

# Krümelkunde

Wulf Alex



# Krümelkunde

Gemeinfassliche Darstellung des Krümelwesens  
und verwandter Gebiete

Kort und bündig an dat Licht gewen,  
ok för de Herrn un Frugen Ungelirrten mit allerhand  
verstännige Betrachtungen un för de Gelirrten  
mit passliche Noten verseihn von

Wulf Alex

2016

Karlsruhe

Copyright: Wulf Alex, Karlsruhe, 2000–2016

Permission is granted to copy, distribute and/or modify this document under the terms of the Creative Commons License CC BY-NC-SA Version 3.0 or any later version.

Kontakt: [buch@alex-weingarten.de](mailto:buch@alex-weingarten.de)

Ausgabedatum: 1. Juli 2016.

Geschützte Namen wie *Coulter Counter* werden ohne Kennzeichnung verwendet.

Dies ist ein Skriptum. Es ist unvollständig und kann Fehler enthalten. Falls Sie den Wunsch verspüren, das Werk zu zitieren, empfiehlt sich folgende Schreibweise:

Alex, Wulf: Krümelkunde (Skriptum)  
<http://www.alex-weingarten.de/skripten/>  
kruemel.pdf (Stand 1. Juli 2016)

Ausgelegt für eine Textbreite von 112 mm und  
eine Texthöhe von 168 mm, entsprechend  
einem Seitenformat von 160 mm x 220 mm,  
geschrieben mit dem Texteditor vi,  
gesetzt mit pdflatex aus dem L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X-Paket  
in der Schriftart Palatino in 11 pt Größe  
auf einem PC unter Debian GNU/Linux,  
gedruckt auf einem HP Laserjet 2055  
auf der Papiersorte Mondi Color Copy Style  
naturweiß in der Stärke von 100 g/qm,  
gebunden von ...  
in ...  
Printed in Germany

*Particle Characterization* is the ingredient  
which transforms *Particle Technology*  
from a collection of empirical data  
into an elegant and exciting subject.  
BRIAN SCARLETT, Delft 1983

## Vorwort

Die Krümelkunde – bekannter unter der gelehrt Bezeichnung *Dispersitätsanalyse* oder *Kennzeichnung Disperser Systeme* – ist ein altes Handwerk und eine junge Wissenschaft, wie viele Zweige der Verfahrenstechnik. Im Skriptum werden die Grundlagen und typische Geräte behandelt, aber keine Vergleiche oder Tests bestimmter Fabrikate gebracht. Derartige Informationen veralten schnell, während die Grundlagen langlebiger sind. Ebenfalls beschränkt sich das Skriptum auf den Teilchengrößenbereich oberhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes (etwa 0,5 µm). Die Kolloidchemie bezeichnet diesen Bereich als grobdispers.

Das Skriptum begann als Folge von Webseiten im Internet zur Begleitung einer Vorlesung in der Universität Karlsruhe (heute KIT). Es ist weit entfernt davon, vollständig zu sein. In unregelmäßigen Abständen kommen Abschnitte hinzu. Die Seiten erheben keinen wissenschaftlichen Anspruch, sondern sollen den Bedarf nach einfach zu beschaffendem, verständlichem Lernmaterial auf dem Gebiet des Krümelwesens decken. Die zahlreichen Formeln röhren daher, dass Zwischenrechnungen ausführlich dargestellt sind, sollten also nicht abschrecken. Ohne Mathematik wären die Sachverhalte nur weitaus umständlicher zu beschreiben. Sehen Sie die Mathematik als eine Sprache an. Musiker verständigen sich mit Noten, Techniker mit Formeln und Zeichnungen.

Die hier verarbeiteten Gedanken stammen größtenteils von anderen. An erster Stelle nenne ich meine beiden akademischen Lehrer, Prof. Dr.-Ing. D. Tech. h. c. HANS RUMPF und Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. KURT LESCHONSKI. Die langjährige Mitarbeit

im Deutschen Normenausschuß hat viel zur Klärung der Begriffe beigetragen (und Zeit gekostet). Mündliche und schriftliche Äußerungen meiner Freunde und Kollegen Dr. TERENCE ALLEN, Dr. CLAUS BERNHARDT, Prof. Dr.-Ing. BERND KOGLIN, Dr.-Ing. JÜRGEN RAASCH, Prof. Dr.-Ing. ULRICH RIEBEL, Prof. BRIAN SCARLETT, Prof. Dr.-Ing. KARL SOMMER, Prof. Dr.-Ing. MATTHIAS STIESS und Dr.-Ing. HEINZ UMHAUER habe ich teils bewusst, teils unbewusst verwertet. Schließlich haben Lehraufträge der Universität Karlsruhe und die daraus folgenden Diskussionen mit Studenten und Doktoranden einen förderlichen Einfluss auf die gelegentlich staubtrockene Darstellung ausgeübt. Ich versuche, mit der deutschsprachigen Wikipedia in Einklang zu bleiben, aber auch sie verwendet keine einheitliche Terminologie, was bei der Vielfalt ihrer Autoren nicht verwundert.

Nachdem zu Anfang des Jahres 2010 das Skriptum zu der ehemaligen Statistik-Vorlesung von Dr.-Ing. Jürgen Raasch im Web erschienen ist (<http://www.alex-weingarten.de/skripten/statistik/>), habe ich die *Krümelkunde* an das Skriptum angepasst. Inhaltlich ist leider nicht viel dazu gekommen. In den darauf folgenden Jahren habe ich völlig andere Sachen geschrieben und hoffe nun – Mitte 2016 – mit der Krümelkunde voran und möglicherweise zu einem guten Ende zu kommen. Mit der Fortsetzung der Arbeit ging eine Verkleinerung des Seitenformates einher, das nunmehr besser zu einem Buch passt.

Weingarten (Baden), 21. April 2016

Dr.-Ing. Wulf Alex

# Übersicht

<b>1 Disperse Systeme</b>	<b>21</b>
<b>2 Statistische Beschreibung</b>	<b>42</b>
<b>3 Koordinatentransformationen</b>	<b>65</b>
<b>4 Kennzeichnen einer Trennung</b>	<b>72</b>
<b>5 Kennzeichnen einer Mischung</b>	<b>81</b>
<b>6 Fehleranalyse</b>	<b>82</b>
<b>7 Teilchen und Felder</b>	<b>85</b>
<b>8 Probenvorbereitung</b>	<b>86</b>
<b>9 Zählverfahren</b>	<b>105</b>
<b>10 Sedimentation</b>	<b>115</b>
<b>11 Windsichtung</b>	<b>133</b>
<b>12 Siebanalyse (Prüfsiebung)</b>	<b>138</b>
<b>13 Lichtstreuung am Kollektiv</b>	<b>156</b>
<b>14 Spezifische Oberfläche</b>	<b>158</b>
<b>15 Packungen, Porosität</b>	<b>175</b>
<b>16 Formanalyse</b>	<b>177</b>

<b>17 Konzentrationen, Abstände</b>	<b>186</b>
<b>Index</b>	<b>187</b>

# Inhalt

<b>1 Disperse Systeme</b>	<b>21</b>
1.1 Worum geht es? . . . . .	21
1.1.1 Zucker . . . . .	21
1.1.2 Rosinenkuchen . . . . .	21
1.1.3 Farbspritzen . . . . .	22
1.1.4 Autoreifen . . . . .	22
1.1.5 Backhefe . . . . .	23
1.1.6 Blut . . . . .	23
1.1.7 Weltall . . . . .	23
1.1.8 Aufgabe der Dispersitätsanalyse . . . . .	24
1.2 Dispersitätsabhängige Stoffeigenschaften . . . . .	25
1.3 Disperse Phase – umgebendes Medium . . . . .	27
1.4 Dispersitätsmerkmale . . . . .	31
1.5 Mengeninhalte und -anteile . . . . .	37
1.6 Systematik der Messverfahren . . . . .	38
1.7 Memo disperse Systeme . . . . .	40
<b>2 Statistische Beschreibung</b>	<b>42</b>
2.1 Verteilungen . . . . .	42
2.2 Momentenschreibweise . . . . .	54
2.3 Mittelwerte und Streuungsmaße . . . . .	54
2.4 Spezielle Verteilungen . . . . .	58
2.4.1 Potenzverteilung (DIN 66143) . . . . .	58
2.4.2 Logarithmische Normalverteilung (DIN 66144)	59
2.4.3 RRSB-Verteilung (DIN 66145) . . . . .	61
2.5 Vergleich zweier Stichproben . . . . .	62
2.5.1 Statistische Tests . . . . .	63
2.5.2 Summen und Quotienten . . . . .	63
2.6 Memo statistische Beschreibung . . . . .	63

<b>3 Koordinatentransformationen</b>	<b>65</b>
3.1 Skalen . . . . .	65
3.2 Zweidimensionale Diagramme . . . . .	67
3.2.1 Doppellogarithmisches Netz . . . . .	67
3.2.2 RRSB-Netz . . . . .	69
3.2.3 Log-Normal-Netz . . . . .	69
3.2.4 Abszissensubstitution . . . . .	69
3.3 Verschiebungen . . . . .	70
3.4 Drehungen . . . . .	71
3.5 Polarkoordinaten . . . . .	71
3.6 Memo Koordinatentransformationen . . . . .	71
<b>4 Kennzeichnen einer Trennung</b>	<b>72</b>
4.1 Trennkurve . . . . .	72
4.2 Trenngrenze . . . . .	78
4.3 Trennschärfe . . . . .	79
4.4 Memo Trennung . . . . .	80
<b>5 Kennzeichnen einer Mischung</b>	<b>81</b>
5.1 Übersicht . . . . .	81
5.2 Mischungszustände . . . . .	81
5.2.1 Vollständige Entmischung . . . . .	81
5.2.2 Ideale Homogenität . . . . .	81
5.2.3 Zufallsmischung . . . . .	81
5.3 Mischgüte . . . . .	81
5.4 Memo Mischung . . . . .	81
<b>6 Fehleranalyse</b>	<b>82</b>
6.1 Übersicht . . . . .	82
6.2 Statistischer und systematischer Fehler . . . . .	83
6.3 Memo Fehleranalyse . . . . .	84
<b>7 Teilchen und Felder</b>	<b>85</b>
7.1 Übersicht . . . . .	85
7.2 Memo Teilchen und Felder . . . . .	85

<b>8 Probenvorbereitung</b>	<b>86</b>
8.1 Probenahme – warum und wie? . . . . .	86
8.2 Probenumfang . . . . .	95
8.3 Präparation . . . . .	99
8.3.1 Allgemeine Gesichtspunkte . . . . .	99
8.3.2 Dispergieren in Flüssigkeiten . . . . .	101
8.3.3 Dispergieren in Gasen . . . . .	103
8.4 Memo Probenvorbereitung . . . . .	104
<b>9 Zählverfahren</b>	<b>105</b>
9.1 Grundlagen . . . . .	105
9.2 Abbildende Zählverfahren . . . . .	106
9.2.1 Präparation der Proben . . . . .	106
9.2.2 Abbildung . . . . .	107
9.2.2.1 Gewöhnliche Kamera, Videokamera, Digitalkamera . . . . .	107
9.2.2.2 Makroskop, Lupenaufnahme (einstufiges Mikroskop) . . . . .	107
9.2.2.3 Lichtmikroskop (zusammengesetztes L.) . . . . .	107
9.2.2.4 Laser-Scanning-Mikroskop . . . . .	107
9.2.2.5 Raster-Elektronenmikroskop, Mikrosonde . . . . .	107
9.2.2.6 Transmissions-Elektronenmikroskop . . . . .	107
9.2.2.7 Weitere Mikroskope . . . . .	107
9.2.3 Geometrische Dispersitätsmerkmale . . . . .	107
9.2.4 Auswertung . . . . .	108
9.2.4.1 Auswertung von Hand . . . . .	108
9.2.4.2 Halbautomatische Auswertung . . . . .	108
9.2.4.3 Vollautomatische Auswertung . . . . .	108
9.3 Unmittelbare Zählverfahren . . . . .	108
9.3.1 Mechanische Zählung . . . . .	108
9.3.2 Beeinflussung von Feldern . . . . .	108
9.3.2.1 Schallfelder (Z. nach Langer) . . . . .	109

9.3.2.2	Elektrisches Strömungsfeld (Coulter Counter) . . . . .	109
9.3.2.3	Durchfluss-Fotometer (Extinktion) . . . . .	112
9.3.2.4	Streulicht-Analysatoren . . . . .	112
9.3.2.5	Spektrothermaler Zähler . . . . .	112
9.4	Anwendungsbereich . . . . .	112
9.5	Memo Zählverfahren . . . . .	113
<b>10</b>	<b>Sedimentation</b>	<b>115</b>
10.1	Sinkgeschwindigkeit . . . . .	115
10.2	Dispergierung . . . . .	119
10.3	Einteilung der Verfahren . . . . .	119
10.4	Mengenmessung im Schwerefeld . . . . .	121
10.4.1	Überschichtungsverfahren . . . . .	121
10.4.1.1	Inkrementelle Mengenmessung .	121
10.4.1.2	Kumulative Mengenmessung .	121
10.4.2	Suspensionsverfahren . . . . .	121
10.4.2.1	Inkrementelle Mengenmessung .	121
10.4.2.2	Kumulative Mengenmessung .	122
10.5	Mengenmessung im Zentrifugalfeld . . . . .	126
10.5.1	Überschichtungsverfahren . . . . .	126
10.5.2	Suspensionsverfahren . . . . .	127
10.6	Anwendungsbereich . . . . .	129
10.7	Memo Sedimentationsverfahren . . . . .	130
<b>11</b>	<b>Windsichtung</b>	<b>133</b>
11.1	Teilchenbewegung in einem Strömungsfeld .	133
11.2	Übersicht . . . . .	133
11.3	Schwerkraftsichtung . . . . .	137
11.4	Fliehkraftsichtung . . . . .	137
11.5	Anwendungsbereich . . . . .	137
11.6	Memo Windsichtung . . . . .	137

<b>12 Siebanalyse (Prüfsiebung)</b>	<b>138</b>
12.1 Kennzeichnung von Sieben . . . . .	138
12.2 Siebverfahren . . . . .	142
12.2.1 Handsiebung . . . . .	142
12.2.2 Maschinensiebung . . . . .	143
12.2.3 Luftstrahlsiebung . . . . .	144
12.2.4 Ringspaltsiebung . . . . .	145
12.2.5 Nasssiebung auf Mikrosieben . . . . .	146
12.2.6 Siebhilfen . . . . .	147
12.2.7 Siebreinigung . . . . .	147
12.3 Durchführung der Siebanalyse . . . . .	148
12.3.1 Einflüsse auf die Siebung . . . . .	148
12.3.2 Aufgabevolumen . . . . .	149
12.3.3 Siebdauer . . . . .	149
12.3.4 Trenngrenze, Zähl-Wäge-Verfahren . . . . .	151
12.3.5 Mengenanteile . . . . .	152
12.4 Anwendungsbereich . . . . .	154
12.5 Memo Siebanalyse . . . . .	155
<b>13 Lichtstreuung am Kollektiv</b>	<b>156</b>
13.1 Lichtstreuung am Einzelteilchen . . . . .	156
13.2 Memo Lichtstreuung am Kollektiv . . . . .	157
<b>14 Spezifische Oberfläche</b>	<b>158</b>
14.1 Definition der spezifischen Oberfläche . . . . .	158
14.2 Übersicht über die Messverfahren . . . . .	161
14.3 Berechnung aus Verteilung . . . . .	162
14.4 Durchströmungsverfahren . . . . .	163
14.5 Fotometrie . . . . .	167
14.6 Adsorptionsverfahren . . . . .	169
14.7 Anwendungsbereich . . . . .	173
14.8 Memo Oberfläche . . . . .	173

<b>15 Packungen, Porosität</b>	<b>175</b>
15.1 Porosität . . . . .	175
15.2 Memo Packungen, Porosität . . . . .	176
<b>16 Formanalyse</b>	<b>177</b>
16.1 Aufgabe der Formanalyse . . . . .	177
16.2 Verbale Formbeschreibung . . . . .	178
16.3 Formfaktoren . . . . .	179
16.3.1 Sphärizität nach WADELL . . . . .	179
16.3.2 Dynamischer Formfaktor $\kappa$ . . . . .	180
16.3.3 Rundheit nach WADELL . . . . .	180
16.3.4 Elongation und Schuppigkeit nach HEYWOOD	180
16.3.5 Formfaktor nach KRUMBEIN . . . . .	181
16.3.6 Formfaktor nach COREY . . . . .	181
16.4 Fourier-Analyse . . . . .	181
16.5 Fraktale . . . . .	184
16.6 Memo Formanalyse . . . . .	184
<b>17 Konzentrationen, Abstände</b>	<b>186</b>
17.1 Übersicht . . . . .	186
<b>Index</b>	<b>187</b>

## **Abbildungen**

1.1	Geröll . . . . .	27
1.2	Wolken . . . . .	30
2.1	Verteilungssummenkurve . . . . .	46
2.2	Verteilungsdichtekurve . . . . .	47
2.3	Verteilungsdichte, Histogramm . . . . .	48
2.4	Massenverteilungssumme . . . . .	51
2.5	Massenverteilungsdichte . . . . .	52
2.6	Potenzverteilungen . . . . .	60
8.1	Probenahme und -teilung . . . . .	87
8.2	Kegeln und Vierteln . . . . .	91
8.3	Riffelteiler . . . . .	92
8.4	Drehriffelteiler, schematisch . . . . .	93
8.5	Drehriffelteiler, Prototyp . . . . .	94
8.6	Schüttelmaschine . . . . .	101
8.7	Ultraschalleinrichtung . . . . .	102
9.1	Zählöffnung Coulter Counter . . . . .	110
10.1	Pipetten zur Sedimentationsanalyse . . . . .	131
10.2	Strähnenbildung . . . . .	132
11.1	Gegenstromsichtung, Querstromsichtung . . . . .	135
12.1	Siebgewebe . . . . .	140
12.2	Maschenweitenverteilung . . . . .	141
12.3	Trockensiebung . . . . .	143
12.4	Luftstrahlsiebung . . . . .	144
12.5	Nasssiebung . . . . .	146
12.6	Siebrückstand . . . . .	150

## Tabellen

2.1	Urliste . . . . .	42
2.2	Verteilungssumme . . . . .	44
2.3	Anzahlverteilung . . . . .	45
2.4	Massenverteilung . . . . .	50
2.5	Mittelwert . . . . .	56
8.1	Typische Probenumfänge . . . . .	88
8.2	Erforderliche Probenumfänge . . . . .	98
8.3	Dispergierflüssigkeiten . . . . .	103
12.1	Auswertung Siebanalyse . . . . .	153

# Formelzeichen

Das Skriptum hält sich weitgehend an DIN 66161 *Partikelgrößenanalyse – Formelzeichen, Einheiten*.

$A$	Fläche, Querschnittsfläche, Projektionsfläche (area)
$A_A$	optischer Absorptionsquerschnitt
$A_E$	optischer Extinktionsquerschnitt
$A_{o,r}$	relative freie Siebfläche
$A_S$	optischer Streuquerschnitt
$a$	Fläche, Flächenbedarf eines Adsorbatmoleküls
$c$	Konzentration
$c_m$	Massenkonzentration
$c_w$	Widerstandsbeiwert
$D$	Durchgang (Massenverteilungssumme)
$DF$	Dekontaminierungsfaktor
$d$	Durchmesser
$d_h$	hydraulischer Durchmesser
$\epsilon$	Porosität
$\eta$	Viskosität
$F$	Kraft (force)
$F$	Formfaktor nach COREY
$f$	Feingut-Massenanteil
$f$	Formfaktor, allgemein
$f_H$	Formfaktor nach HEYWOOD
$g$	Grobgut-Massenanteil
$g$	Fallbeschleunigung
$H$	Höhe
$h$	Höhe
$h$	relative Häufigkeit
$I$	Intensität
$I_{50}$	Interquartilbereich

$I_{80}$	Interdezilbereich
$i$	Index
$K_E$	optischer Extinktionskoeffizient
$K_S$	optischer Streukoeffizient
$\kappa$	Trennschärfemaß nach EDER
$\kappa$	Formfaktor
$M$	Masse, kumulative Masse, Gesamtmasse
$M$	Moment, statistisches
$m$	Masse
$m_A$	Masse des Aufgabegutes insgesamt
$m_A(x)$	Masse des Aufgabegutes bei der Teilchengröße $x$
$m_G$	Masse des Grobgutes insgesamt
$m_G(x)$	Masse des Grobgutes bei der Teilchengröße $x$
$m_F$	Masse des Feingutes insgesamt
$m_F(x)$	Masse des Feingutes bei der Teilchengröße $x$
$m$	Exponent der Potenzverteilung
$m_x$	Maßstabsfaktor
$m_y$	Maßstabsfaktor
$\mu$	Mittelwert der Grundgesamtheit
$N$	Anzahl, kumulative Anzahl, Gesamtzahl
$n$	Anzahl (number)
$n$	Exponent der RRSB-Verteilung
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit
$p$	Druck (pressure)
$p$	Wahrscheinlichkeit (probability)
$\Psi$	Formfaktor nach KRUMBEIN
$\Psi$	Sphärizität nach WADELL
$Q$	Verteilungssumme
$Q_0(x)$	Anzahl-Verteilungssumme
$Q_3(x)$	Volumen- oder Massenverteilungssumme
$q$	Verteilungsdichte
$q_0(x)$	Anzahl-Verteilungsdichte
$q_3(x)$	Volumen- oder Massenverteilungsdichte
$q_A(x)$	Verteilungsdichte des Aufgabegutes
$q_F(x)$	Verteilungsdichte des Feingutes

$q_G(x)$	Verteilungsdichte des Grobgutes
$R$	elektrischer Widerstand (resistance)
$R$	Rundheit nach WADELL
$R$	Rückstand ( $1 - D$ )
$R$	Spannweite, statistische (range)
$Re$	REYNOLDSzahl
$r$	Radius
$\rho$	Dichte (Masse/Volumen)
$\rho_l$	Dichte der Flüssigkeit
$\rho_s$	Dichte des Feststoffs
$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand
$S$	Oberfläche (surface)
$S_m$	massenbezogene Oberfläche
$S_v$	volumenbezogene Oberfläche
$s$	Schätzwert der Standardabweichung
$\sigma$	Standardabweichung der Grundgesamtheit
$T$	Trenngrad
$t$	Teilung der Sieböffnungen
$t$	Temperatur
$t$	Trennschärfemaß
$t$	Zeit, Zeitspanne (time)
$V$	Volumen
$v$	Geschwindigkeit
$v$	Volumen
$w$	Sinkgeschwindigkeit
$w$	lichte Weite der Sieböffnungen
$x$	Dispersitätsmerkmal, meist Länge
$x_A$	analytische Trengrenze
$x_S$	Äquivalenddurchmesser der oberflächengleichen Kugel
$x_{St}$	STOKESdurchmesser
$\xi$	Dispersitätsmerkmal, anstelle $x$



Memento homo, quia pulvis es,  
et in pulverem reverteris.

