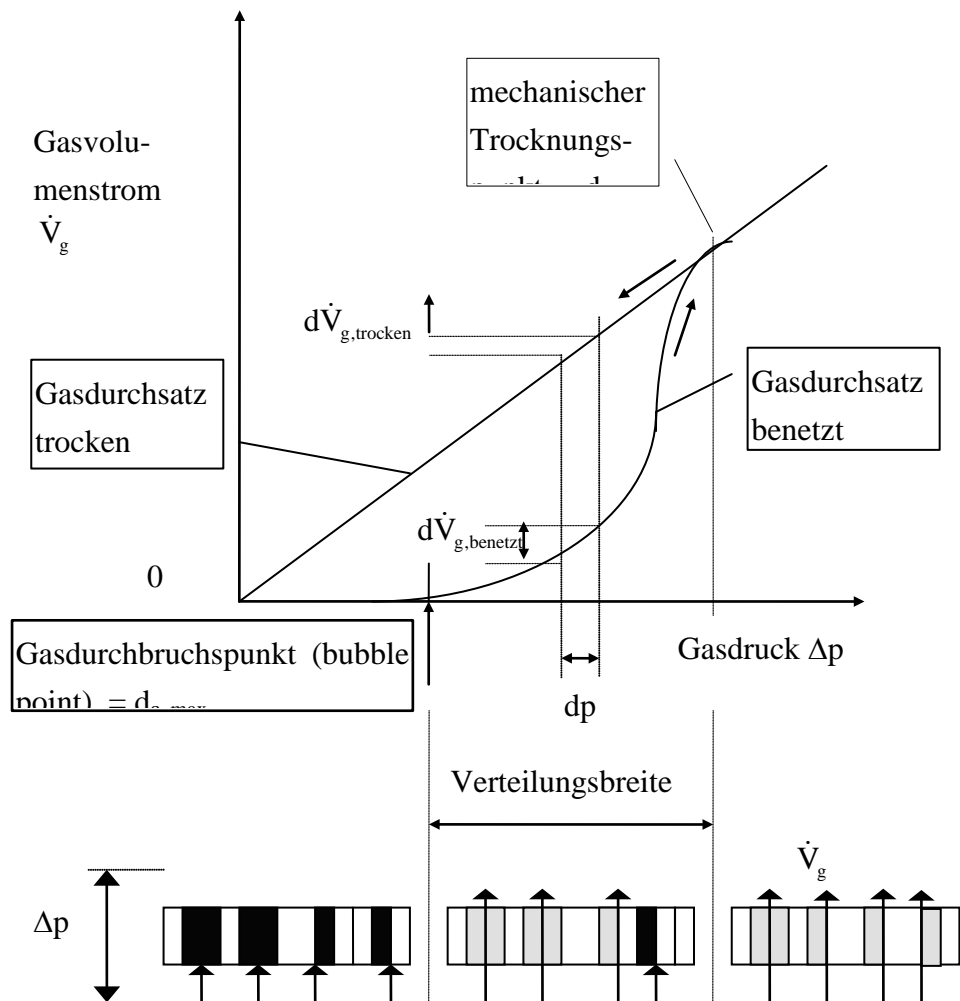


Bild 2.10: Gasdurchlässigkeit von flüssigkeitsbenetzten porösen Feststoffen

Die Umrechnung auf eine Porengrößenverteilung entspricht damit der Kapillardruckmethode. Gemessen wird der durch die durchgehenden Feststoffporen gepreßte Gasvolumenstrom $d(\dot{V}_g)$ in Abhängigkeit vom inkremental eingestellten Druckschritten dp_K , die nach Gl. (1.50) mit Porengrößenklassen $d(d_\epsilon)$ zusammenhängen, siehe Bild 2.10.

Tabelle 2.20: Stoffwerte von möglichen Prüfflüssigkeiten bei 20°C

Prüfflüssigkeit	Dichte in g/cm ³	Oberflächenspannung in 10 ⁻³ N/m
Wasser	1,0	72
Isopropanol	0,79	21,5
Ethanol 95%	0,805	23
Freon TF		17,3
Porewick (FC-40)		16

Bei Verwendung von Wasser als Prüfflüssigkeit können mit einem Kapillarflußmeter („Cap-Flow“ der Fa. PMI, Ithaka) bei einem Maximaldruck von $p = 1350$ kPa Porengrößen d_ϵ zwischen $0,2 \mu\text{m}$ und etwa $300 \mu\text{m}$ und mit Porewick zwischen 45 nm und $60 \mu\text{m}$ ausgemessen werden, Tabelle 2.20.

Beim Gasdurchbruchpunkt werden die größten Poren freigeblasen. Mit zunehmenden Druck Δp folgen dann gemäß obigem Bild untere Kurve die nächst kleineren Porendurchmesser d_ϵ . Um einen Porenvolumenstromanteil $\dot{V}_g / \dot{V}_{g,\text{gesamt}}$ bestimmen zu können, muß der gesamte Gasvolumenstrom ermittelt werden, der durch alle möglichen freien, d.h. „trockenen“ Poren durchgeblasen wird. Dieser ist jedoch gemäß der für reibungsbehaftete (laminare) Kapillarrohrströmung geltenden HAGEN-POISEUILLE-Gleichung

$$\dot{V}_{g,\text{trocken}} = A_\epsilon \cdot \frac{d_\epsilon^2}{32 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta p}{h_{\text{Probe}}} \quad (2.287)$$

ebenfalls von der Porengröße und der Druckdifferenz abhängig. Diese gewöhnlich lineare Funktion $\dot{V}_{g,\text{trocken}} \propto \Delta p$, obere Linie der Hysterese, muß folglich immer mit ausgemessen werden.

