

Gerhard Wiegler

# Gasmesstechnik in Theorie und Praxis

Messgeräte, Sensoren, Anwendungen

 Springer Vieweg

---

# Gasmesstechnik in Theorie und Praxis

**SIEMENS**  
*Ingenuity for life*



## Der Maßstab heißt Präzision

Unsere Geräte: SIPROCESS GA700, ULTRAMAT 23,  
LDS 6, SITRANS SL, MicroSAM und MAXUM edition II

Ob zur Reinheitsmessung, der Detektion gefährlicher Gase oder zur Minimierung des Schadstoffausstoßes – mit unserem umfassenden Spektrum an Prozessanalytik kontrollieren und optimieren Sie Ihre Prozesse zuverlässig und präzise. Die Gasanalysatoren für Stand-alone und Systemlösungen ebenso wie Prozess-Gas-Chromatographen sind für die unterschiedlichsten Applikationen verfügbar. Speziell für Ihre Anwendung finden wir das passende Gerät und bieten Ihnen professionelle Unterstützung.

[siemens.de/prozessanalytik](http://siemens.de/prozessanalytik)

---

Gerhard Wiegleb

# Gasmesstechnik in Theorie und Praxis

Messgeräte, Sensoren, Anwendungen

 Springer Vieweg

Gerhard Wiegleb  
Fachhochschule Dortmund  
Dortmund, Deutschland

ISBN 978-3-658-10686-7  
DOI 10.1007/978-3-658-10687-4

ISBN 978-3-658-10687-4 (eBook)

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Vieweg

© Springer Fachmedien Wiesbaden 2016

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media ([www.springer.com](http://www.springer.com))

*Dieses Buch ist meiner Frau Petra Anna gewidmet,  
die mich über 40 Jahre aufopfernd und liebevoll  
unterstützt hat. Ohne sie würde es dieses Buch  
nicht geben.*



## Maßgeschneiderte Emissions- und Prozessmessungen aus einer Hand?

Sicher.

Ob für Müllverbrennungsanlagen oder Großkraftwerke – unsere Emissionsmesssysteme erfüllen alle Anforderungen und gesetzliche Regularien. Unsere Experten beraten Sie gerne und bieten eine perfekte und komplette Lösung aus einer Hand. ABB Analysator Technologie zur Messung von CO, CO<sub>2</sub>, SO, SO<sub>2</sub> und NO, NO<sub>x</sub> mit integrierter Messgasaufbereitung und Emissionsrechner. Nutzen Sie unsere Expertise und sichern sie sich Ihren Vorteil im Wettbewerb. Sprechen Sie uns an. [www.abb.de/analytical](http://www.abb.de/analytical)

---

## Geleitwort

Gern möchte ich dem Wunsch des Autors nachkommen, diesem umfassenden Werk zur Gasmesstechnik ein paar Worte voranzustellen. Ich tue dies umso lieber, als mir während meiner 36-jährigen beruflichen Tätigkeit als Entwickler und Entwicklungsleiter bei der Firma Hartmann & Braun AG kein solches nützliches Werk zur Verfügung stand. In diesem Buch findet man wichtige Grundlagen, aller zurzeit realisierten Messprinzipien, sowie viele interessante Anwendungen der Gasanalysetechnik. All dieses benötigen Entwickler, Produktingenieure, Verkäufer und Anwender von Gasanalyse-Geräten und -Systemen für ihre tägliche Arbeit.

Die Grundlagen, die man zum Verständnis der hier behandelten Messverfahren braucht, sind fachübergreifend. Die ganze Vielfalt der *MINT-Fächer* wird zum Einstieg in das Arbeitsgebiet der Gasmesstechnik benötigt. Den Studierenden, die Freude an einer solchen breiten Ausbildung haben, sollte man daher empfehlen, auch einmal in das hier vorliegende Buch zu schauen. Sie werden sicher viel Gefallen an dem reichen Angebot von pfiffigen technischen Lösungen finden.

In aller Munde ist zurzeit die Automobil-Abgasanalyse, die in diesem Buch ebenfalls behandelt wird. Benötigt werden in Zukunft mobile Messeinrichtungen für Messungen auf der Straße anstatt auf dem Rollenprüfstand. Die Automobil-Abgasanalyse ist nur ein Beispiel dafür, welche Bedeutung der Gasmesstechnik insgesamt für den Erhalt einer lebenswerten Umwelt zukommt.

Last not least wünsche ich mir, dass das vorliegende Buch viel Interesse bei Studierenden und der Fachwelt in Industrie und Forschung finden möge. Dem Autor sei Dank für die Aufforderung zum Schreiben dieses Geleitworts.

Kronberg/Taunus im November 2015

Dr. Werner Schaefer

Das Gaswarngerät mit Selbsttest

**COMPUR**  
Monitors



**SIL 2**

Funktionale Sicherheit

100 % betriebssicher durch  
Selbsttest mit Gas

**Statox 560**

Messung toxischer Gase

---

## Vorwort

Das vorliegende Buch zur Gasmesstechnik ist das Ergebnis einer fast 40-jährigen Tätigkeit auf diesem vielfältigen und interessanten Arbeitsgebiet. Bereits als junger Physik-Student hatte ich 1978 die Gelegenheit, für einige Monate in den Laboratorien von Herrn Dr. K. F. Luft<sup>1</sup>, bei der Bergbau-Forschung in Essen-Kray, als Praktikant zu arbeiten. Dr. Luft war zu dieser Zeit gerade pensioniert und so erhielt ich die ersten Einführungen in die Gasmesstechnik von meinem damaligen Betreuer, Herrn Dankwart Mohrmann, die mich nachhaltig beeinflussten. Seit dieser Zeit ließ mich die Gasmesstechnik nicht mehr los. Meine Abschlussarbeit an der Universität Essen, auf dem Gebiet der Laserspektroskopie, wurde daher auch in diese Richtung gelenkt. Die außerordentlich gute Betreuung durch Herrn Dr. Schomburg ermöglichte es mir, auch wissenschaftlich auf diesem Gebiet zu arbeiten.

Meine erste Industrie-Tätigkeit, bei der Leybold-Heraeus GmbH in Hanau, war ebenfalls durch eine sehr freie Arbeit als Entwicklungsingenieur gekennzeichnet. Die enge Zusammenarbeit mit Herrn Albert Randow und vielen anderen in dieser Arbeitsgruppe, führten zur Entwicklung mehrerer neuer Gasmessgeräte und vieler Veröffentlichungen sowie entsprechender Patente.

Der Wechsel zur KOSTAL GmbH nach Lüdenscheid brachte dann vollkommen neue Erfahrungen aus dem Bereich der Automobil-Sensorik. Mit der Entwicklung eines neuartigen Halbeiter-Gassensors zur Lüftungbestimmung im Kfz konnte ich dort meine Aktivitäten auf dem Gebiet der Gasmesstechnik fortführen. Herr Prof. Dr. Heitbaum und Herr Prof. Dr. F.-J. Schmitte waren während dieser Zeit wertvolle Unterstützer und hilfreiche Kollegen.

Die Aufnahme meiner Tätigkeit als Entwicklungsleiter, für die gesamte Analysentechnik bei der Hartmann & Braun AG in Frankfurt-Praunheim, bildete den Höhepunkt meiner 15-jährigen Industrietätigkeit. Während dieser Zeit bekam ich Einblicke in alle gängigen Verfahren zur Gasmesstechnik. Hier traf ich auf eine Vielzahl von Experten der Gasmesstechnik, von denen ich vor allem Herrn Walter Fabinski, Herrn Dr. Werner Schaefer und Herrn Dr. Michael Zöchbauer an dieser Stelle erwähnen möchte.

---

<sup>1</sup> Karl-Friederich Luft (1909–1999) deutscher Physiker und Pionier der physikalischen Gasmesstechnik.



Besuch von Dr. K. F. Luft (*vorne links*) im Hartmann & Braun Werk Frankfurt-Praunheim, anlässlich der Fertigungseinführung der 4. *URAS* Geräte-Generation

Weiterhin hatte ich Gelegenheit, bei der Serieneinführung des URAS 4, Herrn Dr. Luft im Werk Praunheim begrüßen zu dürfen. Zusammen mit Herrn Dr. Schaefer und Herrn Dr. Luft verfasste ich 1993 eine historische Abhandlung, in der die Entwicklungen der zurückliegenden 50 Jahre auf dem Gebiet der IR-Gasmesstechnik beschrieben wurden.

Seit meiner Berufung an die Fachhochschule Dortmund stand die Miniaturisierung von sensorischen Verfahren in der Gasmesstechnik immer im Vordergrund der Forschungsaktivitäten. Dieser F&E-Schwerpunkt wurde aber auch in vielen anderen Arbeitsgruppen an Universitäten, Forschungseinrichtungen und Unternehmen durchgeführt. Im Rahmen der Beschreibung der unterschiedlichen Messverfahren wird in diesem Buch an den entsprechenden Stellen auf diese internationalen Entwicklungen hingewiesen.

Besonders hervorzuheben war in dieser Hinsicht die Zusammenarbeit mit der Sensors Inc. in Saline, Michigan/USA in den Jahren 1999 bis 2009. Zusammen mit meinen US-Kollegen Robert Zimmer, Gideon Eden und Juma Achoki wurde erstmalig ein mobiles  $\text{NO}_x$ -Messgerät (*SEMTECH*) entwickelt, das heute weltweit zur Standartmessung der *on road* Abgasanalyse (Automobilindustrie) gehört.

Obwohl das Buch einen Gesamtumfang von ca. 1300 Druckseiten aufweist, war es nicht möglich, alle Daten und Informationen in vollem Umfang in diesem Werk darzu-

stellen. Der Autor hat daher einen Internetzugang geschaffen, auf dem weitere Daten und aktuelle Informationen/Entwicklungen zur Verfügung stehen:

<http://www.gasmesstechnik-wiegleb.de>

Trotz sorgfältiger Korrektur sind Fehler in dem vorliegenden Werk leider nicht auszuschließen. Ich würde mich daher freuen, Hinweise über mögliche Fehler zu erhalten. Weiterhin sind auch Verbesserungsvorschläge jederzeit willkommen, die bei einer Neuauflage Berücksichtigung finden werden.

Dortmund im Januar 2016

Gerhard Wiegleb

# Gas Messen, Leben Retten



Crowcon produziert und vermarktet ein komplettes Sortiment an tragbaren und stationären Gaswarngeräten, um Menschen und Anlagen vor Gasgefahren zu schützen.

[www.crowcon.com](http://www.crowcon.com)

**Crowcon Detection Instruments**

Email: [sales@crowcon.com](mailto:sales@crowcon.com)

Tel: +441235 557700

---

## Danksagung

Einen großen Schwerpunkt dieses Buches bilden die vielfältigen Anwendungen in der Gasmestechnik. An dieser Stelle möchte ich mich bei den 40 Autoren bedanken, die die Kap. 14 bis 18 mit ihren kompetenten und aktuellen Anwendungsberichten in einer Form bereichert haben, die wohl einmalig für das Gebiet der Gasmestechnik sein dürfte.

Wertvolle Unterstützung erhielt ich auch bei der Bearbeitung einzelner Kapitel und zu bestimmten Teilgebieten der Gasmestechnik durch fachkundige Ingenieure und Wissenschaftler.

Mein besonderer Dank gilt:

- Frau Gabriele Dietrich, Herrn Dr.-Ing. Holger Födisch und Frau Anika Sauer von der Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG in Markranstädt, die gemeinsam das Kap. 13 zur Staubmesstechnik bearbeitet haben
- meinem Mitarbeiter, Herrn Christian Fried (Fachhochschule-Dortmund), dafür, dass er mich während der Zeit, in der ich besonders intensiv mit dem Buchprojekt beschäftigt war, im Lehrbetrieb entlastet hat
- Herrn Dr. Klaus Kaltenmaier von der ANSYCO GmbH in Karlsruhe für wichtige Hinweise zur Gastroknung (Abschn. 14.1).
- meinem Kollegen Herrn Prof. Dr. Ulrich Hahn (Fachhochschule-Dortmund) für die Überprüfung des Kap. 2
- Herrn Dr.-Ing. Frank Hammer von der LAMTEC Meß- und Regeltechnik für Feuerungen GmbH & Co. KG in Walldorf für die Durchsicht des Abschnittes zu den Festelektrolytsensoren (Abschn. 4.2)
- Herrn Dr. Wolfgang Jessel (ehem. Dräger Safety AG, Lübeck) für die Durchsicht des Abschn. 18.1
- Herrn Dr. Olaf Kiesewetter und Herrn Jürgen Müller von der UST Umweltsensortechnik GmbH in Geschwenda für die Durchsicht des Teilkapitels zur Halbleiter-Gassensorik
- Herrn Dr. Uwe Lawrenz von der ZIROX GmbH in Greifswald für wichtige Hinweise zur Feuchtemessung mit Festelektrolytsensoren und die Durchsicht dieses Teilkapitels
- Herrn Dr.-Ing. Joachim Ritter von der Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH in Bochum für die Durchsicht von Teilen des Kap. 11

- Herrn Dr. Werner Schaefer (ehemals Hartmann & Braun AG Frankfurt am Main) für das Geleitwort
- Herrn Dr. Guenter Schierjott und Herrn Dr. Phillip Schierjott von der Wösthoff GmbH Bochum für wertvolle Hinweise zu den Gasmischsystemen auf der Basis von Kolbenpumpen
- Herrn Dr. Peter Schley von der E.ON Metering GmbH aus Essen für wichtige Hinweise zur Physik der Gase und speziell zu den Besonderheiten von Erdgas
- Herrn Dr. Martin Schmäh von der IAS GmbH Oberursel für Hinweise und Korrekturen zu den dynamischen Kalibriermethoden (Abschn. 12.3)
- Herrn Dr. Wernecke von der Feuchtemesstechnik GmbH in Potsdam für Informationen zur Physik der Feuchte
- meinem Sohn Robert Wiegleb (Ruhr-Universität Bochum) für die Überprüfung wichtiger mathematischer Zusammenhänge der IR-Optik (Kap. 7)
- meinem Sohn Sebastian Wiegleb (Krohne Messtechnik GmbH Duisburg) für wichtige Hinweise zur Sensor-Signalverarbeitung
- Herrn Thomas Wortelmann von der G.A.S. Gesellschaft für analytische Sensorsysteme mbH in Dortmund für Informationen und Durchsicht des Abschnitts zur *Ion Mobility Spectroscopy*.

Weiterhin möchte ich dem Springer-Vieweg Verlag Wiesbaden für die Herausgabe dieses Werkes danken. Namentlich erwähnen möchte ich an dieser Stelle das Lektorat durch Frau Andrea Broßler und Herrn Rainhard Dapper, sowie die Projektkoordination und die Produktion durch Frau Walburga Himmel, Frau Gabriele McLemore und Frau Yvonne Schlatter.



**GANZ DEM SCHUTZ**  
des menschlichen  
Lebens gewidmet

**FOKUS AUF**  
**GASWARNTÉCHNIK**

Die Arbeit eines jeden Arbeitstages bei Industrial Scientific ist von der Vision des Unternehmens bestimmt, Todesfälle am Arbeitsplatz bis zum Ende dieses Jahrhunderts zu verhindern. Als global führender Hersteller in der Gaswarntechnik ist Industrial Scientific ganz darauf fokussiert Produkte und Lösungen anzubieten, die es den Menschen, die in gefährlichen Umgebungen arbeiten, ermöglichen am Ende des Tages gesund nach Hause zurückzukehren.

The Gas Detection People

**INDUSTRIAL**  
**SCIENTIFIC**

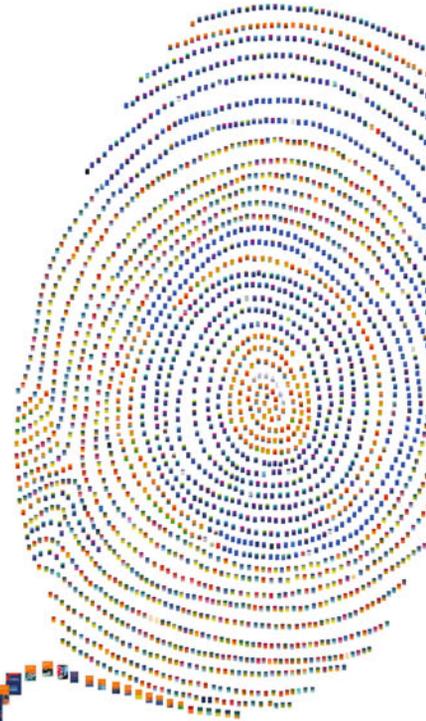
[www.indsci.de](http://www.indsci.de)

Industrial Scientific Deutschland GmbH  
An der Tagweide 6  
76139 Karlsruhe  
Tel. +49 69 299571416

# Lizenz zum Wissen.

Sichern Sie sich umfassendes Technikwissen mit Sofortzugriff auf tausende Fachbücher und Fachzeitschriften aus den Bereichen: Automobiltechnik, Maschinenbau, Energie + Umwelt, E-Technik, Informatik + IT und Bauwesen.

Exklusiv für Leser von Springer-Fachbüchern: Testen Sie Springer für Professionals 30 Tage unverbindlich. Nutzen Sie dazu im Bestellverlauf Ihren persönlichen Aktionscode **C0005406** auf [www.springerprofessional.de/buchaktion/](http://www.springerprofessional.de/buchaktion/)



**Jetzt  
30 Tage  
testen!**

## Springer für Professionals.

Digitale Fachbibliothek. Themen-Scout. Knowledge-Manager.

-  Zugriff auf tausende von Fachbüchern und Fachzeitschriften
-  Selektion, Komprimierung und Verknüpfung relevanter Themen durch Fachredaktionen
-  Tools zur persönlichen Wissensorganisation und Vernetzung

[www.entschieden-intelligenter.de](http://www.entschieden-intelligenter.de)

Springer für Professionals

 Springer

---

## Mitarbeiterverzeichnis

**Dipl.-Ing. (FH) Martin Bender** WITT-Gasetechnik GmbH & Co KG, Salinger Feld 4–8, D-58454 Witten, Bender@wittgas.com

**Dr. Thomas Beyer** SICK AG, Nimburger Str. 11, 79276 Reute, thomas.beyer@sick.de

**Dr.-Ing. Roland Bianchin** DURAG Holding AG, Kollaustrasse 105, 22453 Hamburg, Roland.Bianchin@durag.de

**Dipl.-Ing. (FH) Steffen Biermann** Micro-Hybrid Electronic GmbH, Heinrich-Hertz-Strasse 8, 07629 Hermsdorf, S.Biermann@micro-hybrid.de

**Dipl.-Ing. (FH) Gabriele Dietrich** Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG Zwenkauer Straße 159 04420 Markranstädt, dietrich@foedisch.de

**Dr. Julian Edler** SICK AG, Nimburger Str. 11, 79276 Reute, julian.edler@sick.de

**Dipl.-Geol. Thomas Eisenmann** DURAG Holding AG, Kollaustrasse 105, 22453 Hamburg, Thomas.Eisenmann@durag.de

**Dipl.-Ing. Walter Fabinski** ehem. ABB Automation Frankfurt, An der Landwehr 70, 65830 Kriftel, wjfabinski@arcor.de

**Dr.-Ing. Holger Födisch** Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, Zwenkauer Straße 159, D-04420 Markranstädt, vorstand@foedisch.de

**Dipl.-Phys. Peer Fietzek** Kongsberg Maritime Contros GmbH, Wischhofstr. 1–3, Geb. 2, 24148 Kiel-Seefischmarkt und GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel, Düsternbrooker Weg 20, 24105 Kiel, peer.fietzek@km.kongsberg.com

**Dipl.-Betriebsw. (FH) Oliver Franken** Sensors Europe GmbH, Feldheider Str. 60, 40699 Erkrath, Oliver.franken@sensors-europe.eu

**Dr. Axel-Ulrich Grunewald** Messkonzept GmbH, Niedwiesenstraße 33, 60431 Frankfurt am Main, grunewald@messkonzept.de

**Dr.-Ing. Frank Hammer** LAMTEC Meß- und Regeltechnik für Feuerungen GmbH & Co. KG, Wiesenstraße 6, D-69190 Walldorf, hammer@lamtec.de

**Alexander Hein B.Eng.** WIKA Alexander Wiegand SE & Co. KG, Alexander-Wiegand-Straße 30, 63911 Klingenberg, Alexander.Hein@wika.com

**Dipl.-Ing. (FH) Thomas Heckler** WIKA Alexander Wiegand SE & Co. KG, Alexander-Wiegand-Straße 30, 63911 Klingenberg, Thomas.Heckler@wika.com

**Dr. Frank Herrmann** Weinmann EMT GmbH, Frohbösestraße 12, 22525 Hamburg, f.herrmann@weinmann-emt.de

**Dr. Wolfgang Jessel** ehem. Dräger Safety AG, Lübeck, Eichenweg 17, 23858 Reinfeld, wolfgang.jessel@t-online.de

**Dr. Joachim Kastner** BARTEC BENKE GmbH, Borsigstraße 10, 21465 Reinbek, Joachim.Kastner@bartec-benke.de

**Dr. Olaf Kiesewetter** UST Umweltsensortechnik GmbH, Dieselstraße 2 und 4, 98716 Geschwenda, o.kiesewetter@umweltsensortechnik.de

**Dipl.-Phys. Rainer Krage** Gesellschaft für Gerätebau mbH, Klönnestr. 99, 44143 Dortmund, rainer.krage@gfg-mbh.com

**Dr. Roland Kurte** WIKA Alexander Wiegand SE & Co. KG GmbH, Otto-Hahn-Strasse 15, 44227 Dortmund, Roland.kurte@wika.com

**Dipl.-Ing. (FH) Tobias Lehmann** Sensors Europe GmbH, Feldheiderstr. 60, 40699 Erkrath, Tobias.Lehmann@sensors-europe.eu

**Dipl.-Ing. (FH) André Magi** Micro-Hybrid Electronic GmbH, Heinrich-Hertz-Strasse 8, 07629 Hermsdorf, A.Magi@micro-hybrid.de

**Dipl.-Ing. Matthias May** UST Umweltsensortechnik GmbH, Dieselstrasse 2 und 4, 98716 Geschwenda, M.May@umweltsensortechnik.de

**Dr. Holger Müller** BlueSens gas sensor GmbH, Snirgelskamp 25, D-45699 Herten, Holger.Mueller@bluesens.de

**Ing. Jürgen Müller** UST Umweltsensortechnik GmbH, Dieselstraße 2 und 4, 98716 Geschwenda, J.Mueller@umweltsensortechnik.de

**Dr. Ernst Murnleitner** AWITE Bioenergie GmbH, Grüneiboldsdorfer Weg 5, D-85416 Langenbach, mur@awite.de

**Dr. Peter Papelewski** Bruker Elemental GmbH, Kastellstraße 31–35, 47546 Kalkar, peter.papelewski@bruker-elemental.com

**Dipl.-Phys. Jürgen Reinmann** Environnement S.A Deutschland, Benzstraße 11, 61352 Bad Homburg, j.reinmann@environnement-sa.com

**Dipl.-Ing. (FH) Stefan Römisch** Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, Zwenkauer Straße 159, D-04420 Markranstädt, roemisch@foedisch.de

**Dipl.-Technikredakteurin (FH) Anika Sauer** Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, Zwenkauer Straße 159, 04420 Markranstädt, sauer@foedisch.de

**Dr. Peter Schley** E.ON Metering GmbH, Brüsseler Platz 1, 45131 Essen, Peter.Schley@eon.com

**Rolf Schiffler** SICK AG, Nimburger Str. 11, 79276 Reute, rolf.schiffler@sick.de

**Dr. Udo Schmale** BlueSens gas sensor GmbH, Snirgelskamp 25, D-45699 Herten, udo.schmale@bluesens.de

**David Triebel** DURAG data systems GmbH, Kollaustraße 105, 22453 Hamburg, David.Triebel@durag-data.de

**Dr. Michael Unruh** ExTox Gasmess-Systeme GmbH, Max-Planck-Str. 15a, 59423 Unna, michael.unruh@extox.de

**Dipl.-Ing. (FH) Michael Wagner** Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, Zwenkauer Straße 159, D-04420 Markranstädt, wagner@foedisch.de

**Dipl.-Ing. Thomas Weyrauch** ABB Automation GmbH, Stierstädter Straße 5, 60488 Frankfurt a. M., thomas.weyrauch@de.abb.com

**Prof. Dr. Gerhard Wiegleb** Fachhochschule Dortmund, Sonnenstrasse 96, 44139 Dortmund, wiegleb@fh-dortmund.de

**Dr. Patrick Zimmerman** C-Lock Inc., 2025 Samco Road, Rapid City, SD 57702 (USA), contact@c-lockinc.com

**Scott Zimmerman** C-Lock Inc., 2025 Samco Road, Rapid City, SD 57702 (USA), contact@c-lockinc.com



Polytector III G999

Microtector III G888

## schön sicher

Ein Gaswarngerät als Teil der persönlichen Schutzausrüstung muss seinen Träger rechtzeitig vor Gasgefahren warnen und schützen. Absolute Zuverlässigkeit, Langlebigkeit und Kosteneffizienz zählen heute ebenso zu den Anforderungen an ein modernes Gaswarngerät wie seine einfache Bedienung. Die kompakten und sicheren GfG-Mehrgas-Warngeräte **Microtector III G888** und **Polytector III G999** erfüllen höchste Ansprüche an Technik, Funktion und Design.

Im Alarmfall warnen die Geräte durch eine Hupe mit 103dB Schalldruck und das Ampel-Alarmdisplay vor Gasgefahren. Anhand unterschiedlicher Tonsequenzen sowie der Displayfarben grün, gelb und rot erkennt der Anwender rechtzeitig, ob er sich in einer sicheren, belasteten oder sogar gefährlichen Atmosphäre befindet. Zur Freimessung von unzugänglichen Bereichen bietet der **Polytector III G999** zusätzlich eine integrierte Ansaugpumpe.

Die GfG-Mehrgas-Warngeräte können mit bis zu fünf verschiedenen Gassensoren für die gleichzeitige Messung von toxischen und brennbaren Gasen sowie Sauerstoff bestückt werden. So erfüllen sie simultan bis zu acht unterschiedliche Mess- und Überwachungsaufgaben.

- Hybridsensor zur Leckage-Detektion, Messung %UEG und Vol.%
- Funkübertragung der Gasmessdaten und Totmannwarnung
- Integrierte Ansaugpumpe (**Polytector III G999**)
- Integrierte Ex-geschützte Leuchte
- Lebenslanger Datenlogger



reddot design award



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b> . . . . .	1
	Literatur . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Physikalische Eigenschaften von Gasen</b> . . . . .	7
	2.1 Aggregatzustände . . . . .	8
	2.2 Die Atmosphäre . . . . .	15
	2.3 Kinetische Gastheorie . . . . .	27
	2.4 Transportvorgänge . . . . .	36
	2.5 Gasgesetze . . . . .	59
	2.6 Verbrennungsprozesse in Gasen . . . . .	83
	2.7 Gasströmungen . . . . .	94
	Literatur . . . . .	117
<b>3</b>	<b>Physikalische Gassensoren</b> . . . . .	119
	3.1 Wärmeleitfähigkeitssensoren (WLS) . . . . .	124
	3.2 Massensensitive Sensoren . . . . .	157
	3.3 Paramagnetischer Sauerstoffsensoren . . . . .	177
	3.4 Ionisationsverfahren . . . . .	191
	Literatur . . . . .	204
<b>4</b>	<b>Physikalisch-Chemische Gassensoren</b> . . . . .	209
	4.1 Wärmetönungs-Sensoren (Pellistoren) . . . . .	209
	4.2 Elektrochemische Zellen . . . . .	220
	4.3 Halbleiter-Gassensoren . . . . .	246
	4.4 Einlagerung in dünnen Schichten . . . . .	262
	4.5 Farbreaktionen . . . . .	270
	Literatur . . . . .	277
<b>5</b>	<b>Separationsverfahren</b> . . . . .	279
	5.1 Gaschromatographie (GC) . . . . .	280
	5.2 Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) . . . . .	302

---

5.3	Massenspektrometrie . . . . .	316
	Literatur . . . . .	326
<b>6</b>	<b>Grundlagen der Strahlungsabsorption</b> . . . . .	<b>329</b>
6.1	Physikalische Grundlagen der Strahlungsübergänge . . . . .	330
6.2	Gesetzmäßigkeiten der Strahlungsabsorption . . . . .	347
	Literatur . . . . .	362
<b>7</b>	<b>IR-Absorptionsfotometer</b> . . . . .	<b>363</b>
7.1	Opto-pneumatische Gasanalysatoren . . . . .	364
7.2	Filterfotometer . . . . .	384
7.3	Photoakustische Gasanalysatoren (PAS) . . . . .	400
7.4	IR Komponenten für Fotometer . . . . .	404
7.5	Küvetten . . . . .	424
7.6	Detektoren . . . . .	445
	Literatur . . . . .	473
<b>8</b>	<b>UV-Absorptionsfotometer</b> . . . . .	<b>479</b>
8.1	Grundlagen . . . . .	479
8.2	UV-Gasanalysengeräte . . . . .	482
8.3	Neue Messverfahren . . . . .	499
8.4	UV-Spektren . . . . .	508
	Literatur . . . . .	513
<b>9</b>	<b>Strahlungsemission und Lasertechnik</b> . . . . .	<b>515</b>
9.1	Strahlungsemission . . . . .	515
9.2	Laserspektrometer . . . . .	533
9.3	Fernmessverfahren ( <i>Remote</i> ) . . . . .	557
	Literatur . . . . .	572
<b>10</b>	<b>Feuchtemessung in Gasen</b> . . . . .	<b>577</b>
10.1	Grundlagen . . . . .	578
10.2	Messverfahren . . . . .	584
10.3	Kalibrierung . . . . .	616
	Literatur . . . . .	623
<b>11</b>	<b>Durchflussmesstechnik</b> . . . . .	<b>625</b>
11.1	Einleitung . . . . .	626
11.2	Messverfahren . . . . .	627
11.3	Durchflusskalibrierung . . . . .	669
	Literatur . . . . .	675

<b>12</b>	<b>Kalibrierung und Prüfverfahren</b>	679
12.1	Einleitung	680
12.2	Nullgas und Prüfgas	682
12.3	Gasmischeinrichtungen	695
12.4	Prüfverfahren	739
	Literatur	768
<b>13</b>	<b>Staubmesstechnik</b>	773
13.1	Einführung	774
13.2	Diskontinuierliche Emissionsüberwachung für Staub	775
13.3	Gravimetrische Staubgehaltsbestimmung	776
13.4	Ermittlung der Korngrößenverteilung	787
13.5	Emissionsmessungen von Feinstäuben (PM <sub>2,5</sub> /PM <sub>10</sub> )	794
13.6	Aktueller Stand der Feinstaubmesstechnik	797
13.7	Rußzahlmessung	800
13.8	Kontinuierliche Emissionsüberwachung für Staub	801
13.9	Transmissiometrie	802
13.10	Streulicht-Messung	806
13.11	Beta-Strahlungs-Absorption	810
13.12	Triboelektrische Staubmessung	811
13.13	Rußzahlmessung	829
13.14	Vergleich der verschiedenen kontinuierlichen Messverfahren	831
13.15	Kalibrierung von Staubmessgeräten	834
	Literatur	848
<b>14</b>	<b>Emissionsmesstechnik</b>	851
14.1	Gasaufbereitung	852
14.2	Abgasanalyse an Kraftfahrzeugen mittels PEMS	903
14.3	Fortlaufende Emissionsüberwachung von Sonderverbindungen mittels Langzeitprobenahme	916
14.4	In-situ-Gasanalyse mit Lasertechnik	931
14.5	Moderne Heißgasanalyse	944
14.6	Behördliche Emissionsüberwachung von Verbrennungsanlagen	961
	Literatur	977
<b>15</b>	<b>Energietechnik</b>	983
15.1	Energiemessung und andere Messaufgaben in der Gaswirtschaft	983
15.2	Energiemessung in der Biogasanwendung	1006
15.3	SF <sub>6</sub> -Leckageüberwachung in Schaltanlagen	1023
15.4	Brennwertverfolgung in Gasnetzen ( <i>SmartSim</i> )	1031

---

15.5	Mehrkomponentengasanalyse nach dem FTTC-A-Analyseverfahren . . .	1045
15.6	Feuerungsoptimierung . . . . .	1054
15.7	Gasanalyse von Metallproben (C, S, H, N, O) . . . . .	1069
	Literatur . . . . .	1087
<b>16</b>	<b>Life Science</b> . . . . .	<b>1091</b>
16.1	Ammoniak-Gasanalyse in der Tierhaltung . . . . .	1092
16.2	Gasmesstechnik in der Notfallbeatmung . . . . .	1101
16.3	Kombinierte Luftgütemessung mit IR- und Halbleitergassensoren . . . . .	1121
16.4	Messung gelöster Gase in Gewässern . . . . .	1135
16.5	Direkte Respirationsanalysen bei Nutztieren . . . . .	1148
16.6	$^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ Messung von Atemgas in der Medizintechnik . . . . .	1159
	Literatur . . . . .	1173
<b>17</b>	<b>Biotechnik</b> . . . . .	<b>1179</b>
17.1	Gasanalyse für Fermentationsprozesse . . . . .	1179
17.2	Geruchserkennung in Brauereien mittels elektronischer Nase . . . . .	1194
17.3	Gasmessungen in der Lebensmittelverpackung . . . . .	1204
17.4	NDIR Gasanalyse bei hohen Umgebungstemperaturen . . . . .	1213
	Literatur . . . . .	1231
<b>18</b>	<b>Sicherheitstechnik</b> . . . . .	<b>1233</b>
18.1	Sicherheitstechnik . . . . .	1233
18.2	Gaswarnanlagen in der Sicherheitstechnik . . . . .	1261
18.3	Mobile Gasmesstechnik . . . . .	1285
18.4	Anhang . . . . .	1299
	Literatur . . . . .	1308
	<b>Sachverzeichnis</b> . . . . .	<b>1309</b>

# Enter new space.

Gas sensors to accomplish  
every mission

[www.micro-hybrid.de](http://www.micro-hybrid.de)



Unseren Artikel finden Sie in Kapitel 10:  
Anwendungen in der Gasmesstechnik

# SERVOMEX IHR SPEZIALIST FÜR DIE GASANALYSE

WIR LIEFERN GASANALYSATOREN UND  
KOMPLETTE ANALYSENSYSTEME ZUR

- Prozessregelung
- Emissionsüberwachung
- Anlagensicherheit
- Steigerung der  
Produktqualität
- Optimierung von  
Verbrennungsanlagen



## UNSERE MÄRKTE



Kraftwerke

Öl- und  
Gasindustrie

Chemische  
Industrie

Stahlindustrie

Industrielle  
Gasherstellung

## WAS KÖNNEN WIR FÜR SIE TUN?

Servomex European Business Center

Tel +31 079 330 1580 Email [europa\\_sales@servomex.com](mailto:europa_sales@servomex.com) [www.servomex.com](http://www.servomex.com)



SERVOMEX.COM

**SERVOMEX**  
A MEASUREABLE ADVANTAGE

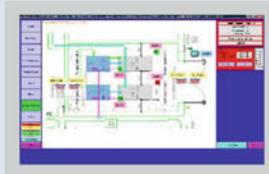
# UMSITEC

## Umwelt- und Sicherheitstechnik

UMSITEC steht seit 20 Jahren für die Entwicklung und Fertigung innovativer Geräte rund um das Thema Umwelt + Sicherheitstechnik, insbesondere für:



**Gas-Warnanlagen  
CO-Warnanlagen  
Wasserleckage-Warnsysteme**



Die Überwachung von technischen Gasen unterliegt seit Oktober 2002 der Betriebssicherheitsverordnung und dem Arbeitsschutzgesetz.