# 1 Disperse Systeme

Disperse Systeme im Allgemeinen, ihre Bedeutung und ihre Eigenschaften; Systematik der Messverfahren.

## 1.1 Worum geht es?

### 1.1.1 Zucker

Stellen Sie sich einen Tisch mit folgenden Proben vor:

- Puderzucker
- Kristallzucker
- Hagelzucker
- Würfelzucker
- Kandiszucker
- Zuckerhut

Chemisch handelt es sich bei den Proben durchgehend um Haushaltszucker (Saccharose), also um denselben Stoff. Verfahrenstechnisch dagegen handelt es sich um deutlich verschiedene Produkte mit verschiedenen Anwendungsbereichen. Umgangssprachlich sagen wir, die Produkte seien unterschiedlich fein, wobei zwischen Kandiszucker und Würfelzucker trotz gleicher Größe der Teilchen auch noch ein Unterschied besteht (welcher?).

### 1.1.2 Rosinenkuchen

Zweites Beispiel: zwei Topfkuchen mit Rosinen. Beide Kuchen seien aus denselben Zutaten gebacken. Der erste ist gelungen, beim

zweiten sind alle Rosinen auf den Boden gesunken, außerdem ist er im unteren Teil zusammengefallen. Chemisch und von Nährwert her betrachtet sind beide Kuchen gleichwertig. Trotzdem bezeichnet man den zweiten als missraten, weil die Poren und die räumliche Verteilung der Rosinen nicht stimmen. Probatum est.

### 1.1.3 Farbspritzen

Drittes Beispiel: Zerstäubung von Flüssigkeiten mittels Düsen (Diesel- oder Benzineneinspritzung in Motoren, Farbspritzen, Ausbringen von Pflanzenschutzmitteln). Die Tropfen unterscheiden sich wenig in der Form, erheblich aber in Größe, Geschwindigkeit und räumlicher Verteilung. Falls die Flüssigkeit leicht verdunstet, ist die Tropfengröße auch noch zeit- oder ortsbabhängig. Der Verbrennungsverlauf im Motor oder die Qualität eines Farbanstriches hängen von den Eigenschaften des Tropfensystems ab, vermutlich in nicht ganz einfacher Weise.

### 1.1.4 Autoreifen

Ein Autoreifen<sup>1</sup> besteht, vom Gürtel abgesehen, aus Naturkautschuk, verschiedenen synthetischen Polymeren und Füllstoffen zur Erhöhung der Härte. Als Füllstoff dienen in erster Linie Ruß-Agglomerate definierter Struktur, die sich sowohl durch ihre Raumerfüllung als auch durch ihre physikalische und chemische Wechselwirkung mit der elastischen Matrix bemerkbar machen. Durch gezieltes Einstellen verschiedener Eigenschaften der Komponenten und des gesamten dispersen Systems versucht man, Reifen mit niedrigem Rollwiderstand, aber gutem Griff in Kurven und beim Bremsen über einen weiten Temperaturbereich herzustellen.

---

<sup>1</sup>T. A. VILGIS und G. HEINRICH, Die Physik des Autoreifens, Phys. Blätter 57 (2001) Nr. 6, 67 - 73

### 1.1.5 Backhefe

Viertes Beispiel: Backhefe. Üblicherweise röhrt man den gekauften Hefewürfel in lauwarme Milch ein, der man etwas Zucker zusetzt. Die Hefezellen – kugelförmig und einige Mikrometer im Durchmesser – vermehren sich, bis ihnen die Nährstoffe oder der Raum ausgehen oder sie in ihren Stoffwechselprodukten (Alkohol) umkommen. Hier ändern sich die Konzentration und die Wachstumsrate der Hefezellen in der Suspension im Lauf der Zeit.

### 1.1.6 Blut

Fünftes Beispiel: Blut ist eine Suspension aus mehreren Komponenten, ein *ganz besonderer Saft*, wie J. W. VON GOETHE<sup>2</sup> treffend bemerkte. Die Hälfte ist Wasser, die andere Hälfte sind verschiedene Blutkörperchen, Eiweiß, dann und wann ein Bakterium und schließlich gelöste Stoffe. Verfahrenstechnisch gesehen ist Blut eine ziemlich dicke Suppe, deren Fließverhalten dadurch verbessert wird, dass die roten Blutkörperchen eine nachgiebige Form haben. Da das Blut im Körper überall hingelangt, sind Veränderungen seiner dispersen Eigenschaften (Hämatokritwert und weitere) ein früher Indikator für Trainingszustand oder Erkrankungen.

### 1.1.7 Weltall

Sechstes Beispiel: Das ganze Weltall ist ein disperses System. Nicht nur Planeten, Monde, Sonnen, Sterne oder Galaxien erfüllen den Raum, sondern auch interplanetarischer, interstellarer und intergalaktischer Staub. Unser Planetensystem war einst eine Gas- und Staubscheibe um die Sonne, aus der durch Agglomeration die Planeten entstanden sind. Reste des Staubes finden sich noch heute in der Ebene der Ekliptik. Das am interplanetarischen Staub gestreute Sonnenlicht ist als Zodiakallicht in dunkler Nacht kurz

---

<sup>2</sup>JOHANN WOLFGANG VON GOETHE, 1749 - 1832, deutscher Dichter

nach Sonnenuntergang oder kurz vor Sonnenaufgang sichtbar, die anderen Stäube machen sich durch Abstrahlung oder Beeinflusung elektromagnetischer Wellen in nicht sichtbaren Längsbereichen bemerkbar. Die Stäube sind selbst Objekt astronomischer Forschung oder beeinträchtigen die Untersuchung anderer astronomischer Objekte.

### 1.1.8 Aufgabe der Dispersitätsanalyse

Die **Dispersitätsanalyse** – auch Partikelmesstechnik, Dispersoidanalyse, Kornanalyse, Korngrößenanalyse, Feinheitsmessung, Teilchengrößenanalyse, Granulometrie, Psichiosophie oder Krümelkunde genannt, englisch Particle Size Analysis oder Particle Characterization, französisch Granulométrie oder Analyse granulométrique – befasst sich mit der Beschreibung und Messung von Stoffen, deren verfahrenstechnisch wesentliches Kennzeichen umgangssprachlich als **Feinheit** bezeichnet wird. Solche Stoffe liegen also nicht als kompaktes Ganzes vor, sondern sind zerteilt = dispers. Allgemein spricht man nicht von Feinheit, sondern von Dispersität, und nicht von Stoffen, sondern von Stoffsystmen. Wir werden noch genauer sehen, welche physikalischen – unter Umständen auch chemischen und biologischen – Eigenschaften dazu gehören. Dispersität ist mehr als Feinheit, und ein disperses System ist mehr als ein Pülverchen oder eine Kokshalde.

Parallel zu den technischen Eigenschaften laufen auch wirtschaftliche Eigenschaften, die das Optimum einer industriellen Produktion mitbestimmen, aber hier weniger interessieren. Denken wir an die Entstaubung von Luft, die man mit beliebig hohem Aufwand beliebig weit treiben könnte.

Achten Sie einmal darauf, wo Ihnen überall disperse Systeme begegnen, sei es unmittelbar oder als Zwischenstufe für einen Gebrauchsgegenstand oder ein Produkt. Warum sind oder waren diese Systeme dispers?

## 1.2 Dispersitätsabhängige Stoffeigenschaften

Die Beschäftigung mit der Dispersität ist nicht Selbstzweck. Viele technisch wichtige Produkteigenschaften hängen unter anderem von der Dispersität eines Stoffes ab:

- die Festigkeit von Beton hängt von der Feinheit des Zementes ab,
- die Farbe, Deckkraft und Oberflächengüte von Anstrichen hängt von der Feinheit der Pigmente ab,
- der Geschmack von Schokolade hängt von der Feinheit des Zuckers ab (dazu gehört auch das Gefühl auf der Zunge, von sandig bis klebrig),
- die Stabilität von Milch hängt von der Feinheit der Fetttröpfchen ab, daher wird sie in der Molkerei homogenisiert,
- das Auflösungsverhalten von Tabletten (die Bioverfügbarkeit) hängt von der Feinheit der zur Herstellung verwendeten Pulver ab,
- die Rieselfähigkeit und das Lösungsverhalten von Waschpulvern oder Düngemitteln hängt von der Feinheit und Form der Agglomerate (Pellets) ab,
- die Durchlässigkeit (Permeabilität) von Schüttungen hängt von der Größe und Form der Teilchen ab, weshalb Eisenerz erst fein gemahlen und dann zu kugelförmigen Pellets von etwa 1 cm Durchmesser verarbeitet wird, die im Hochofen günstige Bedingungen für die Verhüttung schaffen,
- die Lungengängigkeit von Stäuben hängt von ihrer Feinheit ab, die Gefährlichkeit (Staublunge; Asbest, Quarz) auch von der Form,
- die Explosionsneigung von Stäuben (Kohle, Mehl, Zucker) hängt von der Feinheit und der räumlichen Verteilung der Teilchen ab,

- die Wirksamkeit von Schleifmitteln hängt von der Größe und Form der Schleifkörner ab,
- das Schrumpfverhalten von keramischen Bauteilen während ihrer Herstellung hängt von der Packungsdichte und damit von Größe und Form der Teilchen ab,
- die Wirksamkeit fester Katalysatoren hängt von Größe, Form, Poren, Oberflächenstruktur und Phasenverteilung der Teilchen ab,
- die Lawinengefahr hängt von der Feinheit und Form der Schneekristalle ab.

Die Liste könnten wir noch weit verlängern. Die interessierenden Eigenschaften lassen sich oft während der Herstellung nicht messen. Beispielsweise kann man die Festigkeit des späteren Betons noch nicht bei der Zementmahlung ermitteln, wohl aber die Feinheit des Zements. Der Zusammenhang zwischen der Zementfeinheit und der Betonfestigkeit ist mehr oder weniger bekannt, sodass man die Zementfeinheit als Ersatz für die letzten Endes wichtige Eigenschaft nimmt. In manchen Fällen interessiert auch die Feinheit unmittelbar.

Wir können noch einen Schritt weiter gehen. Auch die Festigkeit des Betons ist noch nicht das letzte Ziel, sondern die Sicherheit und Lebensdauer der Bauwerke. Ebenso ist die Rieselfähigkeit nur eine Zwischengröße. Ziele sind vermutlich ein unproblematischer Transport und eine gleichmäßige Verteilung auf dem Acker beziehungsweise in der Waschlauge. Man muss nach dem letzten Endes gewollten Ziel fragen und dann schauen, was man messen kann:

- Was will ich wissen oder erreichen?
- Was kann ich messen?
- Wie ist der Zusammenhang zwischen Ziel- und Messgrößen?

Zwischen Wollen und Können liegen manchmal Welten. Den Zusammenhang zwischen Dispersitätseigenschaften und Produktei-



Abb. 1.1: Ein kohärent-disperses System (Schutthalde), überragt von einer zerklüfteten Oberfläche (Felswand, Lechtaler Alpen)

genschaften hat HANS RUMPF als **Eigenschaftsfunktion**<sup>3</sup> bezeichnet. Leider sind diese Funktionen nur in seltenen Fällen quantitativ bekannt.

### 1.3 Disperse Phase – umgebendes Medium

Wir wollen nun den Begriff der **Dispersität** genauer fassen. Ein disperses Stoffsystem – auch **Dispersion**<sup>4</sup> genannt – besteht aus mindestens zwei unterscheidbaren Komponenten: der dispersen Phase und dem umgebenden Medium. Das technische Interesse kann der dispersen Phase gelten, dem umgebenden Medium oder dem dispersen System als Ganzem.

Das **umgebende Medium** (Dispersionsmittel, kohärente Phase, äußere Phase) ist im geometrischen Sinne zusammenhängend,

---

<sup>3</sup>H. RUMPF, Über die Eigenschaften von Nutzstäuben, Staub – Reinhaltung der Luft 27(1967)1, 3 - 13

<sup>4</sup>Im Englischen und Französischen wird unter *Dispersion* der Vorgang des Dispergierens verstanden.

das heißt man kann von jedem Punkt des Mediums zu jedem anderen Punkt des Mediums gelangen, ohne das Medium zu verlassen. Das Medium wird als Kontinuum angesehen.

Die **disperse Phase** (dispergierte Phase, inkohärente Phase, innere Phase) dagegen ist nicht zusammenhängend, man kann nicht von jedem Punkt zu jedem Punkt gelangen, ohne sie zu verlassen. Der Weg führt durch das umgebende Medium. Die einzelnen Teile der dispersen Phase sind die **dispersen Elemente**. Sie bilden eine Menge im Sinne der mathematischen Mengenlehre. Ein anderes Wort für disperses Element ist Partikel, Dispersoid oder Teilchen. In bestimmten Fällen spricht man auch von granularer Materie (fest), von Korn (fest, mittelfein), Stück (fest, grob), Flocke (fest, locker), Tropfen (flüssig), Blase (gasförmig) oder Pore (gasförmig in festem Medium).

Als **diskret-dispers** bezeichnet man Systeme, deren Elemente sich nicht berühren, beispielsweise eine niedrig konzentrierte Suspension oder Emulsion wie Milch. Umgekehrt heißen Systeme, deren Elemente sich berühren, **kohärent-dispers**, beispielsweise ein Schlamm oder eine Kohlehalde.

Es gibt Grenzfälle, in denen obige Definition fragwürdig wird. Wenn wir einen Eimer mit Wasser haben und darin genau einen Stein, so lässt sich nicht mehr sagen, was Phase und was Medium ist. Bei einem flüssigkeitsgefüllten Schwamm oder Sinterkörper kann man Phase und Medium ebenfalls nicht eindeutig bestimmen, Festkörper und Flüssigkeit bilden je einen zusammenhängenden Teil. Unsere Definition ist eine Idealisierung wie der Punkt in der Geometrie.

Phase und Medium kommen in allen drei Aggregatzuständen vor, sodass neun Kombinationen denkbar sind:

- Disperse Phase fest:
  - Umgebendes Medium fest: Verbundwerkstoffe (GFK, FVK, Autoreifen), Konglomerate, erstarrte Suspensions,

- Umgebendes Medium flüssig: Suspensionen, Schlämme
- Umgebendes Medium gasförmig: feste Aerosole, Stäube, Rauch, Haufwerke, Packungen, Schüttgüter
- Disperse Phase flüssig:
  - Umgebendes Medium fest: Biologische Zellverbände, Xerogele (?), Koazervate (Mikrokapseln und Nanokapseln in der Pharmazie?), Trockenemulsionen (?),
  - Umgebendes Medium flüssig: Emulsionen
  - Umgebendes Medium gasförmig: flüssige Aerosole, Nebel
- Disperse Phase gasförmig:
  - Umgebendes Medium fest: feste Schäume, Aerogele
  - Umgebendes Medium flüssig: flüssige Schäume, Blasensysteme
  - Umgebendes Medium gasförmig: Diese Kombination gibt es nicht, da Gase in Gasen unbegrenzt (molekular) löslich sind.

Sind mehr als zwei Komponenten an dem System beteiligt, wächst die Anzahl der Kombinationen. Denken wir an den Topfkuchen, der Luftblasen und Rosinen enthält. Und die Rosinen wieder Kerne. Oder denken wir an eine Kokshalde, deren Elemente – die Koksstücke – selbst Poresysteme enthalten. Auch Speiseeis ist ein mehrfach disperses System. Die Pharmazie und die Kosmetik kennen multiple Emulsionen.

Die einzelnen Bezeichnungen der dispersen Systeme lassen sich nicht genau gegeneinander abgrenzen. Zweifellos ist die Entscheidung zwischen Suspension und Schlamm eine Frage der Feststoff-Volumenkonzentration, aber es gibt keinen Zahlenwert, oberhalb dessen man es grundsätzlich mit Schlamm zu tun hätte. Blut mit einer Feststoff-Volumenkonzentration von ungefähr



Abb. 1.2: Ein zeitlich veränderliches, bewegliches diskret-disperses System (Wolken), dessen Elemente wiederum ein diskret-disperses System (Wassertröpfchen in Luft) bilden

50 % müsste eigentlich ein Schlamm sein, ist es augenscheinlich jedoch nicht. Dasselbe gilt auch für den Übergang vom Schlamm zum feuchten Haufwerk. Ebenso verhält es sich mit der Unterscheidung zwischen Suspension und Lösung. Es gibt Makromoleküle, die weitaus voluminöser sind als manche polymolekulare Teilchen. Hier Definitionen mathematischer Schärfe zu ersinnen, ist ein beliebtes Spiel in Ausschüssen und Gremien, das uns nicht voranbringt.

Im Sinne der Kolloidchemie befasst sich die Mechanische Verfahrenstechnik mit **grobdispersen** Systemen, deren Elemente Abmessungen größer als etwa  $500 \text{ nm} = 0,5 \mu\text{m}$  haben (Wellenlänge des sichtbaren Lichtes). Die Grenze ist nicht scharf, hat aber für mehrere physikalische Eigenschaften Bedeutung. Beispielsweise stellen Gase bei Atmosphärendruck für Elemente dieser Abmessung kein Kontinuum mehr dar. Ein einzelnes Teilchen, ein Staubkorn, von  $100 \mu\text{m}$  Durchmesser erkennt man mit dem unbewaffneten Auge bei gutem Kontrast gerade noch, ein Teilchen von  $10 \mu\text{m}$

nicht mehr. Übliches Kopierpapier hat eine Dicke von 10 µm. Die Grenze des klassischen Lichtmikroskops liegt bei 1 µm.

Disperse Systeme können in Bewegung sein (pneumatische Förderung, natürliche Aerosole, allgemein: bewegte Mehrphasensysteme). Ebenso können sie sich mit der Zeit verändern (Agglomeration, Lösungs- oder Fällungsvorgänge, Verdunsten, Kondensieren, Wachstum und Tod in biologischen Systemen).

Zu einer vollständigen Beschreibung eines dispersen Systems gehören nicht nur die Eigenschaften der dispersen Elemente, sondern auch ihre räumliche Verteilung im umgebenden Medium, siehe Rosinenkuchen oder Staubexplosionen. Konzentrationen sind ebenfalls Eigenschaften des Systems. Schließlich können auch Eigenschaften des Mediums (Viskosität, Dichte, Druck, Temperatur) eine verfahrenstechnische Rolle spielen. Über die zielgerechte Beschreibung solcher Systeme muss man etwas nachdenken, da reicht nicht das Lesen eines Normblattes.

## 1.4 Dispersitätsmerkmale

**Dispersitätsmerkmale** sind physikalische Größen, zugleich Merkmale im Sinne der mathematischen Statistik, die

- objektiv definierbar sind (eindeutig mitgeteilt werden können) und
- dem einzelnen dispersen Element zugeordnet werden können (ob sie auch praktisch am einzelnen Element gemessen werden können, ist eine andere Frage, die oft verneint werden muss) und
- eine Ordnung der dispersen Elemente nach dem Merkmal erlauben, die der Ordnung nach der gesuchten verfahrenstechnischen Produkteigenschaft entspricht. Das Merkmal muss aussagekräftig, repräsentativ sein (ein Merkmal, das nicht eindeutig mit einer Produkteigenschaft korreliert ist, ist nutzlos).

Daneben treten noch praktische Forderungen wie ausreichende Genauigkeit und Berechenbarkeit, schließlich sind auch die Kosten der Messung zu bedenken. Gelegentlich werden die Merkmale auf Größen eingeschränkt, die mit den geometrischen Abmessungen der Elemente zusammenhängen. Das ist zu eng gesehen.

Unter obige Definition fallen sowohl **kontinuierliche** wie **diskrete** Merkmale. Nimmt das Merkmal nur zwei Werte an (gut – schlecht), spricht man von einem binären Merkmal. Farben (rot – grün – blau) sind zwar durchaus statistische Merkmale, aber als Dispersitätsmerkmal ungeignet, da sie keine Ordnung erlauben (rot ist nicht größer als blau). Auch wenn es um die Form der Elemente geht, ist eine Ordnung nicht immer von vornherein gegeben. Geht es um die räumliche Verteilung disperser Elemente, so muss man weitere Vereinbarungen treffen, denn ein Abstand kann zunächst nicht einem einzelnen Teilchen zugeordnet werden.