Die erste Ableitung des aktuellen Verhältnisses beider gemessenen Poren gasvolumenströme $d(\dot{V}_{g,\text{benetzt}} / \dot{V}_{g,\text{trocken}})$ wird mit der Kettenregel erweitert

$$\frac{d(\dot{V}_{g,\text{benetzt}} / \dot{V}_{g,\text{trocken}})}{d(d_\epsilon)} = \frac{dp_K}{d(d_\epsilon)} \Bigg|_{\text{errechnet}} \cdot \frac{d(\dot{V}_{g,\text{benetzt}} / \dot{V}_{g,\text{trocken}})}{dp_K} \Bigg|_{\text{gemessen}} = \frac{4 \sigma_{lg} \cos \vartheta}{d_\epsilon^2} \cdot \frac{d(\dot{V}_{g,\text{benetzt}} / \dot{V}_{g,\text{trocken}})}{dp_K} \quad (2.288)$$

und liefert schließlich die **Porengrößen-Verteilungsdichtefunktion:**

$$q_3(d_\varepsilon) = \frac{d(\dot{V}_{g,\text{benetzt}} / \dot{V}_{g,\text{trocken}})}{d(d_\varepsilon)} = \frac{p_K^2}{4 \sigma_{lg} \cos \vartheta} \cdot \frac{d(\dot{V}_{g,\text{benetzt}} / \dot{V}_{g,\text{trocken}})}{dp_K} \quad (2.289)$$

Praktisch werden Druckinkremente (Klassen) $\Delta p_i = p_i - p_{i-1}$ eingestellt und die Gasgeschwindigkeiten mittels Hitzdraht-Anemometer gemessen. Für die Volumenstromanteile:

$$d\left(\frac{\dot{V}_{g,\text{benetzt}}}{\dot{V}_{g,\text{trocken}}}\right) \approx \Delta\left(\frac{\dot{V}_{g,\text{benetzt}}}{\dot{V}_{g,\text{trocken}}}\right) = \left(\frac{\dot{V}_{g,\text{benetzt}}}{\dot{V}_{g,\text{trocken}}}\right)_i - \left(\frac{\dot{V}_{g,\text{benetzt}}}{\dot{V}_{g,\text{trocken}}}\right)_{i-1} \quad (2.290)$$

Analog Gl.(1.53) ist dann die **Porengrößen-Verteilungsfunktion**:

$$Q_3(d_\varepsilon) = \int q_3(d_\varepsilon) \cdot d(d_\varepsilon) = \int d(\dot{V}_{g,\text{benetzt}} / \dot{V}_{g,\text{trocken}}) = \sum_i (\dot{V}_{g,\text{benetzt}} / \dot{V}_{g,\text{trocken}})_i \quad (2.291)$$

2.4.5 Porenströmung und -diffusion

Für die Porenströmung bzw. Diffusion zum Erhalt der Gleichgewichte während der Messungen gelten folgende stark vereinfachte Modellvorstellungen:

- in Makroporen $d_\varepsilon > 50$ nm **reibungsbefahete** (laminare) **Rohrströmung** idealisierter zylindrischer Kapillaren nach der HAGEN-POISEUILLE-Gleichung (Konvektion) infolge **Gesamtdruckgefälle**, d.h., wenn

$$Re_\varepsilon = \frac{u_\varepsilon \cdot d_\varepsilon \cdot \rho_g}{\eta} < 1 \dots 10 \text{ für Partikelbettdurchströmung oder}$$

$Re_\varepsilon < 2320$ für reine Rohrströmung und $Kn = \lambda_g / d_\varepsilon < 1$ für Gasströmungen

$$\dot{V}_g / A_\varepsilon = u_\varepsilon = \frac{d_\varepsilon^2}{32 \cdot \eta} \cdot \frac{dp}{\mu_{1,\varepsilon,\text{lam}} \cdot dl_\varepsilon} \quad (2.300)$$

A_ε gesamte Querschnittsfläche der Poren

l_ε mittlere Länge der Poren im Partikel

$\mu_{1,\varepsilon,\text{lam}}$ Labyrinthfaktor der tatsächlichen mittleren Porenlänge

bzw. für den Massestrom $\dot{m}_g = \rho_g \cdot \dot{V}_g$ und bei Einführung eines effektiven (wirksamen) Diffusionskoeffizienten D'_ε

$$\dot{m}_g = A_\varepsilon \cdot D'_\varepsilon \cdot \frac{M_g}{R T} \cdot \frac{dp}{dl_\varepsilon} \quad (2.301)$$

mit in diesem Falle wirksamen laminaren Transportkoeffizienten $D'_{\varepsilon,\text{lam}}$

$$D'_{\varepsilon,\text{lam}} = \frac{\rho_g \cdot d_\varepsilon^2}{32 \cdot \eta \cdot \mu_{1,\varepsilon,\text{lam}}} \cdot \frac{R T}{M_g} = \frac{p \cdot d_\varepsilon^2}{32 \cdot \eta \cdot \mu_{1,\varepsilon,\text{lam}}} \quad (2.302)$$

und damit $D'_{\varepsilon,\text{lam}} \propto p \cdot d_\varepsilon^2$

- freie **Gasdiffusion** infolge **Partialdruckunterschiede** bei Stoffgemischen mit $k, k+1$ Komponenten

$$\dot{m}_k = A_\varepsilon \cdot D_{k,k+1} \cdot \frac{M_k}{R T} \cdot \frac{dp_k}{\mu_{1,\varepsilon,\text{Diff}} \cdot dl_\varepsilon} \quad (2.303)$$

mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten und dem in Gasgemischen $D_{k,k+1}$ (gewöhnlich tabelliert siehe auch [W. Kast... S. 75])

$$D'_{\varepsilon, \text{Diff}} = \frac{D_{k,k+1}}{\mu_{1,\varepsilon, \text{Diff}}} \quad (2.304)$$

- Bei den genannten Gasströmungen nimmt man an, daß das Fluid ein Kontinuum ist. Diese Voraussetzung ist in Meso- oder Mikroporen $d_\varepsilon < 50$ nm nicht mehr erfüllt, wenn die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle λ_g groß gegenüber der charakteristischen Abmessung des Strömungsfeldes, hier einer mittleren Porengröße d_ε , wird. Dieser Transportvorgang durch Molekularbewegung oder **KNUDSEN-Diffusion** tritt auf, wenn die sogenannten KNUDSEN-Zahl, $\text{Kn} = \lambda_g / d > 1$ ist.