Wir helfen Ihnen daher von Anfang an, Ihre gesetzlich notwendige Gas-Warnanlage individuell an Ihre jeweilige Problemlösung anzupassen.

Und dies von der Planung, Lieferung, Montage und der perfekten Inbetriebnahme bis zur Einweisung Ihres Personals.

### Sie finden unsere Niederlassungen in:

#### **UMSITEC**

Heerweg 15 D

73770 Denkendorf

Tel.: 0711 34 14 159

Fax: 0711 34 14 047

E-Mail: [info@umsitec.de](mailto:info@umsitec.de)

#### **UMSITEC**

Esteraustraße 10

56379 Holzappel

Tel.: 06439 90 19 90

Fax: 06439 90 19 91

E-Mail: [u.ramakers@umsitec.de](mailto:u.ramakers@umsitec.de)

Inhaber: Günter Jungck USt.-Nr.: 59197/07314 USt.-ID: DE 166 298 386



Verbrennungsdüsen eines Gasbrenners, Quelle: fotolia

Die Erkenntnisse der Wissenschaft über die Existenz und die Eigenschaften von Gasen wurden, im Vergleich zu anderen physikalischen Theorien, erst sehr spät begründet. Das lag sicherlich daran, dass man Gase nicht sehen oder anfassen kann. Die meisten Gase sind zudem auch geruchlos, so dass der Mensch gasförmige Stoffe nicht mit seinen natürlichen Sinnen greifen kann. Während Isaac Newton<sup>1</sup> bereits 1687 die bis heute gültigen Grundlagen der Mechanik veröffentlichte, gab es zu dieser Zeit kaum Kenntnisse zu den Gasen, die heute noch Gültigkeit haben. Das Wort *Gas* trat erstmalig um das Jahr 1610 bei dem flämischen Arzt Johann Baptist van Helmont<sup>2</sup> auf. Er untersuchte damals Stoffe, die bei der alkoholischen Gärung frei werden. Heute wissen wir, dass es sich hierbei um Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) handelte. Er benutzte dafür das griechische Wort *Chaos*, um diese flüchtigen Stoffe zu benennen. In der niederländischen Aussprache wurde daraus dann das Wort *Gas* (Jessel 2001). Durch chemische Experimente, die von verschiedenen Wissenschaftlern durchgeführt wurden, konnten zu dieser Zeit bereits unterschiedliche Gase identifiziert werden.

<sup>1</sup> Sir Isaac Newton (1642–1727) englischer Naturforscher und Verwaltungsbeamter.

<sup>2</sup> Johan Baptista van Helmont (1580–1644) flämischer Arzt, Naturforscher und Chemiker.



**Abb. 1.1** Historisches Experiment von Otto von Guericke zum Nachweis des Luftdruckes

Die meisten Experimente wurden in dieser Zeit aber mit Luft durchgeführt. Das wohl bekannteste Experiment dieser Art war die *Magdeburger Halbkugel* aus dem Jahre 1650.

Der damalige Bürgermeister und Wissenschaftler Otto von Guericke<sup>3</sup> experimentierte bereits seit einigen Jahren mit Luft. Für das Experiment benutzte er zwei Halbkugeln, die er an der Verbindungsstelle abdichtete und die darin befindliche Luft abpumpte (evakuierte). Dann ließ er auf beiden Seiten 8 Pferde an den Kugelhälften ziehen, ohne dass die Pferde es schafften, die Halbkugeln zu trennen (Abb. 1.1). Der äußere Luftdruck, der die Kugelhälften zusammen drückte, war einfach zu groß. Otto von Guericke konnte mit diesem Versuch eindrucksvoll die Wirkung des Luftdruckes nachweisen. Zu dieser Zeit erfand er auch die Luftpumpe und baute das erste Wasserbarometer. Im Jahre 1664 entwickelte von Guericke das Manometer.

Die Vorgänge, die bei der Verbrennung stattfinden, faszinierten die Menschen seit jeher. Eine erste wissenschaftliche Beschreibung der Prozesse, die während einer Verbrennung ablaufen, wurde von Stahl<sup>4</sup> im Jahre 1722 aufgestellt. Nach dieser Theorie entweicht bei der Verbrennung ein Stoff, den er *Phlogiston* nannte. Aus heutiger Sicht könnte man das Phlogiston als ein Produkt aus Energie und Kohlendioxid bezeichnen. Mit dieser *Phlogistontheorie* wurden die meisten, bis dahin bekannten Verbrennungsvorgänge und auch bestimmte Reduktionsvorgänge (Erz mit Holzkohle) beschrieben. Auch der deutsche Naturforscher Johann Christian Wiegleb<sup>5</sup>, der als Begründer der modernen Chemie

<sup>3</sup> Otto von Guericke (1602–1686) deutscher Politiker, Jurist, Physiker und Erfinder.

<sup>4</sup> Georg Ernst Stahl (1659–1734) deutscher Alchemist, Chemiker, Mediziner und Metallurg.

<sup>5</sup> Johann Christian Wiegleb (1732–1800) deutscher Naturforscher und Apotheker.

in Deutschland gilt, wurde Anhänger dieser Theorie (Klosa 2009). Die Gewichtszunahme bei der Oxidation von Eisen war aber mit der Phlogistontheorie nicht erklärbar (Golze 2008). Mit der Entdeckung des Sauerstoffs durch Lavoisier<sup>6</sup> konnte diese Theorie dann in die bis heute gültige *Oxidationstheorie* überführt werden.

In der Folgezeit wurden immer mehr gasförmige Stoffe entdeckt und auch die physikalischen Eigenschaften der Gase immer präziser beschrieben. An dieser Gastheorie, die man über einen Zeitraum von 100 Jahren entwickelte, waren viele bedeutende Wissenschaftler beteiligt. Erste systematische Untersuchungen zur Gasmesstechnik wurden bereits seit 1837 von *Robert Bunsen*<sup>7</sup> durchgeführt. Er gilt daher als Begründer der wissenschaftlichen Gasanalyse (Neumann 1901). In Kassel untersuchte Bunsen z. B. die chemischen Vorgänge, die bei einem Hochofenprozess ablaufen und veröffentlichte 1839 eine Abhandlung über die Analyse der Verbrennungsgase (Bunsen 1839). Bei seinen Arbeiten fand Bunsen heraus, dass 75 % des Heizwertes der eingesetzten Kohle verloren geht. Er stellte weiterhin fest, dass nur 20 % des Kohlenmonoxids (CO) für den Reduktionsprozess genutzt wurden und der Großteil (80 %) aus dem Hochofen entwich (Gichtgas).

Im Jahr 1846 erhielt Bunsen von der dänischen Regierung die Einladung, eine Expedition nach Island zu begleiten. Auf Island untersucht er u. A. den *Großen Geyser* und fand bei den austretenden Gasen Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid.

1857 veröffentlichte Bunsen das weltweit erste Lehrbuch zur Gasmesstechnik (Bunsen 1857), das in dem gleichen Verlag erschien, wie das vorliegende Werk.

Im Zeitalter der Industrialisierung wurden gasförmige Stoffe auch für praktische Anwendungen immer wichtiger. Bereits 1786 gab es erste Versuche in England und Deutschland, eine Gasbeleuchtung in Innenräumen zu installieren. Das Leuchtgas aus Steinkohle wurde bereits 1682 von Joachim Becher<sup>8</sup> entdeckt. Seit 1802 sind Gasbeleuchtungen in Werkshallen bekannt. 1860 gab es in Deutschland bereits 350 Gaswerke. Die Anwendung von Gas für chemische Prozesse, Beleuchtungszecken, medizinischen Einsatz und zur Energieerzeugung nahm in dieser Zeit einen rasanten Aufschwung. Die Messtechnik für die unterschiedlichen Gase und deren Konzentration in der Umgebungsluft, hinkte dieser Entwicklung aber weit hinterher. So kam es in der Folgezeit immer wieder zu vielen schwerwiegenden Unfällen. Erste Nachweismöglichkeiten für das gefährliche Kohlendioxid waren den Winzern und Bierbauern schon seit langem bekannt. Räume, in denen angereichertes CO<sub>2</sub> vorhanden war, wurden nur mit einer brennenden Kerze in der Hand betreten. Fing die Kerze an zu flackern oder ging diese sogar aus, bedeutete das einen zu hohen CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Luft und man betrat diesen Raum (zumeist Kellerräume) nicht. Eine vergleichsweise einfache aber auch unzuverlässige Methode.

Im Bergbau wurden bis in die 1950er Jahre Kanarienvögel eingesetzt, um vor Grubengas zu warnen (Abb. 1.2). Beim Abbau von Steinkohle wird Grubengas freigesetzt, das vor

---

<sup>6</sup> Antoine Laurent de Lavoisier (1743–1794) französischer Chemiker, Rechtsanwalt, Hauptzollpächter.

<sup>7</sup> Robert Wilhelm Eberhard Bunsen (1811–1899) deutscher Chemiker.

<sup>8</sup> Johann Joachim Becher (1635–1682) deutscher Gelehrter, Ökonom und Alchemist.

**Abb. 1.2** Tragbarer Vogelkäfig mit einem Kanarienvogel, für den Einsatz unter Tage in einem Steinkohle-Bergwerk. Die Sauerstoffflasche (Haltegriff) dient dazu den Vogel, im Falle einer Gaswarnung, wieder zu beleben. Außerdem nutzte man sie als Tragegriff. (Quelle: © Bettmann/CORBIS Canary Used for Detecting Gas in Mines)



allem Methan, Kohlendioxid und auch Kohlenmonoxid enthält. Die Vögel reagieren sehr empfindlich auf einen Anstieg der Gaskonzentration und konnten somit vor einer Gefahr warnen. Aber auch diese Methode war unzuverlässig und wurde in der Folgezeit durch elektrisch registrierende Gaswarngeräte ersetzt.

Die ersten elektrisch arbeitenden Gasmessgeräte nutzten die unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der Gase, um die Gaskonzentration von Kohlendioxid oder Wasserstoff in der Umgebungsluft zu bestimmen. Bekannt sind diese Messgeräte aus U-Booten, um die  $\text{CO}_2$ -Konzentration bei einer Tauchfahrt zu erfassen. Mit dieser Methode konnte man auch den Wasserstoffgehalt ( $\text{H}_2$ ) in einem Zeppelin messen und vor gefährlichen Gasleckagen zu warnen.

Heutzutage existieren sehr viele technische Möglichkeiten Gase und Dämpfe in der Umgebungsluft oder auch in einem industriellen Prozess zu erfassen. Gasmessgeräte können dabei Konzentrationsbereiche von 100 Vol.-% bis in den ppt<sup>9</sup>-Bereich erfassen. Die Motivation für diese Gasmesstechnik ist dabei sehr unterschiedlich. Neben den zuerst genannten Anwendungen in der Sicherheitstechnik gibt es auch einen zunehmenden Bedarf an Gasmessgeräten in der Qualitätssicherung. Dazu zählen die Messungen der Schadstoffkonzentrationen in der Umgebungsluft (Immissionsmesstechnik) und der Abgabe von Schadstoffen aus Verbrennungsprozessen in die Umgebungsluft (Emissionsmesstechnik/Abgasanalyse, Abb. 1.3). Die zu überwachenden Grenzwerte werden vom Gesetzgeber vorgegeben und sind nach bestimmten Regeln (z.B. TA-Luft<sup>10</sup>), die genau definiert sind, einzuhalten. Werden diese Grenzwerte überschritten, hat das rechtliche Konsequenzen. Die eingesetzten Messgeräte erfüllen daher einen sehr hohen Qualitätsstandard. Ähnlich hohe Anforderungen bestehen auch in der Prozessmesstechnik. Die Betreiber dieser Anlagen haben aber eine andere Motivation. Sie möchten die Prozesse möglichst optimal steuern, um den Einsatz von Energie und Rohstoffen zu reduzieren.

<sup>9</sup> ppt = parts per trillion  $10^{-12}$ .

<sup>10</sup> Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (1. Fassung vom 8. September 1964).



**Abb. 1.3** Aufteilung der Gasmesstechnik in die unterschiedlichen Anwendungsbereiche

Das spart Zeit und Geld. Zusätzlich unterliegen auch diese Anlagen zum Teil der Gesetzgebung, die eine Emission von Schadstoffen in die Umwelt reglementieren. Hierbei ist z. B. Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) zu nennen, das in elektrischen Schaltanlagen zum Einsatz kommt. Andere Gase, die unter besonderer Beobachtung der Behörden stehen, sind die sogenannten FCKW's, die in Klimaanlage und Kühlschränke eingesetzt werden.

Ein weiterer großer Anwendungsbereich der Gasmesstechnik findet sich in der Medizintechnik. Dieser Bereich hat gerade in den letzten 10 Jahren mehr und mehr an Bedeutung gewonnen. Hier stehen wir aber noch am Anfang einer bedeutenden Entwicklung. Neben der bekannten Narkosegasanalyse spielt die Gasmesstechnik nun auch in der Diagnose und der Behandlung von Krankheiten eine Rolle. In der Atemluft von Patienten befinden sich z. B. gasförmigen Spurenstoffe, die Hinweise auf bestimmte Krankheiten geben (Hering et al. 1993). Nachdem bekannt wurde, dass Hunde bestimmte Krebserkrankungen *riechen* können, besteht der Wunsch nach zuverlässigen Gasmessgeräten für diese Applikation. 1998 erhielten die Forscher Robert Furchgott<sup>11</sup>, Ferid Murad<sup>12</sup> und Louis Ignarro<sup>13</sup> den Medizin-Nobelpreis für die Entdeckung der Wirkung von Stickstoffmonoxid (NO) auf den menschlichen Körper. Die Gruppe fand heraus, das NO für die Blutversorgung von Organen und dessen Rolle als Botenstoff im Organismus wichtig ist. Mit diesen Erkenntnissen über NO erschließen sich neue Möglichkeiten bei der Behandlung von Gefäßerkrankungen und den dadurch bedingten Organschäden. Auch für diesen Einsatz werden NO-Messgeräte benötigt, die geringe NO-Konzentration der Atemluft der Patienten beimischen.

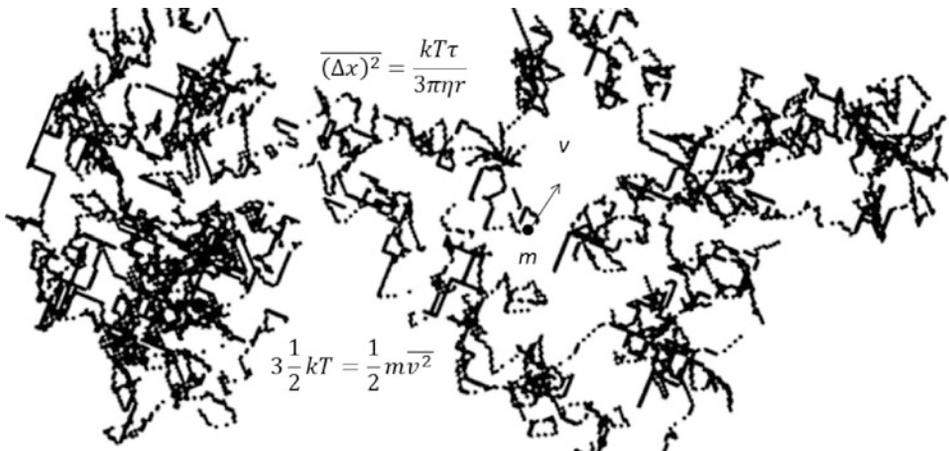
<sup>11</sup> Robert Francis Furchgott (1916–2009) US-amerikanischer Biochemiker.

<sup>12</sup> Ferid Murad (1936–) US-amerikanischer Arzt und Pharmakologe.

<sup>13</sup> Louis José Ignarro (1941–) US-amerikanischer Wissenschaftler.

## Literatur

- Bunsen, R.: Analyse der Verbrennungsgase. Dingers Polytechnisches Journal 1839 (71) 321
- Bunsen, R.: Gasometrische Methoden. Vieweg-Verlag Braunschweig (1857)
- Golze, D.: Phlogiston vs. Sauerstoff. Uni Leipzig (2008)
- Hering, P., Fuß, M., Haisch, M., Wiegleb, G.: Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung der Isotopenverhältnisse in Gasen. DE 4224146.414.7.1993, Deutsches Patent
- Jessel, W.: Gase-Dämpfe-Gasmesstechnik. Ein Kompendium für die Praxis. Dräger AG, Lübeck (2001)
- Klosa, M. A.: Johann Christian Wiegleb (1732–1800) eine Ergobiographie der Aufklärung. Wissenschaftliche Verlagsgemeinschaft Stuttgart (2009)
- Neumann, B.: Gasanalyse und Gasvolumetrie. Verlag von S. Hirzel Leipzig 1901.



Brown'sche Molekularbewegung

## Definition von Gasen und Dämpfen

Als Gas oder gasförmigen Stoff wird eine Substanz bezeichnet, die bei Raumtemperatur (20 °C) und einem normalen Luftdruck (1013 hPa) weder ein Feststoff noch eine Flüssigkeit ist. Der gasförmige Zustand ist daher eng mit der Temperatur und dem Druck verknüpft. Die physikalischen Eigenschaften der Gase bilden eine wichtige Basis für Anwendungen in der Gasmesstechnik. Man unterscheidet, je nach Aufbau des gasförmigen Stoffes, zwischen drei verschiedene Formen. Neben den in atomarer Form vorkommenden Edelgasen und den einatomigen Molekülformen (z. B. N<sub>2</sub>) gibt es eine Vielzahl von sogenannten mehratomigen Gasen (z. B. CO<sub>2</sub>). Unter dem oben angegebenen Begriff lassen sich maximal 200 Stoffe als *Gas* bezeichnen. Insgesamt existieren lediglich 12 elementare Gase (6 Edelgase und 6 einatomige Gase), Tab. 2.1. Eine Besonderheit stellen die Dämpfe dar. Hierbei handelt es sich um Stoffe, die bei Raumtemperatur (20 °C) und Normaldruck

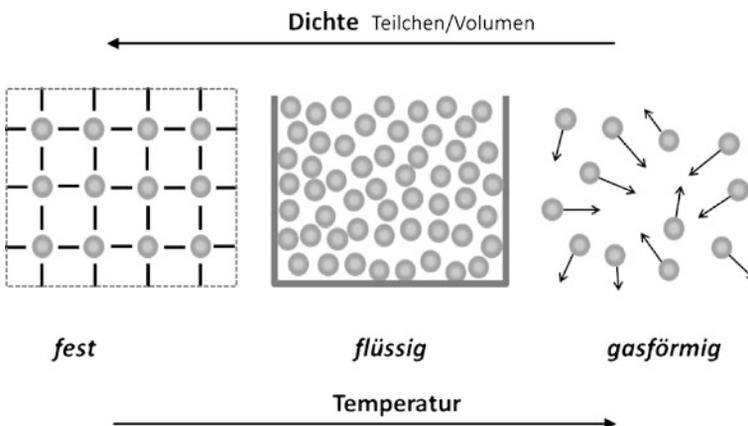
**Tab. 2.1** Einteilung der Gase nach ihrem atomaren Aufbau

Edelgase	Einatomige Moleküle	Mehratomige Moleküle
Helium, He	Fluor, F <sub>2</sub>	Kohlenmonoxid, CO
Neon, Ne	Chlor, Cl <sub>2</sub>	Kohlendioxid, CO <sub>2</sub>
Argon, Ar	Sauerstoff, O <sub>2</sub>	Stickstoffmonoxid, NO
Krypton, Kr	Ozon, O <sub>3</sub>	Stickstoffdioxid, NO <sub>2</sub>
Xenon, Xe	Stickstoff, N <sub>2</sub>	Kohlenwasserstoffe, C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>
Radon, Ra	Wasserstoff, H <sub>2</sub>	Schwefelhexafluorid, SF <sub>6</sub>
		Lachgas, N <sub>2</sub> O

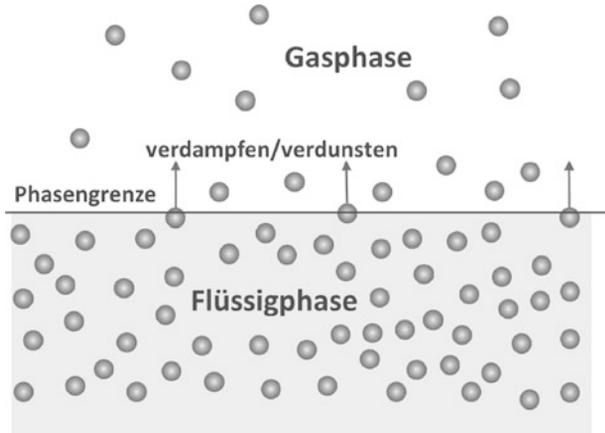
(1013 hPa) zwar in flüssiger Form vorliegen, aber trotzdem zu einem gewissen Anteil ausgasen und dann zu einem Dampf werden. Dämpfe verhalten sich physikalisch wie Gase. Der bekannteste Stoff ist in diesem Zusammenhang der Wasserdampf.

## 2.1 Aggregatzustände

Der Übergang vom festen oder flüssigen Zustand in den gasförmigen Zustand wird als Phasenübergang bezeichnet. In Abb. 2.1 sind die 3 Phasen (Aggregatzustände), fest, flüssig und gasförmig dargestellt. In der festen Phase befinden sich die Atome an fest vorgegebenen Plätzen innerhalb eines Verbandes von Atomen. Die äußeren Abmessungen (Konturen) eines Festkörpers sind starr und passen sich nicht der Umgebung an. Die Atome werden untereinander durch Anziehungskräfte in dieser Position gehalten und die Atome können sich nicht frei bewegen. Es besteht lediglich die Möglichkeit, um diesen Platz zu schwingen (oszillieren). Mit steigender Temperatur nehmen diese Schwingungen zu. Steigt die Temperatur weiter an, so werden die Bindungskräfte überwunden und der

**Abb. 2.1** Teilchenmodell der Aggregatzustände

**Abb. 2.2** Übergang der Moleküle von der Flüssigphase in die Gasphase an der Phasengrenze durch Verdampfen bzw. Verdunsten



Feststoff geht in die Flüssigphase über. In dieser Phase sind die Bindungskräfte geringer und die Atome können sich dann nahezu frei bewegen.

### Verdampfen

Der Bereich (Volumen), in dem sich die Flüssigkeit befindet, wird durch einen äußeren Behälter vorgegeben. Aufgrund der hohen Teilchendichte, die ähnlich hoch ist wie in einem Festkörper, stoßen die Teilchen schon nach kurzer Zeit auf andere Teilchen, die diese Bewegung dann stören (Impulsübertragung). Wird die Temperatur weiter erhöht, so erhöht sich die mittlere Teilchengeschwindigkeit und die Teilchen gehen dann nach und nach in die Gasphase über. Der Übergang von der flüssigen Phase in die Gasphase wird als Verdampfen oder auch Verdunsten bezeichnet, Abb. 2.2. In dieser Phase ist die Teilchendichte wesentlich geringer. Wird z. B. 1 kg Wasser (ca. 1 L) verdampft, so erhält man bei der Siedetemperatur von 100 °C und einem Druck von 1013 hPa ca. 1700 L Wasserdampf. Die Dichte in der Gasphase ist somit um den Faktor  $f \approx 1700$  geringer als in der Flüssigphase. Hieraus erkennt man schon, dass die Teilchen in der Gasphase viel beweglicher sind und sich daher auch besser (weniger Zusammenstöße) im Raum frei bewegen können. Der Übergang von der flüssigen Phase in die gasförmige Phase an der Phasengrenze kann nur durch Zuführung von Energie erfolgen.

### Verdampfungswärme

Um den Übergang zu den einzelnen Phasen (fest  $\rightarrow$  flüssig  $\rightarrow$  gasförmig) realisieren zu können, wird eine höhere Temperatur  $T$  benötigt, die durch Zuführung von Energie erreicht wird. Für den Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand ist dies die sogenannte Verdampfungswärme  $Q_{sd}$ , die sich aus dem Produkt der spezifischen Verdampfungswärme  $r$  (Tab. 2.2) und der Masse  $m$  ergibt:

$$Q_{sd} = r \cdot m \quad (2.1)$$

**Tab. 2.2** Siedetemperatur  $T_S$  und spezifische Verdampfungswärme  $r$  für 1013 hPa (Kuchling 2011)

Stoff	$T_S/^\circ\text{C}$	$r/\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$	Stoff	$T_S/^\circ\text{C}$	$r/\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$
Argon	-186	163	Naphthalen	218	314
Benzol	80,1	394	Neon	-246,1	105
Brom	58,8	183	Oktan	126	299
Butan	-0,65	385	Ozon	-113	316
Chlor	-34,1	290	Pentan	36,1	360
Diethylether	34,5	384	Propan	-42,1	426
Ethan	-88,6	489	Propanol-1	97,2	750
Ethanol	78,3	840	Quecksilber	356,6	285
Ethylen	-104	483	Sauerstoff	-183	213
Helium	-269	20,6	Schwefeldioxid	-10	389
Heptan	98,4	318	Schwefelkohlenstoff	46,3	352
Kohlendioxid	-78,5	574	Schwefelwasserstoff	-60,4	548
Kohlenmonoxid	-192	216	Stickstoff	-195,8	201
Krypton	-153	108	Stickstoffmonoxid	-88,5	376
Methan	-162	510	Stickstoffdioxid	-151,8	461
Methanol	64,6	1100	Wasser	100	2257
Methylacetat	57	406	Wasserstoff	-252,8	461
Methylchlorid	-23,8	428	Xenon	-108,2	96

In Abb. 2.3 ist der Temperaturverlauf  $T$  durch Zuführung von thermischer Energie  $Q$  dargestellt. Man erkennt einen linearen Anstieg der Temperatur  $T$  in der flüssigen Phase, die beim Siedepunkt  $T_S$  solange konstant bleibt, bis die gesamte Flüssigkeit in die Gasphase überführt wurde. Erst dann steigt die Temperatur  $T$  bei weiterer Energiezufuhr wieder an.

Wird das Gas dann wieder abgekühlt, so findet der Übergang von der Gasphase in die Flüssigphase statt (Abb. 2.2). Die Energie  $Q_{sd}$ , die für den Verdampfungsvorgang benötigt wurde, wird dann wieder freigesetzt. Man bezeichnet diese Energie dann auch als Kondensationswärme.

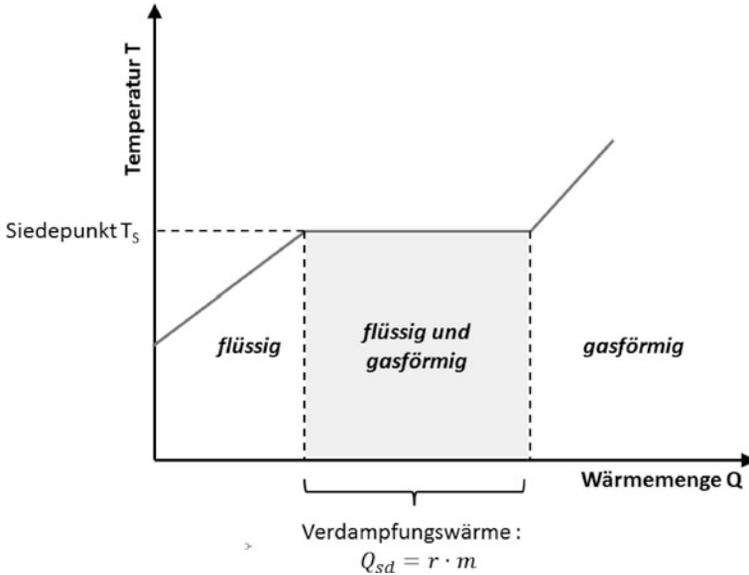
$$\text{Verdampfungswärme} = \text{Kondensationswärme}$$

Weiterhin besteht auch die Möglichkeit direkt von der festen Phase in die Gasphase zu gelangen. Diesen Vorgang nennt man sublimieren. Die Energie, die hierfür benötigt wird, ergibt sich aus der Schmelzwärme und der Verdampfungswärme.