Messen heißt, das Messobjekt auf eine – unter Umständen mehrdimensionale – Skala abzubilden, dem Objekt einen Messwert zuzuordnen. Wir unterscheiden folgende Skalenniveaus:

- **Nominalskalen.** Eine Nominalskala (benennende Skala, Klassifikationsskala) ist qualitativ. Als Messwert wird eines aus einer endlichen Menge von Symbolen (z. B. Wörter) ausgewählt. Zwischen diesen Symbolen besteht kein Zusammenhang, keine natürliche (Rang-)Ordnung. Zwei Werte einer Nominalskala sind gleich oder ungleich. Das Bilden von Differenzen oder Verhältnissen (Quotienten) ist unmöglich oder unsinnig. Man kann nur nicht-parametrische (verteilungsfreie) Statistik betreiben. Ein Modalwert lässt sich angeben. Daten einer Nominalskala sind invariant gegenüber umkehrbar eindeutigen (eineindeutigen) Transformationen wie Umbenennen oder Umstellen. Beispiele: Geschlecht, Farben, Formen, Postleitzahlen, Berufe, Blutgruppen, Geburtsorte.
- **Ordinalskalen.** Ebenfalls qualitativ, aber die Symbole sind geordnet. Man kann zusätzlich zu gleich und ungleich von

größer – kleiner sprechen, das Bilden von Differenzen oder Verhältnissen ist unmöglich oder unsinnig. Eine Ordinalskala kann einen natürlichen Nullpunkt haben (Disqualifikation eines Sportlers, Windstärke). Es lassen sich Modal- und Medianwert angeben. Sämtliche Transformationen mittels streng monoton steigender Funktionen sind möglich. Beispiele: Schulnoten, Platznummer bei Wettkämpfen, Dienstgrade, verbale Temperaturangaben, Windstärken nach Beaufort, Schuhgrößen.

- **Intervall- oder Differenzskalen.** Quantitativ, aber ohne natürlichen Nullpunkt. Differenzen sind sinnvoll, Verhältnisse (Quotienten) nicht. Modal- und Medianwert, Mittelwert und Standardabweichung können berechnet werden, übliche parametrische Statistik ist möglich. Daten einer Intervallskala sind invariant gegenüber bestimmten linearen Transformationen wie der Umrechnung von Temperaturangaben in Celsius nach Fahrenheit. Beispiele: Temperaturskala nach Celsius, Kalender (Zeitpunkte).
- **Verhältnis- oder Rationalskalen.** Quantitativ, mit natürlichem Nullpunkt. Differenzen und Verhältnisse (Quotienten) zweier Messwerte sind sinnvoll. Übliche parametrische Statistik möglich, wie vorstehend. Beispiel: Geschwindigkeit, Masse, Volumen, absolute Temperatur.
- **Absolutskalen.** Sonderfall der Verhältnisskala, auf der neben der Null auch die Eins (Maßeinheit) eine herausgehobene Bedeutung hat. Skalentransformationen sind nicht mehr sinnvoll. Beispiel: Anzahlen, eventuell auch Geschwindigkeit, wenn man sie als Bruchteil der Lichtgeschwindigkeit angibt.

Nominal- und Ordinalskalen werden auch als topologische Skalen bezeichnet, Intervall-, Verhältnis- und Absolutskalen als Kardinalskalen oder metrische Skalen. Die Skala ist eine Eigenschaft des Maßes, nicht eine der zu messenden (physikalischen) Größe. Die

Temperatur können wir auf einer Nominal- oder Ordinalskala angeben (warm - kalt), auf einer Intervallskala (Celsius, Fahrenheit) oder einer Verhältnisskala (Kelvin). Die Skala entscheidet, welche Operationen mit den Messwerten sinnvoll sind oder nicht.

Als Dispersitätsmerkmal kommen beispielsweise folgende physikalische Größen in Betracht:

- Masse
- Volumen
- Oberflächen, Querschnitts- oder Projektionsflächen
- Durchmesser, Kantenlängen, Verhältnisse von Längen
- Geschwindigkeiten (Sinkgeschwindigkeit, Diffusionsgeschwindigkeit)
- Impuls
- Energie
- Dichte (Masse/Volumen)
- Beeinflussung elektrischer, magnetischer oder mechanischer Felder
- Lichtstreuungsvermögen, allgemeiner: Wechselwirkungen mit elektromagnetischer Strahlung (Wirkungsquerschnitte)

immer – wenigstens im Prinzip – gemessen am einzelnen disper sen Element.

Die Masse eines Teilchens ist eindeutig, so lange wir von relativistischen Geschwindigkeiten Abstand halten. Sie wäre der Traum von einem Dispersitätsmerkmal, wenn wir sie am einzelnen Teilchen messen könnten. Leider geht das nur bei groben Teilchen (Äpfel, Briketts). Das Volumen ist schon nicht mehr ganz so eindeutig, wenn wir an poröse Festkörper denken. Bei Flächen müssen wir dazu sagen, wie sie definiert und gemessen werden. Mit einer einzelnen Länge vollends ist – kugel- oder würfelförmige Teilchen ausgenommen – eine eindeutige Beschreibung grundsätzlich

unmöglich. Bei einigen Messverfahren wird trotzdem eine Länge wie die Siebmaschenweite als Merkmal gewählt. Wir müssen dann die Ergebnisse richtig interpretieren und dürfen nicht zu viel herauslesen oder hineinlegen.

Aus den unmittelbar gemessenen Größen werden vielfach weitere Dispersitätsmerkmale abgeleitet. Beispielsweise errechnet sich aus Masse  $m$  und Volumen  $v$  eines Teilchens seine Dichte  $\rho$ :

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (1.1)$$

mit dem oben genannten Vorbehalt bei porösen Teilchen. Aus drei Längen ergibt sich der Formfaktor  $F$  nach COREY, siehe Abschnitt 16.3.6 auf Seite 181:

$$F = \frac{c}{\sqrt{a * b}} \quad (1.2)$$

Die Frage ist immer, welches Dispersitätsmerkmal für die jeweilige verfahrenstechnische Fragestellung das aussagekräftigste ist.

Bei unregelmäßig geformten Teilchen misst man in vielen Fällen eine Eigenschaft wie die Projektionsfläche in zufälliger Lage oder die Sinkgeschwindigkeit und berechnet dann unter einigen Annahmen den Durchmesser einer Kugel, die unter im übrigen gleichen Umständen denselben Wert der Eigenschaft hat wie das Teilchen. Die Durchmesser werden **Äquivalent-Durchmesser** genannt und sind Rechengrößen, die den Vergleich mit anderen Längen erleichtern, aber am Teilchen nicht vorzukommen brauchen und nicht mehr Information enthalten als der ursprüngliche Messwert. Die menschliche Lunge (beide Lungenflügel zusammen) hat eine Oberfläche  $S$  von rund  $100 \text{ m}^2$ . Der Äquivalent-Durchmesser  $x_S$  der oberflächengleichen Kugel ergibt sich zu:

$$x_S = \sqrt{\frac{S}{\pi}} = \sqrt{\frac{100 \text{ m}^2}{\pi}} = 5,6 \text{ m} \quad (1.3)$$

Diese Länge kommt am Menschen nirgends vor und sagt nicht mehr aus als die Oberflächenangabe. Nur bei Kugeln stimmen die

verschiedenen Äquivalent-Durchmesser untereinander und mit dem geometrischen Durchmesser überein.

Bei Äquivalent-Durchmessern ist immer die Eigenschaft zu nennen, in der Teilchen und Kugel übereinstimmen. Es heißt also immer *Äquivalent-Durchmesser gleicher .... Beispiele sind:*

- geometrische Äquivalent-Durchmesser
  - Ä. gleicher Projektionslänge (ungebräuchlich),
  - Ä. gleicher Projektionsfläche (in zufälliger oder stabiler Lage),
  - Ä. gleicher Oberfläche,
  - Ä. gleichen Volumens,
- dynamische Äquivalent-Durchmesser
  - Ä. gleicher stationärer Sinkgeschwindigkeit mit den Sonderfällen STOKES-Durchmesser und aerodynamischer Ä.,
  - Ä. gleicher Mobilität (Beweglichkeit),
- Äquivalent-Durchmesser gleicher Feldstörung
  - Ä. gleicher Schallabsorption,
  - Ä. gleichen Lichtstreuvermögens.

Beschränken wir uns auf das Dispersitätsmerkmal Länge, so liegen die Moleküle unterhalb 1 nm (Nanometer, nicht nautische Meile), Makromoleküle dicht darüber. Quanteneffekte sind zu berücksichtigen. Oberhalb dieser Grenze bis etwa zur Wellenlänge des sichtbaren Lichtes von 0,5 µm (Mikrometer) erstreckt sich das Reich der Kolloidchemie und der Nanotechnologie. Oberflächeneffekte (Adhäsion) sind stark ausgeprägt und führen zu überraschenden Eigenschaften.

Bei der Lichtwellenlänge beginnen die mechanischen Verfahren samt der Krümelkunde. Eine obere Grenze lässt sich nicht angeben, praktisch ist bei 1 m Schluss, obwohl sich einige der Zählverfahren auch auf Elefanten oder Inseln anwenden lassen. Im

Bereich der mechanischen Verfahren bestimmen die Massenkräfte (Gewicht, Trägheit) das Verhalten der Teilchen mit oder überwiegen.

## 1.5 Mengeninhalte und -anteile

Das Dispersitätsmerkmal der Elemente eines dispersen Systems hat in der Regel nicht einen einheitlichen Wert, sondern überstreicht einen gewissen Bereich. Es ist im Sinne der mathematischen Statistik verteilt. Die Dispersität wird daher durch eine **statistische Verteilung** beschrieben. Diese gibt an, welche Mengeninhalte oder -anteile den Werten des Merkmals zuzuordnen sind.

Die physikalischen Größen zur Messung von **Mengeninhalten** müssen **additiv** sein. In Frage kommen:

- Anzahl (das ist die in der Statistik und der Mengenlehre gebräuchliche Größe)
- Volumen
- Masse
- Energie

Wir setzen dabei voraus, dass die dispersen Elemente unabhängig voneinander sind, sich also durch die Vereinigung oder Teilung von Mengen nicht ändern. Größen wie das Schüttvolumen sind ungeeignet: ein Kubikmeter Sand plus ein Kubikmeter Kies ergibt nicht zwei Kubikmeter Gemisch. Bei der Masse stimmt die Rechnung wieder.

Da es bei der Beschreibung disperser Systeme nicht um die absolute Größe einer Menge oder Teilmenge geht, werden die Werte immer auf einen Bezugswert bezogen, beispielsweise die Anzahl der Elemente in einer Klasse auf die Anzahl der Elemente in der ganzen Probe. Im Falle der Anzahl spricht man von absoluter und relativer Häufigkeit, allgemein von Mengeninhalten und -anteilen.

Es kann verwirren, dass dieselbe physikalische Größe – beispielsweise die Masse – sowohl als Merkmal auf der Abszissenachse wie auch als Mengenanteil auf der Ordinatenachse auftritt. Als Merkmal handelt es sich jedoch um die Masse eines einzelnen dispersen Elementes, als Mengenanteil um die gesamte Masse der dispersen Elemente in einer Klasse, gegebenenfalls bezogen auf die Probenmasse. Die Anzahl kann nie als Merkmal auftreten, da jedem Element unterschiedslos die Anzahl 1 zukommt<sup>5</sup>. Umgekehrt könnte die Temperatur ein Merkmal sein, aber wegen der fehlenden Additivität nicht zur Kennzeichnung eines Mengeninhaltes dienen. Die Temperatur einer Menge ist nicht die Summe der Temperaturen ihrer Elemente, anders als die Masse.

Neben den genannten Eigenschaften, die allein an der dispersen Phase ermittelt werden, gibt es Größen zur Kennzeichnung des umgebenden Mediums wie:

- Dichte,
- Viskosität,
- Druck

und Größen, die das gesamte disperse System beschreiben. Dazu gehören:

- Konzentrationen, Ströme,
- Verteilung und Orientierung der Elemente im Raum (Abstände, Homogenität, Mischgüte usw.).

Auch letztere Größen sind statistisch verteilt und spielen eine Rolle in der Verfahrenstechnik.

## 1.6 Systematik der Messverfahren

Wie wir gesehen haben, ist die Dispersität ein komplexer Begriff; sie lässt sich nicht immer durch eine einzige physikalische Grö-

---

<sup>5</sup>Bei Agglomeraten hingegen kann die Anzahl der primären Teilchen im Agglomerat durchaus ein Merkmal sein.

ße kennzeichnen. Beschränken wir uns auf die Abmessungen der dispersen Elemente – schließen wir also Konzentration, räumliche Verteilung, Geschwindigkeiten, Mischungszustand, Wachstumsraten und dergleichen aus – so kann man die Messverfahren einteilen in:

- Messungen an vollständig entmischten dispersen Systemen, das heißt an einzelnen Teilchen (Zählverfahren),
- M. an vorübergehend oder dauerhaft teilweise entmischten dispersen Systemen (Sedimentation, Sichtung, Siebung),
- M. an nicht entmischten dispersen Systemen (Laserlichtbeugung, Oberfläche, Porosität).

In den folgenden Kapiteln werden wir die Verfahren in obiger Reihenfolge kennenlernen.

Weiterhin lassen sich die Messverfahren einteilen nach dem verwendeten Dispersitätsmerkmal:

- Masse
- geometrische Merkmale (Längen, Flächen, Volumen)
- Strömungsmerkmale (Geschwindigkeiten)
- Wirkungsquerschnitte

Drittens ist die Messung der Mengeninhalte ein Kriterium zur Einteilung der Messverfahren:

- Zählung
- Wägung
- Absorption von Energie

Wir könnten uns ein Verfahren ausdenken, bei dem am einzelnen Teilchen die Sinkgeschwindigkeit gemessen und der Mengeninhalt per Wägung als Masse ermittelt wird. Das wäre ein Sedimentationsrohr mit einer Aufgabevorrichtung für einzelne Teilchen, zwei Lichtschranken zur Geschwindigkeitsmessung und einer Waage am unteren Ende, das Ganze heute natürlich an einen

Rechner angeschlossen. Tatsächlich sind in dem von den drei Kriterien aufgespannten Raum längst nicht alle Punkte mit Messverfahren besetzt, meist aus praktischen Gründen.

Haben wir eine verfahrenstechnische Frage durch eine Messung zu beantworten, könnten wir daran denken, mit Hilfe einer als Baum strukturierten Folge von Einzelfragen das am besten geeignete Messverfahren auszuwählen, ähnlich wie man mit einem botanischen Bestimmungsbuch schließlich zu der Erkenntnis gelangt, die vorliegende Pflanze sei ein Gänseblümchen (*Bellis perennis*). Die Realität ist komplexer. Erstens verfügen wir vielleicht nicht über das optimale Verfahren, zweitens sind die Auswahlkriterien zu bewerten, was Erfahrung voraussetzt. Ein lernfähiges Expertensystem wäre möglicherweise in der Lage, eine gute Auswahl zu treffen. Die Frage ist, ob sich der Aufbau eines solchen Systems lohnt.

Der Mitarbeiter in einem Labor für Dispersitätsanalysen ist in der Regel ein Chemie- oder Physiklaborant, der sich ergänzende Kenntnisse und Fertigkeiten angeeignet hat. Der richtige Umgang mit Analysenwaagen, Thermostaten und Lichtmikroskopen sowie ein gewisses Verständnis für mathematische Statistik gehören zu seinem Alltag.

## 1.7 Memo disperse Systeme

- Ein disperses System besteht aus mindestens zwei Komponenten: der dispersen Phase und dem umgebenden Medium. Disperse Systeme können in Bewegung sein und sich zeitlich verändern.
- Das umgebende Medium ist im geometrischen Sinne zusammenhängend: Man kann von jedem Punkt im Medium zu jedem anderen Punkt im Medium gelangen, ohne das Medium zu verlassen.
- Die disperse Phase ist im geometrischen Sinne unzusammenhängend (wenn man von Kontaktstellen absieht).

- Die disperse Phase stellt eine Menge im mathematischen Sinn dar. Sie besteht aus den dispersen Elementen (Partikel, Dispersoid, Teilchen, Körner, Stücken, Flocken, Tropfen, Blasen, Poren).
- Die beiden Definitionen verlieren in Grenzfällen ihren Sinn. Wenn die disperse Phase nur ein Element enthält, können wir auf Grund obiger Definitionen nicht mehr zwischen Phase und Medium unterscheiden. Ähnlich ist das bei offenen Porensystemen.
- Die vollständige Beschreibung eines dispersen Systems erfordert Angaben über die disperse Phase, das umgebende Medium und über Eigenschaften, die sich aus Phase und Medium zusammen ergeben.
- Dispersitätsmerkmale sind physikalische Größen, die objektiv definierbar sind, dem einzelnen dispersen Element zugeordnet werden können und eine Ordnung der dispersen Elemente nach der gefragten verfahrenstechnischen Eigenschaft erlauben. Beispiele: Masse, Volumen, Längen, Wirkungsquerschnitte.
- Die physikalischen Größen zur Angabe der Mengeninhalte müssen additiv sein. Beispiele: Anzahl, Masse.
- Mengenanteile sind die Inhalte von Teilmengen bezogen auf den Inhalt einer Bezugsmenge (Grundmenge, Grundgesamtheit).
- Die Messverfahren der Dispersitätsanalyse lassen sich einteilen nach dem Mischungszustand bei der Messung, dem Dispersitätsmerkmal und der Größe, in der der Mengeninhalt angegeben wird.

Statistiken sind wie ein Bikini,  
was sie enthüllen, ist aufschlussreich,  
aber was sie verbergen,  
ist ausschlaggebend.

## 2 Statistische Beschreibung

Beschreibung disperter Systeme mit Hilfe der mathematischen Statistik. Der Stoff ist trocken, aber vielseitig verwendbar.

### 2.1 Verteilungen

Wir veranschaulichen uns die Ermittlung einer Verteilung an einem einfachen Beispiel. Gegeben sei eine Probe von 36 annähernd kugelförmigen Teilchen, deren Durchmesser wir messen. Die 36 Durchmesserwerte bilden die ungeordnete **Urliste**. Sie enthält alle Informationen aus der Messung; die weitere Rechnung dient dazu, die wesentlichen Informationen herauszuziehen und überzeugend darzustellen. Neue Informationen kommen nicht hinzu, es sei denn, wir verfügen über zusätzliche Kenntnisse oder treffen Annahmen, die wir in die Auswertung einfließen lassen. Als erstes sortieren wir die Urliste:

Tab. 2.1: Sortierte Urliste, Teilchendurchmesser  $x$  in mm

2,1	5,9	7,1	8,5
2,5	5,9	7,1	8,6
3,5	6,0	7,3	8,7
4,0	6,2	7,5	8,8
4,1	6,2	7,7	9,4
4,6	6,2	7,9	10,5
5,0	6,5	8,2	11,0
5,0	6,7	8,3	11,5
5,2	6,9	8,4	12,0

Bereits aus der sortierten Urliste können wir ohne viel Rechenarbeit einige statistische Informationen ziehen. Der **Medianwert**  $\tilde{x}$  oder Zentralwert einer Verteilung ist bei ungerader Anzahl der Einzelwerte der mittlere der nach ihrer Größe sortierten Einzelwerte. Bei gerader Anzahl wird das arithmetische Mittel der beiden mittleren Einzelwerte genommen. Die sortierte Urliste enthält 36 Werte, die beiden mittleren Werte lauten 6,9 mm und 7,1 mm, der Medianwert also 7,0 mm.

Was lässt sich als Maß für die Breite der Verteilung verwenden, ohne Annahmen über den Verteilungstyp zu treffen? Naheliegend ist die **Spannweite** (range)  $R$ :

$$\begin{aligned} R &= x_{max} - x_{min} \\ &= 12,0 \text{ mm} - 2,1 \text{ mm} \\ &= 9,9 \text{ mm} \end{aligned} \tag{2.1}$$

Hat man nur zwei (oder wenige) Messwerte, steht nichts Besseres zur Wahl. Die Spannweite hat den Nachteil, dass sie sich auf zwei Werte stützt, die nur durch wenige Messungen belegt und daher unsicher sind. Ausreißer am oberen oder unteren Ende der Verteilung gehen voll in die Spannweite ein.

Unter **Quartil** versteht man jeweils ein Viertel der Werte in der geordneten Urliste. Hier umfasst ein Quartil 9 benachbarte Werte; das erste Quartil umfasst die Werte von 2,1 mm bis 5,2 mm. Der **Interquartilbereich**  $I_{50}$  schließt die mittlere Hälfte der Messwerte ein, lässt also die äußeren Messwerte weg:

$$\begin{aligned} I_{50} &= x(Q = 0.75) - x(Q = 0.25) = x_{75} - x_{25} \\ &= 8,4 \text{ mm} - 5,9 \text{ mm} \\ &= 2,5 \text{ mm} \end{aligned} \tag{2.2}$$

Mit Medianwert und Spannweite oder besser Interquartilbereich können wir bereits eine Verteilung nach Lage und Breite grob beschreiben. Weiteres dazu im Abschnitt 2.3 *Mittelwerte und Streuungsmaße* auf Seite 54.

Tab. 2.2: Verteilungssumme ohne Klasseneinteilung

$x/\text{mm}$	0	2,1	2,5	3,5	4,0	4,1	4,6	5,0	5,2
$n$	0	1	2	3	4	5	6	8	9
$n/36$	0	0,03	0,06	0,08	0,11	0,14	0,17	0,22	0,25
	5,9	6,0	6,2	6,5	6,7	6,9	7,1	7,3	7,5
	11	12	15	16	17	18	20	21	22
	0,31	0,33	0,42	0,44	0,47	0,50	0,56	0,58	0,61
	7,7	7,9	8,2	8,3	8,4	8,5	8,6	8,7	8,8
	23	24	25	26	27	28	29	30	31
	0,64	0,67	0,69	0,72	0,75	0,78	0,81	0,83	0,86
	9,4	10,5	11,0	11,5	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0
	32	33	34	35	36	36	36	36	36
	0,89	0,92	0,94	0,97	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Schreiben wir zu jedem vorkommenden Wert des Durchmessers auf, wieviele Werte kleiner oder gleich diesem Wert sind und beziehen die Anzahl  $n$  auf die Gesamtzahl  $N = 36$ , so erhalten wir – noch ehe wir an eine Klasseneinteilung denken – exakte Werte der Verteilungssumme  $Q(x)$ :

$$Q(x) = \frac{n(\xi \leq x)}{N} \quad (2.3)$$

siehe Tabelle 2.2.