$\lambda_{g,0} \approx 60$ nm mittlere freie Weglänge von Luft im Referenzzustand (Index 0) bei 20°C und Normaldruck $p = 1$ bar

$$\lambda_g = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot A_M \cdot p} = \frac{R \cdot T}{\sqrt{2} \cdot A_M \cdot N_A \cdot p} = \lambda_{g,0} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (2.305)$$

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K BOLTZMANN-Konstante ($k_B = R / N_A$)

$A_M = \frac{\pi}{4} \cdot (2 \cdot d_M)^2$ Flächenbedarf des „Wirkungsquerschnittes“ (doppelter Moleküldurchmesser) der oszillierenden Gasmoleküle

$d_M = 0,2 \dots 0,5$ nm Moleküldurchmesser von Gasen ($\propto \sqrt[3]{M_g}$ Molmasse)

Aus den Gesetzen der kinetischen Gastheorie läßt sich ableiten:

$$\dot{m}_g = A_\varepsilon \cdot \frac{4}{3} \cdot d_\varepsilon \cdot \sqrt{\frac{M_g}{2 \pi R T}} \cdot \frac{dp}{\mu_{1,\varepsilon, \text{Kn}} \cdot dl_\varepsilon} \quad (2.306)$$

$$\text{mit } D'_{\varepsilon, \text{Kn}} = \frac{4}{3} \cdot \frac{d_\varepsilon}{\mu_{1,\varepsilon, \text{Kn}}} \cdot \sqrt{\frac{R T}{2 \pi M_g}} \text{ und damit } D'_{\varepsilon, \text{Kn}} \propto d_\varepsilon \quad (2.307)$$

- Als weitere Grundvorgänge des Fluidtransportes sind u.U. zu beachten:
 - **interkristalline Diffusion** im bzw. durch das Kristallgitter des Feststoffes (mittlere Gitterabstände etwa im 0,1 nm-Bereich),
 - zusätzlicher **Kapillartransport** (Konvektion) im Sorbat durch Kapillardruckunterschiede in den Porenoberflächen.

- Der Übergang von Konvektion zur KNUDSEN-Diffusion mit abnehmender Porengröße ist als parallel ablaufend aufzufassen. Das bedeutet, daß sich die Transport- oder Diffusionskoeffizienten beider Grundvorgänge addieren lassen:

$$D'_{\varepsilon, \text{lam+Kn}} = D'_{\varepsilon, \text{lam}} + D'_{\varepsilon, \text{Kn}} \quad (2.308)$$

- Bei Überlagerung von KNUDSEN-Diffusion und Gasdiffusion, d.h. Reihenschaltung beider Grundvorgänge, setzt sich dann der Gesamtdiffusionswiderstand aus der Summe der beiden Teilwiderstände zusammen:

$$\frac{1}{D'_{\varepsilon, \text{Diff+Kn}}} = \frac{1}{D'_{\varepsilon, \text{Diff}}} + \frac{1}{D'_{\varepsilon, \text{Kn}}} + \dots \quad (2.309)$$

Diese Addition der Teilwiderstände ist auch anzusetzen, wenn das Sorptiv Poren unterschiedlicher Geometrie - gewöhnlich von Makro- zu Mikroporen - nacheinander zu passieren hat.

- Die **Poren-Widerstandsfaktoren** (Labyrinthfaktoren) $\mu_{1,\varepsilon}$ sind ebenfalls von den unterschiedlichen Grundvorgängen des Sorptivtransportes abhängig. Für räumlich gleichverteilte Porengrößen, -längen und -formen (= Isotropie) ist $\mu_{1,\varepsilon} = 3$ und davon abweichend

Widerstandsfaktor $\mu_{1,\varepsilon}$	Transportgrundvorgang
< 3	zusätzlicher Kapillartransport im Sorbat
> 3	interkristalline Diffusion durch den Feststoff
≈ 10	starke Transportbehinderung bei KNUDSEN-Diffusion in Mikroporen

Werden in den Gln. (1.58 a, c, d, g) statt der gesamten Porenquerschnittsflächen A_ε die äußere Oberflächen der porösen Partikeln A_S benutzt, so ist dies mit Hilfe des Flächenporenanteiles ε_i (\cong innere Volumenporosität bei stochastisch homogener Porenverteilung) $A_S / A_\varepsilon = 1 / \varepsilon_i$ in den Widerstandsfaktoren zu berücksichtigen:

$$\mu_{1,\varepsilon,\text{ges}} = \mu_{1,\varepsilon} / \varepsilon_i \quad (2.310)$$

Der Zusammenhang der Widerstandsfaktoren verschiedener Transportvorgänge läßt sich wie folgt abschätzen:

$$\mu_{1,\varepsilon,\text{lam}} \approx \left(\mu_{1,\varepsilon,\text{Diff}} \right)^{2,6} \quad (2.311)$$

$$\mu_{1,\varepsilon,\text{Kn}} \approx \left(\mu_{1,\varepsilon,\text{Diff}} \right)^{1,7} \quad (2.312)$$

Polare Gasmoleküle neigen zu größeren Widerstandsfaktoren als unpolare.

Gewöhnlich sind die Transportprozesse in den Makroporen, die als Verbindungskanäle zwischen den Mikroporen dienen, geschwindigkeitsbestimmend.

2.4.6 Elektrische Doppelschichten

Sind sich Partikeln genügend nahe gekommen, so setzt sich die gesamte Wechselwirkungskraft $F(a)$ aus folgenden vom Abstand a abhängigen Komponenten zusammen:

$$F(a) = F_{\text{vdw}}(a) + F_{\text{el}}(a) \quad (2.320)$$

Die **VAN-DER-WAALS-KRAFT F_{vdw}** ist näherungsweise mit Hilfe der mikroskopischen oder makroskopischen Theorie berechenbar (siehe Abschnitt 2.2.1).

Wechselwirkungen in Mehrphasenstoffsystemen können die HAMAKER Konstante, erheblich reduzieren, insbesondere dann wenn die Brechungsindizes der beiden Übergänge Vakuum (oder Luft) - reine Phasen im Frequenzbereich des Lichtes ($\nu = 10^{12} \dots 5 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $\lambda = 0,3 \text{ mm} \dots 5 \text{ nm}$) nahezu gleich sind, siehe Tabelle 2.5:

$$C_{H,sfs} = \left(\sqrt{C_{H,ss}} - \sqrt{C_{H,ff}} \right)^2 \quad (2.321)$$

Demgegenüber werden die Partikeln durch eine **Abstoßungskraft** (hier mit + **Vorzeichen** versehen, da bei Annäherung die Abstoßungsenergie kompensiert bzw. zugeführt werden muß) im jeweiligen Gleichgewicht gehalten. In Abhängigkeit von der geometrischen Kontaktform elektrisch aufgeladener Partikeln klingt sie proportional $1/a$ bis $1/a^2$ mit dem Abstand ab, siehe auch Abschnitt 2.2.1.