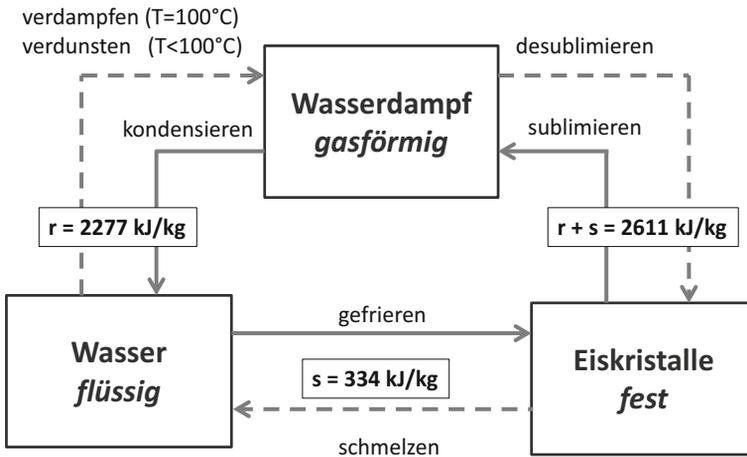
$$Q_{sb} = m \cdot (r + s) \quad (2.2)$$

Der direkte Übergang, aus der Gasphase in den festen Zustand, wird als Desublimieren bezeichnet. Auch in diesem Fall wird die gesamte Energie wieder freigesetzt.

$$\text{Sublimationswärme} = \text{Desublimationswärme}$$



**Abb. 2.3** Energiezufuhr beim Übergang von der flüssigen Phase in die Gasphase (= Verdampfung)



**Abb. 2.4** Transformationsenergie für Phasenübergänge von Wasser (Lauer und Bendix 2006, S. 36)

### Verdunstungszahl

Die Verdunstungszahl ist eine relative Vergleichsgröße. Sie gibt an, um welchen Faktor sich die Verdunstungsrate eines Stoffes im Vergleich zu einem Referenzstoff unterscheidet (Tab. 2.3). Als Referenzstoff wird im allgemeinen Diethylether eingesetzt. Die Verdunstungszahl dieses Referenzstoffes ist dann per Definition = 1. Die Ermittlung dieser Zahl wird empirisch durchgeführt und ist in der DIN 53170 näher beschrieben. Ein einfacher

**Tab. 2.3** Dampfdruck und Verdunstungszahlen bei 20 °C Raumtemperatur (Jessel 2001)

Stoff	$p_D$ [hPa]	Verdunstungszahl	Stoff	$p_D$ [hPa]	Verdunstungszahl
Diethylether	587	1	Ethanol	59	8,3
Dichlormethan	475	1,8	<i>n</i> -Butylacetat	11	12
Schwefelkohlenstoff	400	1,8	Chlorbenzol	12	12,5
Aceton	233	2,1	<i>o</i> -Xylol	6,7	13,5
Ethylacetat	97	2,9	<i>n</i> -Butanol	7	33
Benzol	100	3	Methylglykol	11	34
Methylethylketon	105	6	Cyclohexan	5	40
Toluol	29	6,1	Ethylglykol	5	43
Methanol	128	6,3	Tetrahydronaphthalin	2,7	190
1.4-Dioxan	41	7,3	Cyclohexanol	1,2	400

Test besteht darin, eine geringe Flüssigkeitsmenge (0,5 ml) auf ein Stück Filterpapier zu träufeln und dann die Zeit bis zur vollständigen Verdunstung zu messen. Das Ergebnis wird dann durch den Zeitwert für den Referenzstoff geteilt und man erhält als Resultat die Verdunstungszahl.

In der Gasmestechnik spielt diese Zahl eine wichtige Rolle, da sie einen Anhaltspunkt dafür gibt, wie schnell sich eine explosive Atmosphäre in einem geschlossenen Raum ausbilden kann. Befindet sich z. B. auf einer Fläche von 1 m<sup>2</sup> bei 25 °C eine Acetonschicht, so bildet sich bereits nach 1 min ein explosionsfähiges Volumen von 2 m<sup>3</sup> (Olenik et al. 1983).

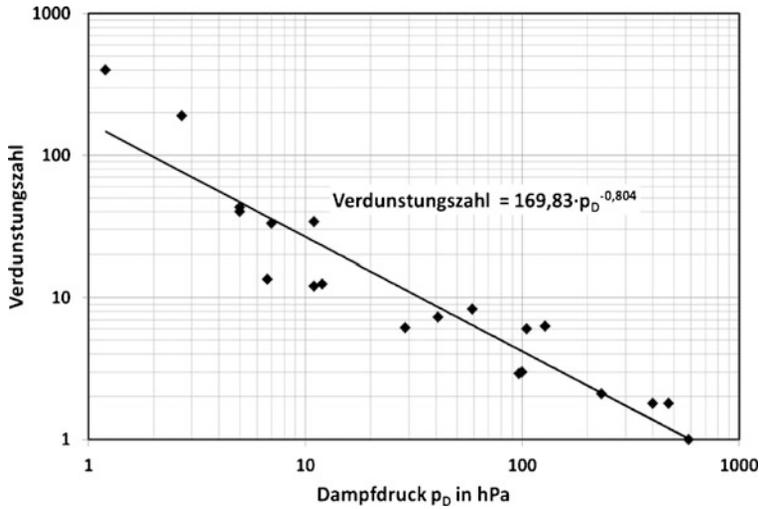
Ein funktionaler Zusammenhang lässt sich ebenfalls empirisch herleiten, indem man die Verdunstungszahl in Abhängigkeit des Dampfdruckes der jeweiligen Substanz bei Raumtemperatur aufträgt. In einer doppelt logarithmischen Kurve (Abb. 2.5) lässt sich dann eine empirische Abhängigkeit von dieser physikalischen Größe ableiten. Näherungsweise lässt sich die Verdunstungszahl auch wie folgt berechnen:

$$\text{Verdunstungszahl} = 170 \cdot p_D^{-0,804} \quad (2.3)$$

### Dampfdruckkurve

Oberhalb der Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Gas bildet sich eine Gasmischung aus, die z. B. aus der Umgebungsluft und Wasserdampf besteht.

Diese Gasmischung kann man auch durch die jeweiligen Drücke der Gase beschreiben, die bei einer Mischung aus Teildrücken bzw. Partialdrücken bestehen. Der Partialdruck des Stoffes, der aus der Flüssigphase in die Gasphase gelangt, hängt sehr stark von der Temperatur ab und wird als Sättigungsdampfdruck bezeichnet. Mit steigender Temperatur steigt auch der Partialdruck bzw. der Dampfdruck an und erreicht beim Siedepunkt exakt den Umgebungsdruck. Der Temperaturverlauf des Dampfdruckes  $p_D(T)$  ist stoffspezifisch und wird experimentell für jeden Stoff ermittelt. Die Werte lassen sich in entspre-



**Abb. 2.5** Abhängigkeit der Verdunstungszahl vom Dampfdruck bei 20 °C

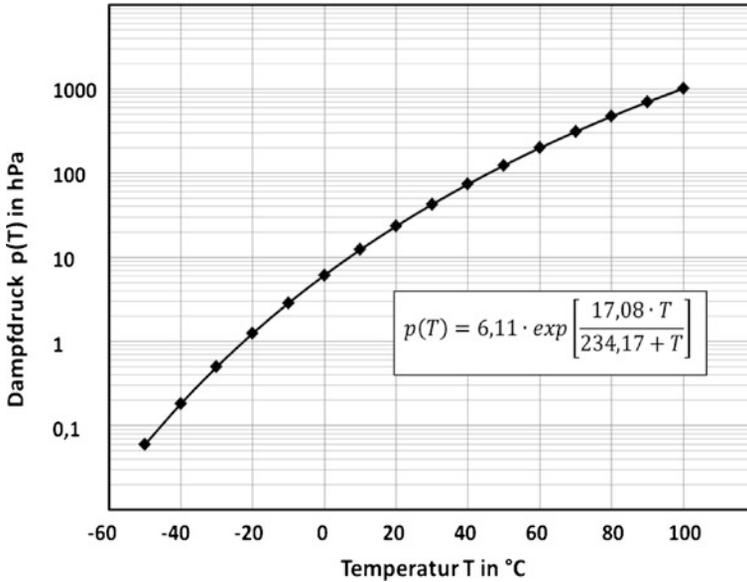
**Tab. 2.4** Koeffizienten zur Berechnung der Dampfdruckkurve (Jessel 2001)

Stoff	<i>a</i> in hPa	<i>b</i>	<i>c</i> in °C	Stoff	<i>a</i> in hPa	<i>b</i>	<i>c</i> in °C
<i>i</i> -Amylacetat	1,27	17,25	223,50	Hexanon-2	3,57	15,80	230,00
<i>n</i> -Amylacetat	0,97	14,83	234,73	<i>n</i> -Hexylamin	2,95	16,22	243,73
Amylformiat	3,79	13,13	174,57	Methoxyethanol	3,23	15,90	233,06
Butanol-2	4,01	24,03	315,65	<i>n</i> -Nonan	0,92	16,14	192,36
<i>i</i> -Butanol	3,03	19,80	260,03	Picolin	3,38	16,71	253,42
<i>n</i> -Butanol	1,47	28,26	363,91	3-Propanol	6,61	26,10	378,60
<i>n</i> -Butylacetat	3,29	17,26	260,78	Propylbenzol	0,61	9,690	95,190
Butylformiat	9,40	19,99	339,21	Styrol	2,24	19,05	296,34
Chlorbenzol	3,42	18,12	274,57	<i>m</i> -Xylol	2,27	16,45	232,38
Cumol	1,03	23,39	315,78	<i>o</i> -Xylol	1,69	18,26	252,86
Essigsäure	4,18	15,95	224,65	<i>p</i> -Xylol	2,41	15,68	220,73
Ethylbenzol	2,84	20,32	312,56	Wasser	6,11	17,08	234,17

chenden Tabellenwerken nachlesen. Für Anwendungen in der Gasesstechnik hat sich die Beschreibung des Dampfdruckes mit der sogenannten Magnus<sup>1</sup>-Gleichung bewährt. Die Temperatur *T* wird in dieser Gleichung in °C angegeben.

$$p_D(T) = a \cdot \exp \left[ \frac{b \cdot T}{c + T} \right] \quad (2.4)$$

<sup>1</sup> Heinrich Gustav Magnus (1802–1870) deutscher Physiker und Chemiker.



**Abb. 2.6** Dampfdruckkurve von Wasser

Die Konstanten  $a$ ,  $b$ , und  $c$  sind in Tab. 2.4 für die wichtigsten Stoffe zusammengefasst. Der Koeffizient  $a$  gibt den Dampfdruck der jeweiligen Substanz bei  $T = 0^\circ\text{C}$  wieder, da  $\exp(0) = 1$  ist. In Abb. 2.6 ist die Dampfdruckkurve für Wasser im Temperaturbereich von  $-50$  bis  $100^\circ\text{C}$  dargestellt.

### Tripelpunkt

Der Übergang eines Stoffes von der Flüssigphase in die Gasphase wird nicht durch die Anwesenheit anderer Stoffe in der Gasphase beeinflusst. Nach dem Gesetz von Dalton<sup>2</sup> gilt, dass der Gesamtdruck  $p_{\text{ges}}$  eines Gemisches idealer Gase gleich der Summe der Partialdrücke der Einzelbestandteile ist.

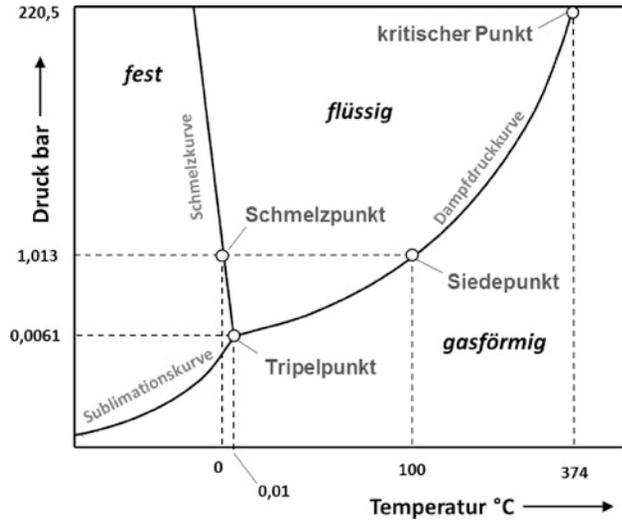
$$p_{\text{ges}} = p_1 + p_2 + \dots + p_n \quad (2.5)$$

Gleichwohl ist der Erstarungspunkt und der Siedepunkt abhängig von der Temperatur und dem Druck. In Abb. 2.7 sind die drei Phasen für Wasser in einem  $pT$ -Diagramm zusammengefasst.

Der Übergang von der flüssigen in die gasförmige Phase findet bei einem Druck von 1013 hPa und einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  statt. Steigt der Druck an, so erhöht sich der Siedepunkt entlang der Dampfdruckkurve (daher auch Siedekurve genannt). Bei einem Druck von über 220 bar wird bei einer Temperatur von  $374^\circ\text{C}$  der kritische Punkt

<sup>2</sup> John Dalton (1766–1844) englischer Chemiker.

**Abb. 2.7** Phasendiagramm für Wasser mit nichtlinearer Skalierung der Achsen im  $pT$ -Diagramm

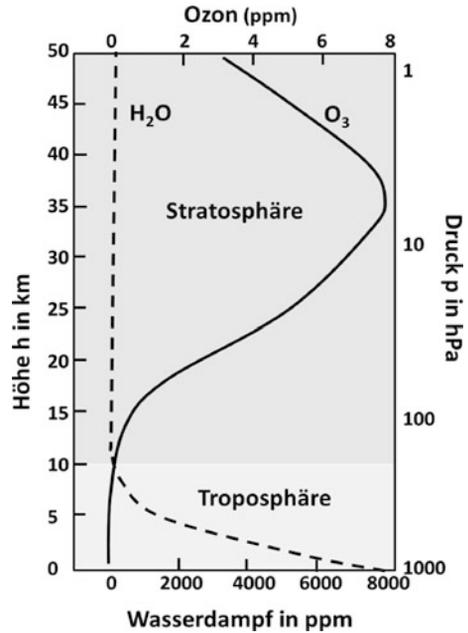


erreicht. Unterhalb dieser Temperatur geht ein Gas bei entsprechendem Druck in die Flüssigphase über. Oberhalb dieser Temperatur ist das nicht mehr möglich und das Medium verdichtet sich immer weiter bei steigendem Druck. Die Schmelzkurve charakterisiert den Übergang von der flüssigen in die feste Phase und umgekehrt. Sie geht im Vergleich zur Dampfdruckkurve sehr steil nach oben. Die Sublimationskurve ist quasi die Verlängerung der Dampfdruckkurve. Alle drei Kurven treffen sich im Tripelpunkt. Nur bei diesem Druck und dieser Temperatur koexistieren 3 Phasen eines reinen Stoffes (Gibbs'sche Phasenregel). Für reines Wasser liegt der Tripelpunkt bei  $T = 273,16 \text{ K} (= 0,01 \text{ °C})$  und  $p = 610,6 \text{ Pa}$ . Dieser Punkt wird auch für die Definition (Fixpunkt) der Temperatureinheit Kelvin genutzt.

## 2.2 Die Atmosphäre

Die größte Ansammlung von gasförmigen Stoffen auf der Erde befindet sich in unserer Atmosphäre. Sie hat eine Gesamtmasse von  $5 \cdot 10^{18} \text{ kg}$ , die aber lediglich ein Millionstel der Masse der gesamten Erde ausmacht. Meteorologen gehen bei der Betrachtung der Atmosphäre von einer Höhe  $h$  bis zu 100 km aus, obwohl bereits in den ersten 20 km über 90 % der Luftmoleküle enthalten sind. Vergleicht man diese Schichtdicke  $h$  mit dem Durchmesser der Erde von  $d = 12.742 \text{ km}$  und überträgt dieses Verhältnis auf einen Ball mit einem Durchmesser von 1 Meter, so wäre die Atmosphäre lediglich 0,157 mm dick. Für uns Menschen ist vor allem die Troposphäre wichtig, die bis ca. 10 km Höhe geht und den Lebensraum der Flora und Fauna (Biosphäre) beinhaltet. Weiterhin spielt die Stratosphäre eine entscheidende Rolle für das Leben auf der Erde, da sich in dieser Schicht, in einer Höhe von 35 km, das Maximum der bekannten Ozonschicht befindet (Abb. 2.8).

**Abb. 2.8** Verteilung der Ozonkonzentration und des Wasserdampfgehaltes in der Atmosphäre (Klein und Werner 1993, S. 9)



Diese Ozonschicht absorbiert die kurzwellige UV-Strahlung der Sonne und schützt somit das Leben auf unserem Planeten. Die Konzentration des Wasserdampfes ist in Bodennähe am größten, da dort auch in der Regel immer höhere Temperaturen herrschen und zu einer Verdampfung von Wasser führen. Infolge der Kondensation und der Wolkenbildung nimmt der Wasserdampfgehalt mit steigender Höhe  $h$  rapide ab und ist in Höhen  $h > 10$  km nahezu Null.

### Zusammensetzung der Atmosphäre

Die Hauptbestandteile der Atmosphäre sind Stickstoff (N<sub>2</sub>), Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und Argon (Ar). Diese drei Stoffe machen bereits 99,96 % der gesamten Atmosphäre aus. Die restlichen 0,04 % verteilen sich auf die Spurengase (Tab. 2.5). Das wichtigste Spurengas ist das Kohlendioxid, mit einem aktuellen Gehalt von 0,039 %. Die exakte Zusammensetzung der Atmosphäre wurde 2005 für gastechnische Anwendungen in der Norm DIN EN ISO 6976 festgelegt (Cerbe 2008). Da vor allem der Wasserdampfgehalt der Atmosphäre sehr starken Schwankungen unterworfen ist, werden die Konzentrationsanteile der anderen Komponenten immer auf trockene Luft bezogen.

Würde die gesamte Atmosphäre bei einem Normaldruck von 1013 hPa und 0 °C (273,15 K) betrachtet, so wäre die Schichtdicke wesentlich geringer. Man käme dann lediglich auf eine Gesamthöhe von ca. 8 km, also kleiner als die höchsten Berge im Himalaya (Tab. 2.6). Das Spurengas CO<sub>2</sub> wäre dann nicht höher als ein Zimmer, nämlich 2,5 m.

**Tab. 2.5** Zusammensetzung der wasserdampffreien Atmosphäre (Roedel, Wagner 2011). Die *kursiv* und *fett* angeführten Stoffe haben eine variable Konzentration in der Luft

Bestandteil	Molmasse	Volumenanteile
Stickstoff N <sub>2</sub>	28,013	78,09 %
Sauerstoff O <sub>2</sub>	32,0	20,95 %
Argon Ar	39,95	0,93 %
<i>Wasserdampf H<sub>2</sub>O</i>	18,02	<i>0 bis 5 %</i>
<i>Kohlendioxid CO<sub>2</sub></i>	44,01	<i>0,039 %</i>
Neon Ne	20,18	18,21 ppm
Helium He	4,0	5,24 ppm
<i>Methan CH<sub>4</sub></i>	16,04	<i>1,88 ppm</i>
Krypton Kr	83,80	1,14 ppm
Wasserstoff H <sub>2</sub>	2,02	0,5 ppm
<i>Lachgas N<sub>2</sub>O</i>	56,03	<i>0,3 ppm</i>
<i>Kohlenmonoxid</i>	28,01	<i>0,2 ppm</i>
Xenon	131,3	0,087 ppm
<i>Ozon O<sub>3</sub></i>	48,0	<i>0 bis 0,1 ppm</i>

**Tab. 2.6** Säulenhöhe verschiedener Gase in einer isobaren Atmosphäre unter Normalbedingungen (0 °C und 1013 hPa), bei einer Gesamthöhe von ca. 8 km

Stoff	Säulenhöhe (100 %-ige Gase)
Stickstoff	ca. 6250 m
Sauerstoff	ca. 1670 m
Argon	ca. 74 m
Wasserdampf	ca. 35 m
Kohlendioxid	ca. 2,5 m
Edelgase (ohne Argon)	ca. 20 cm
Ozon	ca. 3,5 cm

### Änderung der CO<sub>2</sub>- und Methankonzentration

Insbesondere die Gaskomponenten der Atmosphäre, die sich vom Konzentrationswert her ändern, spielen in der aktuellen Diskussion zum Treibhauseffekt und dem daraus erwarteten Klimawandel eine wichtige Rolle. Seit 1958 wird der Kohlendioxidgehalt in der Atmosphäre auf dem Berg Mauna Loa auf Hawaii (USA) kontinuierlich gemessen, um so die Veränderung dieses Spurengases zu ermitteln. Bereits nach den ersten Jahren stellte man fest, dass der CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Atmosphäre kontinuierlich ansteigt. Dieser ansteigende Konzentrationsverlauf wurde als die *Keeling<sup>3</sup>-Kurve* weltbekannt und bildet heute die Grundlage für alle Klimamodelle. Der Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration wird hauptsächlich mit der Verbrennung von fossilen Energieträgern (Kohle, Erdöl und Erdgas) in Verbindung gebracht. Zusätzlich wird ein Anstieg dieser Konzentration durch Ausgasung der Weltmeere vermutet, in denen sehr große CO<sub>2</sub> Mengen gespeichert sind. In der Abbildung ist der Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration seit 1958 dargestellt. 1958 lag dieser Wert

<sup>3</sup> Charles David Keeling (1928–2005) US-amerikanischer Klimaforscher.

bei ca. 314 ppm während er heute (2015) bei 400 ppm liegt. Der  $\text{CO}_2$  Gehalt stieg in diesem Zeitraum also um 68 ppm an. Die  $\text{CO}_2$ -Messwerte lassen sich sehr gut durch eine quadratische Gleichung (Trendlinie) beschreiben ( $x = \text{Jahreszahl}$ ). Im Jahre 2100 wäre nach diesem Trend eine  $\text{CO}_2$ -Konzentration von über 650 ppm zu erwarten.

Auffallend bei der Keeling-Kurve ist die Tatsache, dass sich der  $\text{CO}_2$ -Anstieg pro Jahr von 1 ppm/Jahr auf 2 ppm/Jahr verdoppelt hat. Der Grund für diesen überproportionalen Anstieg liegt in der stark gestiegenen Emission von  $\text{CO}_2$  in den letzten Jahrzehnten. Insbesondere China und Indien haben diese Entwicklung verursacht, während in den meisten Industrieländern der  $\text{CO}_2$  Ausstoß stagniert oder sogar rückläufig ist.

Seit 1958 hat sich die globale Temperatur um ca.  $0,6^\circ\text{C}$  erhöht. Aus diesen beiden Werten ergibt sich eine Steigung von  $8,8 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C}/\text{ppm CO}_2$ . Nach den aktuell vorliegenden Klimamodellen soll diese Temperaturerhöhung ausschließlich durch den  $\text{CO}_2$ -Anstieg von 314 ppm auf 400 ppm zustande kommen. Wenn dem so ist, sollte ein weiterer Anstieg noch höhere Temperaturen mit sich bringen. Der  $\text{CO}_2$  Anstieg der letzten 60 Jahre lässt sich empirisch sehr gut durch eine quadratische Gleichung beschreiben, indem man für  $x$  die jeweilige Jahreszahl einsetzt:

$$\text{CO}_2 \text{ in ppm} = 0,0118 \cdot x^2 - 45,376 \cdot x + 43,922 \quad (2.6)$$

Eine Verdopplung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes, gegenüber der vorindustriellen Zeit (290 ppm), würde also bei einer Fortschreibung der aktuell laufenden Prozesse (d. h. keine Reduktion der  $\text{CO}_2$ -Emissionen!) im Jahre 2077 eintreten. Ein weiterer Anstieg um 180 ppm hätte in den nächsten 60 Jahren demnach zu einer Temperaturerhöhung  $\Delta T$  von max.  $1,6^\circ\text{C}$  zur Folge.

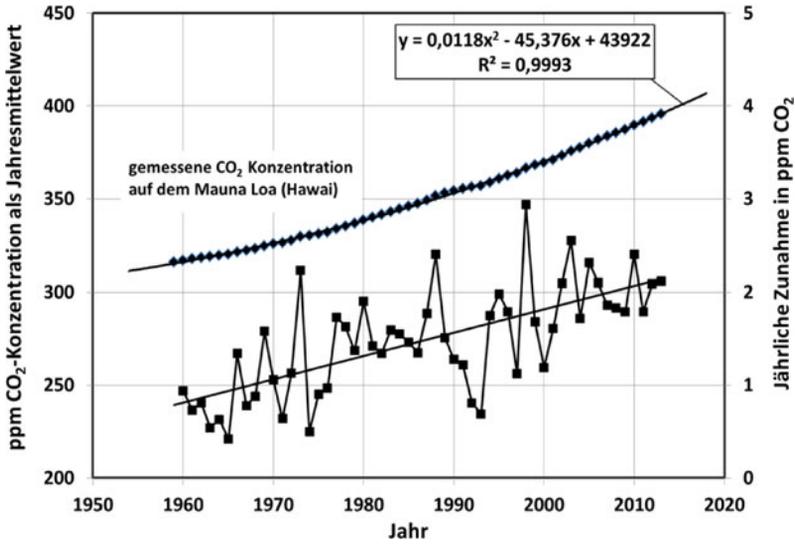
$$\Delta T = 180 \text{ ppm} \cdot 8,8 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C}/\text{ppm} \quad (2.7)$$

Diese einfache Berechnung deckt sich mit einigen Modellen der Klimaforscher. Die Bandbreite der Vorhersagen ist allerdings, aufgrund der großen Unsicherheiten bei den Klimamodellen, auch sehr groß. Der Deutsche Wetterdienst (DWD) gibt für den Zeitraum von 2014 bis 2077 sogar eine Bandbreite von  $0^\circ\text{C}$  (keine Änderung!) bis  $+3^\circ\text{C}$  an. Ginge man allerdings davon aus, dass der Temperaturanstieg der letzten 100 Jahre nicht ausschließlich auf das  $\text{CO}_2$  zurückzuführen ist, so könnte der tatsächliche Temperaturanstieg in Zukunft jedoch deutlich geringer ausfallen als allgemein befürchtet wird.

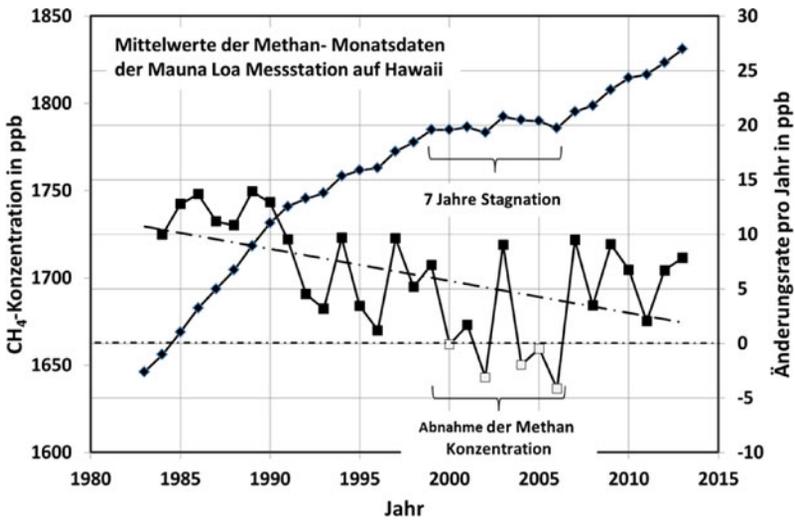
Mittlerweile werden auf dem Mauna Loa 20 weitere Gase kontinuierlich erfasst und ausgewertet. Sämtliche Daten sind per Internet<sup>4</sup> verfügbar und lassen sich für eigene Berechnungen nutzen. Die in diesem Kapitel gezeigten Abb. 2.9 und 2.10 basieren auf dieser Datenquelle.

Ein weiteres wichtiges Gas, das immer wieder im Zusammenhang mit dem Treibhauseffekt genannt wird, ist das Methan  $\text{CH}_4$ . Der aktuelle Methangehalt beträgt 1,85 ppm und ist damit deutlich kleiner als der Kohlendioxidanteil. Das Methan entsteht vor allem

<sup>4</sup> <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/obop/mlo/index.html>.



**Abb. 2.9** Keeling-Kurve der CO<sub>2</sub>-Konzentration auf dem Mauna Loa und die jährliche Zunahme in ppm CO<sub>2</sub>



**Abb. 2.10** Messwerte zum Anstieg der Methan Konzentration auf dem Mauna Loa

durch die stark angestiegene Massen-Tierhaltung, Leckagen an Biogasanlagen, Ausgasungen aus Talsperren und durch den Anbau von Reis. Weiterhin wird eine Freisetzung von Methan aus den Permafrost Gebieten gemeldet, was ebenfalls zu einem weiteren Anstieg der weltweiten Methankonzentration führen sollte. Tatsächlich beobachteten die Wissenschaftler auf dem Mauna Loa zwischen 1999 und 2006 aber eine stagnierende Me-

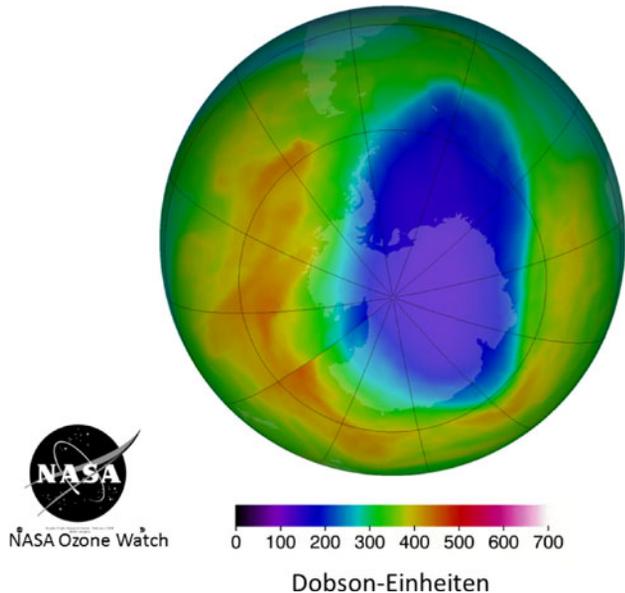
thankonzentration. Seit 2006 steigt diese zwar wieder an, aber die Anstiegsrate liegt mit 7 ppb nur noch halb so hoch wie in den Jahren 1984–1990, obwohl es offensichtlich immer mehr Emissionsquellen gibt. Dieses Verhalten wurde nicht erwartet und lässt sich aktuell auch noch nicht abschließend erklären. Die chemischen und physikalischen Vorgänge in der Atmosphäre sind messtechnisch nur sehr schwer zu erfassen, da die Werte immer nur für einen Ort gelten. Messtechnisch versucht man daher im zunehmenden Maße Satelliten für eine globale Erfassung der Konzentrationswerte sowie deren Veränderungen zu nutzen.

### Satellitenmessungen

Insbesondere die Beobachtung der Ozon-Konzentration in der Stratosphäre ist ohne Satelliten-Messungen nur schwer möglich. Der Transport von Gasmessgeräten in die Stratosphäre mit einem Wetterballon erlaubt nur eine punktuelle Messung des Höhenprofils (siehe Abb. 2.8). Da das Ozon ( $O_3$ ) in der Atmosphäre aber nur eine begrenzte Lebensdauer aufweist und nach kurzer Zeit (Minuten bis Stunden) wieder in molekularen Sauerstoff zerfällt, lässt sich eine kontinuierliche Ozonmessung nur mit einer Fernmessung realisieren.