Die Durchmesser liegen zwischen 0 und 15 mm. Wir teilen nun den Durchmesserbereich in **Klassen** ein, was bereits Nachdenken erfordert, (wieviele Klassen, gleiche oder verschiedene Klassenbreiten?) und erhalten die Tabelle 2.3 auf Seite 45.

$i$  ist die Klassenummer, brauchen wir als Index in Formeln.  $x$  ist der Teilchendurchmesser, hat also die Dimension einer Länge. Die obere Klassengrenze gehört noch zur Klasse. Die Klassen könnten auch durch einen mittleren Durchmesser gekennzeichnet

Tab. 2.3: Rechenbeispiel für eine Anzahlverteilung

	Klasse	Breite	Anz.	Sum.	rel. H't	Dichte	Summe
$i$	$x$	$\Delta x$	$n$	$N$	$h$	$q$	$Q$
-	mm	mm	-	-	-	1/mm	-
0	>0-2	2	0	0	0	0	0
1	>2-4	2	4	4	4/36	2/36	4/36
2	>4-6	2	8	12	8/36	4/36	12/36
3	>6-7	1	6	18	6/36	6/36	18/36
4	>7-8	1	6	24	6/36	6/36	24/36
5	>8-10	2	8	32	8/36	4/36	32/36
6	>10-12	2	4	36	4/36	2/36	1
7	>12-14	2	0	36	0	0	1
8	>14		0	36	0	0	1

werden, von dem wir leider nicht mehr wissen, als dass er zwischen den Klassengrenzen liegt. Die Klassenbreite  $\Delta x$  ist nicht unbedingt konstant. Klassengrenzen und -breite haben hier die Dimension einer Länge, allgemein die des Dispersitätsmerkmals.  $n$  ist die Anzahl der Teilchen in der Klasse (absolute Häufigkeit oder Besetzungszahl), könnte aber auch ein anderes Mengenmaß sein wie die Masse.  $N$  ist die aufsummierte (kumulative) Anzahl aller Teilchen, deren Durchmesser kleiner oder gleich der jeweiligen oberen Klassengrenze sind.  $h$  ist die Anzahl in der Klasse, bezogen auf die Gesamtzahl  $N_{max}$  (relative Häufigkeit). Da wir ekelhafterweise die Klassenbreite nicht konstant gewählt haben, sagt dieser Wert nicht viel. Dividieren wir die relative Häufigkeit  $h$  durch die jeweilige Klassenbreite, so erhalten wir die **Verteilungsdichte**  $q$ . Schließlich beziehen wir die kumulative Anzahl  $N$  auf die Gesamtzahl  $N_{max}$  und erhalten die kumulative relative Anzahl, die als **Verteilungssumme**  $Q$  bezeichnet wird. Infolge der Klasseneinteilung, bei der Information verloren geht, stimmen stimmen die Ver-

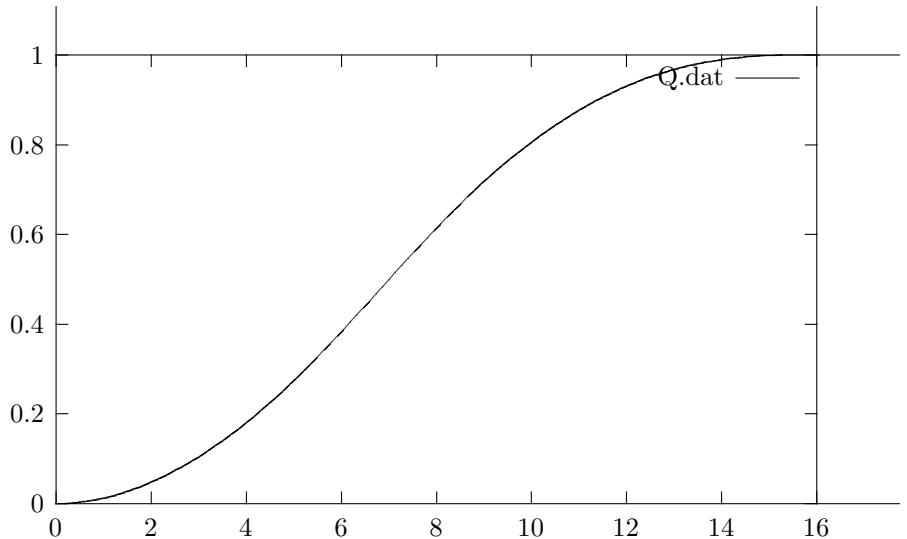


Abb. 2.1: Diagramm der Anzahlverteilungssumme  $Q(x)$

teilungssummen nach Tabelle 2.2 und Tabelle 2.3 nur annähernd überein.

Die ganze Rechnerei dient dazu, von dem zufälligen Probenumfang und der willkürlichen Klasseneinteilung freizukommen. Verteilungsdichte und Verteilungssumme sind zwei Darstellungsweisen einer Verteilung. Beide können als Tabelle, als Kurve in einem Diagramm oder in seltenen Fällen auch als Funktionsgleichung vorliegen. Verteilungsdichte und -summe sind nur verschiedene Darstellungen derselben Information. Eine Bevorzugung der einen oder anderen Darstellung ist mehr durch die Gewohnheit als die Mathematik begründet. Die Unterschiede der beiden Darstellungen sind:

- Die Verteilungssumme setzt keine Klassenbildung voraus,
- die Verteilungssumme benötigt keine Annahmen über Klassenmitten, ihre Wertepaare stimmen exakt,

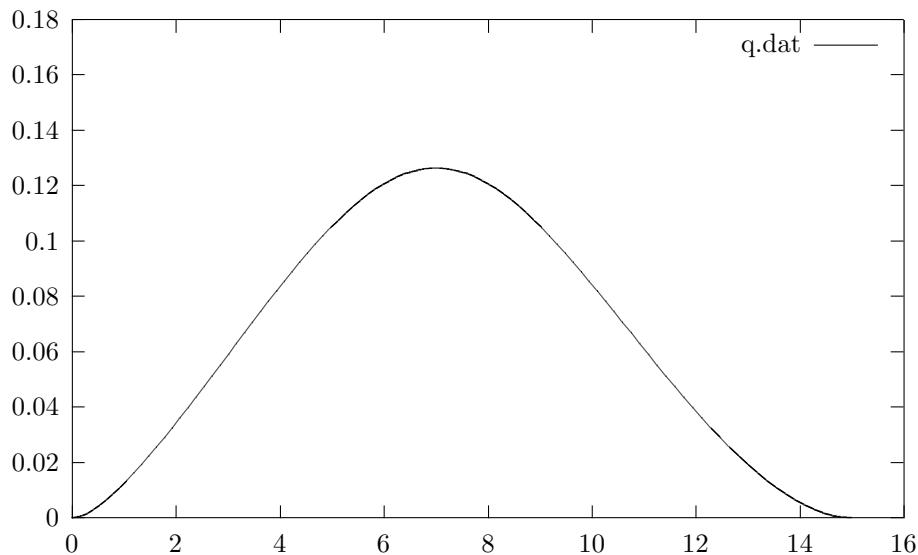


Abb. 2.2: Diagramm der Anzahlverteilungsdichte  $q(x)$

- aus der Verteilungssumme wird die Verteilungsdichte durch numerische Differentiation gewonnen, die man gern vermeidet, weil sie Unruhe (Schwankungen) in die Kurve bringt,
- aus der Verteilungsdichte wird die Verteilungssumme durch numerische Integration gewonnen, die die Kurve glättet (mittelt),
- für manche weiterführenden Rechnungen (Trennkurven) braucht man die Verteilungsdichten.

Tragen wir die Verteilungssumme  $Q(x)$  in einem Diagramm auf, so erhalten wir eine Kurve wie in Abb. 2.1 auf Seite 46. Die Kurve ist mit dem Programm `gnuplot` gezeichnet und mittels Bezier-Interpolation geglättet. Streng genommen kennen wir nur 7 Punkte der Kurve, der Rest ist Kosmetik. Noch strenger genommen, ist die Kurve keine Linie, sondern ein Schlauch, der die Streu-

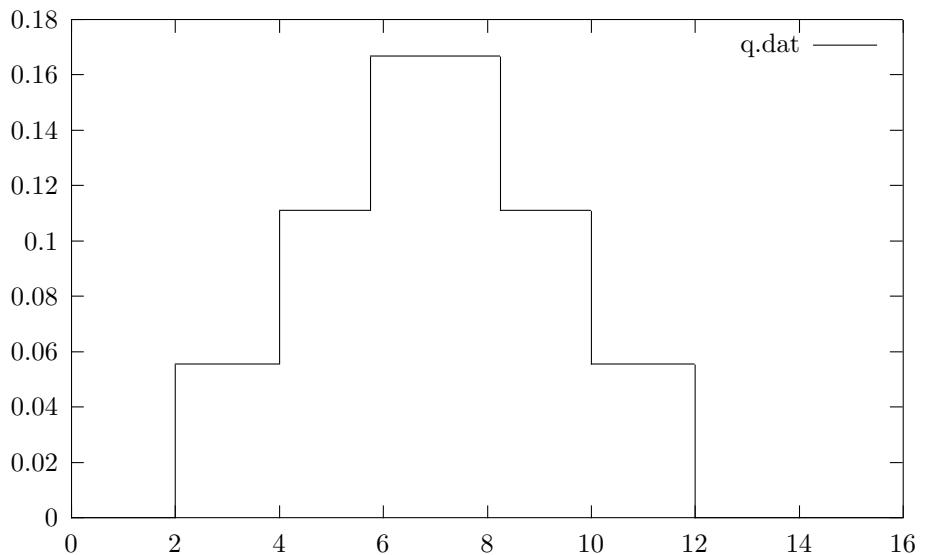


Abb. 2.3: Histogramm der Anzahlverteilungsdichte  $q(x)$

ungen der Messwerte einschließt, aber die wissen wir nicht. Dazu müßten wir mehrere Messungen durchführen. Es empfiehlt sich, ausgehend von obiger Urliste mit verschiedenen Klasseneinteilungen und Approximationen (Splines, Bezier) zu spielen. Man lernt dadurch, die Wahrheit von der Kosmetik zu unterscheiden.

Das Diagramm der Anzahlverteilungsdichte sieht aus wie in Abb. 2.2 auf Seite 47. Hier geht die Kosmetik noch weiter, denn wir kennen nicht einmal die Abszissen der 7 Punkte, sondern wissen nur, daß sie in die jeweiligen Klassen fallen. Ehrlicher, aber weniger schön ist die Darstellung als Histogramm nach Abb. 2.3 auf Seite 48.

Während die Verteilungsdichte  $q$  zu einem nicht genau bekannten mittleren Durchmesser  $x_i$  in dem Klassenintervall gehört, gilt die Verteilungssumme  $Q$  exakt an der jeweiligen oberen Klassengrenze  $x_{i,oben}$ . Außerdem ist sie von den Klassenbreiten unab-

hängig und damit auch von der Klasseneinteilung. Die Klasseneinteilung beeinflusst nur die Anzahl der Stützstellen der Verteilungssummenkurve. Die maximale Anzahl von Stützstellen erhält man, wenn man die Summen ohne Klasseneinteilung berechnet. Die Verteilungsdichte hat eine Dimension, nämlich den Kehrwert der Dimension des Merkmals  $x$ ; die Verteilungssumme  $Q$  ist immer eine reine, dimensionslose Verhältniszahl. Die Verteilungsdichte beginnt mit dem Wert null und geht nach einem oder mehreren Maxima wieder auf null zurück, die Verteilungssumme beginnt mit dem Wert null und steigt schwach monoton bis zum Wert 1 oder 100 %. Wir vermeiden die Prozentrechnung, sie ist hier überflüssig, und viele Leute haben Schwierigkeiten damit.

Jetzt kommen einige Formeln. Per definitionem gilt:

$$\begin{aligned} q(x_i) &= \frac{n_i}{N_{max} * \Delta x_i} \\ &= \frac{\Delta Q(x_i)}{\Delta x_i} \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$Q(x_{j,oben}) = \frac{1}{N_{max}} \sum_{i=0}^{i=j} n_i \quad (2.5)$$

wobei in der ersten Gleichung wie schon erwähnt  $x_i$  irgendein nicht näher bekannter Wert zwischen den Grenzen der  $i$ -ten Klasse ist, während in der zweiten Gleichung  $x_{j,oben}$  genau die obere Grenze der  $j$ -ten Klasse ist. Aus diesen Gleichungen folgen:

$$q(x_i) = \frac{Q(x_{i,oben}) - Q(x_{i,unten})}{\Delta x_i} \quad (2.6)$$

$$Q(x_{j,oben}) = \sum_{i=0}^{i=j} q(x_i) * \Delta x_i \quad (2.7)$$

Für  $\Delta x \rightarrow 0$  (verschwindende Klassenbreite) erhalten wir einen Differentialquotienten beziehungsweise ein Integral:

$$q(x) = \frac{dQ(x)}{dx} \quad (2.8)$$

$$Q(x_a) = \int_0^{x_a} q(x) dx \quad (2.9)$$

Die Aussage:

$$Q(x_{max}) = \int_0^{x_{max}} q(x) dx = 1 \quad (2.10)$$

ist gleichbedeutend damit, dass die Fläche unter der Verteilungsdichtekurve unter Berücksichtigung des Abszissen- und Ordinatenmaßstabes gleich 1 ist. Bei der unteren Integrationsgrenze ist in manchen Zusammenhängen Vorsicht geboten: ein  $x_{min} > 0$  ist immer richtig, eine 0 kann Probleme bereiten. Dummerweise ist  $x_{min}$  nur selten bekannt.

Man vergesse nicht, dass der Grenzübergang eine Gedankenkonstruktion ist; in der Wirklichkeit haben wir es immer mit endlichen Klassenbreiten, endlichen Mengen und alltäglichen Summen, Differenzen oder Brüchen zu tun. Im Zweifelsfall bleibe man bei den Differenzen und Summen.

Tab. 2.4: Rechenbeispiel für eine Massenverteilung

Index <i>i</i>	Klasse <i>x</i>	Breite $\Delta x$	Masse <i>m</i>	Summe <i>M</i>	rel. Masse <i>h</i>	V'dichte <i>q</i>	V'summe <i>Q</i>
-	mm	mm	mg	mg	-	1/mm	-
0	>0-2	2	0	0	0	0	0
1	>2-4	2	153	153	0,007	0,003	0,007
2	>4-6	2	1420	1573	0,061	0,030	0,066
3	>6-7	1	2376	3949	0,102	0,102	0,156
4	>7-8	1	3594	7543	0,154	0,154	0,323
5	>8-10	2	8281	15824	0,354	0,177	0,677
6	>10-12	2	7560	23384	0,323	0,162	1
7	>12-14	2	0	23384	0	0	1
8	>14		0	23384	0	0	1

Wir können unsere Teilchen auch wägen, anstatt sie zu zählen.

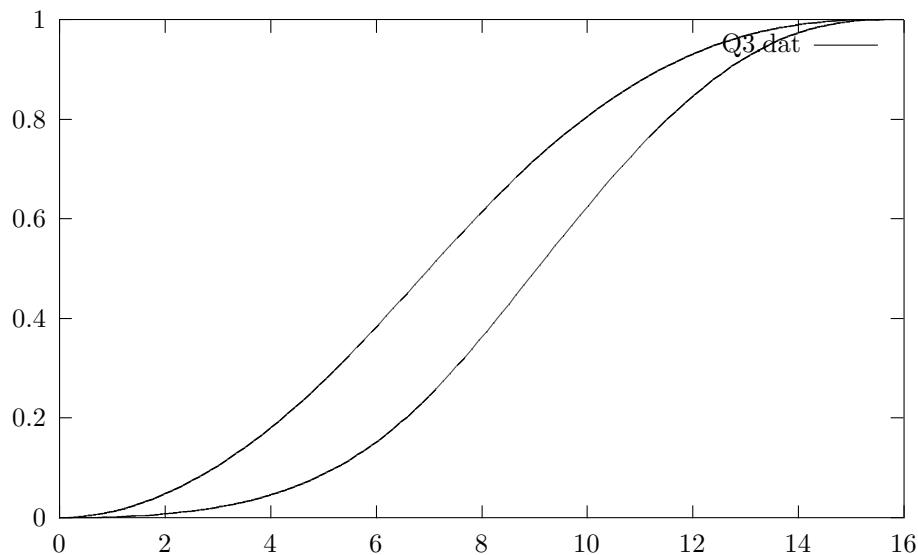


Abb. 2.4: Anzahlverteilungssumme  $Q_0(x)$  (linke Kurve) und Massenverteilungssumme  $Q_3(x)$  (rechte Kurve)

Dann erhalten wir eine Massenverteilung anstelle obiger Anzahlverteilung. Unter der Voraussetzung konstanter Form und Dichte lassen sich beide Verteilungen ineinander umrechnen. Mit Kugelform und der beliebten Dichte  $2,71 \text{ g/cm}^3$  (Kalkstein) liefert unsere Messung die Tabelle 2.4 auf Seite 50 (gerechnet, nicht gemessen).

Anzahl- und Massenverteilungssummen sind in Abb. 2.4 auf Seite 51 dargestellt. Die Massenverteilungssumme  $Q_3(x)$  ist zum Großen verschoben. Ebenso hat sich das Maximum der Verteilungsdichte zum Großen verschoben, wie man aus Abb. 2.5 auf Seite 52 sieht. Ein einzelner dicker Brocken trägt zur Anzahl wenig bei, zur Masse aber viel. Sofern das Mengenmaß die Potenz einer Länge ist (Anzahl = Länge<sup>0</sup>, Volumen = Länge<sup>3</sup>), schreibt man den Exponenten als Index an die Verteilungen  $q$  und  $Q$ , also

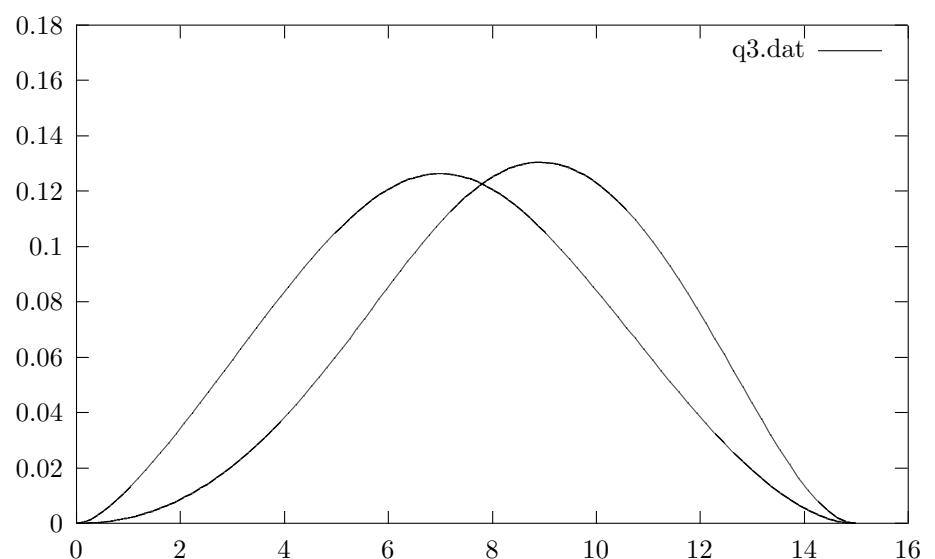


Abb. 2.5: Anzahlverteilungsdichte  $q_0(x)$  (linke Kurve) und Massenverteilungsdichte  $q_3(x)$  (rechte Kurve)

$q_0(x)$  für die Anzahl-Verteilungsdichte und  $q_3(x)$  für die Volumen-Verteilungsdichte.

Bei konstanter Dichte sind Volumen- und Massenverteilung identisch. Mithilfe der Exponenten oder Indizes lassen sich dann Umrechnungen durchführen (Momente), die jedoch im Zeitalter der Computer nur noch begrenzt interessieren. Die Momente sind schlichtweg Summen oder Integrale, die bei diesen Umrechnungen vorkommen.

Die Umrechnungen sind zwar mathematisch einwandfrei, aber praktisch bedenklich. Unsere Messwerte haben Fehler, jede Zahl ist eigentlich ein Intervall. Das müßte in die Umrechnungen einbezogen werden. Die Konsequenz lautet, möglichst die Mengeninhalte in der Größe zu messen, die von der Aufgabe verlangt wird, und wenig umzurechnen.

Der  $x_{50}$ -Wert einer Verteilung ist derjenige Wert des Merkmals, bei dem die Verteilungssumme den Wert 0,5 annimmt:

$$Q(x_{50}) = 0,5 \quad (2.11)$$

Bei großen Probenumfängen fällt der  $x_{50}$ -Wert mit dem **Medianwert** zusammen, bei kleinen liegt er in der Nähe.

Der **Modalwert** ist derjenige Wert des Merkmals, bei dem die Verteilungsdichte ein Maximum annimmt, der häufigste Wert mit anderen Worten. Bimodale Verteilungen – beispielsweise Mischungen – haben zwei Maxima und entsprechend zwei Modalwerte. Das Minimum zwischen den beiden Maxima äußert sich in der Verteilungssumme als Stufe.

Der Begriff **Zentralwert** wird synonym zu Medianwert, vereinzelt aber auch als Oberbegriff zu Medianwert, Modalwert und Mittelwert gebraucht, da alle drei Werte im Zentrum der Verteilung liegen. Im allgemeinen Fall sind Medianwert, Modalwert und arithmetischer Mittelwert verschieden.