Nach der Modellvorstellung der Ausbildung eines **Molekularkondensators** (siehe BREZINSKI und MÖGEL Grenzflächen und Kolloide S. 76 ff 1993, DÖRFLER Grenzflächen- und Kolloidchemie S. 115 ff 1994)

⇒ nach HELMHOLTZ Plattenkondensator gebildet aus der starren Ladung der Festkörperoberfläche und den hydratisierten Gegenionen im Fluid, bzw. weiterentwickelt

⇒ geladene Grenzfläche im kinetischen Gleichgewicht mit diffuser „Raumladungswolke“ als Gegenplatte (nach GOUY-CHAPMAN)

kann eine **elektrostatische Kraft** F_{el} angenommen werden. Diese **elektrostatische Kraftkomponente** kommt dadurch zustande, daß die Wechselwirkungen zwischen den oberflächlichen Ionen oder Atomen vieler Feststoffe und den Wassermolekülen nicht nur zur Bildung einer Hydrathülle, sondern auch zum Entstehen einer Oberflächenladung, die durch Adsorptionsvorgänge weiter modifiziert werden kann, und somit zur Ausbildung einer **elektrochemischen Doppelschicht** führen (Bild F 3.6).

Hierbei wird die Oberflächenladung durch eine entsprechende, aber entgegengesetzt geladene Anzahl von Ladungsträgern (Ionen) kompensiert, die sich lösungsseitig in der Umgebung der Oberflächenladung anreichern. Ein Teil der Gegenionen wird mehr oder weniger starr unmittelbar an der Partikeloberfläche angeordnet (innere **HELMHOLTZ-** oder **STERN-Schicht**), der restliche Teil infolge der Wärmebewegung diffus verteilt sein (diffuse Schicht oder **GOUY-Schicht**).

Die Wechselwirkungen im Mehrphasensystem, das nach außen elektrisch neutral ist, ist neben der Betrachtung der molekularen Anziehungs- und Abstoßungskräfte auch dem Energiesatz zugänglich. Da allgemein für die potentielle mechanische Energie gilt

$$E = \int F(a) da \quad (2.322)$$

kann Gl.(3.43) auch als Energiesatz (Index A Anziehung (Attraktion) aus VdW-Kraft, R Abstoßung (Repulsion) aus elektrostatischer Kraft)

$$E_{\text{ges}}(a) = E_A(a) + E_R(a) \quad (2.323)$$

bzw. mit der elektrostatischen Energie

$$E_{\text{el}} = Q \cdot U = v_k \cdot e \cdot \psi \quad (2.324)$$

v_k Wertigkeit eines Iones k

$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ A s}$ Elementarladung

als Potentiale (z.B. in mV) formuliert werden:

$$\psi_{\text{ges}}(a) = \psi_A(a) + \psi_R(a) \quad (2.325)$$

Im Bild F 3.6.2 sind die Verteilung der Gegenionen um eine geladene ebene Phasengrenze und der Potentialabfall als Funktion des Abstandes a von der Phasengrenze dargestellt.

Die Existenz der elektrochemischen Doppelschicht um ein Partikel führt im elektrischen Feld dazu, daß zwischen dem Partikel einschließlich der festgebundenen Hydrat-Schicht und der darin adsorbierten Ionen einerseits sowie dem diffusen Teil der elektrochemischen Doppelschicht andererseits Relativbewegungen zustande kommen. Man bezeichnet diese Relativbewegungen als **elektrokinetische Erscheinungen**, die wiederum durch die Wärmebewegung der Ionen und deren kinetischer Energie $k_B \cdot T$ beeinflußt werden. Aufgrund dieser Erscheinungen ist jener Teil der **Potentialdifferenz einer elektrischen Doppelschicht** meßbar, der zwischen der Lösung und der von der Partikeloberfläche festgebundenen Hydrathülle besteht.

Diese Differenz bezeichnet man als **elektrokinetisches Potential oder Zeta-Potential**. Allerdings ist die Lage des Zeta-Potentials im Bild F 3.6.1 nicht exakt angebar. Manchmal setzt man stark vereinfachend das Zeta-Potential gleich dem Doppelschichtpotential ψ_δ an der Grenze von STERN-Schicht und diffuser Schicht. ψ_δ -Potential und ζ -Potential werden sowohl durch Adsorption in der STERN-Schicht als auch durch die Elektrolyt-Konzentration der Lösung beeinflußt, siehe Gln.(3.58) und (3.59). Mit steigender Elektrolyt-Konzentration c_k bzw. Ionenstärke I_k erfolgt eine **Kompression der diffusen Schicht** (siehe Tabelle 3.6), d.h., die diffus verteilten Gegenionen konzentrieren sich mehr und mehr in Oberflächennähe. Gleichsinnig geladene Partikeln stoßen sich ab, sobald sich die diffusen Bereiche ihrer elektrochemischen Doppelschichten durchdringen.

Die elektrostatische Potentialkomponente kann auf Grundlage der Annahmen verdünnter Lösungen (DEBYE-HÜCKEL-Theorie) gegenwärtig nur für den Fall berechnet werden, daß die gegenseitige Durchdringung der Doppelschichten nicht zu stark ist. Dementsprechend nimmt sie nach einer Exponentialfunktion mit dem Abstand ab Gl.(3.58):

Und zwar gilt unter dem Einfluß sowohl der elektrostatischen Energie $v_k \cdot e \cdot \psi$ als auch der kinetischen Energie $R \cdot T$ die BOLTZMANN-Statistik für die Abstandsverteilung der Ionen normal zur Grenzfläche, wobei man für die ungestörte Lösung auch $\psi(a = \infty) = \psi_1 \approx 0$ setzen kann.

$$c_k(a) = c_k(a = \infty) \cdot \exp\left(-\frac{v_k F \cdot [\psi(a) - \psi(a = \infty)]}{R T}\right) \quad (2.326)$$

$c_k = c_+$ Ionenkonzentration (mol/l)
 $F = N_A \cdot e = 9,649 \cdot 10^4$ A s / mol FARADAY-Konstante
 $R = 8,3145$ J/(mol K) universelle Gaskonstante
 v_k Ionenladungszahl (Ionenwertigkeit einschließlich Vorzeichen)

Mit der Raumladungsdichte $q_{v,k}$ der Ionen k , wobei $q_{v,k} = q_{v,+} - q_{v,-}$ gilt,

$$q_{v,k}(a) = F \cdot \sum v_k c_k(a) = F \cdot \sum v_k c_k(\infty) \exp\left(-\frac{v_k F \psi(a)}{R T}\right) \quad (2.327)$$

folgt die POISSON-Gleichung für die eindimensionale Potentialverteilung

$$\frac{d^2 \psi}{da^2} = -\frac{q_{v,k}(a)}{\epsilon_0 \epsilon_r} = -\frac{F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \sum v_k c_k(\infty) \exp\left(-\frac{v_k F \psi(a)}{R T}\right) \quad (2.328)$$