In Abb. 2.11 wird eine solche Messung der NASA gezeigt. Die Ozon-Konzentrationswerte werden in diesem Fall als Dobson-Einheiten dargestellt, die einen integralen Wert durch die gesamte Atmosphäre widerspiegeln (siehe Abschn. 9.3). Mit einer farblichen Darstellung können dann die unterschiedlichen Konzentrationsverteilungen über den geographischen Orten visualisiert werden.

**Abb. 2.11** Messwerte der Ozonkonzentration in der Stratosphäre, die mit einem Satelliten erfasst wurden. Die Ergebnisse sind in Dobson-Einheiten als Falschfarben-Darstellung wiedergegeben (Quelle: NASA Ozone Watch)



In dem gezeigten Bild (Abb. 2.11) ist die Antarktis (Südpol) zu erkennen. Über der Antarktis ist die Ozonkonzentration ausgedünnt ( $< 200$  Dobson-Einheiten) und entspricht nur der Hälfte der *normalen* Ozonkonzentration von ca. 400 Dobson-Einheiten. Durch diese farbliche Darstellung, die beliebig gewählt werden kann, wird der Eindruck einer Öffnung suggeriert, die man im allgemeinen Sprachgebrauch dann auch vereinfacht als *Ozonloch* bezeichnet. Tatsächlich handelt es sich hier aber lediglich um Gebiete, in denen die Ozonkonzentration geringer ist. Die Ausdünnung der Ozonschicht über den Polkappen hat verschiedene Gründe. Da die Ozonbildung in der Atmosphäre nur durch die UV-Strahlung der Sonne möglich wird, spielt die Sonnenstrahlung die größte Rolle für diesen Prozess. An den Polkappen ist die spezifische Einstrahlung ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) aufgrund der geometrischen Anordnung der Erde zur Sonne am geringsten. Durch diese Tatsache bildet sich dort dann naturgemäß auch weniger Ozon. Der  $\text{O}_3$ -Entstehungsprozess wird weiterhin durch Luftschadstoffe, den sogenannte FCKW's<sup>5</sup>, beeinträchtigt. Aus diesen Gründen wurde 1989 von der UNO beschlossen, FCKW weltweit zu verbieten. So gilt für die Industriestaaten seit 1995 ein allgemeines Verbot zur Herstellung und Verwendung von FCKW.

### Luftdruck

Befinden sich Gasmoleküle mit der Masse  $m$  im Schwerfeld der Erde, so werden diese aufgrund der Gravitationskraft  $F_G = m \cdot g$  angezogen. Der daraus resultierende Druck auf ein Stück Erdoberfläche  $A$  wäre somit:

$$p = \frac{m \cdot g}{A} \quad (2.8)$$

Beschreibt man die Masse  $m$  durch die Dichte  $\rho = m/V$  bzw.  $m = \rho \cdot V$  und setzt nun für das Volumen  $V = A \cdot h$  ein, so erhält man für den Schwerdruck:

$$p = \rho \cdot g \cdot h \quad (2.9)$$

Da die Gasdichte jedoch vom Druck abhängt, ändert sich die Dichte mit der Höhe  $h$ . Diese Kompressibilität wird durch das *Boyle<sup>6</sup>-Mariotte<sup>7</sup>Gesetz* beschrieben:

$$p \cdot V = \text{constant} \quad @T = \text{const} \quad (2.10)$$

In Abb. 2.12 ist die Verteilung der Gasmoleküle im Schwerfeld der Erde dargestellt. Am Boden befinden sich viele Moleküle ( $\rightarrow$  hohe Dichte) während mit zunehmender Höhe  $h$  die Dichte abnimmt.

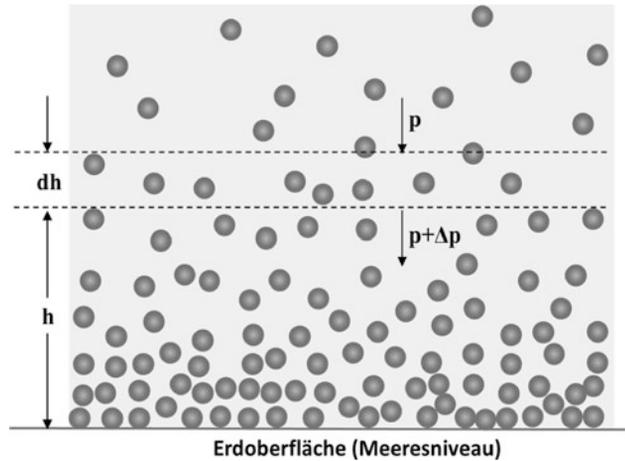
Diese Dichteänderung nimmt nach *Boyle-Mariotte* bei konstanter Temperatur  $T$  proportional mit der Höhe  $h$  ab (Meschede 2010). Die Gl. 2.9 kann daher nur in einer dünnen Schicht  $dh$  zur Anwendung kommen. Ändert sich die Höhe  $h$  um  $dh$  so ändert sich der

<sup>5</sup> Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoff Verbindungen.

<sup>6</sup> Sir Robert Boyle (1627–1691) britischer Physiker.

<sup>7</sup> Edme Mariotte (1620–1684) französischer Physiker.

**Abb. 2.12** Verteilung der Moleküle unter dem Einfluss der Schwerkraft und der Dichteänderung



Druck um  $dp = -\varrho \cdot g \cdot dh$ . Die Dichte  $\varrho$  kann dann durch  $p/\varrho = p/\varrho_0$  ersetzt werden. Man erhält dann folgende Gleichung:

$$\frac{dp}{dh} = -g \cdot \frac{\varrho_0}{p_0} \cdot p \quad (2.11)$$

Daraus ergibt sich dann die sogenannte barometrische Höhenformel:

$$p(h) = p_0 e^{-\frac{\varrho_0 \cdot g \cdot h}{p_0}} \quad (2.12)$$

Mit  $\varrho_0 = 1,293 \text{ kg/m}^3$  und  $p_0 = 1013 \text{ hPa}$  und  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$  erhält man die vereinfachte Form der barometrischen Höhenformel:

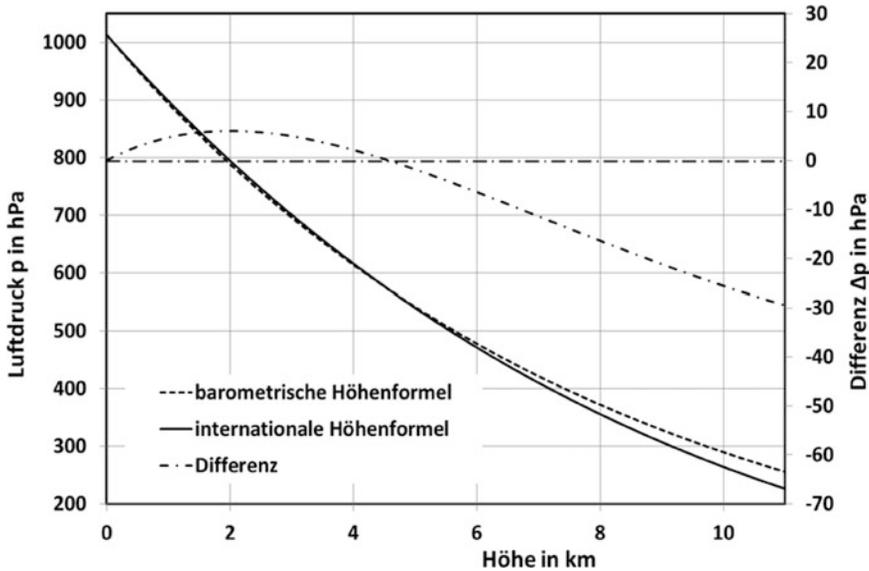
$$p(h) = p_0 e^{-\frac{h}{7,99 \text{ km}}} \quad (2.13)$$

Diese Formel ist allerdings nur eine Näherung, da in dieser Berechnung von einer konstanten Temperatur  $T = 0^\circ\text{C}$  ausgegangen wird. Tatsächlich ändert die Temperatur mit der Höhe sehr stark, so dass man entsprechende Korrekturen an dieser Gleichung vornehmen muss. Aus diesen Überlegungen heraus entstand die internationale Höhenformel. Diese Gleichung hat für die gesamte Troposphäre bis zu einer Höhe von  $h = 11 \text{ km}$  Gültigkeit (Abb. 2.13):

$$p(h) = 1013 \text{ hPa} \cdot \left(1 - \frac{6,5 \cdot h}{288 \text{ km}}\right)^{5,255} \quad (2.14)$$

Für die Dichte lässt sich diese Gleichung entsprechend umformen und man erhält folgenden Ausdruck:

$$\varrho(h) = 1,2255 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \left(1 - \frac{6,5 \cdot h}{288 \text{ km}}\right)^{4,255} \quad (2.15)$$



**Abb. 2.13** Vergleich zwischen der barometrischen Höhenformel (Gl. 2.13) und der internationalen Höhenformel (Gl. 2.14). Größere Abweichungen ( $\Delta p$ ) ergeben sich oberhalb von  $h = 8$  km

Mit der internationalen Höhenformel ist es außerdem möglich, durch Umformung nach  $h$ , die Höhe aus dem aktuellen Luftdruck zu berechnen:

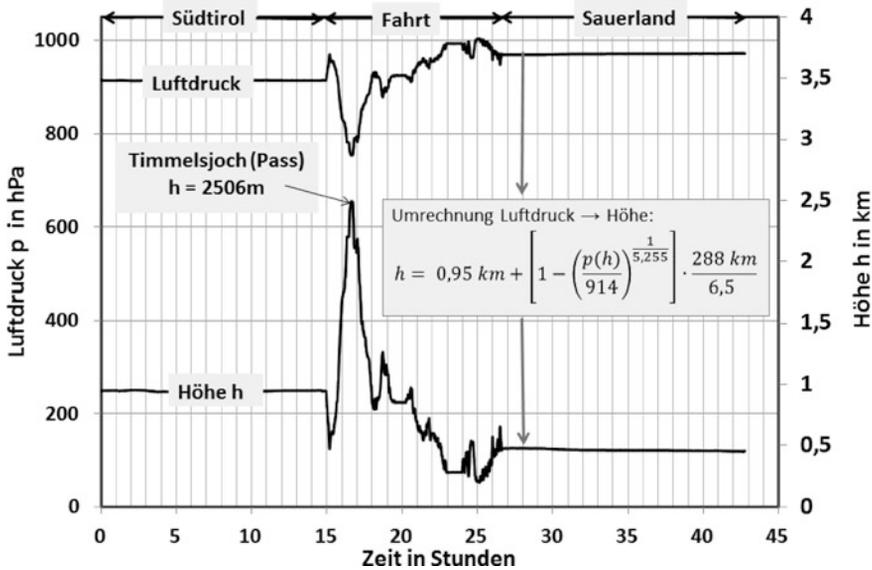
$$h = \left[ 1 - \left( \frac{p(h)}{1013} \right)^{\frac{1}{5,255}} \right] \cdot \frac{288 \text{ km}}{6,5} \quad (2.16)$$

Für die Berechnung von Höhendifferenzen ( $\Delta h$ ) wird zu Beginn der Messung, anstelle der 1013 hPa, der aktuelle Luftdruck  $p$  eingesetzt. In der Regel ist dies der erste Messwert (Referenzhöhe). Insbesondere bei Bergwanderungen wird diese Methode genutzt, um die Höhenunterschiede bei der Wanderung zu erfassen. In der nachfolgenden Messung wurde eine Fahrt von Südtirol zum Sauerland/Westfalen aufgezeichnet. Am Startort ( $h = 950$  m) lag ein Druck von 914 hPa an. Mit dem aktuellen Startdruck wurde die Höhendifferenz ermittelt und zur bekannten Starthöhe (950 m) addiert:

$$h = 0,95 \text{ km} + \left[ 1 - \left( \frac{p(h)}{914} \right)^{\frac{1}{5,255}} \right] \cdot \frac{288 \text{ km}}{6,5} \quad (2.17)$$

Sowohl die ersten 15 h als auch die letzten 15 h befand sich das Druckmesssystem an den jeweiligen Orten, ohne Bewegung. Der Druck  $p$  war während dieser Zeiten weitestgehend konstant.

Beobachtet man den Druck  $p$  über einen längeren Zeitraum, so ergeben sich z. T. große Änderungen. Diese Druckänderungen  $\Delta p$  sind wetterbedingt und hängen mit den meteo-



**Abb. 2.14** Luftdruckmessung und Umrechnung in die Höhe  $h$  mit der internationalen Höhenformel (Gl. 2.17)

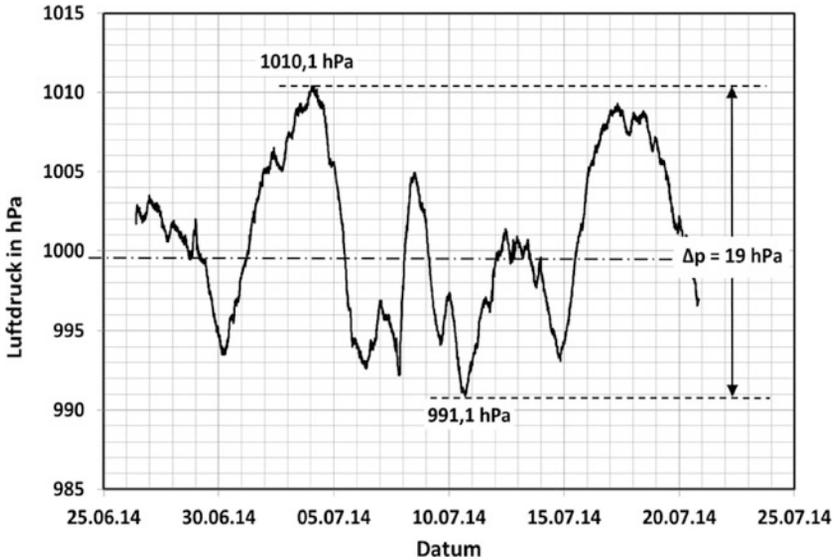
rologischen Hoch- und Tiefdruckgebieten zusammen (Abb. 2.15). Gasmessgeräte sind von diesen Luftdruckänderungen abhängig und die Messergebnisse einer Gasanalyse müssen dann für eine genaue Auswertung korrigiert werden.

### Luftdruckmessung

Das erste Verfahren zur Messung des Luftdruckes wurde von Torricelli<sup>8</sup> erfunden. Er füllte ein einseitig geschlossenes Glasrohr mit Quecksilber und tauchte es dann mit der Öffnung nach unten in eine Quecksilberwanne. Der Flüssigkeitsspiegel sank daraufhin bis zu einer Höhe von ca.  $h = 760 \text{ mm}$  ab und blieb dann dort stehen (Abb. 2.16). Dieser Pegel änderte sich aber innerhalb von Tagen und Wochen um wenige mm. Torricelli führt das zu Recht auf den sich ändernden Luftdruck zurück. Der Luftdruck drückt nämlich auf die Quecksilbersäule und verhindert somit das Auslaufen. Dieser Höhe  $h$  von 760 mm ordnete man später, zu Ehren von Torricelli, die Druck-Einheit Torr zu (1 mm Hg entspricht 1 Torr).

Dieser Versuch wurde später von anderen Wissenschaftlern, mit Wasser als Medium, wiederholt (z. B. Otto von Guericke). Da die Dichte von Wasser um den Faktor 13,546 kleiner ist als von Quecksilber, ergibt sich eine Säulenhöhe von 10,3 m. Für praktische Anwendungen war das viel zu groß, so dass fast über 300 Jahre hinweg das Torricelli-Barometer das wichtigste und auch genaueste Messgerät für die Bestimmung des Luftdruckes war.

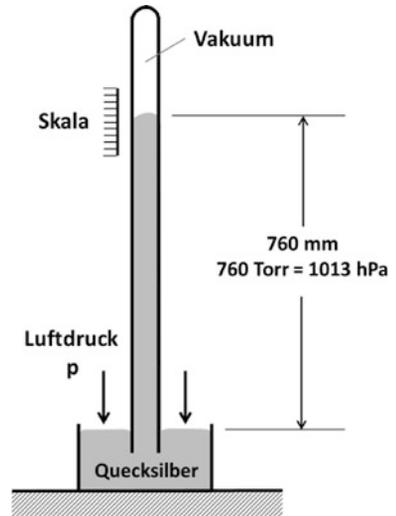
<sup>8</sup> Evangelista Torricelli (1608–1647) italienischer Physiker.



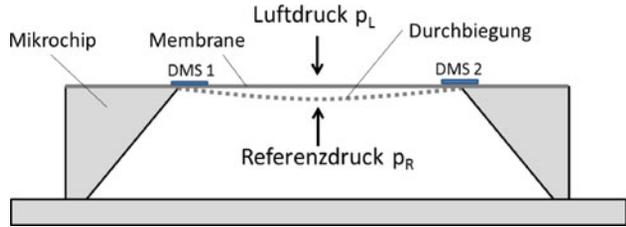
**Abb. 2.15** Natürliche Luftdruckänderungen an einem Ort (Dortmund) innerhalb eines Monats (Juni 2014)

Heute werden ausschließlich elektronisch arbeitende Sensoren für diesen Zweck eingesetzt. Sie bestehen in der Regel aus einem Silizium-Mikrochip mit einer dünnen Membrane. An den Rändern der Membrane werden Dehnungsmessstreifen (DMS) aufgebracht, die ihren elektrischen Widerstand mit zunehmender Dehnung vergrößern. Der Druckraum unterhalb der Membrane wird verschlossen und mit einem Referenzdruck versehen

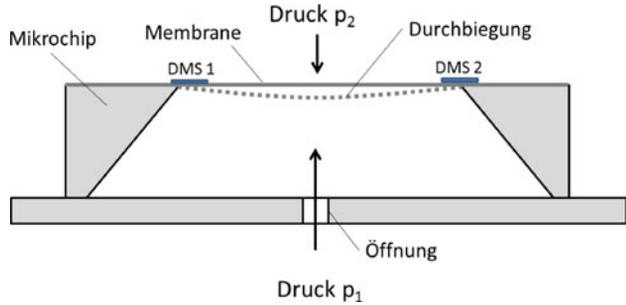
**Abb. 2.16** Torricelli Barometer zur Messung des Luftdruckes



**Abb. 2.17** Mikromechanischer  
Absolut-Drucksensor



**Abb. 2.18** Mikromechanischer  
Differenz-Drucksensor



(Abb. 2.17). Sind die beiden Drücke gleich, also Luftdruck = Referenzdruck, so befindet sich die Membrane in der Ruhelage. Steigt der Luftdruck an, so verbiegt sich die Membrane und der Widerstand der DMS steigt ebenfalls an. Diese Methode heißt Absolutdruckmessung.

Für eine Differenzdruckmessung nutzt man einen ähnlichen Aufbau. In der Verschlussplatte wird jetzt aber eine Öffnung geschaffen, die in Verbindung mit dem Druck  $p_2$  steht (Abb. 2.18). Bei einem Differenzdruck  $\Delta p = p_1 - p_2$  kommt es auch in diesem Fall zu einer Verbiegung der Membrane, die dann durch die DMS erfasst und ausgewertet werden kann. Für praktische Anwendungen werden die Drucksensoren dann noch mit Gasanschlüssen versehen, um Gasschläuche anzuschließen.

Als Druckeinheit wird heute Pascal<sup>9</sup> als international gültige Einheit (SI) genutzt. Die Definition für 1 Pascal (Pa) ist 1 Newton pro Quadratmeter:

$$1 \text{ Pa} = \frac{1 \text{ N}}{\text{m}^2} = \frac{1 \text{ kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2} \quad (2.18)$$

In der Gasmesstechnik wird zumeist bei atmosphärischem Druck ( $p \approx 100.000 \text{ Pa}$ ) gearbeitet. Damit die Umrechnung zum bisher üblichen Millibar (mbar), einfacher fällt, gibt man den Luftdruck in Hektopascal (hPa) an. 1 hPa sind dann genau 1 mbar.

In einigen Bereichen der Medizin und Technik werden aber immer noch die *alten Einheiten* genutzt. Daher ist es wichtig diese Einheiten umrechnen zu können. In Tab. 2.7 sind die bisher noch gebräuchlichen SI-fremden Einheiten und ihre Umrechnung in Pascal dargestellt.

<sup>9</sup> Blaise Pascal (1623–1662) französischer Mathematiker und Physiker.

**Tab. 2.7** Umrechnungen von Si-fremden Einheiten in Pascal

SI-fremde Einheit	Pascal
1 at <sup>a</sup> = 735,6 Torr	98,07 kPa
1 mWs = 0,1 at	9,807 kPa
1 mmWS	9,907 Pa
1 mmHg	133,3 Pa
1 bar = 750 Torr	1000 hPa
1 mbar	1 hPa
1 Torr	133,3 Pa
1 atm <sup>b</sup> = 760 Torr	1013 hPa
1 psi <sup>c</sup>	6,895 kPa
1 inch water (in H <sub>2</sub> O)	249,1 Pa
1 inch mercury (in Hg)	3,386 kPa

<sup>a</sup> Technische Atmosphäre.<sup>b</sup> Physikalische Atmosphäre.<sup>c</sup> Psi = pound per square inch.

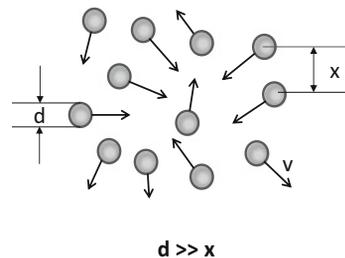
## 2.3 Kinetische Gastheorie

### Teilchenmodell idealer Gase

Im Rahmen einer theoretischen Beschreibung der Gase betrachtet man die Gas-Atome bzw. -Moleküle als kleine Kugeln mit der Masse  $m$ , die sich vollkommen frei mit der Geschwindigkeit  $v$  im Raum bewegen können. Lediglich die Schwerkraft  $F_G$  wirkt auf diese Teilchen. Stoßen diese Teilchen aufeinander, so erfolgt eine elastische Impulsübertragung nach den Gesetzen der klassischen Mechanik. Der gasförmige Zustand ist dadurch charakterisiert, dass die Abstände  $x$  zwischen den Molekülen deutlich größer sind als der Durchmesser  $d$  der Moleküle (Abb. 2.19). Mit diesem recht einfachen Modell lassen sich die meisten physikalischen Effekte in der Gasphase erklären.

### Mittlere freie Weglänge

Bei einer geradlinigen Bewegung eines Gasmoleküls mit dem Durchmesser  $d$  kommt es zwangsläufig zu einem Zusammenstoß mit einem anderen Molekül. Die Häufigkeit dieser Zusammenstöße pro Sekunde, bei einer Moleküldichte  $n = N/V$ , lässt sich über die

**Abb. 2.19** Teilchenmodell der Gase als frei bewegliche Massekugeln im Raum

mittlere Stoßzahl  $\bar{z}$  berechnen:

$$\bar{z} = \pi \sqrt{2} d^2 \bar{v} n \quad (2.19)$$

mit dem Druck  $p$ , der Temperatur  $T$  und der Boltzmann-Konstante  $k$  ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\bar{z} = \pi \sqrt{2} d^2 \bar{v} \frac{p}{kT} \quad (2.20)$$

Unter Normalbedingungen (0 °C, 1013 hPa) liegt dieser Zahlenwert für die meisten Gase bei  $10^9$  bis  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Befinden sich in einem Gasgemisch verschiedene Atome bzw. Moleküle so werden die Radien  $r_1$  und  $r_2$  der unterschiedlichen Stoßpartner in die Gl. 2.19 eingeführt und wir erhalten folgenden Ausdruck:

$$\bar{z} = \pi \sqrt{2} (r_1 + r_2)^2 \bar{v} n \quad (2.21)$$

Wenn durch Gleichung die Anzahl der Zusammenstöße pro Zeit gegeben ist, lässt sich daraus recht einfach die Strecke berechnen, die zwischen zwei Zusammenstößen liegt. Diese Strecke wird auch als mittlere freie Weglänge  $\bar{l}$  bezeichnet:

$$\bar{l} = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \pi (r_1 + r_2)^2 p} \quad (2.22)$$

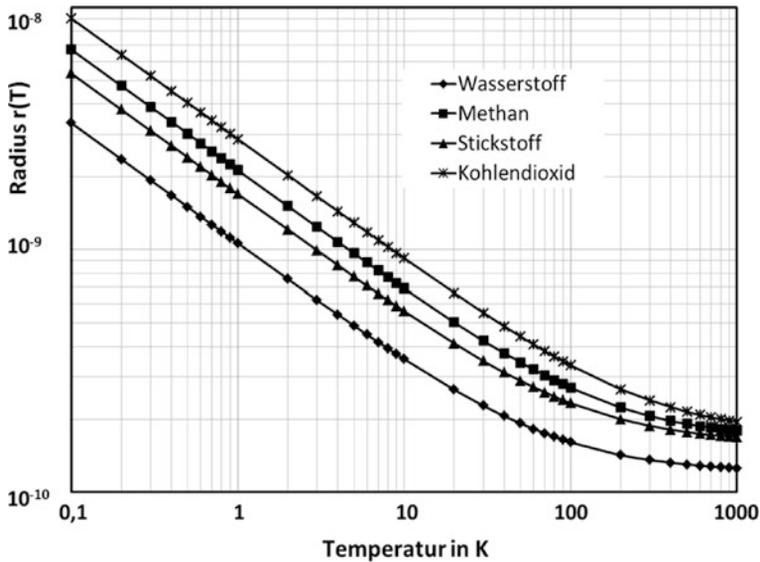
Für die oben angeführten Gleichungen wird der Durchmesser  $d$  bzw. der Radius  $r$  der Atome/Moleküle benötigt. Reale Gasmoleküle verhalten sich nicht wie harte Kugeln. Der effektive Durchmesser  $d$  bzw. der Radius  $r$  hängt von der Temperatur  $T$  ab. Sutherland<sup>10</sup> fand 1894 eine empirische Gleichung, mit der dieses Verhalten beschrieben werden konnte:

$$r(T) = r_\infty \sqrt{\frac{T_V}{T} + 1} \quad (2.23)$$

$T_V$  ist dabei die Sutherland-Konstante oder Verdopplungstemperatur.  $r_\infty$  ist der Molekülradius bei einer unendlichen hoher Temperatur. In Abb. 2.20 ist das Verhalten des Radius von der Temperatur für verschiedene Gase dargestellt. Mit steigender Temperatur laufen die Kurven auf einen Grenzwert  $r_\infty$  zu, der zwischen 1 bis  $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  liegt.

Man bestimmt also mit der Sutherland-Gleichung (Gl. 2.23) die Radien  $r$  und kann dann die mittlere freie Weglänge  $\bar{l}$  über die Gleichung berechnen. In der Abb. 2.21 ist  $\bar{l}$  für Wasserstoff und Kohlendioxid bei  $T = 300 \text{ K}$  dargestellt. Die beiden Kurven liegen eng beieinander, obwohl sich beide Gase von der Größe deutlich unterscheiden. Bei Atmosphärendruck 1000 hPa liegt die mittlere freie Weglänge bei  $10^{-7} \text{ m}$ . In dem Diagramm sind auch die unterschiedlichen Vakuumbereiche dargestellt. Im Ultrahochvakuum ist die Teilchendichte so gering, das sich die Moleküle kaum noch berühren. Die Stoßfrequenz liegt in diesem Bereich bei  $0,0001 \text{ s}^{-1}$ , d. h. die Teilchen treffen im Durchschnitt nur alle 2–3 h aufeinander.

<sup>10</sup> William Sutherland (1859–1911) australischer Physiker und Chemiker.



**Abb. 2.20** Molekülradien unterschiedlicher Stoffe in Abhängigkeit von der Temperatur

**Tab. 2.8** Molekülradien und Verdopplungstemperaturen (Richter 2010)

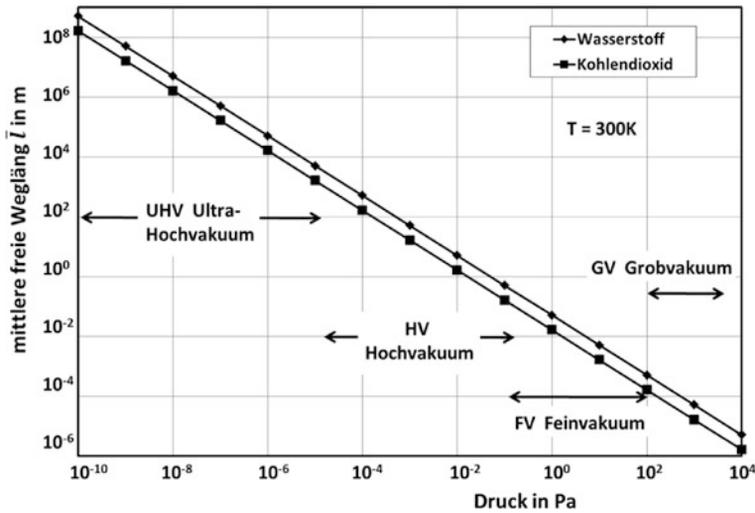
Gase	$r_{\infty}/10^{-10}$ m	$T_V/K$
Wasserstoff	1,21	76
Helium	0,97	79
Methan	1,66	164
Ammoniak	1,23	503
Wasser	1,34	600
Stickstoff	1,60	112
Sauerstoff	1,48	132
Chlorwasserstoff	1,54	360
Argon	1,43	169
Kohlendioxid	1,73	273

### Berechnung des Druckes

Befinden sich diese frei beweglichen Teilchen in einem abgeschlossenen Raum, so stoßen sie regelmäßig mit der Geschwindigkeit  $v$  auf eine der 6 Wände (Abb. 2.22). Jede der 6 Wände hat dabei die gleiche Fläche  $A$ .

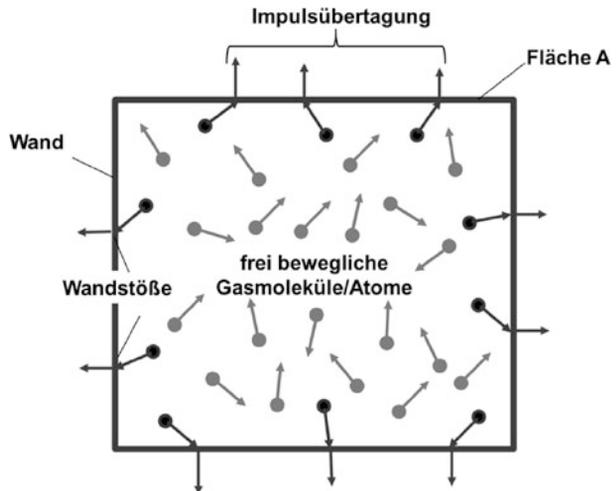
Da die Bewegung der Teilchen in allen Richtungen erfolgt, treffen  $1/6$  der Teilchen auf jede Wand. Pro Zeitintervall  $dt$  treffen aber nur die Teilchen auf die Wand, die sich in einem Abstand:

$$ds = v \cdot dt \quad (2.24)$$



**Abb. 2.21** Einteilung des Vakuums in unterschiedliche Druckbereiche mit den entsprechenden mittleren freien Weglängen nach Gl. 2.22

**Abb. 2.22** Frei bewegliche Atome/Moleküle in einer abgeschlossenen Kammer. Durch die Zusammenstöße der Teilchen mit der Kammerwandung entsteht ein Impulsübertrag und damit eine Kraftwirkung  $F$



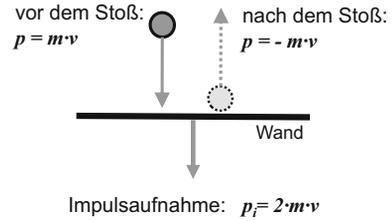
vor der Wand befinden. Daraus ergibt sich dann das Volumen  $dV$  in dem sich diese Teilchen enthalten sind:

$$dV = A \cdot v \cdot dt \quad (2.25)$$

Mit der Teilchendichte  $n$  lassen sich nun die Anzahl der Stöße auf die Wand pro Zeit berechnen:

$$\text{Anzahl der Stöße} = \frac{1}{6} \cdot n \cdot A \cdot v \cdot dt \quad (2.26)$$

**Abb. 2.23** Zusammenstoß eines Teilchens mit der Kammerwand und der daraus resultierendem Impulsübertragung



Bei jedem Stoß mit der Wand, in Form einer Reflexion, wird von der Wand der Impuls  $p_i$  aufgenommen.

$$p_i = 2mv \quad (2.27)$$

Impulsübertragung pro Zeit  $dt$  ist aber eine Kraft  $F$ , die dann direkt auf die Wand wirkt (Abb. 2.23). Der Druck  $p$  ist per Definition:

$$\text{Druck } p = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{F}{A} \quad (2.28)$$

Setzt man nun Gl. 2.26 und 2.27 in Gl. 2.28 ein, so erhält man folgenden Ausdruck für den Druck  $p$ :

$$p = \frac{F}{A} = \frac{(2 \cdot m \cdot v) \cdot \left(\frac{1}{6} \cdot A \cdot n \cdot v \cdot dt\right)}{A \cdot dt} \quad (2.29)$$

bzw.

$$p = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot \overline{v^2} \quad (2.30)$$

Die Gl. 2.30 wird auch als *Grundgleichung der kinetischen Gastheorie* bezeichnet und wurde bereits von *Bernoulli*<sup>11</sup> aufgestellt. Als Geschwindigkeit  $v^2$  wird in diesem Fall der Mittelwert der Geschwindigkeitsquadrate eingesetzt, da die Teilchen nicht alle die gleiche Geschwindigkeit besitzen. Der Vorteil dieser Gleichung besteht darin, dass die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen (Atome oder Moleküle) lediglich durch eine makroskopische Druckmessung und die Kenntnis der Gasdichte  $\rho = nm$  bestimmt werden kann:

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{3 \cdot p}{\rho}} \quad (2.31)$$

<sup>11</sup> Daniel Bernoulli (1700–1782) Schweizer Mathematiker und Physiker.