## 2.2 Momentenschreibweise

Wir haben bereits kurz erwähnt, dass einige in der Statistik vorkommende Summen oder Integrale als **Momente** bezeichnet werden, mit denen sich Formeln kürzer schreiben lassen. Neue Erkenntnisse gehen mit den Momenten nicht einher. Ein statistisches Moment ist wie folgt definiert:

$$M_{k,r} = \sum_0^{i_{max}} x_i^k q_r(x_i) \Delta x_i \quad (2.12)$$

oder als Integral:

$$M_{k,r} = \int_{x_{min}}^{x_{max}} x^k q_r(x) dx \quad (2.13)$$

Umfassen die Summations- oder Integrationsgrenzen den ganzen vorkommenden Teilchengrößenbereich, spricht man von vollständigen Momenten, umfassen sie nur einen Ausschnitt daraus, so hat man unvollständige Momente und muss die Grenzen zusätzlich zu  $k$  und  $r$  angeben:

$$M_{k,r}(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} x^k q_r(x) dx \quad (2.14)$$

## 2.3 Mittelwerte und Streuungsmaße

Gelegentlich möchte man eine Verteilung durch wenige Zahlenwerte kennzeichnen, sei es für Vergleiche oder für weitere Rechnungen. Hierfür gibt es zwei Wege. Erstens lassen sich unter Verlust von Information **Kennzahlen** berechnen, die möglichst für das Ziel unserer Untersuchungen eine Bedeutung haben, das heißt aussagekräftig sind. Am gebräuchlichsten sind Mittelwerte, aber auch Median- oder Modalwert sind in Grenzen brauchbar. Darf

es eine Kennzahl mehr sein, kommen Streuungsmaße hinzu. Der zweite Weg besteht in einer Näherung der gemessenen Verteilung durch eine **Funktion** mit wenigen Parametern; dazu der nächste Abschnitt.

Es gibt vielerlei **Mittelwerte**. Die allgemeine Rechenvorschrift lautet:

Nimm in jeder Klasse den zugehörigen Wert des Dispersitätsmerkmals, multipliziere ihn mit dem Mengenanteil der Klasse und addiere die Produkte über alle Klassen.

Unter *zugehörigem Wert* versteht man mangels besserem Wissen das arithmetische Mittel der Klassengrenzen, die Klassenmitte. Bei schmalen Klassen ist der Fehler gering.

Schränken wir das Merkmal  $x$  auf Längen ein, so lässt sich obige verbale Definition folgendermaßen schreiben:

$$\overline{x_{k,r}} = \sqrt[k]{M_{k,r}} \quad (2.15)$$

mit:

$$M_{k,r} = \sum_0^{i_{max}} x_i^k q_r(x_i) \Delta x_i \quad (2.16)$$

$$= \int_{x_{min}}^{x_{max}} x^k q_r(x) dx \quad (2.17)$$

Die Summe oder das Integral wird als das  $k$ -te Moment der  $q_r(x)$ -Verteilung bezeichnet. Hierbei handelt es sich um vollständige Momente, das heißt Summen oder Integrale über die gesamte Verteilung. Bei unvollständigen Momenten liegen die Grenzen der Summation oder Integration innerhalb der Grenzen der Verteilung. Zentrale Momente einer Verteilung beziehen sich auf einen zentralen Wert anstatt auf den Nullpunkt. Momente in der Statistik sind nichts weiter als wie vorstehend definierte Summen oder Integrale. Verwenden Sie auf den Momentenbegriff nicht zu viel

Tab. 2.5: Rechenbeispiel für einen Mittelwert

Index <i>i</i>	Klasse <i>x</i>	Anzahl <i>n</i>	Kl'mitte $\bar{x}_k$	rel. H'keit <i>h</i>	<i>h * x̄k</i>	Summe $\bar{x}$
-	mm	-	mm	-	mm	mm
0	0-2	0	1	0	0	0
1	>2-4	4	3	4/36	0,333	0,333
2	>4-6	8	5	8/36	1,111	1,444
3	>6-7	6	6,5	6/36	1,083	2,527
4	>7-8	6	7,5	6/36	1,250	3,777
5	>8-10	8	9	8/36	2,000	5,777
6	>10-12	4	11	4/36	1,222	6,999
7	>12-14	0	13	0	0	6,999
8	>14	0	-	0	0	-

Zeit, er stellt nur eine Schreibweise dar und führt nicht zu neuen Einsichten.

Hat man die Mengen als Anzahl bestimmt, ist also  $r = 0$ , so erhält man die gewohnten arithmetischen Mittelwerte von  $x_k$ :

$$\overline{x_{k,0}} = \sqrt[k]{M_{k,0}} = \sqrt[k]{\sum_{i_{min}}^{i_{max}} x_i^k q_0(x_i) \Delta x_i} \quad (2.18)$$

$$= \sqrt[k]{\int_{x_{min}}^{x_{max}} x^k q_0(x) dx} \quad (2.19)$$

Mit  $k = 1$  ergeben sich die gewogenen Mittel der  $q_r(x)$ -Verteilung:

$$\overline{x_{1,r}} = M_{1,r} = \sum_{i_{min}}^{i_{max}} x_i q_r(x_i) \Delta x_i \quad (2.20)$$

$$= \int_{x_{min}}^{x_{max}} x q_r(x) dx \quad (2.21)$$

Aus der Tabelle 2.3 auf Seite 45 ergibt sich der arithmetisch mittlere Teilchendurchmesser gemäß der Rechnung in Tabelle 2.5 auf Seite 56 zu 6,999 mm. Nach alter Väter Sitte ausgerechnet kommt  $252/36 = 7$  heraus. Die Differenz von 0,001 ist die Provision für den Computer.

Man beachte, dass im allgemeinen Fall das Quadrat des Mittelwertes nicht gleich dem Mittelwert der Quadrate ist:

$$\overline{x^2} \neq \bar{x}^2 \quad (2.22)$$

was auf jeden von 1 abweichenden Exponenten zutrifft. Die Reihenfolge von Potenzieren und Mitteln spielt eine Rolle. Wähle ich in Gleichung 2.15 den Exponenten  $k = 3$ , so mittele ich über dem Teilchenvolumen und komme durch die dritte Wurzel wieder auf eine Länge.

Lassen wir  $k$  von 1 bis 3 laufen und  $r$  von 0 bis 3, so erhalten wir 12 verschiedene Mittelwerte von  $\overline{x_{1,0}}$  bis  $\overline{x_{3,3}}$ , die aber nicht alle praktische Bedeutung haben. Bei der Angabe eines Mittelwertes sind stets die beiden Werte  $k$  und  $r$  anzugeben, sonst ist die Aussage unbrauchbar.

Was lässt sich als **Streuungsmaß** verwenden, ohne Annahmen über den Verteilungstyp zu treffen? Wir kennen bereits aus dem Abschnitt 2.1 *Verteilungen* auf Seite 42 die **Spannweite** (range)  $R$ :

$$R = x_{max} - x_{min} \quad (2.23)$$

und den **Interquartilbereich**  $I_{50}$

$$I_{50} = x(Q = 0.75) - x(Q = 0.25) = x_{75} - x_{25} \quad (2.24)$$

Der **Interdezilbereich**  $I_{80}$  berücksichtigt 80 % der Messwerte und ist daher zuverlässiger:

$$I_{80} = x(Q = 0.9) - x(Q = 0.1) = x_{90} - x_{10} \quad (2.25)$$

Das untere und das obere Zehntel (1. und 10. Dezil) der Messwerte bleiben außer Betracht. Interquartil- und Interdezilwert reagieren auf extreme Abweichungen einzelner Messwerte (Ausreißer) nicht so empfindlich wie der arithmetische Mittelwert oder gar die Spannweite. Verschiebt man den kleinsten oder größten Messwert weit nach außen, ändert sich an den Interquartil- oder Interdezilwerten nichts. Aus Quartil- und Dezilwerten lassen sich Grobschätzungen für Mittelwert und Standardabweichung ermitteln, siehe Lehrbücher der Angewandten Statistik.

Ein vierter Streuungsmaß ist die **Varianz**  $s^2$  oder daraus berechnet die **Standardabweichung**  $s$ :

$$s^2 = \frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1} = \frac{1}{n - 1} \left( \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n} \right) \quad (2.26)$$

Die zweite Form spart Rechenarbeit.

## 2.4 Spezielle Verteilungen

Der zweite Weg zur Kennzeichnung einer gemessenen Verteilung durch wenige Kennzahlen ist die Näherung durch eine formelmäßig angegebene Funktion mit wenigen Anpassungsparametern, üblicherweise zwei. Während man aus einem Mittelwert niemals die ursprüngliche Verteilung rekonstruieren kann – auch nicht aus Mittelwert und Streuung – kann man aus den Funktionsparametern immer die Funktionswerte berechnen. Der Informationsverlust liegt in der Näherung. Es gibt kein Naturgesetz, nach der die Dispersität einer bestimmten Formel gehorchen mußte. Offenkundig wird dies bei Mischungen. Die folgenden drei Verteilungen sind gebräuchlich, zumindest hat man sie in Deutschland normiert.

### 2.4.1 Potenzverteilung (DIN 66143)

Die **Potenzverteilung** nach A. O. GATES, A. M. GAUDIN und R. SCHUHMANN ist angenehm beim Rechnen, wird daher gern für

Modellrechnungen verwendet, hat sonst aber keine tiefere Bedeutung. Die Definition lautet:

$$Q_3(x) = \begin{cases} (\frac{x}{x_{max}})^m & \text{für } x \leq x_{max} \\ 1 & \text{für } x > x_{max} \end{cases} \quad (2.27)$$

mit  $Q_3(x)$  als der Massenverteilungssumme,  $x$  als Teilchenlänge,  $x_{max}$  als der maximalen Teilchenlänge (Lageparameter) und dem Exponenten  $m$  als Streuungsparameter. Es gilt, wie man durch Einsetzen erkennt:

$$Q_3(x=0) = 0 \quad (2.28)$$

$$Q_3(x=x_{max}) = 1 \quad (2.29)$$

Das Diagramm von Potenzverteilungen mit Streuungsparametern  $m = 0,5$ ,  $m = 1,0$  und  $m = 2,0$  (von links nach rechts) sowie  $x_{max} = 100$  zeigt Abb. 2.6 auf Seite 60.

Logarithmiert man Gleichung 2.27, so erhält man die Gleichung einer Geraden in einem doppeltlogarithmischen Netz:

$$\log Q_3(x) = m * \log x - m * \log x_{max} \quad (2.30)$$

Da die Potenzverteilung bis  $x = 0$  reicht, macht sie Schwierigkeiten beim Berechnen der spezifischen Oberfläche, die umgekehrt proportional dem Teilchendurchmesser  $x$  ist. Man muß sie dann bei endlichen Werten von  $x$  im Feinen abschneiden.

#### 2.4.2 Logarithmische Normalverteilung (DIN 66144)

Die Normal- oder GAUSS<sup>1</sup>-Verteilung spielt in der Statistik eine hervorgehobene Rolle. Wir verwenden sie in der Form der **logarithmischen Normalverteilung**, bei der nicht das Merkmal, sondern der Logarithmus des Merkmals normalverteilt ist. Aber auch

---

<sup>1</sup>CARL FRIEDRICH GAUSS, 1777 - 1855, deutscher Mathematiker und Physiker

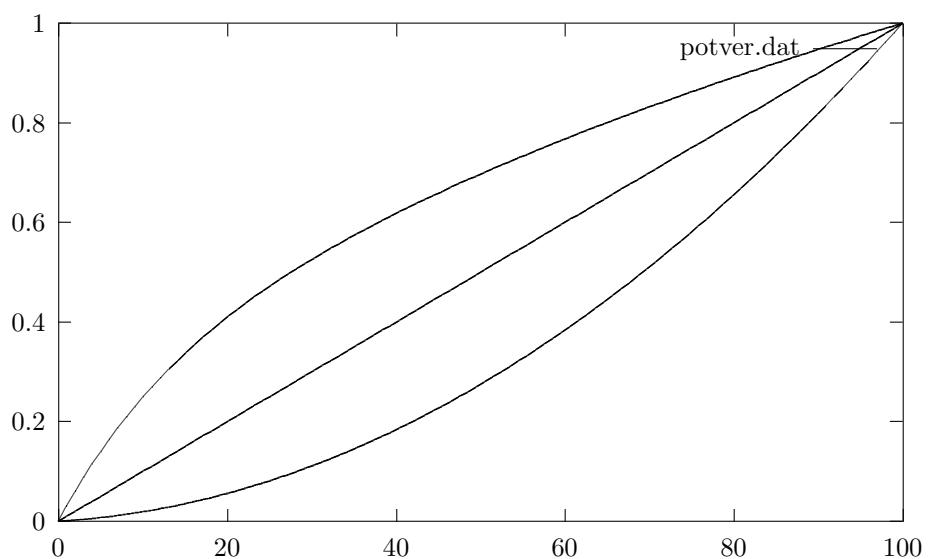


Abb. 2.6: Potenzverteilungen  $Q_3(x)$  mit  $m = 0, 5, 1, 0$  und  $2, 0$  (von links nach rechts) und  $x_{max} = 100$

hier gilt, dass es kein Naturgesetz gibt, nach dem eine Dispersitätsverteilung normalverteilt sein müßte. Die Definition der Normalverteilung lautet:

$$q(t) = \frac{\exp\left(-\frac{t^2}{2}\right)}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.31)$$

$$Q(t) = \int_{z=-\infty}^{z=t} q(z) dz \quad (2.32)$$

mit folgenden Substitutionen:

$$t = \frac{x - x_{50}}{s} \quad (2.33)$$

für die lineare Normalverteilung und:

$$t = \ln \frac{x - x_{50}}{s} \quad (2.34)$$

für die logarithmische Normalverteilung. Der Medianwert  $x_{50}$  (50 %-Wert) ist der Lageparameter der Verteilung, die Standardabweichung  $s$  der Streuungsparameter. Sie kann wie folgt ermittelt werden:

$$\begin{aligned} s &= \ln \frac{x_{84}}{x_{50}} \\ &= \ln \frac{x_{50}}{x_{16}} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Diese Verteilung kann bei allen Mengenarten (Anzahl, Fläche, Masse usw.) angewendet werden. In einem entsprechenden Netz bedeutet die Umrechnung von einer Mengenart auf eine andere eine Parallelverschiebung der Verteilungssummenkurve.

### 2.4.3 RRSB-Verteilung (DIN 66145)

Die Definition der ROSIN-RAMMLER-SPERLING-Verteilung in der von BENNETT angegebenen Form lautet:

$$\begin{aligned} R(x) &= 1 - Q_3(x) \\ &= \exp\left(-\left(\frac{x}{x'}\right)^n\right) \end{aligned} \quad (2.36)$$

Sie erfreut sich im Kohlebergbau einer gewissen Beliebtheit.  $R(x)$  ist der (Sieb-)Rückstand,  $x'$  der Lageparameter,  $n$  der Streuungsparameter. Es gilt:

$$\begin{aligned} Q_3(x') &= \exp(-1) \\ &= 0,632 \end{aligned} \quad (2.37)$$

Im feinen Bereich geht die RRSB-Verteilung in die Potenzverteilung über (Abbruch der exp-Reihe nach dem ersten veränderlichen Glied):

$$Q_3(x) = 1 - 1 + \left(\frac{x}{x'}\right)^n - \frac{1}{2}\left(\frac{x}{x'}\right)^{2n} + \dots \quad (2.38)$$

Durch zweimaliges Logarithmieren der Gleichung 2.36 erhalten wir die Gleichung einer Geraden:

$$\ln \ln \frac{1}{1 - Q_3(x)} = n * \ln x - n * \ln x' \quad (2.39)$$

oder mit dem dekadischen Logarithmus:

$$\lg \lg \frac{1}{1 - Q_3(x)} = n * \lg x - n * \lg x' + \lg \lg e \quad (2.40)$$

In einem entsprechenden Netz stellt sich also eine RRSB-Verteilung als Gerade dar. Die Firma Schleicher + Schüll hat ein RRSB-Netzpapier unter der Bezeichnung *Körnungsnetz* vertrieben. In der alten DIN 4190 wurde es als *Doppellogarithmisches Körnungsnetz* bezeichnet

Zu allen drei Verteilungen gibt es genormte Netzpapiere mit Randmaßstäben, die die grafische Auswertung erleichtern, aber im Zeitalter der Computer keine nennenswerte Rolle mehr spielen.

## 2.5 Vergleich zweier Stichproben

Gelegentlich muss man entscheiden, ob zwei leicht unterschiedliche Stichproben oder die daraus ermittelten Verteilungen aus

derselben Grundgesamtheit stammen (sich nicht signifikant unterscheiden) oder ob sie zu verschiedenen Grundgesamtheiten gehören (sich signifikant unterscheiden). Die Antwort liefern statistische Testverfahren. Wilcoxon ...

Eine andere Fragestellung geht davon aus, dass sich zwei Stichproben oder ihre Verteilungen unterscheiden – weil sie aus verschiedenen Versuchen stammen – und ermittelt den Unterschied quantitativ. Hierzu bildet man Differenzen oder Quotienten von Verteilungen.

### 2.5.1 Statistische Tests

### 2.5.2 Summen und Quotienten

## 2.6 Memo statistische Beschreibung

- Die Auswertung beginnt mit dem Sortieren der Urliste.
- Aus der sortierten Urliste lassen sich Medianwert und Interquartilsbereich oder Interdezilbereich entnehmen.
- Je nach der Größe, in der die Mengeninhalte gemessen worden sind, ergeben sich Anzahl-, Massen- oder andere Verteilungen. Sie lassen sich ineinander umrechnen.
- Die Verteilungssumme  $Q(x)$  lässt sich ohne Klasseneinteilung berechnen (aber auch mit Klasseneinteilung). Ihre Werte gelten exakt beim zugehörigen Merkmalswert  $x$ , der bei einer Klasseneinteilung die obere Klassengrenze darstellt.
- Die Berechnung der Verteilungsdichte setzt eine Klasseneinteilung voraus. Die Klassen brauchen nicht gleich breit zu sein. Ohne Kosmetik kann die Verteilungsdichte nur als Histogramm dargestellt werden.
- Verteilungen
- Mittelwerte
- spezielle Verteilungen

- statistische Tests

# 3 Koordinatentransformationen

Umgang mit Koordinatensystemen.

## 3.1 Skalen

Koordinatentransformationen haben nichts besonderes mit der Dispersität zu tun, sondern gehören in die Schulmathematik. Da aber immer wieder Mißverständnisse festzustellen sind, handeln wir hier das Thema einmal in aller Ruhe ab.

Wir wollen eine Größe  $x$  in eine Größe  $\xi$  abbilden. Beispielsweise seien  $x$  eine Masse und  $\xi$  eine Länge. Dann schreiben wir mit einem **Maßstabsfaktor**  $m_x$ :

$$\xi = m_x x \quad (3.1)$$

woraus sich zwanglos ergibt:

$$m_x = \frac{\xi}{x} \quad (3.2)$$

Um beim Beispiel zu bleiben, wollen wir eine Masse von 1 mg auf eine Länge von 10 mm abbilden, dann ist:

$$m_x = \frac{10 \text{ mm}}{1 \text{ mg}} = 10 \text{ mm/mg} \quad (3.3)$$

Eine Masse von 12,5 mg wird dargestellt durch eine Länge von:

$$\xi = 10 \text{ mm/mg} * 12,5 \text{ mg} = 125,0 \text{ mm} \quad (3.4)$$

An die zugehörige Achse schreiben wir nicht die ziemlich uninteressanten Längen in mm, sondern die Massen in mg.

Nun wollen wir die Größe (Masse) logarithmisch darstellen. Da man von dimensionsbehafteten Größen, wie die Masse eine ist, keinen Logarithmus bilden kann, sondern nur von Zahlen, beziehen wir als erstes unsere Größe (Masse)  $x$  auf eine Bezugsgröße (Bezugsmasse)  $X$ . Einfachheitshalber wählt man als Bezugsgröße meist die Maßeinheit, aber das ist nicht zwingend. Wir erhalten eine bezogene, dimensionslose Größe  $\hat{x}$ :

$$\hat{x} = \frac{x}{X} \quad (3.5)$$

Im Beispiel obiger Masse also:

$$\hat{x} = \frac{x}{1 \text{ mg}} \quad (3.6)$$

Von der bezogenen Größe  $\hat{x}$  lässt sich der Logarithmus bilden. Den Logarithmus stellen wir als Länge dar, genau wie zuvorstehend:

$$\xi = m_x \log \hat{x} = m_x \log \frac{x}{X} \quad (3.7)$$

Der Maßstabsfaktor hat jetzt einen anderen Wert:

$$m_x = \frac{\xi}{\log \hat{x}} = \frac{\xi}{\log \frac{x}{X}} \quad (3.8)$$

Nehmen wir den dekadischen Logarithmus, so entspricht eine Einheit des Logarithmus einer Dekade der Länge, das heißt einem Längenverhältnis von 10 zu 1. Soll diese Dekade durch 120 mm dargestellt werden, so erhalten wir den Maßstabsfaktor zu:

$$m_x = \frac{120 \text{ mm}}{\log \frac{10}{1}} = \frac{120 \text{ mm}}{1} = 120 \text{ mm} \quad (3.9)$$

Im Zahlenbeispiel schreiben wir nun:

$$\begin{aligned} \xi &= 120 \text{ mm} \log \frac{12,5 \text{ mg}}{1 \text{ mg}} \\ &= 120 \text{ mm} \log 12,5 \\ &= 120 \text{ mm} 1,0969 \\ &= 131,63 \text{ mm} \end{aligned} \quad (3.10)$$

An die Achse schreiben wir wieder nicht die langweiligen mm, sondern die Werte  $\hat{x}$  der bezogenen Masse. Wenn wir den Bezugswert  $X$  erwähnen, dürfen wir sogar die Werte  $x$  der Masse an die Skala schreiben. Während die Längenskala linear geteilt ist und bleibt, ist die Massenskala logarithmisch geteilt. Die Längenskala kann mit null beginnen. Dazu ergibt sich durch Umstellen der Gleichung 3.7 die Masse  $x$ :

$$\begin{aligned} 0 \text{ mm} &= 120 \text{ mm} \log \frac{x}{X} & (3.11) \\ 0 &= \log \frac{x}{X} \\ \frac{x}{X} &= 1 \\ x &= X \\ x &= 1 \text{ mg} \end{aligned}$$

Zum Nullpunkt der Längenskala gehört also die Bezugssgröße  $X$ . Auch wenn die zu logarithmierende Größe von Natur aus dimensionslos ist, brauchen wir die Bezugssgröße zum Festlegen des Skalenbeginns. Logarithmische Skalen haben im Endlichen keinen Nullpunkt, die Masse 0 mg ist nicht darstellbar.