Diese wird mittels McLaurinscher Reihenentwicklung und Abbruch nach dem linearen Glied ($v_k \cdot \psi_0 \ll 25$ mV bzw. $v_k \cdot F \cdot \psi / (R \cdot T) \ll 1$ sowie

$$\sum v_k c_k(a = \infty) \approx 0) \quad (2.329)$$

$$\sum v_k c_k(\infty) \exp\left(-\frac{v_k F \psi(a)}{R T}\right) = \sum v_k c_k(\infty) \left[1 - \frac{v_k F \psi(a)}{R T} + \dots\right]$$

zur Differentialgleichung umgeformt

$$\frac{d\psi^2}{d^2 a} = \frac{2 F^2 I_k}{\epsilon_0 \epsilon_r R T} \cdot \psi(a) \equiv \kappa^2 \cdot \psi(a), \quad (2.330)$$

wobei die mittlere Ionenstärke der Komponente k in der Lösung

$$I_k = \frac{1}{2} \cdot \sum_k v_k^2 \cdot c_k(a = \infty) \quad (2.331)$$

ist. Nach Trennung der Variablen wird mit der Randbedingung $\psi(a = 0) = \psi_0$ die Lösung

$$\psi = \psi_0 \cdot \exp(-\kappa \cdot a) \equiv \psi_0 \cdot \exp\left(-\frac{a}{a_{37}}\right) \quad (2.332)$$

erhalten, wobei

$$\psi_0 = \psi_s - \psi(\infty) \approx \psi_s$$

die Differenz der Potentiale der Festkörperoberfläche und der Elektrolytvolumenphase ist und gilt:

$$\kappa = \frac{1}{a_{37}} = \left(\frac{2 F^2 I_k}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot R \cdot T}\right)^{\frac{1}{2}} \cong \sqrt{\frac{N_A e^2 v_k^2 c_k}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k_B \cdot T}} \quad (2.333)$$

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ 1/mol

AVOGADRO-Konstante

$$k_B = R / N_A = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J / K} \quad \text{BOLTZMANN-Konstante}$$

mit der Umrechnung der Naturkonstanten für 293 K

$$1 k_B T = 1 k T = 4,045 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$\frac{R T}{F} = \frac{R T}{e N_A} = \frac{k_B T}{e} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ As V} \cdot 293 \text{ K}}{1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ As}} = 25,24 \text{ mV}$$

Mit der **charakteristischen Dicke** der diffusen Schicht (auch DEBYE-Länge genannt = Radius einer Ionenwolke) $1/\kappa = a_{37}$ folgt für $a = a_{37}$
 $\psi / \psi_0 = \exp(-1) = 0,368$ das Abklingen der Potentialfunktion auf $0,37 \cdot \psi_0$,
 Bild 2.11.

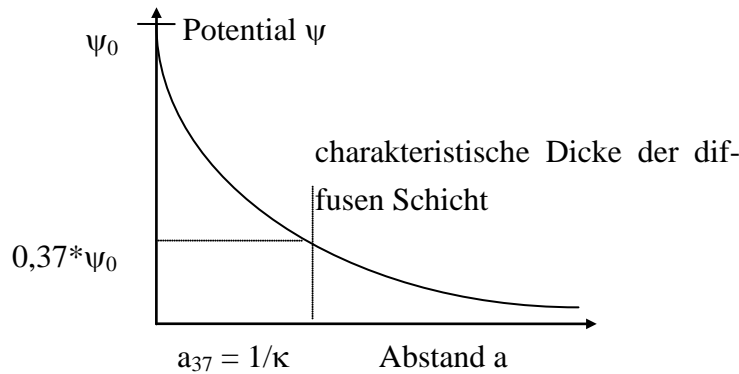


Bild 2.11: Doppelschichtpotentialverlauf nach GOUY-CHAPMAN

Tabelle 3.6 Abhängigkeit der charakteristischen Dicke der diffusen Schicht a_{37} von der Elektrolytwertigkeit ν_k und -konzentration c_k bei 25°C ($\epsilon_{r, \text{Wasser}} = 78,6$ siehe MÖGEL S. 79)

ν_k	c_k in mol/l	a_{37} in nm
1 ⁺ - 1 ⁻	0,001	9,56
2 ⁺ - 2 ⁻	0,001	4,78
2 ⁺ - 2 ⁻	0,1	0,45

Praktisch liegt die Dicke der diffusen Schicht in Abhängigkeit von der Ionenstärke zwischen 0,5 nm bis 100 nm (5 Å ... 1000 Å).

Die **Ladungsdichte** auf der Festkörperoberfläche $q_{A,k,0}$ ist analog Gl.(3.55) proportional dem Potential und der reziproken Schichtdicke $\kappa = 1/a_{37}$:

$$q_{A,k,0} = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \kappa \cdot \psi_0 = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \psi_0 / a_{37} \quad (2.334)$$

Für den Spezialfall eines symmetrischen $\nu_{k+}^* - \nu_{k-}^*$ -Elektrolyten kann Gl.(3.55) ohne vereinfachender Annahme kleiner Potentiale analytisch gelöst werden,

$$\psi(a) = \frac{4 R T}{\nu_k^* F} \cdot \frac{\exp\left(\frac{\nu_k^* F \psi_0}{2 R T}\right) - 1}{\exp\left(\frac{\nu_k^* F \psi_0}{2 R T}\right) + 1} \cdot \exp(-\kappa \cdot a), \quad (2.335)$$

wobei mit $\tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \frac{e^x / e^{-x} - 1}{e^x / e^{-x} + 1} = \frac{e^{2x} - 1}{e^{2x} + 1}$ sich auch

$$\psi(a) = \frac{4 R T}{v_k^* F} \cdot \tanh\left(\frac{v_k^* F \psi_0}{4 R T}\right) \cdot \exp(-\kappa \cdot a) \quad (2.336)$$

schreiben läßt.

STERN, GRAHAME u.a. haben diese Modellvorstellungen weiterentwickelt (siehe auch H. SCHUBERT: Aufbereitung fester Stoffe, Band II Sortierprozesse 1996, S. 282 ff).