**Beispiel**

Wir wollen die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}$  von Stickstoff-Molekülen bei  $0^\circ\text{C}$  und  $1013\text{ hPa}$  berechnen. Die Dichte  $\rho$  von Stickstoff ist unter diesen Bedingungen  $1,2505\text{ kg/m}^3$ . Daraus ergibt sich dann die mittlere Geschwindigkeit wie folgt:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \frac{\text{kg}}{\text{m}\cdot\text{s}^2}}{1,2505 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}} = 493 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (2.32)$$

Diese Geschwindigkeit ist aber nur ein Mittelwert, der sich aus der Vielzahl der individuellen Geschwindigkeiten der Teilchen ergibt. Die nächste Fragestellung beschäftigt sich daher mit der Verteilung der Geschwindigkeiten.

**Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung**

Die Bewegungen und somit auch die Geschwindigkeiten der Moleküle lassen sich mit statistischen Gesetzmäßigkeiten beschreiben. Die individuellen Geschwindigkeiten können daher erheblich von dem Mittelwert abweichen. *Maxwell*<sup>12</sup> leitete auf der Grundlage der Wahrscheinlichkeitstheorie eine Formel her, mit der die Verteilungsfunktion  $f(v)$  der Geschwindigkeiten in einem Gas berechnet werden kann. Eine genaue Herleitung dieser wichtigen Formel findet sich bei Richter (2010).

$$f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left( \frac{m}{k \cdot T} \right)^3 \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{m \cdot v^2}{2k \cdot T}} \quad (2.33)$$

mit  $k =$  Boltzmann-Konstante ( $1,381 \cdot 10^{-23}\text{ J/K}$ ),  $T =$  Temperatur in Kelvin,  $m =$  Molekülmasse und  $v =$  Molekülgeschwindigkeit.

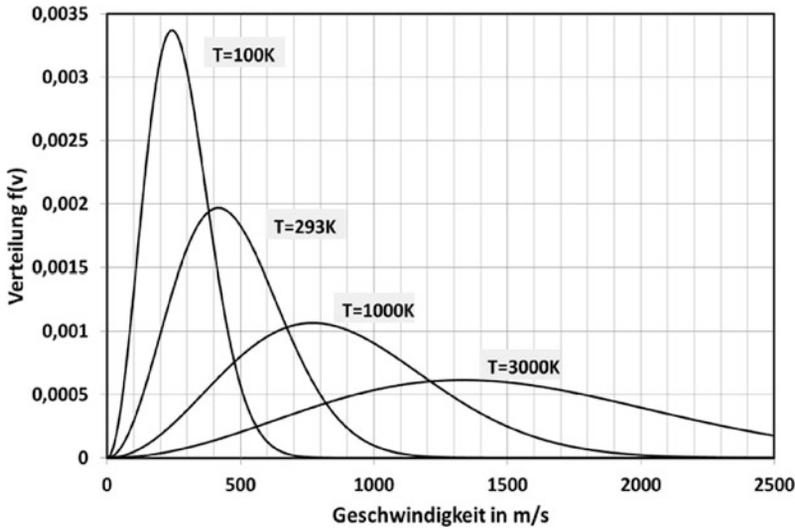
In Abb. 2.24 erkennt man für jede Temperatur  $T$  eine Maximalgeschwindigkeit  $v_{\max}$ . Die Geschwindigkeit wird auch als die *wahrscheinlichste Geschwindigkeit* bezeichnet. Man erhält diesen Wert aus der 1. Ableitung der Verteilungsfunktion  $f(v)$ . Setzt man die 1. Ableitung gleich null, kann diese Geschwindigkeit dann berechnet werden:

$$\hat{v} = \sqrt{\frac{2k \cdot T}{m}} \quad (2.34)$$

Die mittlere quadratische Geschwindigkeit hatten wir bereits in Gl. 2.30 zur Berechnung des Druckes genutzt. Setzt man diese Formel mit dem Ausdruck  $p = nkT$  gleich, so erhält man:

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k \cdot T}{m}} = 1,225\hat{v} \quad (2.35)$$

<sup>12</sup> James Clerk Maxwell (1831–1879) schottischer Physiker.



**Abb. 2.24** Geschwindigkeitsverteilung  $f(v)$  von Stickstoff ( $N_2$ ) bei unterschiedlichen Gastemperaturen  $T$

Der Mittelwert aller Geschwindigkeiten ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel aller Geschwindigkeiten:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k \cdot T}{\pi m}} = 1,128\hat{v} \quad (2.36)$$

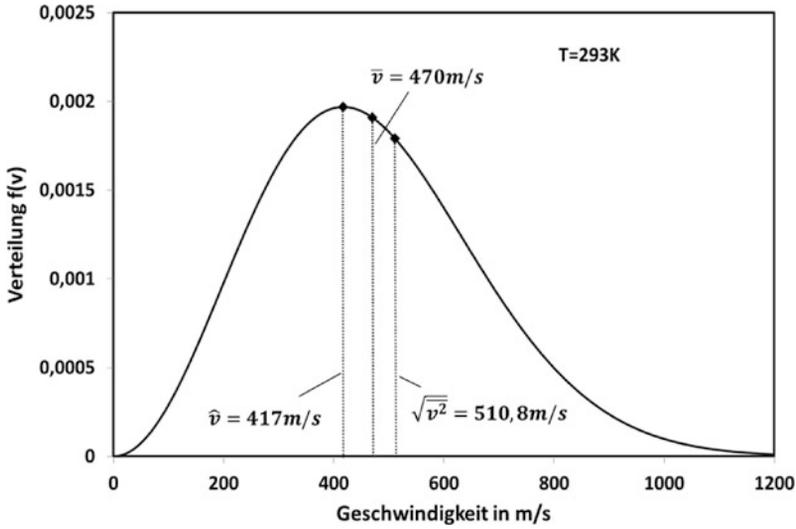
Diese 3 verschiedenen Geschwindigkeiten unterscheiden sich nur sehr wenig voneinander (Tab. 2.9). In Abb. 2.25 sind die einzelnen Positionen maßstabsgerecht in das Diagramm eingetragen worden.

Der Mittelwert der Geschwindigkeiten hängt natürlich sehr stark von der Gasart ab. Sehr leichte Atome, wie z. B. Helium, haben im Vergleich zu sehr schweren Molekülen, wie Schwefelhexafluorid, bei gleicher Temperatur  $T$  eine viel größere Geschwindigkeit (Abb. 2.26).

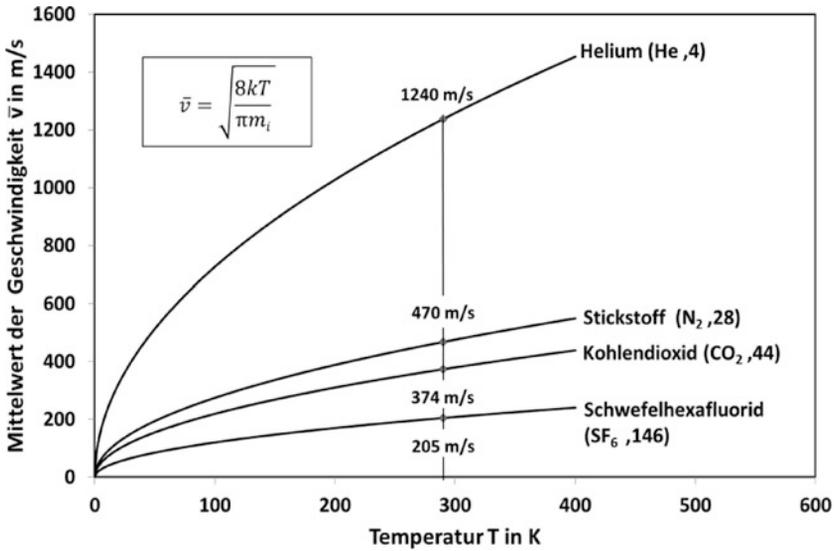
Aus der Geschwindigkeit  $v$  der Moleküle lässt sich nun auch auf die Energie  $E$  schließen. Betrachtet man nur die Bewegung im Raum so kann die mittlere kinetische Energie

**Tab. 2.9** Übersicht der unterschiedlichen Geschwindigkeiten nach Kuchling (2011)

Molekülgeschwindigkeit	$\sqrt{\frac{v^2}{v^2}}$	$\bar{v}$	$\hat{v}$
Mittlere quadratische Geschwindigkeit	1	1,085	1,225
Mittelwert der Geschwindigkeiten	0,921	1	1,128
Wahrscheinlichste Geschwindigkeit	0,816	0,886	1



**Abb. 2.25** Lage der verschiedenen Geschwindigkeit für Stickstoff für  $T = 20^\circ\text{C}$



**Abb. 2.26** Mittlere Geschwindigkeiten für unterschiedliche Gase in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$

wie folgt berechnet werden:

$$\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{m}{2} \overline{v^2} \quad (2.37)$$

mit  $\overline{v^2} = \frac{3 \cdot k \cdot T}{m}$  erhält man für die mittlere kinetische Energie dann folgenden Ausdruck:

$$\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{3}{2} k \cdot T \quad (2.38)$$

Die mittlere kinetische Energie eines Gases steigt somit linear mit der Temperatur  $T$  an. Beim absoluten Nullpunkt der Temperatur ( $= 0 \text{ K}$ ) befinden sich die Moleküle also in der Ruhelage ( $v = 0$ ) und die Energie ist somit ebenfalls null. Da sich die Teilchen frei im Raum bewegen können, ergibt sich pro Freiheitsgrad<sup>13</sup> ein Energieanteil von:

$$E_F = \frac{k \cdot T}{2} \quad (2.39)$$

Für eine reine Translationsbewegung ergeben sich dann 3 Freiheitsgrade im Raum ( $x, y, z$ ).

### Gleichverteilungssatz

Bisher haben wir das Teilchenmodell in der Form betrachtet, das es sich um kleine Kugeln handelt. Dieses Modell ist streng genommen aber nur für Edelgase gültig, die lediglich aus einem Atom bestehen. Moleküle bestehen immer aus mehreren Atomen, so dass sich die Struktur dann auch entsprechend verändert. Moleküle haben nämlich auch die Möglichkeit Energie in Form von Rotationsenergie um verschiedene Achsen aufzunehmen. Bei sehr hohen Temperaturen besteht prinzipiell auch die Möglichkeit Energie in Form von Schwingungen aufzunehmen. Beim Wasserstoff passiert das bei Temperaturen  $> 2000 \text{ K}$  (Abb. 2.27). Bei Temperaturen oberhalb von  $3200 \text{ K}$  zerfällt der Wasserstoff dann bereits (Giancoli 2010). Nach Clausius<sup>14</sup> und Maxwell verteilt sich die Energie eines Moleküls gleichmäßig auf alle Freiheitsgrade, so dass für jeden Freiheitsgrad ein Energieanteil  $E_F$  benötigt wird. Je nach Molekülaufbau können 3–6 Freiheitsgrade zur Verfügung stehen (Tab. 2.10). Diese Eigenschaft wird als *Gleichverteilungssatz* oder auch als *Äquipartitionsprinzip* bezeichnet. Die Gesamtenergie lässt sich als wie folgt berechnen (Hahn 2007):

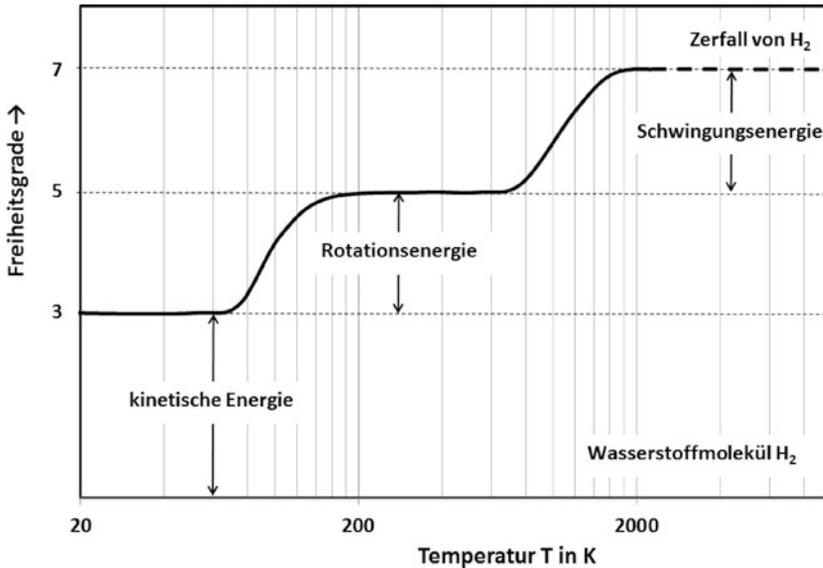
$$\sum E = (f_{\text{Translation}} + f_{\text{Rotation}} + f_{\text{Schwingung}}) \cdot \frac{1}{2} k T \quad (2.40)$$

**Tab. 2.10** Freiheitsgrade für verschiedene Gasarten

Stoff	Freiheitsgrade $f$		
	Translation	Rotation	Summe
1-atomiges Gas	3	–	3
2-atomiges Gas	3	2	5
3-atomiges Gas	3	3	6

<sup>13</sup> Bewegungsmöglichkeit der Atome/Moleküle.

<sup>14</sup> Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822–1888) deutscher Physiker.



**Abb. 2.27** Freiheitsgrade von Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$

## 2.4 Transportvorgänge

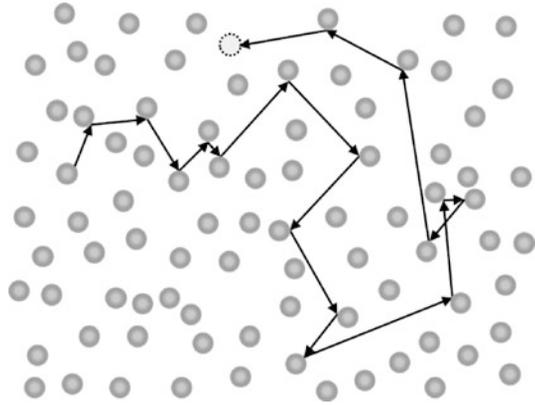
Aufgrund der hohen Beweglichkeit der Atome und Moleküle in der Gasphase können diese Teilchen den Ort relativ schnell wechseln und dabei sowohl Stoffe als auch Energie übertragen. Diese Übertragungsmechanismen können nicht nur im Gasraum erfolgen, sondern sind auch an den Grenzflächen zwischen der Gasphase und einer Flüssigkeit oder einem Feststoff möglich. Weiterhin können Gase auch in Flüssigkeit bzw. Feststoffe eindringen und dort gelöst werden oder durch diese hindurchtreten. Transportvorgänge spielen daher in der Gasmesstechnik eine große Rolle und werden im folgenden Kapitel behandelt.

### Molekularbewegung

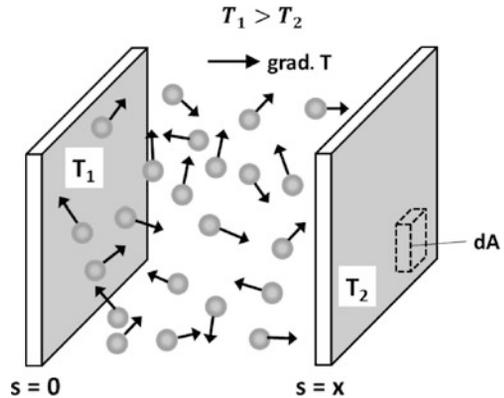
Betrachtet man eine Ansammlung von Gasmolekülen im Raum, so bewegen sich alle Gasmoleküle in unterschiedlichen Richtungen ( $x, y, z$ ) mit verschiedenen Geschwindigkeiten, die der *Maxwell-Verteilung* entsprechen. In Abb. 2.28 ist der Weg eines individuellen Gasmoleküls aufgezeigt, das sich in Zick-Zack-Bahnen bewegt. Diese Art der Bewegung wurde bereits von Brown<sup>15</sup> im Jahre 1828 unter einem Mikroskop beobachtet, als er Blütenpollen untersuchte. Er stellte dabei fest, dass sich diese Bewegungen statistisch verteilen und nicht vorhersehbar sind. Diese Art der Bewegung wird auch als

<sup>15</sup> Robert Brown (1773–1858) schottischer Botaniker

**Abb. 2.28** Bewegung eines Gasmoleküls im Raum



**Abb. 2.29** Modell zur Energieübertragung durch die Wärmeleitung der Gasmoleküle



*Brown'sche Molekularbewegung* bezeichnet. Perrin<sup>16</sup> stellte dazu eine Theorie auf und erhielt 1929 dafür den Nobelpreis.

### Wärmeleitung

Die Wärmeleitung von Gasen ist ein Transportphänomen der Übertragung von thermischer Energie durch Gasmoleküle. Dazu betrachtet man zwei planparallele Platten, die sich in einem Abstand  $s = x$  zueinander befinden. Die eine Platte hat dabei die Temperatur  $T_1$  während die andere Platte die Temperatur  $T_2$  hat. Die Temperaturen sind unterschiedlich ( $T_1 > T_2$ ). Die dazwischen befindlichen Gasmoleküle kommen zunächst mit der linken Platte in Berührung und erfahren durch den Kontakt eine Energieübertragung, die sich durch eine erhöhte Geschwindigkeit  $v$  und damit auch eine erhöhte kinetische Energie ( $E = 0,5m \cdot v^2$ ) äußert.

Diese Moleküle stoßen nun mit anderen, im Raum befindlichen Molekülen, zusammen und übertragen daher die Energie mit jedem Stoß weiter in Richtung der rechten Platte. Die Moleküle, die sich in der Nähe dieser Platte befinden, stoßen dann mit dieser zusam-

<sup>16</sup> Jean Baptiste Perrin (1870–1942) französischer Physiker.

men und geben die Energie dann wieder ab. Dieser eindimensionale Fall lässt sich durch die empirische *Fourier-Gleichung* beschreiben:

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \cdot \text{grad } T \cdot dA = -\lambda \cdot \frac{dT}{ds} \quad (2.41)$$

In dieser Gleichung wird die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  als Stoffgröße der Gase eingeführt.  $\lambda$  hat die Einheit  $\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Durch Lösung der Differential-Gleichung 2.41 erhält man dann folgenden Ausdruck:

$$Q = -\lambda \cdot \frac{A \cdot t \cdot \Delta T}{s} \quad (2.42)$$

bzw.

$$P = \frac{Q}{t} = -\lambda \cdot \frac{A \cdot \Delta T}{s} \quad (2.43)$$

Durch einen Lösungsansatz, der auf der kinetischen Gastheorie basiert, lässt sich die Wärmeleitfähigkeit auch durch die Viskosität  $\eta$  und spezifische Wärmekapazität  $c_V$  ausdrücken:

$$\lambda = \frac{1}{2} \eta \cdot c_V \quad (2.44)$$

Unter Berücksichtigung der Freiheitsgrade unterschiedlicher Gas wird die Gl. 2.44 wie folgt modifiziert (Meschede 2010):

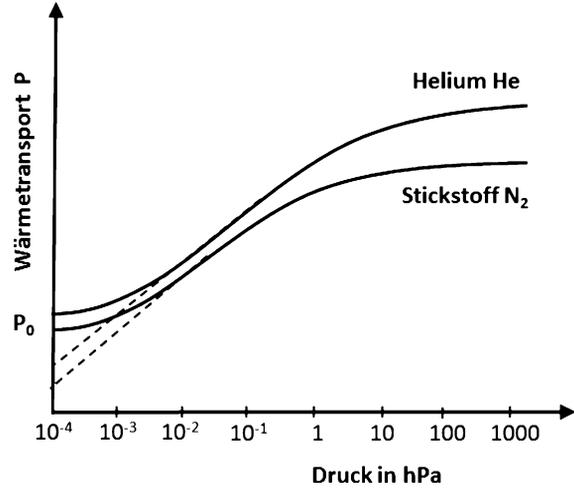
$$\lambda = \frac{1}{2} \alpha \cdot \eta \cdot c_V \quad (2.45)$$

Die Konstante  $\alpha$  hat für einatomige Gase den Wert  $\approx 2,4$  für zweiatomige Gase  $\approx 1,9$  und für dreiatomige Gase  $\approx 1,6$ . Da sowohl  $c_V$  als auch  $\eta$  unabhängig vom Druck sind, ergibt sich auch für die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  eine Druckunabhängigkeit. Erst wenn die mittlere freie Weglänge  $\bar{l}$  in die Größenordnung des Platten-Abstandes  $s$  kommt, nimmt  $\lambda$  proportional ab ( $\rightarrow$  *Prirani*<sup>17</sup>-Effekt). Diese Druckabhängigkeit (Abb. 2.30) wird im Bereich der Vakuum-Messtechnik zur Bestimmung des Druckes genutzt.

Die Wärmeleitfähigkeit wird experimentell mit sogenannten *Katharometern* gemessen. In Abb. 2.31 ist ein solcher Versuchsaufbau dargestellt. Es besteht aus einer zylindrischen Messkammer, in der koaxial ein dünner Platindraht gespannt wird. Da sich der Draht während der Messung erwärmt und thermisch ausdehnt, muss er mechanisch vorgespannt werden, um in jedem Fall eine koaxiale Geometrie zu gewährleisten. Die Temperatur  $T_U$  der Außenwandung der Messzelle muss auf einen konstanten Wert geregelt werden. Durch einen Umwälzthermostaten, der eine Flüssigkeit (z. B. Wasser) um die Messzelle pumpt, lässt sich diese Forderung einhalten. Zusätzlich wird der gesamte Aufbau auch noch ther-

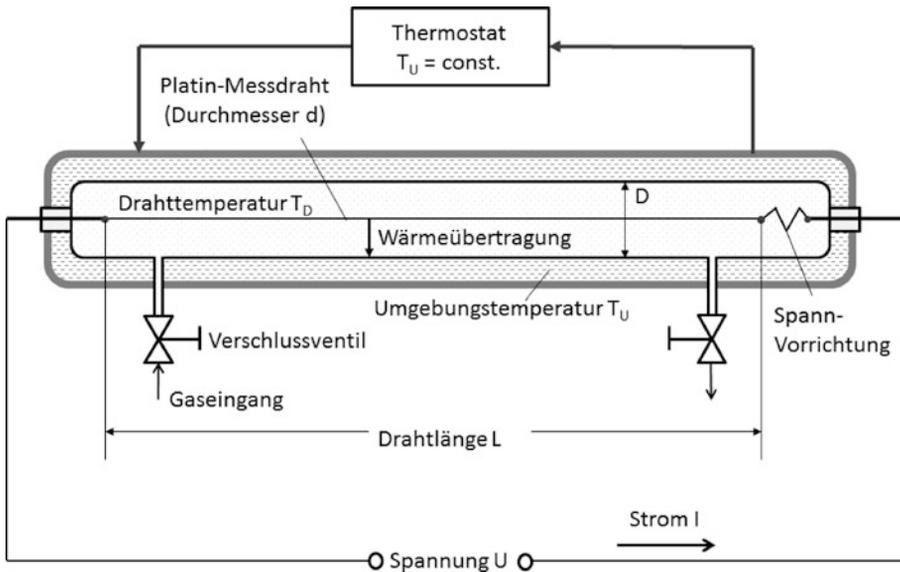
<sup>17</sup> Pirani, Marcello Stefano (1880–1968) deutscher Physiker.

**Abb. 2.30** Wärmeübertragung (Pirani-Effekt) im Vakuumbereich zwischen  $10^{-3}$  hPa und 10 hPa für Helium und Stickstoff



misch isoliert. Die Leistungsbilanz ergibt sich dann aus folgender Gleichung:

$$P = \lambda \cdot \pi \cdot L \cdot \Delta T \cdot \ln\left(\frac{D}{d}\right) \quad (2.46)$$



**Abb. 2.31** Experimenteller Aufbau (Katharometer) zu Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen. Die Messkammer befindet sich in einem Wasserbad, das durch den Thermostaten permanent ausgetauscht wird und sich somit einer konstanten Temperatur  $T_U$  befindet

**Tab. 2.11** Wärmeleitfähigkeit unterschiedlicher Gase.  $\lambda_0$  bei 0°C.  $\lambda_{\text{rel}}$  bei 100°C (Hengstenberg et al. 1980)

Gas	$\lambda_0$ [mWm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\alpha$ [10 <sup>2</sup> K <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{rel}} = 100 \cdot \lambda_{\text{Gas}} / \lambda_{\text{Luft}}$
Argon Ar	16,3	0,31	69
Helium He	143	0,18	554
Neon Ne	46,1	0,24	182
Krypton Kr	87,8	0,32	37
Xenon Xe	5,15		
Wasserstoff H <sub>2</sub>	172	0,27	694
Stickstoff N <sub>2</sub>	24,0	0,28	99,7
Sauerstoff O <sub>2</sub>	24,5	0,3	101,3
Luft	24,1	0,28	100
Kohlendioxid CO <sub>2</sub>	14,3	0,48	71
Kohlenmonoxid CO	23,1	0,32	96,8
Stickstoffmonoxid NO	23,2	–	102
Lachgas N <sub>2</sub> O	15,3	0,54	75
Ammoniak NH <sub>3</sub>	21,6	0,54	108
Chlor Cl <sub>2</sub>	7,7	–	34
Schwefeldioxid SO <sub>2</sub>	8,4	0,6	44
Schwefelhexafluorid SF <sub>6</sub>	14,1 <sup>b</sup>		
Methan CH <sub>4</sub>	30,2	0,48	141
Ethan C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	18,3	0,73	101
Propan C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	15,1	0,8	87
Butan C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	13,5	0,81	78
Pentan C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	12,2	0,75	73
Hexan C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	12	0,68	64
Wasserdampf H <sub>2</sub> O			78

<sup>a</sup> Temperaturkoeffizient im Bereich von 0 bis 100°C.  $\alpha = \frac{1}{\lambda_0} \frac{d\lambda}{dT}$ .

<sup>b</sup> bei 30°C.

Mit  $P = U \cdot I$  und  $\Delta T = T_D - T_U$  ergibt sich dann für den experimentellen Wert der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{exp}}$  folgender Ausdruck:

$$\lambda_{\text{exp}} = \frac{U \cdot I}{\pi \cdot L \cdot (T_D - T_U) \cdot \ln(D/d)} \quad (2.47)$$

Die Drahttemperatur  $T_D$  lässt sich aus dem elektrischen Widerstand des Drahtes  $R(T_D)$  wie folgt berechnen:

$$R(T_D) = \frac{U}{I} \quad (2.48)$$

Der Widerstandswert  $R(T_D)$  ist von der Temperatur  $T$  abhängig und lässt sich für kleine Temperaturänderungen durch einen linearen Ansatz beschreiben:

$$R(T_D) = R_0 \cdot [1 + \alpha \cdot (T_D - T_U)] \quad (2.49)$$

Durch Umformung erhält man dann:

$$T_D = T_U + \frac{1}{\alpha} \cdot \left[ \frac{R(T_D)}{R_0} - 1 \right] \quad (2.50)$$

Setzt man nun Gl. 2.50 und 2.48 in Gl. 2.47 ein, so erhält man die Bestimmungsgleichung für die experimentelle Wärmeleitfähigkeit:

$$\lambda_{\text{exp}} = \frac{U \cdot I}{\pi \cdot L \cdot \left[ \frac{1}{\alpha} \cdot \left( \frac{U/I}{R_0} - 1 \right) \right] \cdot \ln(D/d)} \quad (2.51)$$

### Diffusion

Unter Diffusion versteht man den Ausgleich von Konzentrationsunterschieden durch einen Massenstrom. Die Diffusion basiert auf der statistischen Bewegung der Gasmoleküle im Raum und kann daher mit der kinetischen Gastheorie berechnet werden. Diese Geschwindigkeitsverteilung wurde ja bereit mit der *Maxwellverteilung* bestimmt und bildet daher eine wichtige Grundlage zum Verständnis der Diffusion. Befindet sich nun in einem Raum an einer Stelle eine erhöhte Anzahl von Gasmolekülen (= Konzentration  $c_1$ ), so bewegen sich diese Moleküle gemäß der *Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung* zunächst in alle Richtungen. Dabei stoßen sie mit anderen Molekülen zusammen und breiten sich somit im ganzen Raum aus. Dieser überlagerte Diffusionsstrom  $J$  geht in Richtung der Bereiche mit einer geringen Teilchendichte (= Konzentration als Teilchen pro Volumen =  $c_2$ ).

Dieser Diffusionsstrom  $J$  ist direkt proportional zum Konzentrationsgradienten  $\text{grad } c$ , der sich für den eindimensionalen Fall durch das 1. *Fick'sche Gesetz*<sup>18</sup> beschreiben lässt:

$$J = -D \cdot A \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2.52)$$

oder

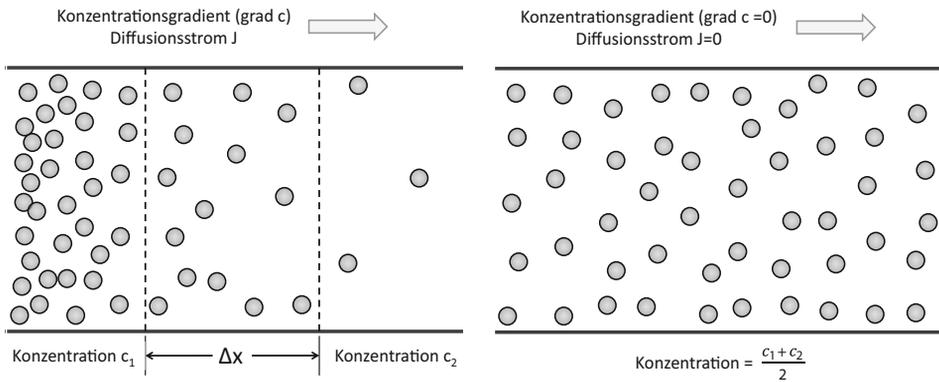
$$J_{1 \rightarrow 2} = D \cdot A \cdot \frac{c_1 - c_2}{\Delta x} \quad (2.53)$$

Darin ist  $A$  die Fläche, durch die der Diffusionsstrom  $J$  geht und  $D$  ist der stoffspezifische Diffusionskoeffizient (Tab. 2.12). Dieser Koeffizient lässt sich durch die mittlere

<sup>18</sup> Adolf Fick (1829–1901) deutscher Physiologe.