## 3.2 Zweidimensionale Diagramme

### 3.2.1 Doppellogarithmisches Netz

Wir wählen cartesische Koordinaten und haben zwei Achsen, für die das im vorigen Abschnitt Gesagte gilt. Wollen wir die **Potenzverteilung** (Abschnitt 2.4.1 auf Seite 58) als Gerade darstellen, brauchen wir ein Diagramm mit zwei logarithmisch geteilten Achsen, ein doppellogarithmisches Netz (Gleichung 2.30):

$$\log Q_3(x) = m * \log x - m * \log x_{max} \quad (3.12)$$

Auf der x-Achse soll eine Dekade auf 80 mm abgebildet wer-

den. Dann erhalten wir gemäß Gleichung 3.8:

$$m_x = \frac{\xi}{\log \hat{x}} = 80 \text{ mm} \quad (3.13)$$

Ein Wert von  $x = 20 \mu\text{m}$  wird bei einem Bezugswert  $X = 5 \mu\text{m}$  durch eine Länge  $\xi$  dargestellt:

$$\begin{aligned} \xi &= m_x \log \frac{x}{X} \\ &= 80 \text{ mm} \log \frac{20}{5} \\ &= 80 \text{ mm} \log 4 \\ &= 80 \text{ mm} 0,60 \\ &= 48,2 \text{ mm} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Für  $x = 100 \mu\text{m}$  erhalten wir eine Länge  $\xi = 104,1 \text{ mm}$ .

Auf der y-Achse ( $Q_3(x)$ ) entspreche eine Dekade 50 mm. Damit ergibt sich:

$$m_y = 50 \text{ mm} \quad (3.15)$$

Ein Wert der Massenverteilungssumme von  $Q_3(x) = 0,5$  wird bei einem Bezugswert  $Y = 0,01$  dargestellt durch eine Länge  $\eta$ :

$$\begin{aligned} \eta &= m_y \log \frac{y}{Y} \\ &= 50 \text{ mm} * \log \frac{0,5}{0,01} \\ &= 50 \text{ mm} * \log 50 \\ &= 50 \text{ mm} * 1,7 \\ &= 85,0 \text{ mm} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Für  $Q_3(x) = 1,0$  erhalten wir eine Länge  $\eta = 100,0 \text{ mm}$ . Wir erinnern uns: Zur Länge 0 gehören die Bezugswerte  $X$  bzw.  $Y$ .

Was bedeutet ein Längenintervall  $\Delta\xi$ ? Wir schreiben:

$$\Delta\xi = \xi_2 - \xi_1 \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned}
 &= m_x \log \frac{x_2}{X} - m_x \log \frac{x_1}{X} \\
 &= m_x \log \frac{x_2 * X}{x_1 * X} \\
 &= m_x \log \frac{x_2}{x_1}
 \end{aligned}$$

Einem Längenintervall  $\Delta\xi$  entspricht also – erwartungsgemäß – ein Quotient oder Verhältnis der ursprünglichen Größe  $x$ .

### 3.2.2 RRSB-Netz

Auch die **RRSB-Verteilung** kann in einem entsprechenden Netz als Gerade gezeichnet werden.

...

### 3.2.3 Log-Normal-Netz

...

### 3.2.4 Abszissensubstitution

Fordert man, dass auch bei einer irgendwie transformierten oder substituierten Abszissenachse die Fläche unter der Verteilungsdichtekurve gleich 1 und die Flächen unter den einzelnen Säulen des Histogramms gleich den entsprechenden Mengenanteilen sein sollen<sup>1</sup>, muss man auch die Ordinatenwerte umrechnen.

Aus einer Verteilungsdichte  $q(x)$  werde durch die Abszissensubstitution  $\xi = \varphi(x)$  die Verteilungsdichte  $\check{q}(\xi)$ . Dann schreibt sich obige Forderung:

$$q(x) \Delta x = \check{q}(\xi) \Delta \xi \quad (3.18)$$

---

<sup>1</sup>Diese Forderung stammt aus der Zeit, als man die Mengenanteile durch Planimetrieren oder Auszählen von Karos bestimmt hat. Seit es überall von Computern wimmelt, bestimmt man die Mengenanteile numerisch.

woraus sich für die Ordinaten der transformierten Darstellung ergibt:

$$\check{q}(\xi) = q(x) \frac{\Delta x}{\Delta \xi} \quad (3.19)$$

Beispiel:

$$\begin{aligned} \xi &= \ln x & (3.20) \\ \frac{\Delta \xi}{\Delta x} &= \frac{1}{x} \\ \check{q}(\xi) &= x * q(x) \end{aligned}$$

Durch die Transformation verschiebt sich das Maximum der Verteilungsdichte, es fällt nicht mehr mit dem Modalwert zusammen. Man muss wissen, was man aus dem Diagramm herauslesen will.

### 3.3 Verschiebungen

Fangen wir mit einer linear geteilten Skala an. Eine Verschiebung des Nullpunktes ist gleichbedeutend mit der Addition einer Konstanten  $a$  zu den Werten:

$$\xi = x + a \quad (3.21)$$

Der Nullpunkt der  $\xi$ -Skala liegt bei  $x = -a$ , der Nullpunkt der  $x$ -Skala bei  $\xi = a$ .

Verschieben wir eine logarithmische Skala um eine feste Länge  $\alpha$ , so bedeutet das eine Multiplikation der ursprünglichen Werte mit  $B^\alpha$ , wobei  $B$  die Basis der Logarithmen ist wie 10:

### 3.4 Drehungen

### 3.5 Polarkoordinaten

### 3.6 Memo Koordinatentransformationen

- Eine Größe  $x$  lässt sich über einen Maßstabsfaktor  $m_x$  in eine Größe  $\xi$  abbilden. Ist die Größe  $\xi$  eine Länge, so können wir sie auf einer Skala darstellen.
- Um den Logarithmus einer Größe darstellen zu können, muss diese durch einen Bezugswert derselben Dimension dividiert werden. Zum Bezugswert gehört die Länge null auf der Skala.

Krieg, Handel und Piraterie,  
dreieinig sind sie, nicht zu trennen.  
GOETHE, Faust II

## 4 Kennzeichnen einer Trennung

Trennverfahren trennen die Probe nach einem Merkmal in mindestens zwei Teilmengen gänzlich und dauerhaft. Der Trennschnitt wird durch seine Lage und seine Schärfe gekennzeichnet.

### 4.1 Trennkurve

Wir können ein disperses System (Probe, Aufgabegut, Grundgesamtheit) nach vier Gesichtspunkten in zwei oder mehr Teilmengen zerlegen oder trennen:

- nach der Menge (Anzahl, Masse): Teilen (Probeteilung), siehe
- nach dem Dispersitätsmerkmal: Klassieren oder Trennen (im engeren Sinn),
- nach der stofflichen Zusammensetzung, der Dichte oder der Form: Sortieren,
- nach dem Aggregatzustand oder der Phase (fest – flüssig – gasförmig): Abscheiden.

Mischformen sind in der Regel unerwünscht, kommen aber vor. Jede Zerlegung in obigem Sinn ergibt sich aus dem Zusammenwirken von Eigenschaften des Gutes und des Verfahrens. Trennungen im engeren Sinn (Klassierungen) werden in DIN 66 142 Teil 1 bis 3 (Grundlagen, analytische/technische Trennungen) beschrieben.

Beim Klassieren bezeichnet man die in den Prozess eingehende Gutmenge als **Aufgabegut**, die Teilmengen als **Grob- und Feingut**. In anderen Zusammenhängen wird von Schwer- und Leicht-

gut gesprochen; es sind auch zahlreiche stoffspezifische Benennungen im Schwange.

Wir betrachten nun die Trennung eines Aufgabegutes (Masse  $m_A$ , Verteilung  $q_A(x)$ ) in ein Grobgut (Masse  $m_G$ , Verteilung  $q_G(x)$ ) und ein Feingut (Masse  $m_F$ , Verteilung  $q_F(x)$ ). Setzen wir voraus, dass Teilchenmassen weder verschwinden (Auflösen, Verdunsten, Verbleiben in der Apparatur) noch hinzukommen (Wachstum, Reste früherer Versuche), dann gilt für jede Teilchengröße  $x$  die (differentielle) Massenbilanz oder Fraktionsbilanz:

$$m_A(x) = m_G(x) + m_F(x) \quad (4.1)$$

und für Aufgabe-, Grob- und Feingut jeweils insgesamt die (integrale) Massenbilanz oder Gesamtbilanz:

$$m_A = m_G + m_F \quad (4.2)$$

In kontinuierlich arbeitenden Trennapparaten gelten die Bilanzen für die Massenströme:

$$\dot{m}_A(x) = \dot{m}_G(x) + \dot{m}_F(x) \quad (4.3)$$

$$\dot{m}_A = \dot{m}_G + \dot{m}_F \quad (4.4)$$

Die Bilanzen lassen sich auch für die entsprechenden Konzentrationen aufstellen (Masse Feststoff pro Volumen Suspension).

Diese Überlegung gilt nicht nur für Massen, sondern ebenso für Anzahlen oder andere Mengenarten. Die Zahlenwerte ändern sich beim Wechsel der Mengenart, aber es muß immer der Mengeninhalt des Grobgutes plus Mengeninhalt des Feingutes den Mengeninhalt des Aufgabegutes ergeben.

Für den Grobgut-Massenteil oder Gesamtabscheidegrad  $g$  und den Feingut-Massenanteil oder Gesamtdurchlassgrad  $f$  gilt:

$$g = \frac{m_G}{m_A} \quad f = \frac{m_F}{m_A} \quad g + f = 1 \quad (4.5)$$

oder durch Massenströme ausgedrückt:

$$g = \frac{\dot{m}_G}{\dot{m}_A} \quad f = \frac{\dot{m}_F}{\dot{m}_A} \quad g + f = 1 \quad (4.6)$$

Bei Abscheidern zur Gasreinigung ist ein Dekontaminierungsfaktor  $DF$  gebräuchlich:

$$DF = \frac{1}{f} = \frac{\dot{m}_A}{\dot{m}_F} \quad (4.7)$$

wobei hier unter Feingut das Material zu verstehen ist, das mit dem Reingasstrom weiterströmt. Ein hoher Dekontaminierungsfaktor bedeutet also eine gute Reinigungswirkung. Die Werte  $f$  und  $g$  hängen von der Mengenart ab.

Weiterhin folgen:

$$q_A(x) = g * q_G(x) + f * q_F(x) \quad (4.8)$$

$$Q_A(x) = g * Q_G(x) + f * Q_F(x) \quad (4.9)$$

Die Trennkurve  $T(x)$  (Trennfunktion, Trenngradkurve, TROMPKurve, Fraktionsabscheidegrad) ist definiert als:

$$T(x) = \frac{g * q_G(x)}{q_A(x)} \quad \text{für } q_A(x) > 0 \quad (4.10)$$

Sie ist also über das Grobgut definiert. Das ist Willkür, aber man muß sich festlegen. Weil im Nenner der Trennkurve die Verteilung des Aufgabegutes steht, ist sie zunächst nur dort definiert, wo auch Aufgabegut vorhanden ist. Es erscheint sinnvoll, die Trennkurve in folgender Weise zu extrapolieren:

$$\begin{aligned} T(x) &= 0 \quad \text{für } x < x_{min} \\ T(x) &= 1 \quad \text{für } x > x_{max} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Wir nehmen an, dass sich die Trenngrade bei einer Ausweitung der Verteilung des Aufgabegutes nicht von denen an den bekannten Grenzen  $x_{min}$  und  $x_{max}$  unterscheiden. Die Annahme ist nicht immer berechtigt, es gibt Trennprozesse mit einem Minimum oder Maximum des Trenngrades.

Mit Hilfe von Gleichung 4.8 lässt sich die Trennkurve auch über das Feingut ausdrücken:

$$T(x) = \frac{q_A(x) - f * q_F(x)}{q_A(x)} = 1 - \frac{f * q_F(x)}{q_A(x)} \quad (4.12)$$

oder ohne die Verteilung des Aufgabegutes:

$$T(x) = \frac{g * q_G(x)}{g * q_G(x) + f * q_F(x)} \quad (4.13)$$

Aus der Gleichung 4.8 folgt mit  $g + f = 1$  auch:

$$g = \frac{q_A(x) - q_F(x)}{q_G(x) - q_F(x)} \quad (4.14)$$

so dass wir die Trennkurve auch ohne den Grobgut-Massenanteil  $g$  schreiben können:

$$T(x) = \frac{\frac{1 - \frac{q_F(x)}{q_A(x)}}{1 - \frac{q_F(x)}{q_G(x)}}}{\frac{q_A(x)}{q_G(x)}} \quad (4.15)$$

Kennt man zusätzlich zu den drei Verteilungen noch die Massenanteile, so lässt sich eine Fehlerrechnung anstellen.

Ersetzen wir in der Definitionsgleichung 4.10 die Verteilungsdichten gemäß:

$$q(x) = \frac{m(x)}{m * \Delta x} \quad (4.16)$$

so erhalten wir:

$$\begin{aligned} T(x) &= g \frac{m_G(x)}{m_G * \Delta x} \frac{m_A * \Delta x}{m_A(x)} \\ &= g \frac{m_G(x)}{m_A(x)} \frac{m_A}{m_G} \\ &= \frac{m_G(x)}{m_A(x)} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Es ist also der Trenngrad  $T(x)$  innerhalb einer schmalen Klasse gleich dem Quotienten aus Grobgutmasse und Aufgabegutmasse in dieser Klasse. Da sich die anderen Mengenarten durch Multiplikation der Massen mit einem innerhalb der Klasse konstanten Faktor (z. B. 1/mittlere Teilchenmasse in der Klasse) ergeben, der sich in obiger Gleichung herauskürzt, ist der Trenngrad unabhängig von der Mengenart.

Obwohl die Trennkurve  $T(x)$  oft wie eine Verteilungssummenkurve  $Q(x)$  aussieht – gestreckte S-Form – stellt sie *keine* statistische Verteilung dar, sondern ist der Quotient zweier Verteilungsdichten. Während eine Verteilungssummenkurve monoton steigen muss, können Trennkurven von Abscheidern ein Minimum aufweisen.

Die ideale Trennung ist durch eine Senkrechte (Parallele zur Ordinatenachse, Sprungfunktion) gekennzeichnet, die ideale Teilung durch eine Waagrechte (Parallele zur Abszissenachse).

#### ABBILDUNG

Bei realen Trennungen treten Vorgänge wie Zerkleinern oder Agglomerieren auf, die zu Anomalien der Trennkurve führen. Wir wollen unterscheiden zwischen Anomalien, bei denen die Mengenbilanz:

$$m_A = m_G + m_F$$

erhalten ist und solchen, bei denen sie verletzt ist:

$$m_A > m_G + m_F$$

In letzterem Fall geht uns also Gut bei der Trennung verloren (und taucht möglicherweise bei einer späteren Trennung wieder auf). Der Fall, dass wir Gut dazugewinnen, ist analog zu behandeln.

Wie wirkt sich eine Zerkleinerung bei Erhaltung der Mengenbilanz auf die Trennkurve aus?

Was bewirkt umgekehrt eine Agglomeration während der Trennung?

Unter **Spritzkorn** versteht man ein Verschleppen vorzugsweise sehr grober Teilchen durch Abprallen an Wänden oder der-

gleichen in das Feingut. Äußerst unbeliebt bei Schleifmitteln oder Farbpigmenten.

Sehr feine Teilchen können auf Grund ihrer hohen Haftkräfte leicht mit groben Teilchen ins Grobgut verschleppt werden.

Überlagert sich der Trennung eine Teilung, so finden wir auch bei den kleinsten Merkmalswerten einen Anteil im Grobgut. Die Trennkurve beginnt mit  $T(x_{min}) > 0$ . Umgekehrt gelangt bei den größten Merkmalswerten ein Anteil ins Feingut und fehlt im Grobgut, die Trennkurve erreicht nicht den Wert 1.

Lassen wir eine Verletzung der Mengenbilanz zu ...

#### ABBILDUNGEN

Bei bekannter Trennkurve  $T(x)$  eines Trennapparates und gegebener Verteilung  $q_A(x)$  des Aufgabegutes lässt sich der Grobgut-Mengenanteil  $g$  errechnen, zumindest theoretisch:

$$g = \int_{x_{min}}^{x_{max}} T(x) q_A(x) dx \quad (4.18)$$

Damit und mit Gleichung 4.10 ergibt sich die Verteilungsdichte  $q_G(x)$  des Grobgutes zu:

$$q_G(x) = \frac{1}{\int_{x_{min}}^{x_{max}} T(x) q_A(x) dx} * T(x) * q_A(x) \quad (4.19)$$

Die Verteilungsdichte des Grobgutes ergibt sich bis auf einen konstanten Faktor durch Multiplikation der Verteilungsdichte des Aufgabegutes mit der Trennkurve. Mischungen sind zwar die Umkehrung einer Trennung oder Teilung, da es aber so etwas wie ein Fehlkorn nicht geben kann, lässt sich eine der Trennkurve analoge Kurve nicht definieren, und die Verteilung des Mischgutes ergibt sich einfach aus Gleichung 4.8 oder 4.9. Die Frage nach der Mischgüte ist eine andere Geschichte.

Da nach Abschluß der Analyse mittels eines Trennverfahrens Fein- und Grobgut für sich vorliegen, eignen sich die Trennverfahren auch zur präparativen Trennung kleiner Gutmengen. Zu

den analytischen Trennverfahren gibt es analoge technische Trennverfahren, die auf denselben Prinzipien beruhen, aber die Schwerpunkte anders setzen (Durchsatz, Energieaufwand).

## 4.2 Trenngrenze

Will man eine Trennung nicht durch eine Kurve oder Tabelle kennzeichnen, sondern durch wenige Zahlen, so gilt die erste Frage der Lage der Trennung, der **Trenngrenze**.

Unter der **präparativen Trenngrenze**, auch Median-Trenngrenze genannt,  $x_p$  oder  $x_{50}$  versteht man den Merkmalswert, bei dem der Trenngrad  $T$  den Wert 0,5 erreicht. Dort gilt:

$$\begin{aligned} f * q_F(x) &= g * q_G(x) \\ &= \frac{1}{2} q_A(x) \end{aligned} \quad (4.20)$$

Der Wert kann der Trennkurve entnommen werden.

Die **analytische Trenngrenze**  $x_a$  ist derjenige Merkmalswert, bei dem die Fehlgutmengen gleich sind. Bei dieser Grenze findet sich im Grobgut ebenso viel fälschlicherweise dorthin gelangtes Feingut (Fehlgut im Grobgut) wie umgekehrt grobes Fehlgut im Feingut:

$$g \int_{x_{min}}^{x_a} q_G(x) dx = f \int_{x_a}^{x_{max}} q_F(x) dx \quad (4.21)$$

Da die Fehlgutmengen gleich sind, verfälschen sie die Grob- und Feingutmengen nicht, und die aus der Trennung ermittelten Verteilungswerte sind richtig.

Bei scharfen Trennungen liegen  $x_p$  und  $x_a$  dicht beieinander, so dass man ohne großen Fehler  $x_p$  an Stelle des eigentlich richtigen Wertes  $x_a$  nehmen darf.

## 4.3 Trennschärfe

Die zweite Frage gilt der Güte oder Schärfe der Trennung, die sich im Diagramm in der Breite der Trennkurve ausdrückt. Das Trennschärfemaß  $\kappa$  nach TH. EDER ist definiert durch:

$$\kappa = \frac{x_{25}}{x_{75}} \quad (4.22)$$

mit  $T(x_{25}) = 0,25$  und entsprechend  $x_{75}$ . Für die ideale Teilung ist  $\kappa = 0$ , für die ideale Trennung  $\kappa = 1$ . Bei analytischen Trennungen erreicht man Werte bis zu 0,9. Der Écart probable (wahrscheinliche Abweichung) nach TERRA:

$$e_p = \frac{x_{75} - x_{25}}{2} \quad (4.23)$$

oder besser die dimensionslose Imperfektion:

$$I = \frac{e_p}{x_{50}} \quad (4.24)$$

sind ähnliche Maße und haben alle den Nachteil, daß sie nur die mittlere Hälfte des Trennbereiches erfassen. Man hat daher weitere Trennschärfemaße definiert, die einen größeren Bereich berücksichtigen:

$$t = \frac{x_{90} - x_{10}}{x_{50}} \quad (4.25)$$

Dieser Wert wird für die ideale Trennung zu Null. Falls kein anderer Autor ältere Rechte geltend macht, wäre mein Wunsch, folgenden Ausdruck:

$$\alpha = \frac{2(x_{84} - x_{16})}{x_{36} + x_{64}} \quad (4.26)$$

als **Trennschärfe** nach ALEX zu bezeichnen. Bei Anomalien der Trennkurve taugt kein Trennschärfemaß etwas.