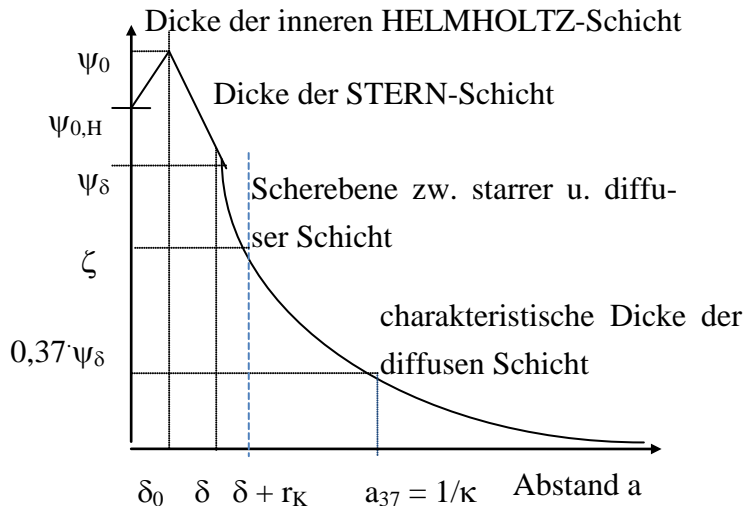


Bild 2.12: Doppelschichtpotentialverlauf nach STERN (Kombination der Modelle der starren inneren und äußeren HELMHOLTZ-Doppelschicht mit der starr-diffuse GOUY-CHAPMAN-Doppelschicht)

Die durch Chemisorption, Wasserstoffbrücken oder VAN-DER-WAALS-Kräfte fest gebundenen, an der Feststoffoberfläche adsorbierten dehydratisierten, negativ geladenen Anionen der inneren HELMHOLTZ-Schicht der vergleichsweise kleinen Dicke zwischen den Ladungsschwerpunkten $\delta_0 = r_A$ (Anionenradius) werden durch die relativ festgebundenen, positiv geladenen hydratisierten Kationen der äußeren HELMHOLTZ- oder STERN-Schicht teilweise kompensiert. Der Abstand der Ladungsschwerpunkte oder Schichtdicke beträgt hier $\delta \approx r_A + r_K$ (r_K größerer Kationenradius).

Nach linearem Anstieg von ψ_{0H} auf ψ_0 fällt das Potential von ψ_0 linear auf das der STERN-Schicht ψ_δ ab, das man im Ladungsschwerpunkt der Kationen lokalisieren kann. Am äußeren Rand der starren STERN-Schicht $\delta + r_K$ bildet sich infolge der Beweglichkeit der Partikeln (elektrokinetischen Effekte: Elektrophorese, Elektroosmose) eine Scherebene zur diffusen Schicht aus. Das zugehörige Potential ist als sog. **Zeta-Potential** insbesondere dann meßbar, wenn die diffusen Schicht durch die geringe Ionenstärke einer ver-

dünnten Elektrolytlösung ($c_k \approx 0,001 \text{ mol/l}$) breit genug ausgebildet ist. Die restliche negative Überschussladung der Grenzfläche wird von überzähligen Kationen dieser diffusen Übergangsschicht kompensiert, \Rightarrow **Dreischichtmodell** starr-starr-diffus, Bild 3.8.

Für die molare Adsorptionsdichte $\Gamma_{\delta,k}$, die gewöhnlich auf die Oberfläche der Partikeln des **Adsorbens**

$$\Gamma_k = \frac{n_k}{A_s} = \frac{m_k}{M_k A_s} \quad (2.337)$$

$$\Gamma_k = \frac{n_k}{m_s} = \frac{m_k}{M_k m_s} \quad (2.338)$$

oder ggf. auf die Partikelmasse bezogen werden kann, läßt sich meist eine lineare Abhängigkeit von der Ionenkonzentration c_k des **Adsorptivs** k beobachten (sww. lineare Isotherme analog der Gaslöslichkeit in Flüssigkeiten nach dem Gesetz von HENRY und DALTON)

$$\Gamma_{\delta} = C_{\delta} d_K c_k \quad (2.339)$$

$d_K = 2 r_K$ wirksamer Kationendurchmesser des **Adsorbates** in der maximal monomolekular belegten STERN-Schicht

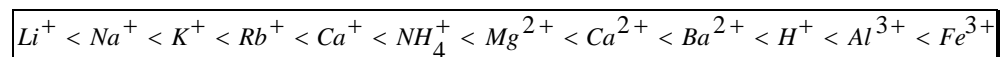
mit der energieabhängigen Adsorptionskonstanten (siehe auch VO MVT BET-Gleichung 1.2.2.5)

$$C_{\delta} = \exp\left(-\frac{\Delta H_{\delta}}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{v_k e \psi_{\delta} + \Phi}{k_B T}\right) \quad (2.340)$$

ΔH_{δ} Adsorptionenthalpie (freiwerdende Wärme der Phasenumwandlung)

Φ nichtelektrostatistischer Anteil der Bindungsenergie

Die Adsorbierbarkeit eines Iones hängt nicht nur von seinem Radius, sondern auch von dessen Wertigkeit, seiner Hydratation, die bei gleicher Wertigkeit mit abnehmendem Radius wächst, und von der Löslichkeit der sich bildenden Adsorptionskomplexe ab. Hierbei wird häufig die Gültigkeit der **Ionenreihen von HOFMEISTER** beobachtet. Die Ionenreihe für die Adsorbierbarkeit von Kationen auf negativ geladenen Mineraloberflächen lautet:



Durch die **Adsorption mehrwertiger Ionen** kann eine ursprünglich vorhandene Partikelladung

- völlig kompensiert ($\zeta = 0$; Ladungsnullpunkt) oder mit weiter steigender Adsorption sogar eine
- Umladung herbeigeführt werden.

Die Abstands-Potentialfunktion besteht damit für $a < \delta$ bzw. $\psi > \psi_{\delta}$ aus einem linearen Term (3.61a) (HELMHOLTZ-Modell) und für $a > \delta$ bzw. $\psi < \psi_{\delta}$ aus dem exponentiellen Term (3.61b):

$$\frac{d\psi^2}{d^2a} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \psi = -\frac{\psi_0 - \psi_{\delta}}{\delta} \cdot a + \psi_0 \quad (2.341)$$

$$\psi = \psi_{\delta} \cdot \exp(-\kappa \cdot (a - \delta)) = \psi_{\delta} \cdot \exp\left(-\frac{a - \delta}{a_{37}}\right) \quad (2.342)$$

Wichtig ist aber vor allem, daß die **Konzentration** (Intensität) dieser Ionenkomponente die Höhe des ψ_{δ} -Potentials und die charakteristische Dicke STERN-Schicht δ und der diffusen Schicht $1/\kappa = a_{37}$ mitbestimmt (siehe auch Tabelle 3.6 Bild F 3.6).