**Tab. 2.12** Diffusionskoeffizienten für Gase und Dämpfe in Luft bei 20 °C und 1013 hPa (Jessel 2001)

Substanz	$D$ in $\text{cm}^2/\text{s}$	Substanz	$D$ in $\text{cm}^2/\text{s}$	Substanz	$D$ in $\text{cm}^2/\text{s}$
Wasserstoff	0,69	Ameisensäure	0,150	Diethylether	0,0918
Ammoniak	0,246	Kohlendioxid	0,1437	Ethylacetat	0,0861
Wasserdampf	0,241	Ethanol	0,1181	Benzol	0,0859
Sauerstoff	0,231	Aceton	0,1049	<i>n</i> -Pentan	0,0842
Acetylen	0,22	Dichlormethan	0,1037	Toluol	0,0763
Methan	0,22	<i>i</i> -Propanol	0,1013	<i>n</i> -Hexan	0,0732
Stickstoff	0,211	Schwefelkohlenstoff	0,1013	<i>n</i> -Heptan	0,0664
Phosgen	0,175	Diethylamin	0,1	<i>n</i> -Oktan	0,0616

**Abb. 2.32** Konzentrationsprofil vor der Diffusion und nach abgeschlossenem Ausgleichsvorgang

Geschwindigkeit  $\bar{v}$  und die mittlere freie Weglänge  $\bar{l}$  berechnen:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \cdot \bar{l} \quad (2.54)$$

Setzt man in Gl. 2.54 die Ausdrücke für  $\bar{v}$  (Gl. 2.36) und  $\bar{l}$  (Gl. 2.22) ein, so erhält man folgenden Zusammenhang:

$$D = \frac{1}{3} \cdot \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{R \cdot T}{m}} \cdot \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot p \cdot (r_1 + r_2)^2} \quad (2.55)$$

Fasst man nun die konstanten Werte zu einem Faktor  $f$  zusammen, so ergibt sich folgender Ausdruck für  $D$ :

$$D = f \cdot \frac{T^{3/2}}{p \cdot r^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{m}} \quad (2.56)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D$  ist demnach temperaturabhängig, druckabhängig und von der Größe der Moleküle abhängig. Kleine Moleküle, wie z. B. Helium und Wasserstoff, haben daher einen großen Diffusionskoeffizienten. Diese Gleichung beschreibt allerdings nur die Diffusion einer Gasart, so dass man in diesem Fall von einer reinen Selbstdiffusion ausgeht. Bei einem Gasgemisch muss diese Gleichung entsprechend modifiziert werden. Für ein binäres Gasgemisch erhält man dann:

$$D_{1,2} = f \frac{T^{3/2}}{p \cdot (r_1 + r_2)^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}} \quad (2.57)$$

Für die Temperaturabhängigkeit  $D(T)$  des Diffusionskoeffizienten lässt dann folgender Ausdruck angeben, mit dem dann Tabellenwerte für  $D_1(T_1)$  auf die reale Anwendung bei einer Temperatur  $T_2$  umgerechnet werden können:

$$D_2 = D_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^3} \quad (2.58)$$

Eine weitere interessante Fragestellung beschäftigt sich damit, wie schnell sich ein Gas in der Luft ausbreiten kann. Dieses zeitliche Ausbreitungsverhalten von Gasen ist insbesondere im Bereich der Sicherheitstechnik (Gaswarngeräte) von großer Bedeutung um die Ausbreitung von „Gaswolken“ zu berechnen.

#### Beispiel (Giancoli 2010)

Wir betrachten eine geöffnete Flasche, die mit Ammoniaklösung gefüllt ist (Abb. 2.33). An der Flaschenöffnung tritt Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) mit einer Konzentration  $c_1$  aus. Die Frage lautet nun: Wie lange dauert es, bis eine Person in 10 cm Entfernung das Ammoniak riechen kann?

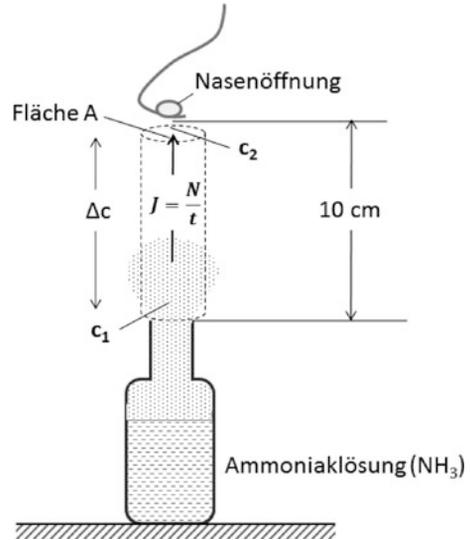
Da die Geruchsschwelle von Ammoniak mit 0,03–0,05 ppm (Altmann et al. 2015) im Vergleich zur austretenden Konzentration  $c_1$  sehr klein ist, kann man für  $c_2 \approx 0$  annehmen. Der Diffusionsstrom  $J$  kann mit der Anzahl der Moleküle  $N$  gleichgesetzt werden, die durch die Fläche  $A$  in der Zeit  $t$  strömen. Daraus folgt dann:

$$t = \frac{N}{J} = \frac{N}{D \cdot A} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta c} \quad (2.59)$$

Die durchschnittliche Konzentration  $\bar{c}$ , die sich zwischen der Flaschenöffnung und der Nase befindet, lässt sich durch  $\bar{c} \approx N/V$  abschätzen. Das Volumen ergibt sich aus  $V = A \cdot \Delta x$ . Für  $N$  können wir nun den Ausdruck  $N = \bar{c} \cdot A \cdot \Delta x$  in die Gleichung einsetzen und erhalten dann:

$$t \approx \frac{\bar{c} \cdot A \cdot \Delta x}{D \cdot A} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta c} = \frac{\bar{c}}{\Delta c} \cdot \frac{(\Delta x)^2}{D} \quad (2.60)$$

**Abb. 2.33** Experiment zur Übertragung einer „Gaswolke“ von der Quelle (Flasche) bis zum Sensor (Nase)



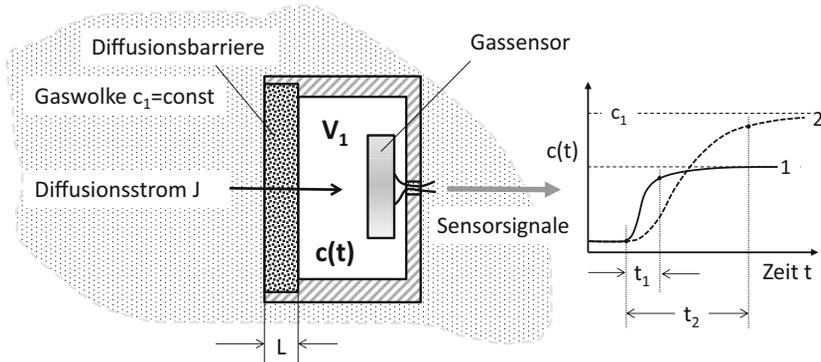
Da die Konzentration  $c_2$  im Bereich der Nase quasi Null ist, kann man für  $\bar{c} \approx \Delta c/2$  bzw.  $\bar{c}/\Delta c \approx \frac{1}{2}$  einsetzen. Mit  $D_{\text{NH}_3} = 0,246 \text{ cm}^2/\text{s}$  lässt sich die Zeit berechnen:

$$t \approx \frac{1}{2} \frac{(0,1 \text{ m})^2}{(2,46 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s})} \approx 200 \text{ s} \quad (2.61)$$

Diese Zeit von 200 s erscheint zunächst einmal als sehr groß, da man aus Erfahrung weiß, dass die Ausbreitung von z. B. Gerüchen im Raum schneller erfolgt. Das liegt offensichtlich daran, dass dieser zeitlich Vorgang nicht durch die Diffusion bestimmt wird, sondern durch andere Effekte. Selbst in geschlossenen Räumen ist die Luftbewegung niemals Null. Durch Türritzen oder Fensterdichtungen wird immer eine gewisse Strömung im Raum vorhanden sein, der diese Gase und Dämpfe forciert von A nach B transportiert. Die Bewegung von Personen, die sich im Raum befinden, führen ebenfalls zu deutlichen Turbulenzen im Raum.

Anders verhält es sich, wenn ein kleines Volumen  $V_1$  (z. B. die Messzelle eines Gassensors) mit einer Diffusionsbarriere abgeschlossen wird (Abb. 2.34). Diese Barriere kann z. B. aus einer Membrane oder einer Sinterscheibe (Metall bzw. Kunststoff) bestehen. Diffusionsbarrieren sind offenporig und lassen Gase hindurch diffundieren, während direkte Einströmungen verhindert werden. Das zeitliche Verhalten der Gassensoren wird durch diese Art der Begasung zwar behindert, doch die Schutzwirkung der Diffusionsbarriere vor Staub oder Spritzwasser ist für praktische Anwendungen unumgänglich.

Beruht der Gassensor in der Messzelle auf einem physikalischen Prinzip (keine chemischen Reaktionen), so kommt es durch den Diffusionsstrom zu einer Anreicherung  $c(t)$  in der Zelle und der Konzentrationsgradient  $\Delta c/\Delta L$  nimmt ab. Je kleiner der Gradient



**Abb. 2.34** Messkammer in dem sich ein Gassensor zu Detektion von Stoffen in der Umgebungsluft (Gaswolke) befindet. Chemische Gassensoren (1) verhalten sich dabei anders als physikalische Gassensoren

aber ist, umso geringer werden der Diffusionsstrom  $J$  und damit auch der Gasaustausch über die Diffusionsbarriere. Der Gassensor erfasst den Verlauf von  $c(t)$ , wobei erst nach einer Zeit  $t_2$  das Sensorsignal (2) in die Nähe (90 %-Wert) des Konzentrationswertes  $c_1$  in der umgebenden Gaswolke gelangt. Bei einem chemischen Gassensor wird das Messgas durch eine Reaktion umgewandelt, so dass es aus der Messzelle verschwindet bzw. einen Wert unterhalb von  $c_1$  annimmt. Der Gradient bleibt also im Vergleich zu einem physikalischen Gassensor immer größer, so dass auch das Zeitverhalten  $t_1 < t_2$  besser ist.

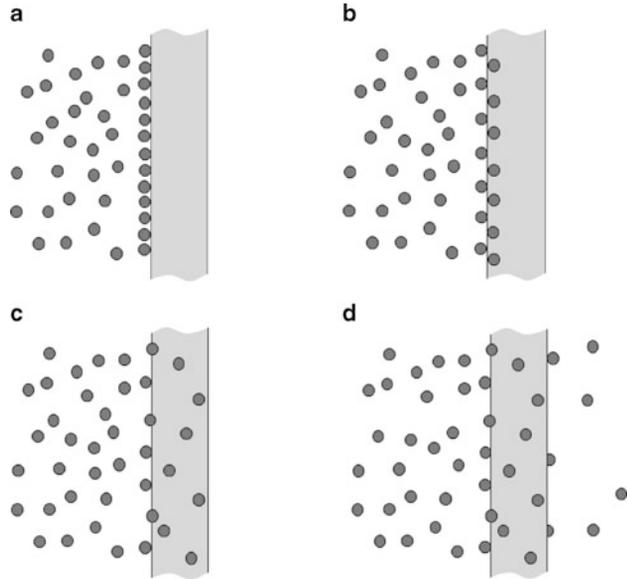
### Permeation

Gasförmige Stoffe haben auch die Möglichkeit durch Festkörper hindurch zu wandern. Diesen Vorgang nennt man Permeation. Die Gasmoleküle werden bei diesem Prozess zunächst an der Oberfläche des Festkörpers adsorbiert. Danach dringt das Gas in die Schicht ein (Absorption) und wandert durch den Stoff hindurch (Diffusion). Auf der anderen Seite lösen sich die Gasmoleküle wieder von der Oberfläche (Desorption) und gelangen wieder in den Gasraum. Vereinfacht lässt sich diese Permeation als Produkt der Löslichkeit  $S$  im Festkörper und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  darstellen.  $P$  bzw.  $P_0$  ist die Permeationszahl. Die Temperaturabhängigkeit von  $P$  wird durch eine Arrhenius-Gleichung mit der Aktivierungsenergie  $E_a$  beschrieben:

$$P = S \cdot D = P_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (2.62)$$

Die Permeationszahl  $P$  lässt sich durch einen Aufbau gemäß Abb. 2.36 ermitteln. Man hat eine Kammer, die aus zwei Teilhälften besteht, zwischen denen der Prüfling (z. B. Membrane) gespannt ist. Auf der linken Seite wird das Testgas eingefüllt, das durch die Membrane permeieren soll. Auf der rechten Seite wird dann das Testgas erwartet. Es gibt unterschiedliche Verfahren, diesen Durchgang auszuwerten. Zum einen kann man

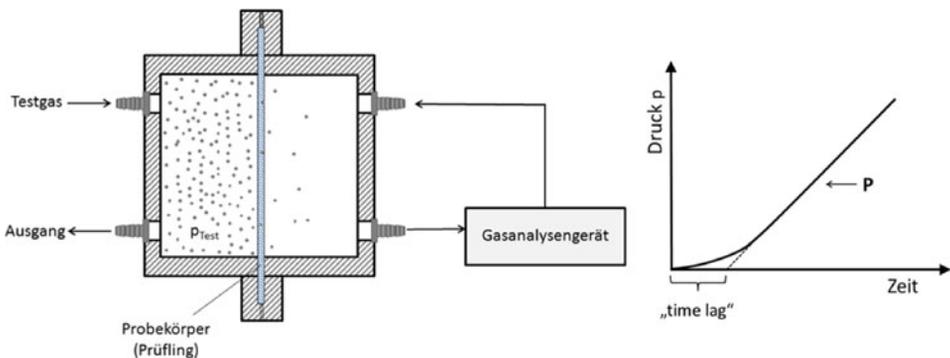
**Abb. 2.35** Teilschritte der Permeation von Gas durch einen Festkörper. **a** Adsorption, **b** Absorption, **c** Diffusion, **d** Desorption



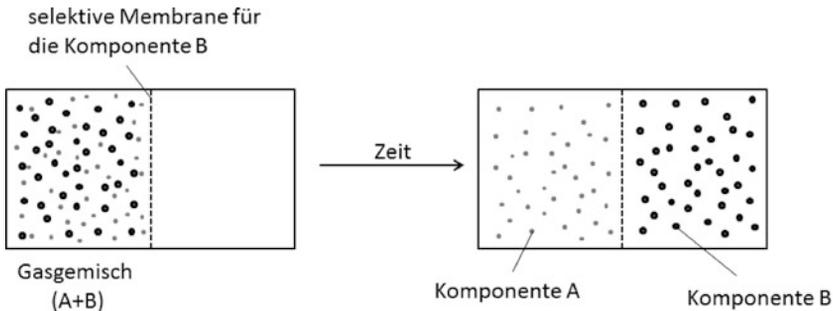
den Druckanstieg in der rechten Hälfte aufzeichnen. Aus der Steigung lässt sich dann die Permeationszahl  $P$  berechnen. Man kann aber auch die Gaskonzentration mit einem Gasanalysator erfassen und somit auf die Permeationszahl  $P$  schließen. Die Zeitverzögerung (time lag), die bis zu einem linearen Anstieg der Druckkurve vergeht, kann zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten genutzt werden (Burger 2001).

Das durch die Permeation hindurchgetretene Gasvolumen  $V$  lässt sich mit folgender Gleichung berechnen (Jessel 2001):

$$\frac{V}{t} = P \cdot \frac{A}{d} \cdot (p_1 - p_2) \quad (2.63)$$



**Abb. 2.36** Aufbau zur Bestimmung der Permeationszahl  $P$

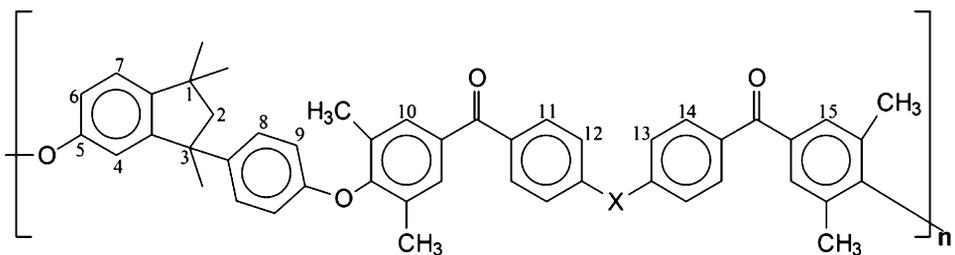


**Abb. 2.37** Ideale Wirkungsweise einer Gastrennung durch eine selektive Membran

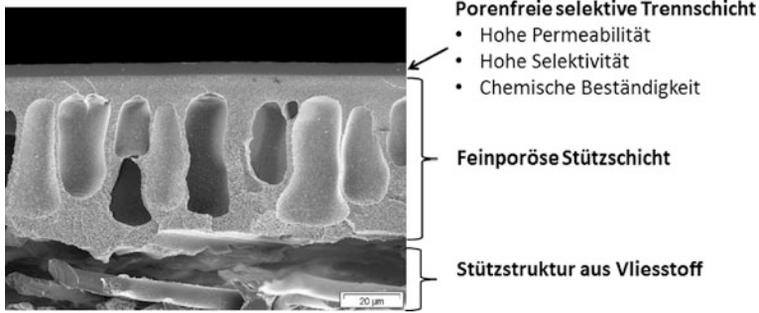
Die Permeation hängt sehr stark von der chemischen Struktur des Materials ab und kann für bestimmte Zwecke auf das jeweilige Gas abgestimmt werden. Insbesondere für eine Gastrennung werden selektive Membranen gesucht, die nur ein bestimmtes Gas hindurchlassen (Abb. 2.37). Mit einer solchen Membran kann man z. B. Sauerstoff aus der Umgebungsluft anreichern, um diesen dann für medizinische Anwendungen nutzen zu können.

Man nutzt für diese Anwendungen Polymere Membranen, die aus sehr langen Molekülen bestehen und z. T. Molmassen von bis zu 200.000 g/mol aufweisen. In Abb. 2.38 ist eine typische Polymerkette dargestellt, die eigens für Anwendungen in der Gastrennung synthetisiert wurde (Burger 2001).

Mit Hilfe dieser Verfahren lassen sich auch in großtechnischen Anlagen Gastrennungen durchführen. Ein Beispiel dafür ist die Trennung von Methan und Kohlendioxid aus Biogasanlagen. Der Biogasprozess liefert ein Gasgemisch aus etwa gleichen Anteilen (53 %  $\text{CH}_4$ , 47 %  $\text{CO}_2$ ). Die energetische Nutzung ist aber nur mit Methan möglich. Daher muss das Methan vom Kohlendioxid getrennt werden. Man nutzt dafür sogenannte Kompositmembranen, die aus mehreren Schichten bestehen. In Abb. 2.39 ist eine REM-Aufnahme einer solchen Membran dargestellt. Außen befindet sich die selektive und porenfreie Trägerschicht. Darunter ist die eine feinporöse Stützschiicht, die vor allem die mechanische



**Abb. 2.38** Aufbau eines Polymermoleküls zur Gastrennung (Burger 2001)

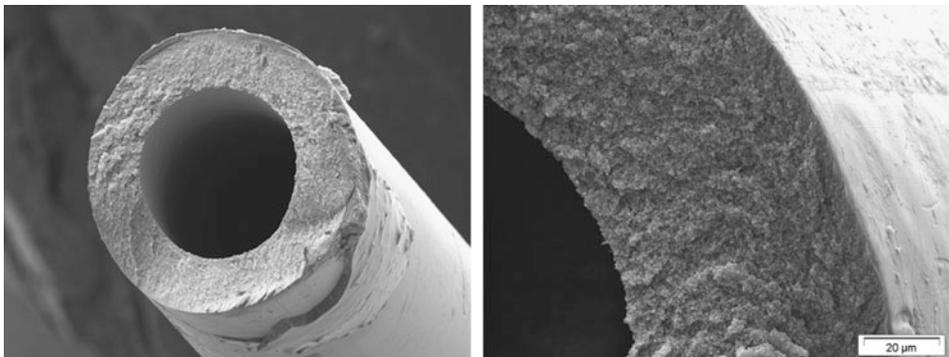


**Abb. 2.39** Schnittdarstellung (REM-Aufnahme) durch eine Kompositmembrane mit verschiedenen Stützschriften. (mit freundlicher Genehmigung der GMT Membrantechnik GmbH)

Stabilität gewährleisten soll. Die gleiche Funktion hat die untere Stützstruktur aus Vliesstoff.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Hohlfasermembranen einzusetzen, die einen Durchmesser von nur einigen µm aufweisen (Abb. 2.40). Bündelt man diese Fasern auf einen kleinen Raum, so erhält man eine Kartusche mit einer sehr großen Oberfläche (Abb. 2.41). Kaskadiert man diese Kartuschen zu einer Gesamtanlage so können über 1000 m<sup>3</sup> Biogas pro Stunde damit aufbereitet werden.

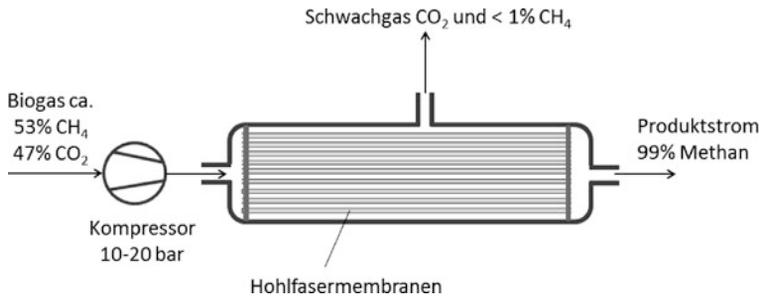
Als Basismaterial lässt sich z. B. Polyimide mit einer Permeationszahl von  $P_{\text{CO}_2} = 0,2 \text{ Barrer}^{19}$  wobei das Verhältnis  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4} = 64$  beträgt (Scott 1995). Mit anderen Hochleistungspolymeren lassen sich noch bessere Selektivitäten erzielen, die allerdings von den Herstellern nicht bekannt gegeben werden.



© Evonik Industries

**Abb. 2.40** REM-Aufnahme einer einzelnen Hohlfasermembrane (Quelle: Evonik Industries AG Marl)

<sup>19</sup> In SI-Einheiten umgerechnet entspricht  $1 \text{ Barrer} = 7,5 \cdot 10^{-8} [\text{m}^3(\text{STP})] \cdot [\text{m}] \cdot [\text{m}^2] \cdot [\text{s}]^{-1} \cdot [\text{Pa}]^{-1}$   
STP = Standardtemperatur und -Druck.



**Abb. 2.41** Querschnitt durch eine Kartusche mit einer Vielzahl dünner Hohlfasermembranen (nach Evonik Industries AG Marl)

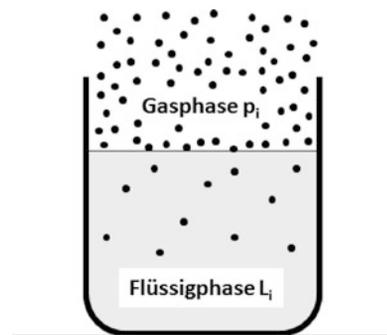
### Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten

Gasmoleküle, die sich an einer Grenzfläche zu einer Flüssigkeit (z. B. Wasser) aufhalten, werden zu einem gewissen Anteil von der Flüssigkeit aufgenommen. Diese Gasmoleküle gehen in Lösung und sind dann Teil der Flüssigkeit. Der Anteil hängt sehr stark von der Temperatur und dem Gasdruck ab. Mit steigendem Druck steigt auch die Anzahl der Gasmoleküle, die in der Flüssigkeit gelöst werden. Die Temperatur hat hingegen einen umgekehrten Einfluss. Mit steigender Temperatur verringert sich die Anzahl der Gasmoleküle in der Flüssigkeitsphase. Dieser Zusammenhang wird als *Henry'sche Gesetz*<sup>20</sup> bezeichnet. Die Löslichkeit  $L_i$  ist von dem Partialdruck  $p_i$  der jeweiligen Moleküle in der Gasphase abhängig. Der Index  $i$  weist darauf hin, dass auch Gasgemische mit mehreren Komponenten ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) dieser Gesetzmäßigkeit unterliegen.

$$L_i = \alpha_i \cdot p_i \quad (2.64)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\alpha_i$  wird als Löslichkeitskoeffizient bezeichnet und hängt von der Gasart, der Temperatur  $T$  und dem Lösemittel (Flüssigkeit) ab.

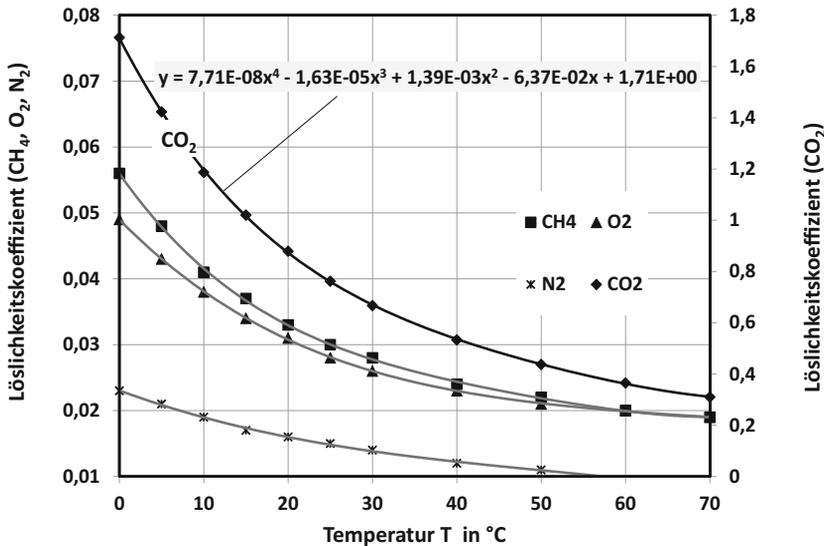
**Abb. 2.42** Übergang der Gasmoleküle an der Grenzschicht in die Flüssigphase



<sup>20</sup> William Henry (1774–1836) englischer Mediziner und Chemiker.

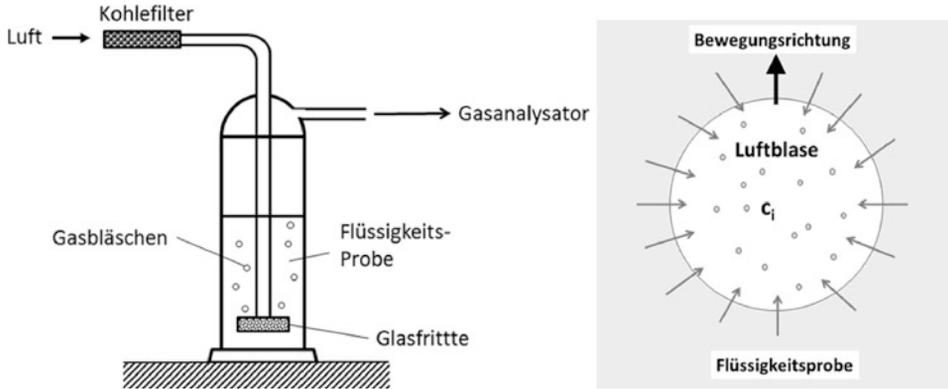
**Tab. 2.13** Löslichkeitskoeffizient  $\alpha$  bei 1013 hPa und 20 °C in Liter Gas pro Liter Wasser (Jessel 2001)

Gas	Wasserlöslichkeit	Gas	Wasserlöslichkeit
Ammoniak	685,7	Stickstoffmonoxid	0,0480
Chlorwasserstoff	448,0	Methan	0,0330
Schwefeldioxid	39,40	Sauerstoff	0,0310
Chlor	2,260	Kohlenmonoxid	0,0230
Acetylen	1,040	Wasserstoff	0,0180
Kohlendioxid	0,879	Stickstoff	0,0160
Distickstoffmonoxid	0,665	Schwefelhexafluorid	0,0056

**Abb. 2.43** Temperaturverhalten der Löslichkeit in Wasser für verschiedene Gase (Daten von Jessel 2001)

Die Werte aus der Tab. 2.13 zeigen, dass die Löslichkeit der unterschiedlichen Gase stark variiert. Während Ammoniak sehr gut in Wasser löslich ist und den bekannten Salmiakgeist bildet, ist Stickstoff ein sehr schlecht lösliches Gas. Trotzdem ist gerade der Stickstoff in der Atemluft für Tiefseetaucher ein großes Problem. Ein Taucher, der z. B. in 40 m Tiefe einen Tauchgang beenden möchte, darf nicht sofort auftauchen. Durch den hohen Druck von 5 bar löst sich ein Teil des Stickstoffs im Blut, der bei sofortigem Auftauchen dann zu Stickstoffblasen im Blut führen würde. Daher muss der Taucher sich langsam an den Atmosphärendruck *gewöhnen*, damit der Stickstoff ohne Blasenbildung aus dem Blut entweichen kann.

Die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitskoeffizienten ist in Abb. 2.43 dargestellt. Sie lässt sich durch ein Polynom 4. Ordnung beschreiben und nimmt daher überproportional mit steigender Temperatur ab.



**Abb. 2.44** Strippen der gelösten Gase mit einer Gaswaschflasche

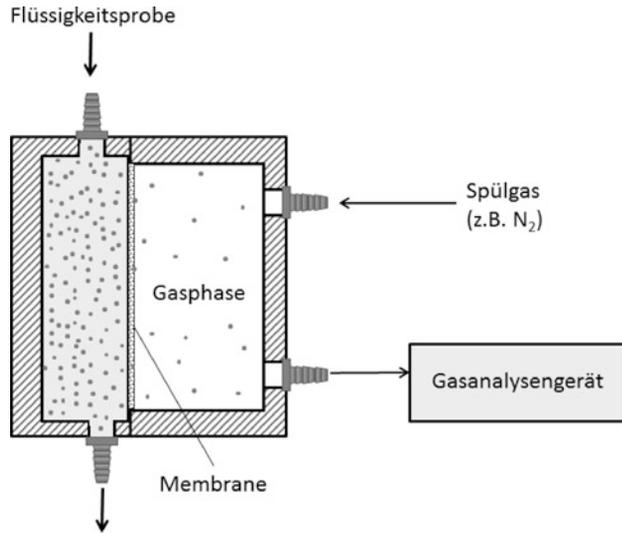
Der umgekehrte Vorgang der Löslichkeit von Gasen in einer Flüssigkeit ist das Ausgasen. Dieser Prozess lässt sich analog beschreiben. Befindet sich oberhalb einer Flüssigkeitsschicht ein Partialdruck, der kleiner als  $p_i$  ist, so tritt das Gas aus der Flüssigphase wieder in die Gasphase über. Die einfachste Möglichkeit besteht darin, sauberes Gas (z. B. gereinigte Luft) durch eine *Blubberflasche* hindurchzuleiten. Mit einer Glasfritte am Übergang in die Flüssigkeit werden viele sehr kleine Gasblasen produziert, die in Summe eine große Oberfläche für einen Übergang der gelösten Gase aus Flüssigphase in die Gasphase bildet. In jeder Gasblase werden also Moleküle gemäß dem *Henry'schen Gesetz* gesammelt, die sich dann auf dem Weg nach oben mit dem Gas sättigen (Konzentration  $c_i$ ). Mit einem nachgeschalteten Gasanalysator lässt sich der Stoff aus der Flüssigphase dann quantitativ bestimmen. Dieses Verfahren bezeichnet, man als *Strippen* (Abb. 2.44). Mit dieser Methode lassen sich aber auch flüssige Stoffe, die im Wasser gelöst sind (z. B. Alkohol), nachweisen.