#### **4.4 Memo Trennung**

- Ein Gut kann nach der Menge (Teilen), dem Dispersitätsmerkmal (Klassieren), der stofflichen Zusammensetzung oder Dichte (Sortieren) oder der Phase (Abscheiden) zerlegt werden.
- Eine Trennung wird durch die Trennkurve  $T(x)$  beschrieben, die über Grobgut und Aufgabegut definiert ist. Die Trennkurve ist keine Verteilungskurve, obwohl sie ähnlich aussieht!
- Die Lage des Trennschnitts wird durch die präparative oder die analytische Trengrenze beschrieben. Bei scharfen Trennungen fallen beide Trengrenzen praktisch zusammen. Als Trengrenze wird dann der Merkmalswert gewählt, bei dem  $T = 0,5$  ist (präparative Trengrenze).
- Die Trennschärfe wird durch verschiedene Maße beschrieben, die einen mehr oder weniger großen Ausschnitt aus der Trennkurve berücksichtigen. Bei Trennanomalien taugt kein Trennschärfmaß etwas.

## **5 Kennzeichnen einer Mischung**

### **5.1 Übersicht**

Schauen wir uns ein Beispiel aus der Pharmazie an, das jeder kennt. Wir wollen 5 mg eines pulverförmigen Wirkstoffs zu uns nehmen. Diese Menge ist so gering, dass die meisten Schwierigkeiten beim Abwägen bekämen. Außerdem wäre die Gefahr von Fehlwägungen groß, mit entsprechenden Folgen für unser Wohlbefinden. Also mischt der Hersteller den Wirkstoff mit einer großen Menge eines Füllstoffs wie Laktose (Milchzucker) oder Stärke und presst Tabletten von sagen wir 500 mg von der Mischung. In der Praxis kommen noch geringe Mengen von Bindemitteln (Gelatine, Zellulose), Gleitmitteln (Talcum) sowie Farb- und Geschmacksstoffe hinzu. In jeder Tablette sollen möglichst genau 5 mg des Wirkstoffs enthalten sein. Wie man das erreicht, ist zwar interessant, aber nicht unser Thema. Wir wollen nur wissen, wie sich die Güte der Mischung kennzeichnen lässt.

### **5.2 Mischungszustände**

#### **5.2.1 Vollständige Entmischung**

#### **5.2.2 Ideale Homogenität**

#### **5.2.3 Zufallsmischung**

### **5.3 Mischgüte**

### **5.4 Memo Mischung**

## 6 Fehleranalyse

Das Ergebnis einer Dispersitätsanalyse besteht vor allem aus Fehlern. Was lässt sich über die Fehler sagen?

### 6.1 Übersicht

Das Ergebnis, das letzten Endes bei einer Dispersitätsanalyse herauskommt, ist mit einer Vielzahl von Fehlern oder Unsicherheiten behaftet. Man spricht von Fehlern, Abweichungen, Streuungen, Unsicherheiten, Ungewissheiten, Unvollkommenheiten und meint damit, dass man einen als existent vorausgesetzten wahren Wert nicht genau bestimmen kann, auch wenn man alles richtig macht. Diese Unsicherheiten muss man kennen, um nicht zu viel aus dem Ergebnis einer Messung herauszulesen. Quellen von Unsicherheiten sind:

- Unscharfe Definition der Messgröße
- systematische und zufällige Probenahmefehler
- Streuung der Messgröße (Verteilung)
- systematische und zufällige Messfehler
- Rundungsfehler, Näherungsfehler

In der Dispersitätsanalyse sind bereits einige Messgrößen nur unscharf definiert. Was ist die *Länge* eines Teilchens, was ist seine *Oberfläche*? Erst durch die Angabe einer längeren Liste von Begleitumständen lassen sich die Messungen so weit beschreiben, dass eine Wiederholung zu denselben Ergebnissen innerhalb annehmbarer Fehlergrenzen führt. Bei Vergleichsversuchen zwischen Laboratorien muss meist die Messvorschrift ausgefeilt werden, ehe

man zu übereinstimmenden Ergebnissen gelangt. DIN-Normen sind ein erster Schritt auf dem Weg, aber selten ausreichend.

Die Abweichungen der letztlich untersuchten Probe von der zu kennzeichnenden Grundgesamtheit wird im Kapitel 8 *Probenvorbereitung* auf Seite 86 näher erläutert. Bereits die Anschauung legt nahe, dass einige Krümel unter dem Mikroskop den Inhalt eines Sackes oder Silos Zement nicht immer zuverlässig kennzeichnen.

Die meisten Größen zur Beschreibung disperter Systeme sind im Sinne der Statistik verteilt, lassen sich also nicht durch einen einzigen Zahlenwert (plus Einheit) darstellen. Andererseits erfordert die weitere Arbeit die Beschränkung auf einen oder zwei Zahlenwerte, man muss Information opfern. Der Kunde will *Kristallzucker fein* und interessiert sich nicht für die Ästhetik von Verteilungskurven.

Unsere Messverfahren machen keine Ausnahme von der übrigen Metrologie (Messkunde). Es kommt allerdings oft vor, dass die Ungenauigkeit der eigentlichen Messung von Masse, Zeit, Temperatur, Länge und dergleichen gegenüber den anderen Einflüssen vernachlässigt werden kann.

Schließlich werden durch die Auswertung Fehler in das Ergebnis getragen. Das fängt bei der Klasseneinteilung an und hört beim Ziehen von Ausgleichskurven eines bestimmten Typs durch die Messpunkte auf.

## 6.2 Statistischer und systematischer Fehler

Bei Messungen aller Art – nicht nur in der Dispersitätsanalyse – macht man Fehler, die sich in zwei Arten einteilen lassen.

Misst man beispielsweise den Durchmesser einer Kugel mehrmals, so streuen die Meßwerte um einen Mittelwert. Dieser Fehler, der noch genauer zu definieren ist, wird statistischer oder zufälliger Fehler genannt. Er ist unvermeidbar und hat viele Ursachen. Man kann ihn nur durch Wiederholungen der Messung verkleinern.

Im Gegensatz zum statistischen Fehler liegt die Ursache eines systematischen Fehlers in einem Fehler des Meßgerätes oder der Durchführung der Messung oder in einer Vernachlässigung von Einflussgrößen wie Reibung oder Trägheit. Eine Wiederholung ändert nichts an dem Fehler. Er kann nur durch sorgfältige Beobachtung und Analyse des Messverfahrens erkannt und beseitigt werden. Vergleiche mit anderen Messverfahren oder -geräten helfen manchmal bei der Aufdeckung des Fehlers. Der Einfluss von Vernachlässigungen lässt sich oftmals rechnerisch abschätzen. Dieser Fehler hat ein Vorzeichen, die (falsch) gemessenen Werte sind alle entweder größer oder kleiner als der richtige Wert. Ein falsch gehende Uhr oder ein falscher Wert der Viskosität einer Sedimentationsflüssigkeit sind Beispiele. Sogar noch bei der Auswertung der Messungen mittels eines Computers können infolge eines fehlerhaften Programms systematische Fehler entstehen.

Statistische Fehler addieren sich geometrisch:

$$F_{\text{gesamt}}^2 = F_{\text{Probenahme}}^2 + F_{\text{Messung}}^2 \quad (6.1)$$

Es hilft nichts, einen der beiden Teilfehler sehr klein im Vergleich zu dem anderen zu machen.

### 6.3 Memo Fehleranalyse

- Wir unterscheiden zufällige (statistische) und systematische Fehler.
- Zufällige Fehler sind unvermeidlich, man kann sie nur verkleinern.
- Systematische Fehler müssen vermieden werden. Ein allgemein gültiges Rezept dafür gibt es nicht.

## 7 Teilchen und Felder

Hier werden die Wechselwirkungen zwischen Teilchen und Feldern untersucht. Die Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln bei den einzelnen Messverfahren gebraucht.

### 7.1 Übersicht

Ein einzelnes Teilchen in einem Feld beeinflusst dieses und wird von diesem beeinflusst. Teilchen und Feld üben eine Wechselwirkung aufeinander aus. Wir können zwei Grenzfälle unterscheiden:

- Das Teilchen wird beeinflusst, das Feld praktisch nicht,
- das Feld wird beeinflusst, das Teilchen praktisch nicht.

Ein Beispiel für den ersten Grenzfall ist das Schwerefeld, das eine Kraft (Gewicht) auf das Teilchen ausübt, aber durch die vergleichsweise winzige Masse des Teilchens nicht verändert wird. Den zweiten Grenzfall finden wir im elektromagnetischen Feld (Licht), in dem das Teilchen das Licht streut, aber selbst keine Veränderungen oder Krafteinwirkungen erfährt, so lange die Energiedichten nicht zu hoch werden.

Die Felder werden immer als homogen und stationär angenommen, um ihre Beschreibung einfach zu halten.

### 7.2 Memo Teilchen und Felder

Una espiga es todo el trigo.  
OCTAVIO PAZ, Refranes

## 8 Probenvorbereitung

Hier geht es um die Probenahme, die Probenteilung und allgemeine Gesichtspunkte bei der Vorbereitung der Proben. Fehler bei der Probenvorbereitung sind später nicht wieder gutzumachen.

### 8.1 Probenahme – warum und wie?

Stellen wir uns einen Bananenfrachter vor, der im Hamburger Hafen festmacht. Wir wollen die Qualität der Bananen beurteilen, begießen uns an Bord und fangen an zu essen. Nach einer Weile ist der Frachter leer und wir liefern unser Urteil ab. So geht es nicht, aus zwei Gründen:

- die Gutmenge, die Grundgesamtheit, ist für das Analyseverfahren zu groß,
- die Grundgesamtheit wird durch die Analyse vernichtet.

Wir müssen daher aus der Grundgesamtheit eine Teilmenge, das heißt eine **Probe** (E: sample, F: échantillon) oder mehrere, entnehmen (**Probenahme**, E: sampling, F: échantillonnage), um sie dem Labor zur Analyse zu übergeben. Dass wir eine vollständige Grundgesamtheit einer zerstörungsfreien Analyse zuführen, ist zwar denkbar, aber selten.

Das Problem ist teilweise das gleiche wie bei einem Mikrozensus, bei dem eine kleine Anzahl von Haushalten befragt und das Ergebnis auf die gesamte Bevölkerung übertragen wird. Für eine tiefer gehende Behandlung des Themas sei auf die im Anhang genannten Bücher von KARL SOMMER und TERENCE ALLEN verwiesen.

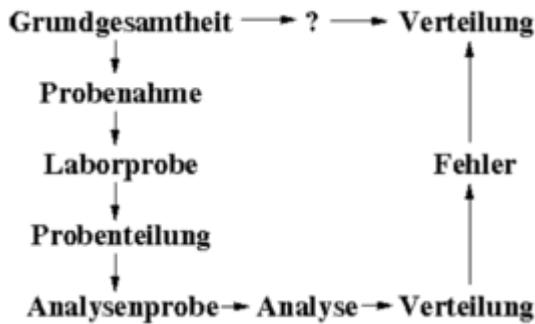


Abb. 8.1: Von der Grundgesamtheit zur Verteilung

Die erste Frage gilt der Grundgesamtheit. In obigem Beispiel ist die Antwort einfach: die Ladung des Bananenfrachters. Bei Gutströmen (Erdöl, Luft) wird die Lage schwieriger. Wir müssen Anfang und Ende der zu untersuchenden Grundgesamtheit festlegen. Die zweite Frage gilt dem zu untersuchenden Merkmal. Was wollen wir analysieren, wissen? Es ist zweckmäßig, vor Beginn der Arbeit zu klären, welche Grundgesamtheit oder Gutmenge nach welchem Merkmal zu beurteilen ist, damit nicht später Streitigkeiten auftreten.

Die dem Labor zugeführte Probe (**Laborprobe**, E: laboratory sample, F: échantillon de laboratoire) kann für das Analyseverfahren zu umfangreich sein. Beispielsweise werde dem Labor eine Probe von 1 kg angeliefert, wir brauchen für die Analyse jedoch nur 10 g. Das Umgekehrte kommt selbstklar auch vor: Wir hätten gern 1 kg und bekommen nur 10 g. Aber das ist eine andere Bauweise, wir betrachten hier nur eine zu umfangreiche Probe. Diese ist – unter Umständen in mehreren Stufen – zu teilen (**Probenteilung**, E: sample reduction, sample dividing, sample splitting, F: division d' échantillons), ehe wir mit der Untersuchung der **Analysenprobe** (E: measurement sample, F: échantillon d'analyse) beginnen. Wir hoffen, daß unser Analysenergebnis ausreichend genau und zuverlässig die Grundgesamtheit kennzeichnet (reprä-

sentiert). In Abbildung 8.1 wird dieser Sachverhalt schematisch dargestellt:

- Wir wüssten gern die Verteilung eines Merkmals in der Grundgesamtheit, können diese jedoch aus verschiedenen Gründen nicht messen.
- Daher entnehmen wir aus der Grundgesamtheit eine Probe und schicken sie ans Labor (Laborprobe).
- Das Labor teilt die Laborprobe auf einen für die vorgesehen Analyse geeigneten Umfang herunter (Analysenprobe).
- Die Analysenprobe wird analysiert; wir erhalten eine Verteilung.
- Die aus der Analyse gewonnene Verteilung stimmt – wenn alles richtig gemacht worden ist – mit einer gewissen Unsicherheit mit der Verteilung der Grundgesamtheit überein.

Tabelle 8.1 zeigt typische Probenumfänge für gängige Analyseverfahren.

*Tab. 8.1: Typische Probenumfänge verschiedener Analyseverfahren*

Lichtmikroskopie	1 – 10 mg
Trockensiebung	10 – 1000 g
Nasssiebung	1 – 100 g
Windsichtung	10 – 100 g
Sedimentation	1 – 10 g
Gasadsorption	1 – 100 g

Probenahme und Probenteilung unterscheiden sich durch folgende Punkte:

- Die Probenahme wird meist am Produktionsort oder dergleichen (Hafen, Grube, Kieswerk, Mühle, Abluftkamin) vorgenommen.

nommen, die Probenteilung im Labor. Die Umstände unterscheiden sich stark. Bei zeitlich veränderlichen Gütern wie frischen Lebensmitteln ist an die Zeitspanne zwischen der Probenahme und der Analyse zu denken.

- Bei einer Probenteilung wird die gesamte angelieferte Probe durch den Probenteiler geschickt, so dass eine Entmischung der Probe unerheblich ist, während bei einer Probenahme der größere Teil des Gutes außen vor bleibt. Entmischt Grundgesamtheiten erfordern besondere Überlegungen.

Beide Schritte haben eine statistische und eine technische Seite, die Kosten nicht zu vergessen.

Wie wir in Abschnitt 4 *Kennzeichnung einer Trennung* auf Seite 72 sehen, lässt sich eine Teilung als eine vom Dispersitätsmerkmal unabhängige Zerlegung einer Grundgesamtheit oder Aufgabemenge auffassen und wie eine Trennung durch eine Trennkurve kennzeichnen, die bei einer idealen Teilung parallel zur Abszissenachse verläuft, während die ideale Trennung eine Parallele zur Ordinatenachse ergibt.

Bei der Probenahme und -teilung begehen wir systematische und zufällige Fehler, ebenso bei der Analyse. Ursachen für systematische (im Vorgehen liegende) und daher zu vermeidende Fehler bei der Gewinnung und Behandlung der Probe sind:

- Probenahme am falschen Ort oder zur falschen Zeit,
- Beeinflussung der Probe durch die Probenahme (Agglomerieren, Zerkleinern, Selektieren, das heißt Bevorzugen bestimmter Merkmalswerte),
- ungeeignete Lagerung, ungeeigneter Transport der Probe.

Hängt die Dispersität der Grundgesamtheit vom Ort (räumliche Entmischungen) oder von der Zeit ab, so ist die Wahl von Ort oder Zeitpunkt der Probenahme entscheidend. Bei einer Kohlehalde liegen am Fuß bevorzugt grobe Teilchen, also liefert eine Probe von dort kein richtiges Bild von der Dispersität der gesamten Halde. Die Probenahme aus einer Strömung soll die

Strömung möglichst wenig stören, darf nicht selektieren (isokinetische Absaugung) und muss an einem Ort erfolgen, wo das Gut nicht entmischt ist. Vermutlich ist ein Krümmer wegen der dort auftretenden Fliehkräfte ein ungeeigneter Ort. Proben von Schneekristallen, Blut, reifenden oder verderblichen Lebensmitteln (Milch, Käse, Wein), agglomerierenden oder sich langsam auflösenden dispersen Systemen müssen in dem für die Fragestellung entscheidenden Moment gezogen und dann fixiert oder sofort analysiert werden.

Für die Beeinflussung der Probe durch die Probenahme gibt es viele Beispiele, nicht alle sind so deutlich wie das folgende. Angenommen wir wollten die Tropfengrößenverteilung von Regentropfen untersuchen. Dazu stellen wir einen Eimer auf eine Wiese. Nach einem Regenschauer finden wir eine Regenprobe im Eimer. In Bezug auf die Niederschlagsmenge oder die chemische Zusammensetzung des Regens ist die Probe geeignet, in Bezug auf die Dispersität ist die Probe unbrauchbar. Schon die Probenahme muss im Hinblick auf die Fragestellung kritisch ausgewählt werden.

Es gibt einige Regeln, die jedoch das Hinschauen und Nachdenken nicht ersetzen:

- Probenahme möglichst aus einem Gutstrom, nicht aus einer ruhenden Gutmenge. Man erspart sich damit einen Arbeitsschritt samt den damit verbundenen, möglicherweise selektiven Einflüssen auf die Probe.
- Den Gutstrom kurzzeitig über seinen gesamten Querschnitt umzulenken ist besser als über eine längere Zeit einen Teilstrom abzuzweigen. Die Gefahr einer Selektion bei der Teilung des Gutstromes entfällt.
- Die Laborprobe aus vielen kleineren, zeitlich und/oder örtlich die Grundgesamtheit umfassenden Einzelproben zusammensetzen. Dabei eine nach Ort oder Zeit periodische Entnahme vermeiden. Man kann nie sicher sein, dass ein Produktionsprozess frei von periodischen Einflüssen ist.

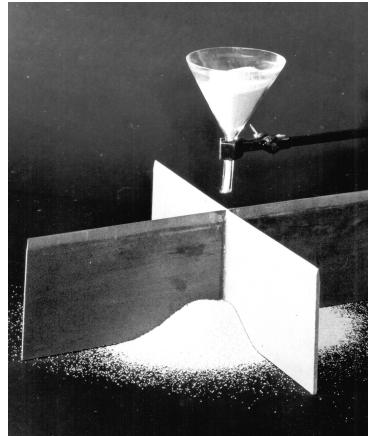


Abb. 8.2: Kegeln und Vierteln

- Beim Teilen im Labor ausnahmslos Probenteilgeräte verwenden. Einmal mit dem Löffel aus dem Vollen geschöpft, und die Probe ist nicht mehr repräsentativ für die ursprüngliche Gutmenge.
- Probeteilgeräte möglichst symmetrisch aufbauen, so dass keine Kammer oder Zelle bevorzugt oder benachteiligt wird.

Es gibt kein Kriterium, anhand dessen wir entscheiden könnten, ob eine Probe für eine Grundgesamtheit repräsentativ ist oder nicht. Wir können nur sagen, dass wir keinen Grund sehen, warum die Probe nicht repräsentativ sein sollte. In ähnlicher Weise bezeichnet ein Arzt auch keinen Patienten als gesund, er schreibt nur *ohne Befund*, wenn er keine Anzeichen einer Krankheit findet.

Ein einfaches Verfahren zum Teilen pulverförmiger Proben ist das **Kegeln und Vierteln** (E: coning and quartering, F: ???). Man lässt die Probe durch einen Trichter auf eine horizontale Unterlage auslaufen, sodass sich ein Kegel bildet. Der Kegel wird durch ein Kreuz aus Blech oder dünnem Sperrholz geviertelt. Das Kreuz kann auch schon vorher unter dem Trichter aufgestellt werden. Das Gut in gegenüberliegenden Quadranten wird vereinigt,

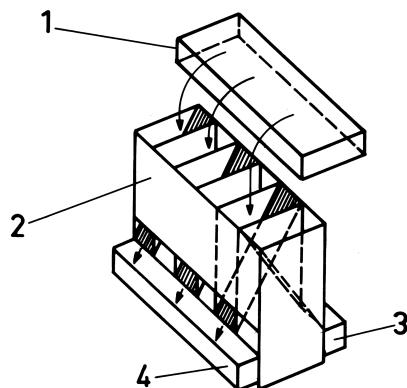


Abb. 8.3: Riffelteiler

wir erhalten also zwei annähernd gleiche Teilproben, siehe Abbildung 8.2. Das Teilen wird wiederholt, bis die Teilproben den gewünschten Umfang haben. Besser als gar keine Probenteilung.

Ein **Riffelteiler** (E: chute splitter, chute riffler, F: répartiteur de chute) besteht nach Abbildung 8.3 aus einer geraden Anzahl – etwa 12 – nebeneinander angeordneter rechteckiger Kammern oder Zellen (2), die abwechselnd in zwei links beziehungsweise rechts befindliche Behälter (3, 4) leiten. Die zu teilende Probe wird aus einem über die ganze Breite des Teilers reichenden Kasten (1) aufgegeben. Wir erhalten wie beim Kegeln und Vierteln zwei Teilproben, die sich jedoch aus mehreren Kammern speisen.