Der Zusammenhang zwischen der elektrostatischen Abstoßung und der Van-der-WAALS-Anziehung gemäß GL.(3.47a) wurde erstmals zur Kennzeichnung der Stabilität von Emulsionen und Dispersionskolloiden beschrieben - sog. DLVO-Theorie von DERJAGUIN, LANDAU (SU), VERWEY und OVERBEEK (NL, 1939 bis 1945). Aus dem Vorstehenden folgt damit für beide flächenbezogene Energieanteile Gln.(3.45a), (3.45b), (3.61b) und (3.65b) (siehe auch MÖGEL S. 189):

⇒ **Platte - Platte** (2.343)

$$\frac{E_{\text{ges}}(a)}{A_s} = 64 c_k a_{37} R T \cdot \tanh^2\left(\frac{v_k^* F \psi_{\delta}}{4 R T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{a - \delta}{a_{37}}\right) - \frac{C_H}{12 \pi a^2}$$

⇒ **Kugel - Kugel** (\approx mit 2 $\frac{1}{2}$ Oberflächen) (2.344)

$$\frac{E_{\text{ges}}(a)}{A_s} = \frac{32 c_k a_{37}^2 R T}{d} \cdot \tanh^2\left(\frac{v_k^* F \psi_{\delta}}{4 R T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{a - \delta}{a_{37}}\right) - \frac{C_H}{24 \pi a d}$$

Neuerdings sind auch Modellvorstellungen entwickelt worden, die neben der äußeren festgebundenen HELMHOLTZ- oder STERN-Schicht der Dicke δ noch weitere strukturierte Schichten berücksichtigen ⇒ „**Vierschichtmodell**“ von DROST-HANSEN (siehe auch SCHUBERT Aufbereitungstechnik 38 (1997) 4, S. 175 ff, **F 3.9** und **F 3.10**):

- 1) **starre innere HELMHOLTZ-Schicht**
- 2) **starre äußerer HELMHOLTZ- oder STERN-Schicht,**
- 3) **strukturierte Dipol- oder Ionenschichten,**
- 4) **diffuse Übergangsschicht**

Demzufolge ist neben den beiden bisher erörterten Wechselwirkungskomponenten noch bei geringem Abstand a von mehreren Dipolschichten sowohl eine

- ◆ **strukturelle Wechselwirkung** (Anziehung/Abstoßung durch Einwirkung elektrischer Felder Ausbildung induzierter oder permanenter Dipole und deren Aufbau zu räumlichen Strukturen und ausgeprägter Verstärkung inhomogener Felder),
- ◆ **sterische Behinderung** (formschlüssige Bindungen, die durch räumliche Molekülformen, Nano- oder Mikrorauigkeiten der Partikeloberflächen, Verhakungen, durch Verfilzungen von Molekülketten Hinderungen be-

wirken - aber auch wie bei Reiß- oder Klettverschlüssen den Zusammenhalt verstärken können - und sog. Sieb- oder Sperreffekte der Moleküle (mit Durchmessern im nm-Bereich) an den Öffnungen der Nanorauhigkeiten (oder ggf. Mikroporen) in den Partikeloberflächen) als auch eine

- ◆ **entropische Abstoßung** (Energiedissipation und somit Entropieverlust durch Schwingungen oder Rotationen weniger fest gebundener Ionen- oder Atomgruppen und Überlappung deren wahrscheinlicher Bewegungsräume - man denke dabei an die generelle Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen auf deren Orbitalen gemäß des quantenmechanischen Atommodelles)

zu beachten, die auf eine räumliche Strukturierung und Packungsdichte der Hydrathülle zurückzuführen sind.

- Für **hydrophile** Partikeloberflächen bewirkt diese bei genügender Annäherung eine Adsorptionsstrukturbehinderung/**Abstoßung** mit geringer werdender Packungsdichte der adsorbierten Moleküle,
- für **hydrophobe** Partikeloberflächen dagegen eine Adsorptionsstrukturbegünstigung/**Anziehung** /3.138/.

Der Spaltdruck im Nahbereich zwischen zwei Partikeln (siehe unten) läßt sich wie folgt beschreiben:

$$p_{st}(a) = p_{st,0} \cdot \exp\left(-\frac{a}{\lambda_{st}}\right) \quad (2.345)$$

$p_{st,0}$ von der Ausbildung der Schichtstruktur abhängiger Maximaldruck bei $a = 0$

$p_{st,0} < 0$ hydrophobe Anziehung

$p_{st,0} > 0$ hydrophile Abstoßung

$\lambda_{st} \approx 10 \dots 20 \text{ \AA}$ Korrelationslänge für die Orientierung der Wasserdipole

Durch Adsorption hydrophiler Makromoleküle läßt sich gegebenenfalls die Strukturierung/Molekülpackungsdichte der Hydrathülle verstärken und somit die Dispergierung verbessern.

Die Überlagerung der drei Wechselwirkungsanteile gemäß Gl. (3.61) liefert

$$F(a) = F_{VdW}(a) + F_{el}(a) + F_{st}(a), \quad (2.346)$$

bzw. für den Spaltdruck (Differenzdruck zwischen der Volumenphase (Umgebung) der Flüssigkeit und dem Grenzschichtfilm) zwischen zwei sich annähernden Partikeln nach DERJAGUIN

$$p_{Sp}(a) = p_{Sp,vdW}(a) + p_{Sp,el}(a) + p_{Sp,st}(a) \quad (2.347)$$

Für eine Spaltdruckisotherme $p_{Sp}(a)_{T=const.}$ gilt die gleiche Vorzeichenregelung wie bei den Energiebetrachtungen:

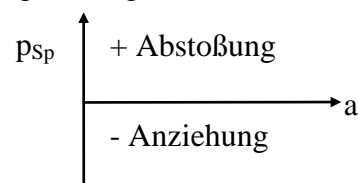


Tabelle 3.7: Spaltdruckverläufe

Druckvorzeichen	Spaltdruckanstieg $\left(\frac{\partial p_{Sp}}{\partial a}\right)_{T=const}$	Kraftwirkung zwischen Partikeln	Stabilität des Flüssigkeitsfilmes im Korn-Blase-Kontakt
+ Überdruck	< 0	Abstoßung	stabil
- Unterdruck	> 0	Anziehung	instabil