In der Prozessmesstechnik wird ein anderes Verfahren eingesetzt. Man nutzt dazu die Permeation von Gasen durch eine Membrane. Dies kann auch aus der Flüssigphase erfolgen, wenn die Membrane als Übergang zwischen den beiden Phasen angeordnet wird. Die Flüssigkeitsprobe strömt dazu an einer Membrane vorbei. Die gelösten Gasmoleküle kommen mit der Membrane in Kontakt und haben dann die Möglichkeit, über die Permeation durch die Membran in die Gasphase zu gelangen. Wird die Gasphase permanent gespült, stellt sich ein stationäres Konzentrationsgefälle ein ( $\rightarrow$  kontinuierlicher Betrieb, s. Abb. 2.45). Alternativ kann man die rechte Kammer auch verschließen, damit sich das Gas dort mit der Zeit anreichert, um es dann besser nachweisen zu können. In bestimmten Zeitintervallen muss die Kammer dann immer wieder mit Spülgas gefüllt werden ( $\rightarrow$  intermittierender Betrieb).

### Gase an Oberflächen

Unter bestimmten Voraussetzungen binden sich Gase an einer Oberfläche. Diese Bindung wird durch physikalische Kräfte hervorgerufen, die zwischen den Gasmolekülen und den

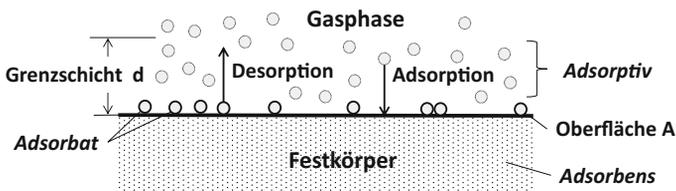
**Abb. 2.45** Durchflussanordnung zum Strippen von gelösten Gasen oder verdampfbaren Flüssigkeiten



Atomen der Festkörperoberfläche wirken (Abb. 2.46). Dieser Vorgang wird als *Adsorption* bezeichnet und wird bei einer rein physikalischen Bindung durch die *van der Waals Kräfte* verursacht. Man spricht in diesem Fall dann auch von einer *Physisorption*. Die Bindungskräfte sind relativ gering und können durch eine thermische Aktivierung überwunden werden. Konkret bedeutet das, dass sich die Moleküle durch eine Temperaturerhöhung (höhere kinetische Energie) wieder von der Oberfläche entfernen. Dieser Vorgang wird als *Desorption* bezeichnet. Es entsteht demnach ein Gleichgewicht zwischen den Teilchenströmen, die von der Oberfläche adsorbiert ( $\dot{n}_{Ad}$ ) und desorbiert ( $\dot{n}_{Des}$ ) werden.

$$\dot{n}_{Ad} = \dot{n}_{Des} \quad (2.65)$$

Nach *Langmuir*<sup>21</sup> binden sich die Moleküle als eine monomolekulare Schicht an der Oberfläche ( $\Theta = 1$ ), wobei die Anzahl der Moleküle proportional mit dem Partialdruck



**Abb. 2.46** Dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption an der Grenzfläche zwischen einem Festkörper und der Gasphase

<sup>21</sup> Irving Langmuir (1881–1957) US-amerikanischer Chemiker und Physiker.

$p$  der Komponente in der Gasphase ansteigt.

$$\dot{n}_{\text{Ad}} = k_1 \cdot (1 - \Theta) \cdot p \quad (2.66)$$

Die Größe  $k_1$  ist eine Geschwindigkeitskonstante, die sich aus der kinetischen Gastheorie ableiten lässt.

Die Desorption hängt hingegen von dem Flächenanteil  $\Theta$ , der von den Gasmolekülen bedeckt wird, und einem hypothetischen Druck  $p_{\text{Ad}}$  in der sorbierten Phase ab.

$$\dot{n}_{\text{Des}} = k_2 \cdot \Theta \cdot p_{\text{Ad}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{Ad}}}{R \cdot T}\right) \quad (2.67)$$

$E_{\text{Ad}}$  ist die Energie, die erforderlich ist, um die Moleküle aus der Gasphase an der Oberfläche zu binden (= Adsorptionsenergie). Setzt man nun beide Ausdrücke in Gl. 2.65 ein und definiert einen Faktor  $K$ :

$$K = \frac{k_1}{k_2} \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{Ad}}}{R \cdot T}\right) \quad (2.68)$$

so erhält man mit dem Bedeckungsgrad bzw. der Beladung  $\Theta$  die Gleichung für die Langmuir'sche Sorptionsisotherme:

$$\Theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (2.69)$$

In der Abb. 2.47 sind diese Isothermen für unterschiedliche  $K$ -Faktoren dargestellt. Mit steigendem Partialdruck  $p$  nähern sich die Isothermen dem Wert 1, was mit einer kompletten Besetzung aller möglichen Plätze auf der Oberfläche gleichzusetzen ist.

Tatsächlich können sich die Gasmoleküle auch in mehreren Schichten übereinander an der Oberfläche binden. Diese Tatsache wurde von mehreren Wissenschaftlern untersucht und wird durch die sogenannte *Brunauer*<sup>22</sup>-*Emmett*<sup>23</sup>-*Teller*<sup>24</sup>-Gleichung oder kurz *BET-Gleichung* beschrieben:

$$\Theta = \frac{C \cdot p_r}{(1 - p_r) \cdot [1 + (C - 1) \cdot p_r]} \quad (2.70)$$

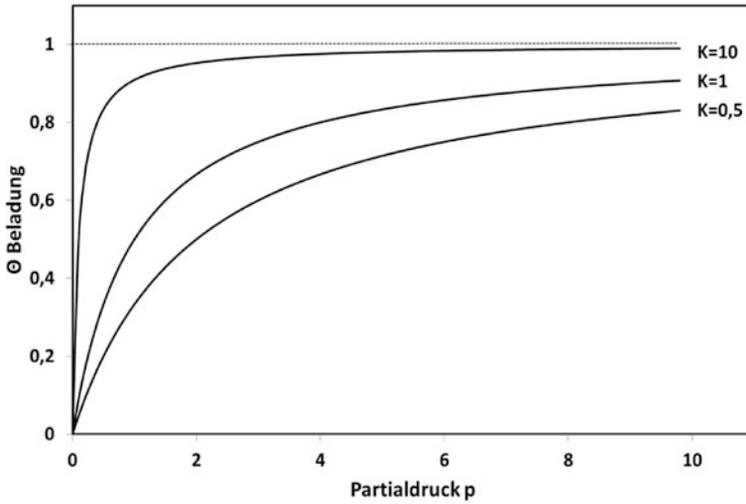
Die Konstante  $C$  ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen *Adsorbens* und *Adsorptiv* (siehe Abb. 2.46). Für große  $C$ -Werte erfolgt die Adsorption der ersten Schicht sehr schnell (Monoschicht).

Je nachdem welches Material als Oberfläche für die Wechselwirkung genommen wird, können dort unterschiedliche Gase gebunden werden. Weiterhin ist die Fläche  $A$ , die für diese Wechselwirkung zur Verfügung steht, ein Maß für die Gesamtmenge an *Adsorbat*,

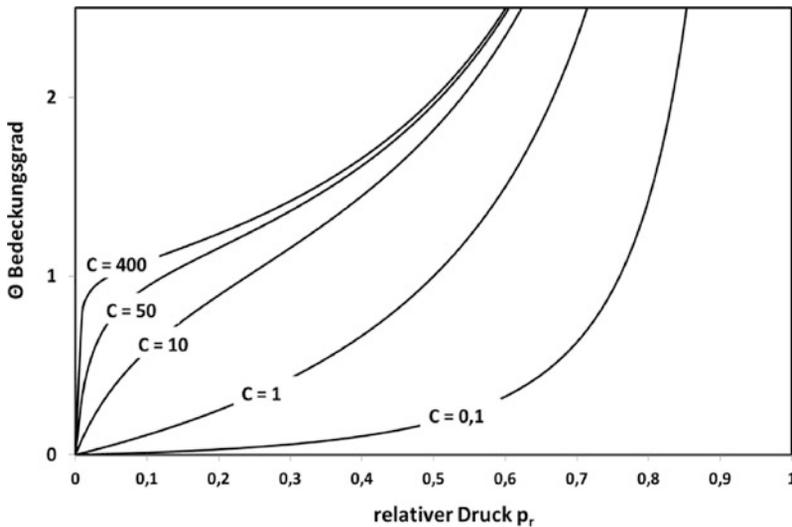
<sup>22</sup> Stephen Brunauer (1903–1986) ungarischer Chemiker.

<sup>23</sup> Paul Hugh Emmett (1900–1985) US-amerikanischer Physikochemiker.

<sup>24</sup> Edward Teller (1908–2003) ungarischer Physiker.



**Abb. 2.47** Sorptionsisothermen nach Langmuir für unterschiedliche K-Faktoren gemäß Gl. 2.69



**Abb. 2.48** Sorptionsisothermen nach Brunauer, Emmett und Teller für unterschiedliche C-Werte gemäß Gl. 2.70

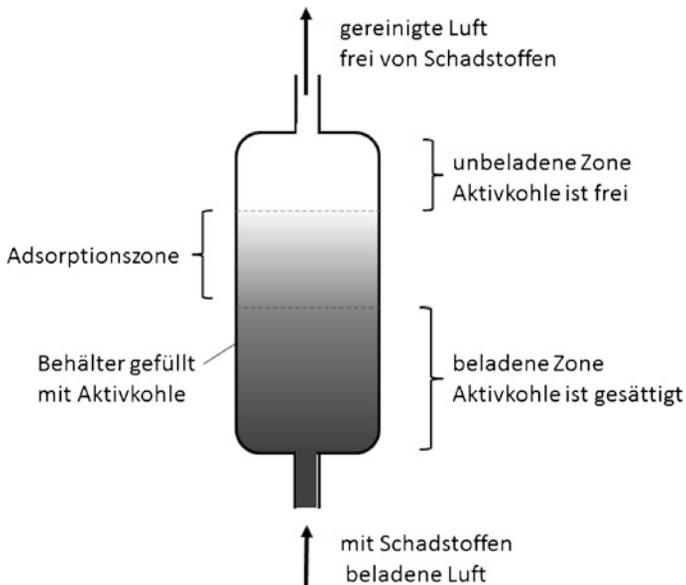
das aufgenommen werden kann. In der Praxis versucht man daher, die Oberfläche der Materialien *künstlich* zu vergrößern, oder Materialien einzusetzen, die aufgrund ihrer Gitterstruktur bereits eine über eine große Oberfläche verfügen. Typische Materialien, die für diese Zwecke zum technischen Einsatz kommen, sind in Tab. 2.14 aufgelistet.

**Tab. 2.14** Verschiedene Materialien, die für Adsorptionszwecke technisch genutzt werden, mit den entsprechenden Oberfläche-Masse-Verhältnissen

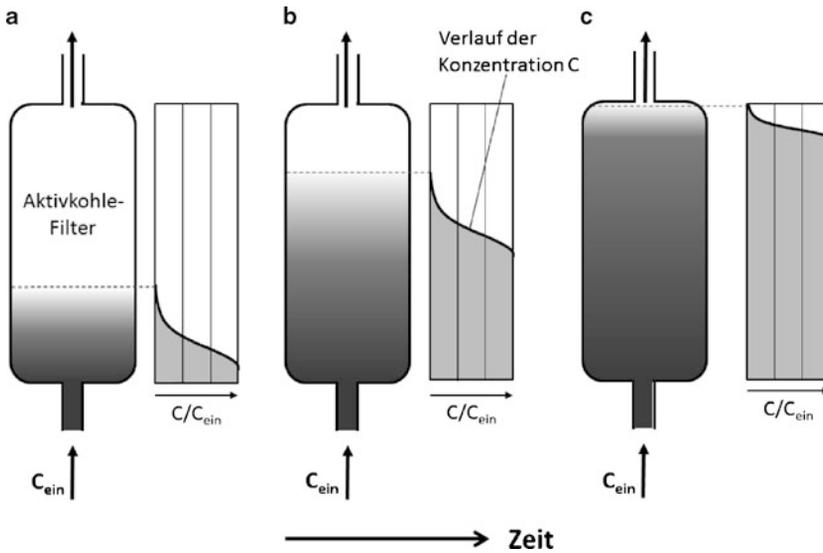
Adsorbens	Oberfläche/Masse in $\text{m}^2/\text{g}$
Weitporige Aktivkohle	300–2500
Engporige Aktivkohle	750–850
Silicagel	300–350
$\gamma$ -Aluminiumoxid	200–500
Molekularsiebe	500–1100

Aktivkohle eignet sich z. B. sehr gut, um Luftverschmutzungen aufzunehmen. Diese Eigenschaft wird z. B. großtechnisch in Lackierereien genutzt, um die Abluft aufzubereiten. Dazu werden große Behälter mit Aktivkohle gefüllt und zur Aufnahme der Schadstoffe mit der beladenen Luft durchströmt. Die gereinigte Luft tritt dann am Ausgang des Filters aus (Abb. 2.49). Mit zunehmender Beladung wird das Filterelement immer weniger Schadstoffe aufnehmen können, bis die Sättigung erreicht wird (Abb. 2.50). Nach diesem Sättigungsfall tritt der *Durchbruch* ein und die Schadstoffe treten nun ungefiltert aus. Diesen Zeitpunkt muss man durch den Einsatz entsprechender Gasmessgeräte erkennen, um frühzeitig auf ein anderes Filterelement umzuschalten. In der Zeit, in der das zweite Filterelement beladen wird, kann das erste Element regeneriert werden.

Eine Besonderheit der Bindung an von Gasen an Oberflächen ist die sogenannte *Chemisorption*. Im Gegensatz zur bisher beschriebenen Physisorption, bei der ausschließlich physikalische Kräfte die Bindung der Gasmoleküle an die Oberfläche bewirken, treten bei der Chemisorption weitere Effekte auf. Bei der Chemisorption finden an der Ober-



**Abb. 2.49** Filterelement mit Aktivkohle zur Reinigung von Luft



**Abb. 2.50** Verlauf der Beladungszone zu verschiedenen Zeitpunkten. **a** Beginn der Beladung. **b** Die Adsorptionszone wandert durch den Aktivkohlefilter. **c** Der Filter bricht durch

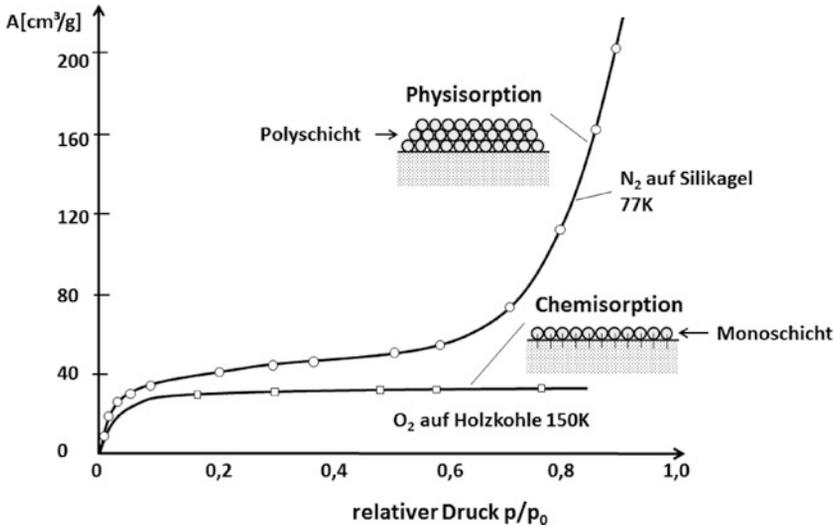
fläche Reaktionen statt, die einen Elektronentransfer zwischen dem Adsorbens und dem Adsorbat bewirken. Der Elektronentransfer ist charakteristisch für chemische Reaktion. Die Adsorbate verändern daher ihre Stoffeigenschaften bzw. auch die Zusammensetzung und es werden Reaktionsprodukte in die Gasphase abgegeben. Die chemisorbierte Bindung bildet dabei eine Monoschicht auf der Oberfläche, und behindert damit die weitere Anlagerung von möglichen Gasmolekülen. Die wesentlichen Unterschiede dieser beiden Anlagerungsformen sind in Tab. 2.15 zusammengefasst.

### Löslichkeit von Gasen in Metallen

Die Löslichkeit von Gasen in Metallen ist im Allgemeinen zwar sehr gering, aber mit entsprechenden Methoden doch nachweisbar. Die Aufnahme von Gasen spielt insbesondere in der Metallurgie eine große Rolle, um die Qualität von Werkstoffen beschreiben zu

**Tab. 2.15** Unterschiede zwischen Physisorption und Chemisorption von Gasen an Oberflächen

Parameter	Physisorption	Chemisorption
Adsorbens	Alle Feststoffe	Spezifische Feststoffe
Adsorbat	Alle Gase	Chemisch aktive Gase
Temperatur	Tiefe Temperaturen	Hohe Temperaturen
Adsorptionswärme	Klein	Hoch
Belegung	Mehrfachbelegung	Monoschicht
Reversibilität	Vollständig reversibel	Oft irreversibel



**Abb. 2.51** Verlauf der Adsorptionsisothermen für eine Physisorption und Chemisorption (Dörfler 2002)

können (Fromm, Gebhardt 1976). Der Lösungsvorgang kann sowohl beim Herstellungsprozess (z. B. Stahlschmelze) als auch im Betrieb (z. B. Turbinenschaufeln) erfolgen.

Zunächst kommt das Gas mit der Festkörperoberfläche in Kontakt und wird dort adsorbiert. Nach dieser Adsorption hat das Gas nun die Möglichkeit, in den Festkörper zu diffundieren, um sich dann in der Kristallstruktur festzusetzen. Diesen Vorgang bezeichnet man als Absorption. Die Absorption erfolgt bei höheren Temperaturen und hohen Drücken wesentlich besser, während die Adsorption bei höheren Temperaturen geringer wird. Es bildet sich hier also ein Gleichgewichtszustand aus, der im Detail sehr komplex ablaufen kann.

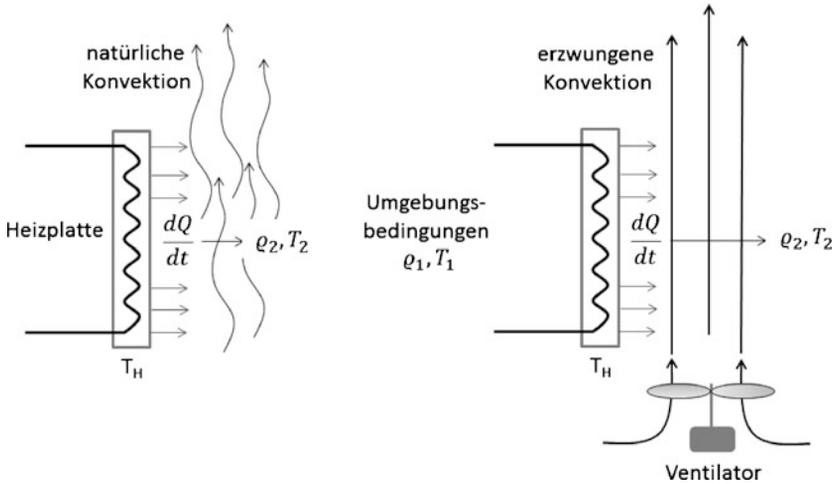
Chemische Reaktionen, die sowohl an der Oberfläche als auch im inneren des Festkörpers ablaufen können, sind ebenfalls möglich. Die Menge  $m_{\text{Gas}}$ , die z. B. aus der Gasphase von einem Metall aufgenommen werden kann, lässt sich wie folgt berechnen:

$$m_{\text{Gas}} = k \cdot \sqrt{p} \quad (2.71)$$

Die Konstante  $k$  hängt dabei von den Reaktionspartnern ab und gilt nur für eine konstante Temperatur. Bei unterschiedlichen Temperaturen ändert sich die Aufnahme sehr stark und wird dann durch folgende Gleichung beschrieben (Kubaschewski 1938):

$$m_{\text{Gas}} = \alpha \cdot e^{-\frac{1}{T}} \cdot \sqrt{p} \quad (2.72)$$

Die Aufnahme hängt auch von der Molekülgröße und der chemischen Aktivität ab. Wasserstoff hat z. B. als kleines Molekül, mit einer hohen chemischen Aktivität, gute Voraussetzungen, in die Metall Gitterstruktur eingebettet zu werden. Diese Art der Verbindung



**Abb. 2.52** Unterschiedliche Formen der Konvektion. Durch die temperaturbedingte Dichteänderung steigen die erwärmten Gase nach oben und führen somit zu einer natürlichen Strömung entgegen der Schwerkraft. Wird ein Ventilator zur Unterstützung dieser Strömung eingesetzt, spricht man von einer erzwungenen Konvektion

wird als Metallhydrid bezeichnet und hat große Bedeutung für die Speicherung von gasförmigem Wasserstoff. Je nach verwendetem Metall kann Wasserstoff bis zum 600-fachen des Metallvolumens aufgenommen werden. In Metallhydrid kann daher bei gleichem Volumen mehr Wasserstoff gespeichert werden als in flüssiger Form. Neben dieser Form der Wasserstoffaufnahme kommt es aber auch zu ungewollten Einlagerungen. Setzt man z. B. in einem technischen Prozess mechanische Bauteile einer hohen Wasserstoffkonzentration aus, so führt das zu einer Versprödung des Metalls. Dadurch werden seine Werkstoffeigenschaften nachhaltig verändert.

### Konvektion

Als Konvektion bezeichnet man eine Kombination aus Wärmeübertragung und Massentransport. Dazu betrachten wir eine Heizplatte, die eine Wärmeleistung  $dQ/dt$  an die Umgebungsluft abgibt (Abb. 2.52). Das Gas nimmt diese Wärmemenge auf und ändert dadurch seine Temperatur von  $T_1$  nach  $T_2$ . Mit dieser Temperaturerhöhung ändert sich auch die Gasdichte. Mit steigender Temperatur (in K) verringert sich die Gasdichte gemäß:

$$\rho_2 = \rho_1 \cdot \frac{T_1}{T_2} \quad (2.73)$$

Das erwärmte Gas hat jetzt eine geringere Dichte und wird nun durch den Auftrieb, entgegen der Schwerkraft, nach oben strömen. Diese Strömung nennt man *natürliche Konvektion* oder auch *freie Konvektion*.

Die Berechnung der Wärmeübertragung lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha_K \cdot (T_H - T_1) \quad (2.74)$$

Der Proportionalfaktor  $\alpha_K$  bezeichnet man als Wärmeübergangskoeffizient und hat die Einheit  $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ . Dieser Koeffizient ist von vielen Faktoren abhängig (insbesondere von der Orientierung der Heizplatte zur Richtung der Schwerkraft) und lässt sich nur empirisch ermitteln (Hahn 2007). Er liegt typischerweise in einem Bereich von  $3,5$  bis  $35 \text{ W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ .

Diese Konvektion lässt sich durch eine von außen forcierte Strömung (z. B. Ventilator) vergrößern. In diesem Fall spricht man von einer erzwungenen Konvektion. Auch hier lässt sich der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha_K$  nur experimentell ermitteln. In Abhängigkeit von der äußeren Strömung kann dieser Wert zwischen  $35$ – $300 \text{ W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$  liegen.

Da die äußeren Einflussfaktoren, bei der experimentellen Bestimmung von  $\alpha_K$ , sehr groß sind und das Ergebnis daher maßgeblich beeinflussen können, stößt diese Betrachtungsweise schnell an seine Grenzen. In den Jahren 1909–1915 entwickelte Nußelt<sup>25</sup> eine Theorie, in der er die Ähnlichkeitstheorie von Reynolds auf diese Problematik anwandte. Mit diesem Ansatz konnte er ein besseres Ergebnis erzielen (Marek und Nitsche 2012). Die nach ihm benannte *Nußelt-Zahl* ( $\text{Nu}$ ) setzt die charakteristische Länge  $L$  eines Körpers in Relation zur Dicke der thermischen Grenzschicht  $\delta$  und gibt auch an, um welchen Faktor die Konvektion stärker ist als die reine Wärmeleitung in dem Gas (Luft).

$$\text{Nu} := \frac{\alpha_K \cdot L}{\lambda_{\text{Gas}}} \quad (2.75)$$

Mit dieser Kennzahl lassen sich unterschiedliche, aber ähnliche Aufbauten vergleichen. Voraussetzung für diesen Vergleich sind gleiche Nußelt-Zahlen. Diese Betrachtung gilt sowohl für erzwungene als auch für die freie Konvektion.

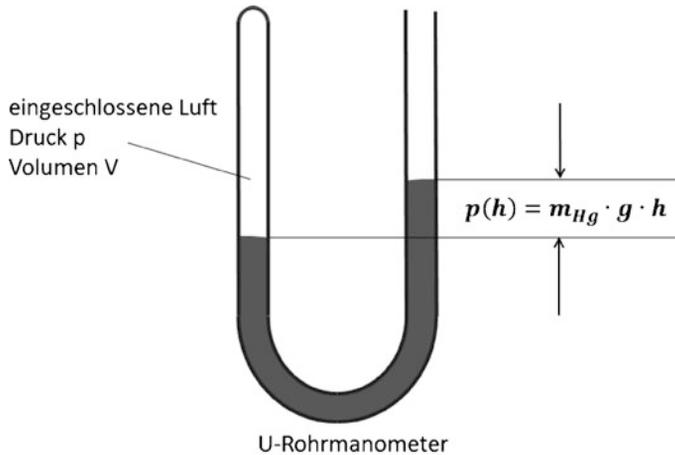
## 2.5 Gasgesetze

Die Abstände zwischen einzelnen Atomen bzw. Molekülen, die sich in der Gasphase befinden, sind unter Normalbedingungen  $x \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ . Die Moleküldurchmesser liegen bei  $d \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Gasförmige Stoffe lassen sich also um den Faktor  $\approx 1000$  verdichten, bevor diese eine ähnliche Dichte wie Feststoffe oder Flüssigkeiten aufweisen. Gase lassen sich daher durch eine Druckerhöhung sehr stark komprimieren. Boyle<sup>26</sup> erkannte bereits 1664 diesen Zusammenhang, in dem er das in Abb. 2.53 dargestellte Experiment durchführte.

Er fand dabei heraus, dass sich das eingeschlossene Luftvolumen  $V$  durch den Druck  $p$  der Quecksilbersäule verringert und das Produkt aus der Höhe  $h$  der Quecksilbersäule

<sup>25</sup> Ernst Kraft Wilhelm Nußelt (1882–1957) deutscher Ingenieur und Physiker.

<sup>26</sup> Sir Robert Boyle (1627–1691) britischer Physiker und Chemiker.



**Abb. 2.53** Experiment von Boyle zum Nachweis der Kompressibilität der Luft

und dem eingeschlossenem Volumen  $V$  konstant ist. Dazu füllte er nach und nach immer mehr Quecksilber auf der rechten Seite ein und stellte dann fest, dass sich das Volumen proportional zur Quecksilbermenge verringert. *Mariotte*<sup>27</sup> führte ähnliche Versuche durch und 1676 wurde dann der heute als *Boyle-Mariotte-Gesetz* bekannte Zusammenhang für  $T = \text{const.}$  formuliert:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{oder} \quad p \cdot V = \text{const.} \quad (2.76)$$

### Beispielrechnung

In einer Gasflasche befindet sich Stickstoff unter einem Druck von  $p_{\text{Fl}} = 129 \text{ bar}$ . Das Volumen (Fassungsvermögen) der Gasflasche beträgt  $V_{\text{Fl}} = 10 \text{ L}$ . Welche Gasmenge  $V_U$  kann unter atmosphärischen Umgebungsbedingungen ( $p_U = 985 \text{ hPa}$ ) aus der Gasflasche entnommen werden?

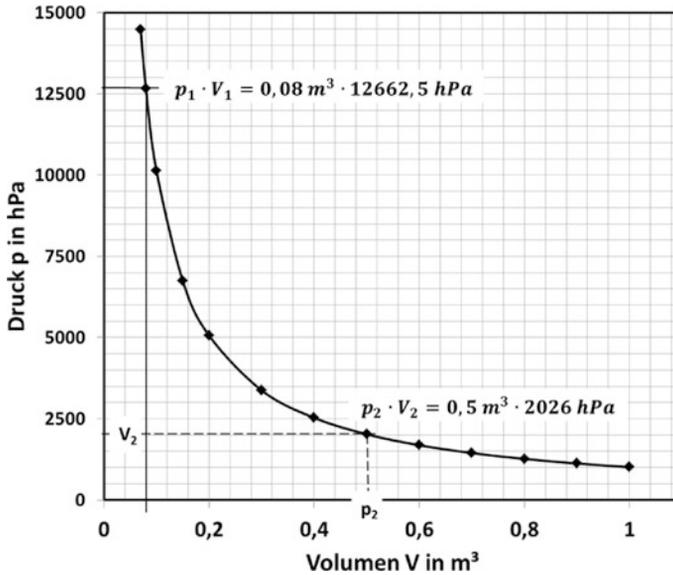
$$\frac{p_{\text{Fl}}}{p_U} = \frac{V_U}{V_{\text{Fl}}} \rightarrow V_U = \frac{p_{\text{Fl}} \cdot V_{\text{Fl}}}{p_U} \quad (2.77)$$

Mit den entsprechenden Zahlenwerten erhält man dann:

$$V_U = \frac{12,9 \text{ MPa} \cdot 10 \text{ L}}{98,5 \text{ kPa}} = 1309,6 \text{ L}$$

Da der Flascheninhalt  $10 \text{ L}$  beträgt, und in der Flasche dann diese Restmenge an Stickstoff verbleibt, ist die entnommene Gasmenge  $V_U \approx 1300 \text{ L}$ .

<sup>27</sup> Edme Mariotte (1620–1684) französischer Physiker.



**Abb. 2.54** Druck- und Volumenverlauf einer isothermen Zustandsänderung mit Beispielrechnung

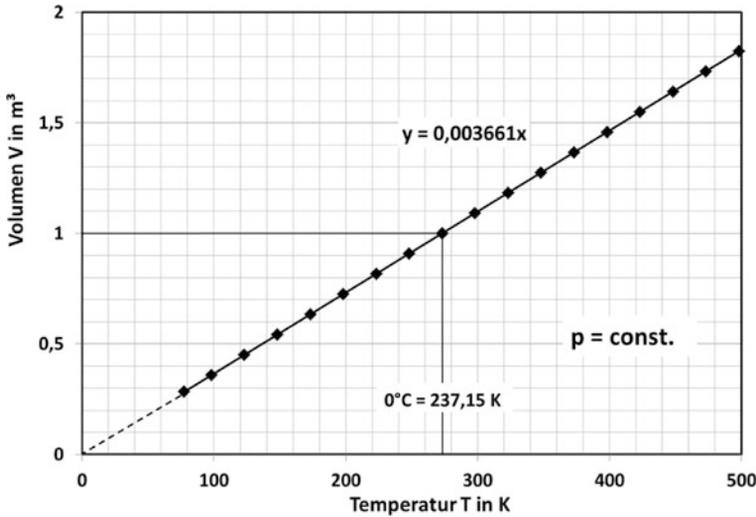
In Abb. 2.54 ist dieser Zusammenhang anhand eines konkreten Beispiels graphisch dargestellt.