Beim Fehlen äußerer Kräfte (Feld-, Trägheits-, Strömungskräfte) gilt für einen stabilen Gleichgewichtsfilm:

$$0 = p_{Sp,vdW}(a) + p_{Sp,el}(a) + p_{Sp,st}(a) + p_K \quad (2.348)$$

$$p_K = 4 \sigma_{lg} / d_K \quad \text{Kapillardruck}$$

Im Bild F 3.6.2 ist die Kraft-Abstands-Funktion dargestellt. Bei geringeren Ionenstärken und höheren ψ_δ -Potentialen dominiert in einem mittleren Abstandsreich die **elektrostatische Abstoßung**. Diese Barriere müßte beim Partikelstoß überwunden werden, wenn es zur Haftung im inneren Energieminimum kommen soll. Die dafür notwendige kinetische Energie kann

- der Wärmebewegung,
- der Strömung in einem Kraftfeld (Sedimentation) oder auch
- einem mechanischen Energieeintrag (z.B. durch Rühren)

entstammen. Tabelle 3.5. vermittelt eine Abschätzung dieser Energien in Abhängigkeit von der Partikelgröße.

Tabelle 3.5: Wechselwirkungsenergie in Suspensionen

Wechselwirkung	Partikelgröße d in μm		
	0,1	1	10
Van-der-Waals-Anziehung	$\approx 10 k_B T$	$\approx 10^2 k_B T$	$\approx 10^3 k_B T$
elektrostatische Abstoßung	$0 \dots 10^2 k_B T$	$0 \dots 10^3 k_B T$	$0 \dots 10^4 k_B T$
Brownsche Bewegung	$1 k_B T$	$1 k_B T$	$1 k_B T$
kinetische Energie durch:			
a) Sedimentation	$10^{-13} k_B T$	$10^{-6} k_B T$	$10 k_B T$
b) Rühren	$\approx 1 k_B T$	$\approx 10^3 k_B T$	$\approx 10^6 k_B T$

$$k_B = R/N_A = 1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad \text{Boltzmann-Konstante}$$

Dabei gehorchen die kinetischen Energien immer einer Verteilungsfunktion. Folglich werden für eine gegebene Verteilung um so weniger Partikeln den zur Überwindung der Barriere erforderlichen Energiebetrag aufbringen, je größer diese ist (**langsame Flockung**). Bei genügend großer Barriere tritt dann praktisch Flockungsmittelstabilität der Suspension auf. Die Barriere

F_{\max} kann jedoch durch Verändern des ψ_{δ} -Potentials mittels Adsorption von Gegenionen in der STERN-Schicht sowie Verändern der Ionenstärke beeinflusst werden. Bei vollständig abgebauter Barriere (Bild F 3.6.2) liegen dann die Bedingungen der **schnellen Flockung** vor. Bei der Flockung im inneren Energieminimum nehmen die Partikeln den Gleichgewichtsabstand a_0 ein, bei dem sich sämtliche Kraftkomponenten kompensieren ($F = 0$). Beim Zerstören der gebildeten Flocken durch äußere Kräfte (z.B. in Turbulenzfeldern) ist die Haftkraft F_H F 3.18.2b zu überwinden.

In Suspensionen mineralischer Stoffe besitzen um den neutralen pH-Bereich herum die vielfach vorherrschenden silikatischen Partikeln **negative Oberflächenladungen**. Deshalb spielen lösliche Verbindungen von Al^{3+} , Fe^{3+} und Ca^{2+} zur Steuerung der Potentialverhältnisse eine dominierende Rolle. Im Bild F 3.18.3 ist schematisch dargestellt, auf welche Weise die **Dispergierung** oder die **Flockung** in einer silikatischen Trübe mit Hilfe einer löslichen Verbindung, die ein mehrwertiges Kation enthält, erreicht werden kann. Bei geringer Konzentration weisen die Silikatteilchen ein negatives ψ_{δ} -Potential und ζ -Potential auf ($\psi_{\delta} \approx \zeta!$). Mit wachsender Konzentration und somit auch Zunahme der Adsorption der mehrwertigen Kationen in der Stern-Schicht werden das negative ψ_{δ} -Potential sowie das ζ -Potential mehr und mehr abgebaut und bei weiterer Erhöhung sogar eine Vorzeichenänderung erreicht. Um $\psi_{\delta} = 0$ bzw. $\zeta = 0$ herum erstreckt sich deshalb der erste Bereich der **Flockung**. Die Potentiale mit entgegengesetztem Vorzeichen durchlaufen ein Maximum, weil die diffuse Schicht mit ansteigender Konzentration zunehmend komprimiert wird. Anschließend gehen die Potentiale wieder gegen null. Dort tritt ein zweiter Bereich der Flockung auf, der immer dann unvermeidbar ist, wenn höher konzentrierte Elektrolösungen vorliegen (z.B. bei der Kalisalz-Aufbereitung).

Sind in einer Suspension Partikeln verschiedenen Ladungsvorzeichens vorhanden, so begünstigen die elektrostatischen Kräfte das Flocken. Das kann man in Suspensionen mit heterogener Zusammensetzung und großen Unterschieden bezüglich der Lage des Ladungsnulldpunktes der stofflich unterschiedlichen Partikeln erwarten.

Von verfahrenstechnischem Interesse können auch Art und Dichte der Packung sein, die Partikeln in einem Sediment einnehmen, das durch Absetzen aus einer Suspension hervorgeht. Im allgemeinen ist das Sedimentvolumen größer, als es der dichtesten Packung entspricht. Für die Eigenschaften des Sediments spielen die elektrische Ladung und die Dicke der Hydrathülle der Partikeln eine wichtige Rolle. Das Sedimentvolumen ist für geflockte Suspensionen größer als für nicht geflockte. Das hängt damit zusammen, daß die Partikeln im geflockten Zustand ein **lockeres Agglomerat** mit einem größeren Porenvolumenanteil bilden, weil die Partikeln im allgemeinen in

der Anordnung zueinander bleiben, in der sie beim ersten Zusammentreffen aneinander haften.

Sind die Partikeln demgegenüber **gleichsinnig geladen**, so gleiten sie so lange aneinander vorbei, bis sich eine relativ dichte Packung einstellt.

Potentialmessung F 3.7 und F 3.8

2.4.7 Grenzflächenspannung

....