Dieser Zusammenhang gilt allerdings nur, wenn die Temperatur  $T$  konstant ist. Boyle und Mariotte konnten diesen Temperatureinfluss nicht quantitativ bestimmen, da das Thermometer noch nicht erfunden war. Erst 126 Jahre später wurde durch *Gay-Lussac*<sup>28</sup> dieser Zusammenhang experimentell untersucht und formuliert. Ändert man bei einem konstanten Druck  $p$  die Temperatur  $T$  des Gases, so ändert sich das Volumen  $V$  gemäß folgender Beziehung (*1. Gesetz von Gay-Lussac*):

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{oder} \quad \frac{V}{T} = \text{const.} \quad (2.78)$$

Gemäß diesem Zusammenhang reduziert sich das Volumen  $V$  also linear mit der Temperatur  $T$  und hätte bei 0 K ( $= -273,15^\circ\text{C}$ ) ein Volumen von Null. Wenn sich das äußere Gasvolumen  $V$  reduziert, müsste aber bei einer zunehmenden Volumenreduzierung als minimales Volumen das Eigenvolumen der Atome und Moleküle übrig bleiben. Hieran erkennt man, dass dieses Gesetz offensichtlich nur unter bestimmten, idealen Bedingungen funktioniert und in Extremfällen, wie tiefe Temperaturen und hohe Drücke, modifiziert werden muss (siehe Kapitel reale Gase). Der Schnittpunkt bei  $-273,15^\circ\text{C}$  wird heute als absoluter Nullpunkt bezeichnet, bei dem sich alle Atome und Moleküle in Ruhe (keine Bewegungsenergie) befinden. Weiterhin dient dieser Punkt als Nullpunkt für die Tempe-

<sup>28</sup> Joseph Louis Gay-Lussac (1778–1850) französischer Physiker und Chemiker.



**Abb. 2.55** Zusammenhang zwischen dem Volumen  $V$  und der Temperatur  $T$  für ein ideales Gas

raturskala in Kelvin (K nicht  $^\circ\text{K}$ ). Die Temperaturangabe in K wird daher auch als absolute Temperatur bezeichnet. In Abb. 2.55 ist das 1. Gesetz von Gay-Lussac mit einer Temperaturachse in Kelvin dargestellt.

Die Steigung dieser Kurve hat gemäß Gl. 2.78 den Wert:

$$\gamma = \frac{1}{273,15 \text{ K}} = 0,003661 \text{ K}^{-1} \quad (2.79)$$

Die Konstante  $\gamma$  ist der Volumenausdehnungskoeffizient für Gase und variiert je nach Gasart in geringem Umfang. In Tab. 2.16 sind die  $\gamma$ -Werte der wichtigsten Gase aufgeführt. Die Abweichung von dem  $\gamma$ -Wert nach Gl. 2.79 charakterisiert das nicht ideale Verhalten der jeweiligen Gase.

Wird nun das Volumen konstant gehalten und der Druckanstieg bei einer Temperaturerhöhung gemessen, so kommt man zu einem ähnlichen Ergebnis. Dieser Zusammenhang wird als das 2. Gesetz von Gay-Lussac bezeichnet:

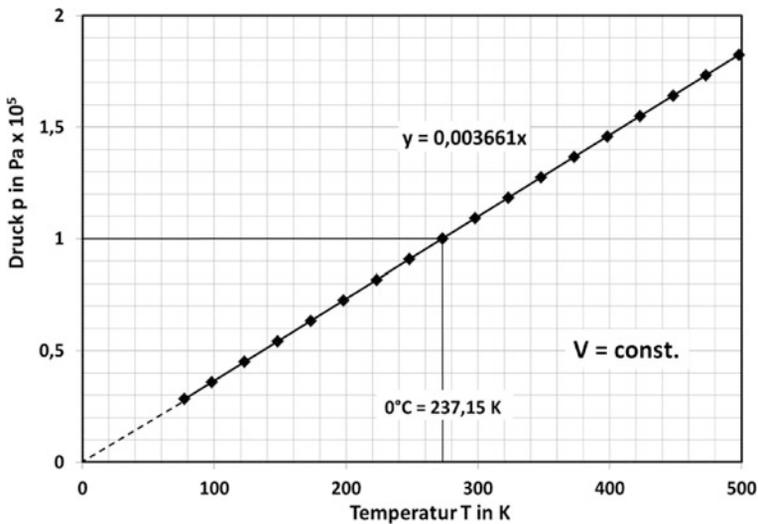
$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{oder} \quad \frac{p}{T} = \text{const.} \quad (2.80)$$

Wie man in dem konkreten Beispiel in Abb. 2.56 erkennen kann, ist auch in diesem Fall die Steigung  $\gamma = 0,003661/\text{K}$  wie beim 1. Gesetz von Gay-Lussac.

Die Gasgesetze von Gay-Lussac und Boyle-Mariotte lassen sich zu einer umfassenden Zustandsgleichung für ideale Gase zusammenfassen. Dieser Zusammenhang besagt nun, dass bei einer vorgegebenen Masse (Menge) eines Gases, das Produkt aus Druck und Volumen dividiert durch die absolute Temperatur immer konstant ist. Die allgemeine

**Tab. 2.16** Volumenausdehnungskoeffizient  $\gamma$  gasförmiger Stoffe für  $T = 0 \dots 100^\circ\text{C}$  bei  $p = 1013 \text{ hPa}$  (Kuchling 2011)

Gas	$\gamma [10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}]$	Gas	$\gamma [10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}]$
Ammoniak	377	Luft	367
Argon	368	Methan	368
Chlor	383	Neon	366
Chlorwasserstoff	372	Sauerstoff	367
Ethan	375	Schwefeldioxid	385
Ethin	373	Stickstoff	367
Helium	366	Stickstoffmonoxid	368
Kohlendioxid	373	Wasserstoff	366
Kohlenmonoxid	367	Wasserdampf	394
Krypton	369	Xenon	373

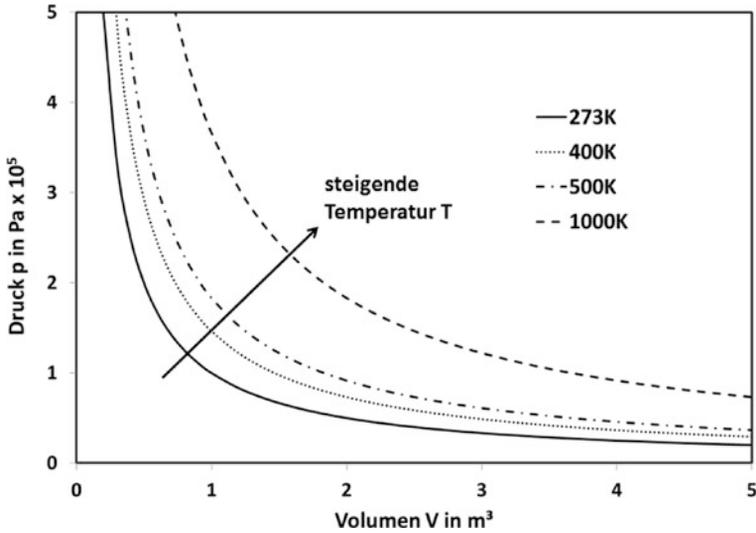
**Abb. 2.56** Druckanstieg in einem geschlossenem Volumen  $V$  bei einer Temperaturerhöhung gemäß Gl. 2.80

Gasgleichung lautet daher:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} \quad \text{oder} \quad \frac{p \cdot V}{T} = \text{const.} \quad (2.81)$$

In Abb. 2.57 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt. Die Druckänderung  $p(V)$  erhöht sich mit steigender Temperatur  $T$  gemäß Gl. 2.81.

In dieser Zustandsgleichung für ideale Gase sind die bisher beschriebenen Gasgesetze als Sonderfälle enthalten (Tab. 2.17). Man unterscheidet in diesem Zusammenhang zwischen:



**Abb. 2.57** Verlauf der Isothermen gemäß der allgemeinen Gasgleichung

- Zustandsänderungen bei konstantem Druck (= isobare)
- Zustandsänderungen bei konstantem Volumen (= isochore)
- Zustandsänderungen bei konstanter Temperatur (= isotherme).

Die Zustandsgleichung lässt sich per Definition auch durch die Gasmenge  $m$  ausdrücken, da folgender Zusammenhang gilt:

$$\frac{p \cdot V}{T} \sim m \quad (2.82)$$

Durch Einführung eines Proportionalfaktors  $R_i$  erhält man dann folgende Zustandsgleichung für ideale Gase:

$$p \cdot V = m \cdot R_i \cdot T \quad (2.83)$$

Der Proportionalfaktors  $R_i$  ist in diesem Fall die spezifische Gaskonstante, deren Zahlenwert von der Gasart abhängt. In Tab. 2.18 sind die unterschiedlichen Gaskonstanten der wichtigsten Gase zusammengestellt.

**Tab. 2.17** Mögliche Zustandsänderungen idealer Gase

Bezeichnung	Isobar	Isochor	Isotherm
Bedingung	$p = \text{const.}$	$V = \text{const.}$	$T = \text{const.}$
Gleichung	$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$	$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$	$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$
Gesetz	Gay-Lussac		Boyle-Mariotte

**Tab. 2.18** Spezifische Gaskonstante für verschiedene Gase

Gas	$R_i [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}]$	Gas	$R_i [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}]$
Ammoniak	481	Methan	518
Argon	208	Methyloxid	161
Butan	137	Neon	412
Chlor	115	Ozon	173
Chlorwasserstoff	226	Phosgen	82
Distickstoffmonoxid	188	Propan	185
Ethan	273	Propen	194
Ethen	294	Sauerstoff	260
Ethin	316	Schwefeldioxid	127
Helium	2078	Schwefelwasserstoff	241
Kohlendioxid	188	Stickstoff	297
Kohlenmonoxid	287	Stickstoffmonoxid	277
Krypton	99	Wasserstoff	4127
Luft	287	Xenon	63

**Gasdichte**

Die Dichte  $\rho$  eines Gases ist sowohl vom Druck  $p$  als auch von der Temperatur  $T$  des Gases abhängig, da beide auf das Volumen  $V$  einwirken können. Als Bezugsgröße wurde daher der Begriff der Normdichte eingeführt. Die Normdichte gilt unter Normalbedingung, d. h. bei  $p_N = 1013,25 \text{ hPa}$  und  $T_N = 273,15 \text{ K} = 0^\circ \text{C}$  (Tab. 2.19).

Wichtig für technische Anwendungen ist natürlich die Umrechnung der Dichte unter realen Bedingungen auf die Normdichte und umgekehrt. Mit der Beziehung für die Gasdichte

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow m = \rho \cdot V \quad (2.84)$$

**Tab. 2.19** Normdichte gasförmiger Stoffe

Gas	$\rho_N [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$	Gas	$\rho_N [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
Ammoniak	0,7714	Luft	1,2923
Argon	1,784	Methan	0,7174
Butan	2,703	Neon	0,9002
Chlor	3,214	Propan	2,0096
Chlorwasserstoff	1,6422	Sauerstoff	1,42895
Dimethylether	2,1098	Stadtgas	$\approx 0,6$
Helium	0,1785	Stickstoff	1,2505
Kohlendioxid	1,9769	Wasserdampf ( $100^\circ \text{C}$ )	0,768
Kohlenmonoxid	1,250	Wasserstoff	0,08989
Krypton	3,744	Xenon	5,897

erhält man für unterschiedliche Gasvolumina ( $V_1$  und  $V_2$ ) und gleicher Masse  $m$  folgenden Zusammenhang:

$$m = \rho_1 \cdot V_1 = \rho_2 \cdot V_2 \rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad (2.85)$$

Die Zustandsgleichung für ideale Gase lässt sich mit dann auch folgendermaßen formulieren:

$$\frac{p_1 \cdot \rho_2}{T_1} = \frac{p_2 \cdot \rho_1}{T_2} \quad (2.86)$$

Die Normdichte wird durch Umstellung von Gl. 2.86 und Einfügen der realen Werte ( $T_r$ ,  $p_r$ ,  $\rho_r$ ) berechnet:

$$\rho_N = \rho_r \cdot \left[ \frac{1013,25 \text{ hPa}}{273,15 \text{ K}} \right] \cdot \left[ \frac{T_r}{p_r} \right] \quad (2.87)$$

### Gasgemische

Sowohl die Gasdichte als auch die spezielle Gaskonstante sind gasspezifische Größen. In einem Gasgemisch wird daher ein gewichteter Mittelwert angegeben, der sich auf das Volumen bzw. die Masse bezieht. Für die mittlere Gasdichte  $\rho_M$  erhält man dann für  $n$ -Komponenten:

$$\rho_M = \frac{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \dots + \rho_n V_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n} \quad (2.88)$$

Analog zu diesem Ausdruck lässt sich dann auch die mittlere, spezielle Gaskonstante  $R_{iM}$  berechnen:

$$R_{iM} = \frac{R_1 m_1 + R_2 m_2 + \dots + R_n m_n}{m_1 + m_2 + \dots + m_n} \quad (2.89)$$

### Auftrieb in Gasen

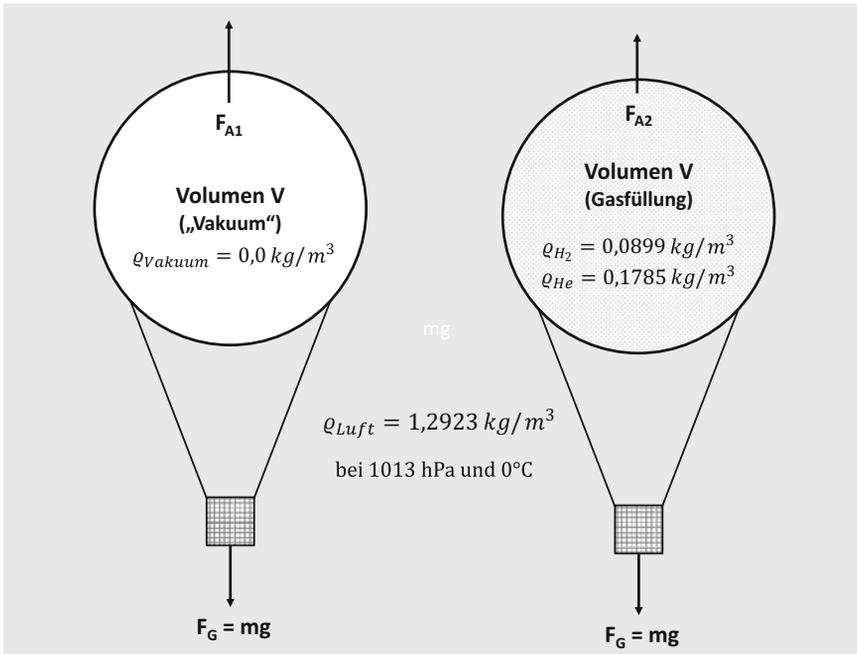
Die Gesetzmäßigkeiten für den Auftrieb in Gasen sind die gleichen wie für den Auftrieb in Flüssigkeiten. Nach dem *Archimedischen Prinzip* erfährt jeder Körper eine nach oben gerichtete Auftriebskraft  $F_A$ , die gleich der von ihm verdrängten Gewichtskraft der umgebenden Flüssigkeit oder Gas ist. Da die Dichte, und somit auch die Gewichtskraft von Flüssigkeiten (Wasser), viel größer sind als von Gasen (Luft), wird die Auftriebskraft in Luft zumeist vernachlässigt. Das Volumen<sup>29</sup> eines durchschnittlichen, erwachsenen Menschen ist ca.  $0,08 \text{ m}^3$ . Der Auftrieb ( $F_A$ ), den ein Mensch erfährt, lässt sich wie folgt berechnen:

$$F_A = V_{\text{Gas}} \cdot \rho_{\text{Gas}} \cdot g \quad (2.90)$$

$$F_A = 0,08 \text{ m}^3 \cdot \frac{1,2923 \text{ kg}}{\text{m}^3} \cdot \frac{9,81 \text{ m}}{\text{s}^2}$$

$$F_A = 0,8 \text{ N}$$

<sup>29</sup> Die mittlere Dichte eines Menschen ist  $\rho \approx 1000 \text{ kg/m}^3$  (ähnlich wie Wasser). Bei einem Körpergewicht von  $80 \text{ kg}$  entspricht das dann einem Volumen von ca.  $0,08 \text{ m}^3$ .



**Abb. 2.58** Auftrieb eines Gasballons in der Atmosphäre

Dieser Auftrieb entspricht ca. 103 g an Körpermasse. Bezogen auf das aktuelle Beispiel (80 kg) wären das nur 0,13 % Gewichtsänderung durch den Auftrieb.

Bei großen Volumina (z. B. Gasballon) kann diese Auftriebskraft stark ansteigen. Um die Tragfähigkeit eines Gasballons mit dem Volumen  $V_{\text{Ballon}}$  berechnen zu können, benötigt man neben der Auftriebskraft  $F_A$  auch Angaben über die Last und das Gewicht der Hülle + Korb. Die Gleichung für die resultierende Auftriebskraft  $\Delta F$  ergibt sich dann wie folgt:

$$\Delta F = (\rho_{\text{Luft}} \cdot V_{\text{Ballon}} - \rho_{\text{Gas}} \cdot V_{\text{Ballon}} - m_{\text{Last}}) \cdot g \quad (2.91)$$

### Beispiel

Nehmen wir an, dass die Ballonhülle incl. Korb 100 kg wiegt. Als Füllgas soll wahlweise Vakuum ( $\rho_{\text{Vakuum}} = 0$ ), Wasserstoff ( $\rho_{\text{H}_2} = 0,09 \text{ kg/m}^3$ ), Helium ( $\rho_{\text{Luft}} = 0,18 \text{ kg/m}^3$ ) und Heißluft von  $100^\circ\text{C}$  ( $\rho_{\text{Luft}_{100^\circ\text{C}}} = 0,9 \text{ kg/m}^3$ ). Der Gasballon soll einen Durchmesser von 7 m haben. Daraus ergibt sich ein Volumen von:

$$V_{\text{Ballon}} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot (7 \text{ m})^3 = 179,5 \text{ m}^3$$

Setzt man diesen Wert in Gl. 2.91 ein, so erhält man folgende Werte für die Auftriebskraft  $\Delta F$ :

$$\begin{aligned}\Delta F(\text{Vakuum}) &= 1295 \text{ N} \\ \Delta F(\text{Wasserstoff}) &= 1136 \text{ N} \\ \Delta F(\text{Helium}) &= 977,6 \text{ N} \\ \Delta F(\text{Heißluft } 100^\circ\text{C}) &= -290 \text{ N}\end{aligned}$$

Eine *Füllung* mit Vakuum scheidet aus praktischen Gründen, da die Hülle in sich zusammen fallen würde. Eine Wasserstofffüllung kommt sehr nahe an das Vakuum heran. Mit Helium kommt man nur noch auf 86 % der Auftriebskraft. Ein Heißluftballon dieser Größe würde erst gar nicht abheben. Er müsste viel größer werden.

Auch in Erdgas-Rohrleitungen, die zur Energieversorgung dienen, kommt es zu einem Auftrieb, wenn die Rohre nicht waagerecht verlegt sind. Dieser Auftrieb führt zu einem Druckunterschied  $\Delta p_A$  der von der Differenz der Dichten und der Höhen abhängt:

$$\Delta p_A = (\rho_{\text{Luft}} - \rho_{\text{Gas}}) \cdot (h_1 - h_2) \cdot g \quad (2.92)$$

#### Beispiel (Cerbe 2008 S. 137)

Der senkrechte Teil einer Versorgungsleitung für Erdgas beginnt bei 1,2 m und endet 20,6 m über der Kellersohle. Um den Druckunterschied durch den Auftrieb zu berechnen werden die Dichten benötigt:

$$\begin{aligned}\rho_{\text{Gas}} &= 0,783 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \text{und} \quad \rho_{\text{Luft}} = 1,2929 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \\ \Delta p_A &= \left( 1,2929 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} - 0,783 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) \cdot (1,2 \text{ m} - 20,6 \text{ m}) \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \quad (2.93)\end{aligned}$$

$$\Delta p_A = 97,04 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2} = 97,04 \text{ Pa} = 0,9704 \text{ mbar} \quad (2.94)$$

### Molare Größen

Bisher haben wir die Gasmenge entweder als Masse  $m$  oder als Volumen  $V$  betrachtet. Hinter der makroskopischen Masse  $m$  verbirgt sich aber die Masse der einzelnen Atome bzw. Moleküle multipliziert mit der Anzahl  $N$  der Teilchen, die sich in einem bestimmten Volumen  $V$  befinden. Unter Normalbedingungen (1013,25 hPa und 273,15 K) enthält jedes Gas die gleiche Anzahl  $n_0$  an Molekülen. In einem  $\text{m}^3$  sind es:

$$n_0 = 2,68678 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3} \quad (2.95)$$

Dieser Zahlenwert wird als *Loschmidt*<sup>30</sup>-Konstante bezeichnet. Im internationalen Einheitensystem (SI) wird die Einheit Mol (mol) für die Stoffmenge  $n$  definiert und gibt die

<sup>30</sup> Josef Loschmidt (1821–1895) österreichischer Physiker und Chemiker.

Anzahl der Teilchen  $n$ , die in 12 g des Kohlenstoffisotopes C-12 enthalten sind. Diese Zahl wird als *Avogadro-Konstante* bezeichnet und beträgt:

$$\frac{N}{n} = N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (2.96)$$

Für bestimmte Anwendungen ist es durchaus hilfreich, das Volumen  $V$  oder auch die Masse  $m$  auf die Stoffmenge  $n$  zu beziehen. Dadurch erhält man folgende Größen:

$$\text{molare Masse } M = \frac{m}{n} \quad (2.97)$$

$$\text{molares Volumen } V_m = \frac{V}{n} \quad (2.98)$$

Die molare Masse  $M$  wird in kg/mol bzw. g/mol angegeben und ihr Zahlenwert ist mit der relativen Atommasse bzw. Molekülmasse identisch. Weiterhin gilt für das molare Volumen  $V_m$  unter Normalbedingungen folgender Zusammenhang:

$$\text{molares Normvolumen } V_{mn} = 22,414 \frac{\text{l}}{\text{mol}} = 22,414 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} \quad (2.99)$$

Für bestimmte Einsatzbereiche (z. B. physikalische Chemie und Analysetechnik) wird die Zustandsgleichung nicht mit der Masse  $m$ , sondern mit der Stoffmenge  $n$  berechnet. Mit der Gl. 2.83 lässt sich die Masse dann durch  $m = M \cdot n$  ausdrücken und die Zustandsgleichung hat dann folgende Form:

$$p \cdot V = n \cdot M \cdot R_i \cdot T \quad (2.100)$$

Das Produkt  $M \cdot R_i$  wird als universelle Gaskonstante  $R$  bezeichnet und ist stoffunabhängig. Mit dieser universellen Gaskonstante  $R$  ändert sich die Zustandsgleichung wie folgt:

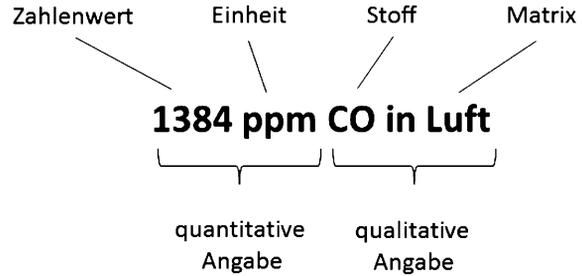
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.101)$$

Die universelle Gaskonstante  $R$  lässt sich wie folgt berechnen, wenn man die Gl. 2.83 auf die Stoffmenge 1 mol unter Normalbedingungen bezieht:

$$R = M \cdot R_i = \frac{p_n \cdot V}{T_n} = \frac{p_n \cdot V_{mn}}{T_n} = \frac{101,325 \text{ Pa} \cdot 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{273,15 \text{ K} \cdot \text{mol}} = 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (2.102)$$

### Konzentrationsangaben

Die molare Größe gibt uns einen Aufschluss darüber, wie viele Teilchen sich in einem bestimmten Volumen befinden. Unter Normalbedingungen sind das etwa  $6 \cdot 10^{23}$  Teilchen

**Abb. 2.59** Maßeinheiten in der Gasmesstechnik

in 22,4 L Gasvolumen. In Gasgemischen befinden sich unterschiedliche Komponenten, deren Anteil oder Gehalt eine wichtige messtechnische Größe darstellt. In der Gasmesstechnik ist neben dem gesuchten Stoff (Messgröße) daher auch noch die Konzentration  $c$  wichtig. Man unterscheidet daher die Angaben in Abb. 2.59.

Für die quantitative Angabe haben sich verschiedene Einheiten herausgebildet, die sich je nach Anwendung deutlich unterscheiden. Einige Beispiele sind in Tab. 2.20 aufgelistet.

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
 1 \text{ Vol.-%} &= 10.000 \text{ ppm} &= 10.000.000 \text{ ppb} \\
 0,1 \text{ Vol.-%} &= 1000 \text{ ppm} &= 1.000.000 \text{ ppb} \\
 0,01 \text{ Vol.-%} &= 100 \text{ ppm} &= 100.000 \text{ ppb} \\
 0,001 \text{ Vol.-%} &= 10 \text{ ppm} &= 10.000 \text{ ppb} \\
 0,0001 \text{ Vol.-%} &= 1 \text{ ppm} &= 1000 \text{ ppb}
 \end{aligned}$$

### Umrechnung zwischen Volumen und Gewichtsangaben

Diese Umrechnung ist sehr wichtig, da die anzeigenden Messgeräte in der Regel auf Volumenangaben (Vol.-% oder Vol.-ppm = vpm<sup>31</sup>) kalibriert werden und in verschiedenen Bereichen (z. B. Kraftwerk) Gewichtsangaben benötigt werden.

Geht man davon aus, dass ein Mol eines Gases unter Normalbedingungen (273 K und 1013 hPa) ein (Mol)-Volumen von 22,4 L einnimmt, so kann man darüber auf die Volu-

**Tab. 2.20** Gängige Konzentrationsangabe in der Analysetechnik (Wiegleb 2010)

Anteil	Volumenangabe	Beispiel	Gewichtsangaben
$10^{-2}$	Prozent [%]	Alkohol im Bier	g/L, g/m <sup>3</sup>
$10^{-3}$	Promille [‰]	Alkohol im Blut	mg/L, mg/m <sup>3</sup>
$10^{-6}$	Parts per million [ppm]	Emissions-Konzentrationen	μg/L, μg/m <sup>3</sup>
$10^{-9}$	Parts per billion [ppb]	Immissions-Konzentrationen	ng/L, ng/m <sup>3</sup>
$10^{-12}$	Parts per trillion [ppt]	Spurenanalytik und Nachweisempfindlichkeiten von Tieren (Insekten)	pg/L, pg/m <sup>3</sup>

<sup>31</sup> Die Angaben ppm und vpm sind in der Gasanalyse identisch.

menkonzentration schließen. In Anwendungen<sup>32</sup>, bei denen ausschließlich in der Umgebungsluft bei 20 °C gemessen wird, ändert sich das Molvolumen entsprechend auf 24,1 L.

$$\begin{aligned} 22,4 \text{ L} &\cong \text{ molare Masse [g]} \\ 1 \text{ L} &\cong \text{ molare Masse [g]}/22,4 \text{ L} \end{aligned}$$

Befindet sich dieses Volumen (1 L) in einem Kubikmeter Luft so entspricht dies einer Volumenkonzentration von 1000 ppm.

$$1000 \text{ ppm} \cong \text{ molare Masse [g]}/22,4 \text{ L pro m}^3$$

oder

$$1 \text{ ppm} \cong \text{ molare Masse [mg]}/22,4 \text{ L}$$

daraus lassen sich die folgenden Umrechnungsformeln ableiten:

*Umrechnung von mg/m<sup>3</sup> in ppm*

$$c[\text{ppm}] = \frac{\text{Molvolumen}}{\text{molare Masse}} \cdot c[\text{mg/m}^3] \quad (2.103)$$

*Umrechnung von ppm in mg/m<sup>3</sup>*

$$c[\text{mg/m}^3] = \frac{\text{molare Masse}}{\text{Molvolumen}} \cdot c[\text{ppm}] \quad (2.104)$$

Unter Realbedingungen muss die allgemeine Gasgleichung eingesetzt werden, um das Molvolumen zu bestimmen.

$$\frac{p_r V_r}{T_r} = \frac{p_0 \cdot 22,4 \text{ L}}{273 \text{ K}} \quad (2.105)$$

mit  $p_r$  = realer Druck,  $V_r$  = Volumen,  $T_r$  = absolute Temperatur.

Wichtige relative Atommassen: Stickstoff (N) = 14, Schwefel (S) = 32, Sauerstoff (O) = 16, Kohlenstoff (C) = 12, Wasserstoff (H) = 1

### Beispiel

In einem Rauchgas befinden sich 135 ppm SO<sub>2</sub> und 169 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>2</sub>. Es sollen die Konzentrationen in mg/m<sup>3</sup> und ppm unter Normalbedingungen und unter Realbedingungen berechnet werden, wenn die Abgastemperatur 66 °C bei einem Druck von 1179 hPa beträgt.

<sup>32</sup> Z. B. bei der MAK-Wert Bestimmung.

1. Umrechnung in  $\text{mg}/\text{m}^3$ :

Die molare Masse von  $\text{SO}_2$  beträgt:  $32 \text{ g/mol (S)} + 2 \cdot 16 \text{ g/mol (O)} = 64 \text{ g/mol}$   
Dieser Wert wird nun in Gl. 2.104 eingesetzt und man erhält:

$$c[\text{mg}/\text{m}^3] = \frac{64 \text{ g/mol}}{22,4 \text{ L/mol}} \cdot 135 \cdot 10^{-6} = 385,7 \text{ mg}/\text{m}^3$$

## 2. Umrechnung in ppm:

Die molare Masse von  $\text{NO}_2$  beträgt:  $14 \text{ g/mol (N)} + 2 \cdot 16 \text{ g/mol (O)} = 46 \text{ g/mol}$   
Dieser Wert wird nun in Gl. 2.103 eingesetzt und man erhält:

$$c[\text{ppm}] = \frac{22,4 \text{ L/mol}}{46 \text{ g/mol}} \cdot 169 \cdot 10^{-6} = 82,3 \text{ ppm}$$

## 3. Unter Normalbedingungen ändert sich das Molvolumen wie folgt:

$$V_r = \frac{1013 \text{ hPa} \cdot 22,4 \text{ L} \cdot 339 \text{ K}}{1179 \text{ hPa} \cdot 273 \text{ K}} = 23,9 \text{ L}$$

Die  $\text{SO}_2$  Konzentration in  $\text{mg}/\text{m}^3$  ändert sich daher wie folgt:

$$c[\text{mg}/\text{m}^3] = \frac{64 \text{ g/mol}}{23,9 \text{ L/mol}} \cdot 135 \cdot 10^{-6} = 361,5 \text{ mg}/\text{m}^3$$

Für die  $\text{NO}_2$  Konzentration gilt dann:

$$c[\text{mg}/\text{m}^3] = \frac{22,4}{23,9} \cdot 169 = 158,4 \text{ mg}/\text{m}^3$$

Die Konzentrationen in ppm ändern sich unter Normalbedingungen nicht.

In der Erdgasindustrie sind Umrechnungen von Konzentrationsangaben für Gasgemische von großer Bedeutung, da sich die Druckbereiche von 1 bar bis 1000 bar bewegen können. Das Realgasverhalten muss daher für diese Anwendungen berücksichtigt werden. In der DIN 1492 sind diese Zusammenhänge ausführlich beschrieben worden.

### Wärmekapazität

Der Zustand eines gasförmigen Stoffes lässt sich durch den Druck  $p$ , das Volumen  $V$  und die Temperatur  $T$  eindeutig festlegen. Mit der Zustandsgleichung für ideale Gase (Gl. 2.81) wird dieser Zusammenhang formal beschrieben. Von besonderem Interesse sind vor allem die Vorgänge, die mit einem Energieaustausch verbunden sind. Prinzipiell gilt, dass bei allen Vorgängen niemals mehr Energie entstehen kann als zugeführt wird<sup>33</sup>.

<sup>33</sup> Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile (1. Art).