Biegt man die Zellenreihe eines Riffelteilers zu einem Ring und lässt diesen unter einer Aufgaberinne rotieren, so kommt man zum **Drehriffelteiler** (E: spinning riffler, F: diviseur rotatif), wie in Abbildung 8.4 schematisch dargestellt. Das Aufgabegut befindet sich in einem Aufgabetrichter mit zwei ruhenden senkrechten Wänden und einer schrägen vibrierenden Wand, gelegentlich auch in einem Trichter mit kreisförmigem Querschnitt. Aus der Öffnung des Trichters fließt das Gut über eine Rüttelrinne zu dem sich mit etwa 60/min drehenden Zellenring. Dieser trägt unterhalb je-

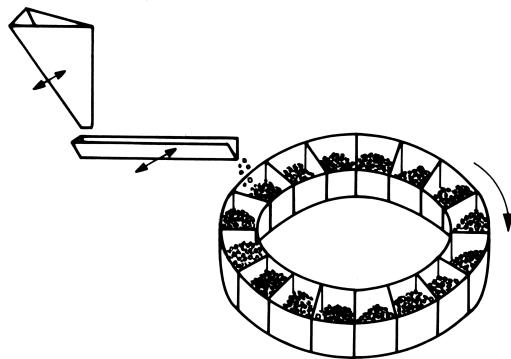


Abb. 8.4: Drehriffelteiler, schematisch

der Zelle ein Auffanggefäß. Entscheidend ist, dass die Zellen alle gleich sind, es also keinen Anlass für eine Selektion bestimmter Teilchengrößen in bestimmten Zellen gibt. Auf diese Weise lassen sich in einem Arbeitsgang etwa acht Teilproben gewinnen, die sich aus einer großen Anzahl von Einzelproben zusammensetzen. Das ist nach heutigem Stand der Technik die beste Art der Teilung pulvelförmiger, rieselfähiger Proben.

Arbeitet das vorgesehene Analyseverfahren mit einer Suspension, so kann es zweckmäßig sein, bereits von der Laborprobe eine Suspension herzustellen und diese zu teilen. Voraussetzung für eine erfolgreiche Teilung in der Suspension ist, dass die Sinkgeschwindigkeit der größten Teilchen in der Suspension gering ist. Während der Dauer des Teilungsvorgangs darf sich die Suspension praktisch nicht entmischen. Zur Berechnung der Sinkgeschwindigkeit siehe Kapitel 10, Sedimentationsverfahren, ab Seite 115.

Zur Probenahme finden sich zahlreiche, meist produktbezogene Normen. Beispiele:

- DIN 55350/14: Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik; Begriffe der Probenahme

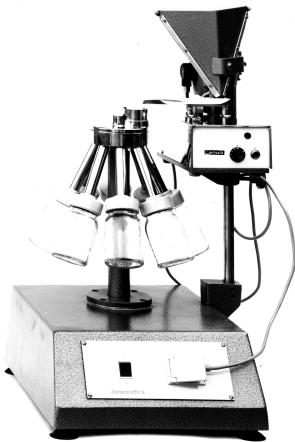


Abb. 8.5: Drehriffelteiler, Prototyp der Fa. Retsch, Schüttvolumen des Aufgabegutes etwa 1 l

- ISO 14488: Particulate materials – Sampling and sample splitting for the determination of particulate properties
- DIN 10306: Stärke und Stärkeerzeugnisse, Probenahme
- DIN 10327: Milch und Milchprodukte; Probenahmetechnik
- DIN EN ISO 948: Gewürze und würzende Zutaten – Probe- nahme
- DIN 51061: Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe; Pro- benahme
- DIN 51701: Prüfung fester Brennstoffe; Probenahme und Probenvorbereitung
- DIN ISO 3954: Pulver für die Pulvermetallurgie; Probenah- me
- TRGS 402: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition (Aus- schuss für Gefahrstoffe)

Weitere normähnliche Regelwerke werden beispielsweise von den Berufsgenossenschaften und der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung herausgegeben. Das Arbeiten nach einer Norm oder einem Regelwerk garantiert nicht die Richtigkeit des Ergebnisses, zumindest hat man sich aber nach den anerkannten Regeln der Technik gerichtet. Beim Abweichen von einer Norm braucht man im Streitfall gute Argumente.

## 8.2 Probenumfang

Es gibt Analyseverfahren – vor allem Zählverfahren – bei denen der Umfang der Analysenprobe so gering wird, dass er die Genauigkeit der Ergebnisse beeinträchtigt, dass der unvermeidliche zufällige Fehler nicht mehr vernachlässigbar ist. Eine grobe Regel – die auch außerhalb der Krümelkunde gilt – besagt, Statistik beginne bei Tausend. Wir untersuchen ein einfaches Beispiel genauer.

In einer Grundgesamtheit von Teilchen trete das in Frage stehende Merkmal mit der unbekannten relativen Häufigkeit

$$0 \leq p \leq 1 \quad (8.1)$$

auf. Die Frage nach dem Merkmal könnte lauten *Ist das Teilchen schwerer als 1 g?* und die Antwort *ja* oder *nein*. Eine solche Fragestellung wird in der Statistik als **Urnensmodell** (E: urn model, F: modèle des urnes) bezeichnet (Urne mit schwarzen und weißen Kugeln).

Aus der Grundgesamtheit entnehmen wir nacheinander  $n$  Teilchen, um festzustellen, ob sie das fragliche Merkmal aufweisen oder nicht. Diese  $n$  Teilchen bilden eine Probe (Stichprobe) vom Umfang  $n$ . Wenn man das gerade untersuchte Teilchen vor Entnahme des nächsten nicht in die Grundgesamtheit zurücklegt, gibt die **hypergeometrische Verteilung** die Wahrscheinlichkeit dafür an, unter den  $n$  Teilchen in der Stichprobe eine bestimmte Anzahl mit dem Merkmal zu finden. Durch die Entnahme ändert sich die Zusammensetzung der Grundgesamtheit. Einzelheiten in der Wikipedia und in den Lehrbüchern der Angewandten Statistik.

Ist der Probenumfang  $n$  klein gegen den Umfang der Grundgesamtheit und gegen die Anzahl der Teilchen mit dem Merkmal in der Grundgesamtheit und gegen die Anzahl der Teilchen ohne das Merkmal in der Grundgesamtheit – so dass sich durch die Entnahme praktisch nichts an der Zusammensetzung der Grundgesamtheit ändert – so darf man die hypergeometrische Verteilung durch die **Binomialverteilung** annähern, die in Strenge für die Probennahme mit Zurücklegen gilt.

Ziehen wir mehrmals Proben mit  $n$  Teilchen, so weisen im Mittel  $np$  das fragliche Merkmal auf. Der Mittel- oder Erwartungswert  $\mu$  der Binomialverteilung ist:

$$\mu = n * p \quad (8.2)$$

Die Standardabweichung  $\sigma_\mu$  dieses Mittelwertes ist:

$$\sigma_\mu = +\sqrt{n * p * (1 - p)} \quad (8.3)$$

Ein großer Teil der Proben liefert Werte für die Merkmalshäufigkeit, die in einem Bereich  $\mu \pm \sigma_\mu$  liegen.

Eine Abschweifung zum Thema Mittel- und Erwartungswert. Es gibt in der Statistik mehrere, unterschiedlich definierte Mittelwerte. Wenn nichts weiter dazu gesagt wird, ist meist der arithmetische Mittelwert gemeint, oft auch als Durchschnitt bezeichnet. Ein Mittelwert wird aus vorhandenen, in der Vergangenheit gewonnenen Werten berechnet. Der Erwartungswert einer Zufallsvariablen hingegen ist der Wert, den die Zufallsvariable bei unbegrenzt häufiger Wiederholung des Experimentes im arithmetischen Mittel annehmen würde. Der Erwartungswert hängt nur von der Verteilung der Zufallsvariablen ab. Da wir kein Experiment unbegrenzt oft wiederholen können, ist der Erwartungswert ein theoretischer Wert.

Wir machen uns den Unterschied am Beispiel des Werfens eines Würfels klar. Werfen wir einen Würfel wiederholt hundertmal, so liegt das arithmetische Mittel der geworfenen Augenzahlen (Zufallsvariable) überwiegend zwischen 3 und 4. Dass wir hundertmal hintereinander dieselbe Augenzahl würfeln, halten wir

aus Erfahrung und aus unserer Vorstellung vom Würfeln für praktisch unmöglich. Wenn ein solches Ereignis eintrate, würden wir an der Ehrlichkeit des Würfels zweifeln, obwohl die Statistik keinen Grund liefert, das Ereignis für unmöglich zu halten. Aus der Überlegung, dass jede Augenzahl gleich wahrscheinlich ist, errechnet sich der Erwartungswert der Augenzahl zu 3,5:

$$\frac{1}{6} + \frac{2}{6} + \frac{3}{6} + \frac{4}{6} + \frac{5}{6} + \frac{6}{6} = \frac{7}{2} \quad (8.4)$$

Bemerkenswert ist, dass der Erwartungswert in diesem Beispiel nie als Augenzahl vorkommen kann.

Zurück zur Binomialverteilung. Wir wollen ja nicht wissen, wie häufig das Merkmal in den Proben vorkommt, sondern mit welcher Häufigkeit  $p$  es in der Grundgesamtheit auftritt (Gleichung 8.2):

$$p = \frac{\mu}{n} \quad (8.5)$$

Die zu  $p$  gehörige Standardabweichung  $\sigma_p$  ergibt sich für die Binomialverteilung zu:

$$\sigma_p = \frac{\sigma_\mu}{n} = +\sqrt{\frac{p(1-p)}{n}} \quad (8.6)$$

Ziehen wir mehrmals Proben, so erhalten wir im Mittel den richtigen Wert  $p$  für die Häufigkeit des Merkmals in der Grundgesamtheit, und die Werte der einzelnen Proben streuen mit der Standardabweichung  $\sigma_p$ .

In der Regel zieht man nur eine Probe und möchte wissen, mit welcher Wahrscheinlichkeit  $P$  man damit rechnen darf, dass das Messergebnis dieser Probe in einem Bereich

$$\pm f = \pm t * \sigma_p \quad (8.7)$$

um den Mittelwert  $p$  liegt, wobei  $t$  ein von der verlangten Genauigkeit abhängiger Faktor ist.

Um die Wahrscheinlichkeit  $P$  angeben zu können, muss die Binomialverteilung durch die **Normalverteilung** angenähert werden. Das ist für große Probenumfänge zulässig, in praxi ab etwa  $n = 100$ , sofern die Häufigkeit  $p$  des fraglichen Merkmals in der Grundgesamtheit nahe bei 0,5 liegt.

Für die Normalverteilung gilt, dass die gemessene Häufigkeit des Merkmals in der Probe mit einer Wahrscheinlichkeit  $P = 0,68$  in einem Bereich  $\pm\sigma_p$  um den Mittelwert  $p$  liegt, mit  $P = 0,95$  in einem Bereich  $\pm 2 * \sigma_p$  und mit  $P = 0,997$  in einem Bereich  $\pm 3 * \sigma_p$ . Weitere Werte siehe in den Tafeln der Normalverteilung.

Tab. 8.2: Erforderliche Probenumfänge für  $P = 0,95$

$f/p =$	0,001	0,01	0,02	0,05	0,10
$Q_0 = 0,2$	$16 * 10^6$	$16 * 10^4$	$4 * 10^4$	6400	1600
$Q_0 = 0,5$	$4 * 10^6$	$4 * 10^4$	$1 * 10^4$	1600	400
$Q_0 = 0,8$	$1 * 10^6$	$1 * 10^4$	2500	400	100

Wir geben uns nun eine Wahrscheinlichkeit  $P$  vor – oft den Wert 0,95 – mit der der Messwert um den wahren Wert  $p$  mit einem absoluten Fehler  $\pm f$  streuen darf. Aus  $t$  und  $f$  ergibt sich  $\sigma_p$ :

$$\sigma_p = \frac{f}{t(P)} \quad (8.8)$$

Daraus folgt mit Gleichung 8.6:

$$\sigma_p = \frac{f}{t(P)} = +\sqrt{\frac{p(1-p)}{n}} \quad (8.9)$$

In dieser Gleichung steht außer den gegebenen Größen  $f, p, t$  der gesuchte Probenumfang  $n$ . Wir lösen nach  $n$  auf:

$$n = \frac{t(P)^2}{f^2} * p * (1-p) \quad (8.10)$$

oder mit dem relativen Fehler  $f/p$ :

$$n = \frac{t(P)^2}{(f/p)^2} * \left(\frac{1}{p} - 1\right) \quad (8.11)$$

Beispiel: Der Wert  $Q_0 = 0,4$  der Anzahlverteilungssumme soll mit einem relativen Fehler von höchstens 0,05 oder 5 % bestimmt werden. Wieviele Teilchen muss die Probe mindestens umfassen? Wir wählen eine Wahrscheinlichkeit  $P = 0,95$ , daraus  $t = 2$  und erhalten aus Gleichung 8.11:

$$n = \frac{2^2}{0,05^2} * \left(\frac{1}{0,4} - 1\right) = 2400 \quad (8.12)$$

Wenn wir 2400 Teilchen auszählen, finden wir im Ergebnis bei einer bestimmten Teilchengröße  $x$  den Wert  $Q_0 = 0,4$ . Der zu diesem  $x$  gehörige Wert der Anzahlverteilungssumme der Grundgesamtheit weicht mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,95 um nicht mehr als relativ 0,05 oder absolut  $0,05 * 0,4 = 0,02$  von dem gemessenen Wert 0,4 ab. Oder anders ausgedrückt: Ziehen wir eine große Anzahl von Proben des Umfangs 2400 Teilchen, so ergeben 95 % der Proben bei  $x$  Werte der Anzahlverteilungssumme zwischen 0,38 und 0,42.

Während die Berechnung des Probenumfangs als Anzahl einfach ist, stößt die Berechnung des Probenumfangs als Volumen oder Masse auf Schwierigkeiten. Die Frage wird in dem Buch von K. SOMMER diskutiert, siehe Anhang. Glücklicherweise tritt die Frage nach dem ausreichenden Probenumfang fast nur bei Zählverfahren auf.

## 8.3 Präparation

### 8.3.1 Allgemeine Gesichtspunkte

Sand kann man ohne weitere Behandlung auf ein Sieb schütten, allenfalls ist er vorher zu waschen und zu trocknen. Proben für ein

Elektronenmikroskop müssen vor der Analyse aufwendig präpariert werden. Dabei dürfen sich die zu untersuchenden Dispersitätseigenschaften nicht in unkontrollierter Weise verändern. Interessieren Farbe oder Konzentration nicht, dürfen sich diese Eigenschaften infolge der Präparation beliebig ändern. Bei einer Abbildung ändert sich die Größe der Teilchen im Bild, aber in kontrollierter Weise, was erlaubt oder sogar gewünscht ist. Präparationsverfahren sind unter anderem:

- Abscheiden aus einer Suspension oder einem Aerosol
- Reinigen, Trocknen, Desorbieren von Oberflächenschichten (Wasserdampf)
- Dispergieren in Flüssigkeiten oder Gasen
- Verdünnen
- Vereinzeln
- Abbilden
- Fixieren

Bei der Präparation können folgende Erscheinungen die Probe beeinträchtigen:

- Ungleicher Einfluss der Präparation auf die verschiedenen Dispersitätsklassen
- Schrumpfen, Quellen
- Agglomerieren bzw. Auflösen von Agglomeraten
- Auflösen, Umkristallisieren, Wachsen großer Teilchen auf Kosten der kleinen
- Ausrichten im Raum
- Verschmutzen



Abb. 8.6: Schüttelmaschine

### 8.3.2 Dispergieren in Flüssigkeiten

Für Sedimentationsverfahren (Kapitel 10 ab Seite 115) sind die pulvelförmigen Proben in einer Flüssigkeit zu verteilen, zu dispergieren. Die erste Forderung ist, dass die Flüssigkeit die festen Teilchen nicht auflöst oder sonstwie verändert. Für die Löslichkeit von Feststoffen in Flüssigkeiten gibt es Tabellen, beispielsweise im *CRC Handbook of Chemistry and Physics*.

Niemand wird auf den Gedanken verfallen, Zucker- oder Salzkristalle in Wasser zu dispergieren. Dafür nimmt man Alkohol, Azeton, Öle oder sonst eine möglichst harmlose und preisgünstige Flüssigkeit. Zu beachten ist, dass auf Grund der großen Oberfläche feiner Teilchen schon geringe Löslichkeiten eine Rolle spielen können. Der Autor erinnert sich an eine Dispersitätsanalyse, bei der die Löslichkeit von Quarz in Wasser das Ergebnis verfälscht hat.

Mit gesättigten Lösungen zu arbeiten, ist kein Weg, da große Teilchen auf Kosten der kleinen wachsen würden, das heißt, die Suspension einem thermodynamischen Gleichgewicht zustreben würde. Außerdem wäre das Einhalten der Sättigungskonzentration schwierig.

Die zweite Forderung ist, dass die festen Teilchen möglichst vollständig voneinander getrennt werden und für die Dauer der Analyse bleiben. Für die anfängliche Trennung kann man auf mechanische Hilfen wie Röhren, Schütteln oder Ultraschall zurück-



Abb. 8.7: Ultraschalleinrichtung mit Rüssel für die Nasssiebung und Wanne zur Siebreinigung

greifen, natürlich nur in einem solchen Maß, dass die Teilchen nicht beim Dispergieren zerkleinert werden.

Um die vollständige Dispergierung aufrecht zu erhalten, greift man in vielen Fällen auf Dispersionsmittel (Dispergierhilfsmittel) zurück. Das sind Zusätze zu der Flüssigkeit, die schon in geringer Konzentration eine erneute Agglomeration der festen Teilchen erschweren, indem sie sich auf deren Oberfläche anlagern. Die Konzentration des Hilfsmittels spielt eine Rolle. Ein Beispiel ist eine 0,002-molare Lösung von Natriumpyrophosphat-Dekahydrat ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ ). Für zahlreiche Feststoffe gibt es in Normblättern und anderswo Empfehlungen für Dispergionsflüssigkeiten und -mittel. Tabelle 8.3 zeigt einen kleinen Ausschnitt aus einer Tabelle in dem Buch von CLAUS BERNHARDT; sie soll nur veranschaulichen, wie gebräuchliche Kombinationen ausschauen.

Tab. 8.3: Dispergierflüssigkeiten und -hilfsmittel

Feststoff	Flüssigkeit	Hilfsmittel
Flugasche	Wasser	Natriumpyrophosphat
Gips	Äthanol	Calciumchlorid
Kakao	Aceton, Isobutanol	–
Kalkspat	Wasser, Glyzerin	Natriumpyrophosphat
Mehl	Äthanol, Benzin	–
Quarz	Wasser	Natriumpyrophosphat
Ruß	Aceton, Äthanol	–
Zement	Isopropanol	–
Zucker	Isopropanol	–

### 8.3.3 Dispergieren in Gasen

Unter Gas ist in der Windsichtung (Kapitel 11 ab Seite 133) immer Luft zu verstehen, gegebenenfalls gereinigt, temperiert und getrocknet. Dass andere Gase, beispielsweise Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid, in geschlossenen Kreisläufen verwendet werden, ist denkbar, aber selten.

Zur anfänglichen Dispersion werden Vibrationen und hochturbulente Strömungen verwendet. Als Dispergierhilfsmittel zum Aufrechterhalten der Dispergierung dient vor allem hochdisperse amorphe Kieselsäure (hydrophobes pyrogenes Siliciumdioxid, Markenname beispielsweise Aerosil, früher von Degussa, heute von Evonik Industries). Das ist ein weißliches, lockeres Pulver mit äußerst niedriger Schüttdichte und hoher spezifischer Oberfläche. Die Primärteilchengröße liegt unter 100 nm. Lagert sich eine dünne Schicht dieser Primärteilchen auf der Oberfläche eines Teilchens des Analysengutes an, so verändert sich dessen Durchmesser und Masse praktisch nicht, vermindert aber die Agglomerationsnei-

gung. Amorphe Kieselsäure ist gesundheitlich unbedenklich; es besteht kein eigener Arbeitsplatzgrenzwert.

## **8.4 Memo Probenvorbereitung**

- In vielen Fällen lässt sich die Grundgesamtheit nicht messen, weil sie zu umfangreich ist oder weil sie bei der Messung zerstört würde.
- Deshalb wird aus der Grundgesamtheit eine Probe entnommen, die im Hinblick auf die zu messende Eigenschaft repräsentativ sein soll (Laborprobe).
- Es gibt Regeln für die Probenahme und Probenteilung, die aber nicht die Repräsentativität einer Probe garantieren. Im Labor sind die Proben erforderlichenfalls mit einem Probenteiler zu unterteilen (Analysenprobe).
- Bei kleinen Proben, wie sie bei Zählverfahren vorkommen, ist auf den Probenumfang zu achten, damit der zufällige Fehler nicht zu groß wird.
- Eine etwaige Präparation darf die zu untersuchenden Eigenschaften der Probe nicht unkontrolliert verändern.
- Zum Dispergieren in Flüssigkeiten sind je nach Analysengut unterschiedliche Flüssigkeiten und Dispergierhilfsmittel zu verwenden.
- Zum Dispergieren in Luft kann als Hilfsmittel in vielen Fällen hochdisperse Kieselsäure (Aerosil<sup>©</sup>) eingesetzt werden.

## 9 Zählverfahren

Hier geht es um Verfahren, bei denen die dispersen Elemente einzeln gemessen und die Mengeninhalte durch Zählen bestimmt werden.

### 9.1 Grundlagen

Allen Zählverfahren gemeinsam ist, daß die Inhalte der Partikelmengen durch Zählen bestimmt werden. Hierzu ist erforderlich, daß jede Partikel einzeln untersucht (in die Hand genommen, betrachtet, durch ein Meßvolumen transportiert) wird. Die Vereinzelung ist ein wesentlicher und aufwendiger Schritt aller Zählverfahren. Wir untersuchen ein maximal entmischt disperses System. Das Dispersitätsmerkmal hingegen ist je nach Meßverfahren unterschiedlich.

Die Mengenart Anzahl ist vorzuziehen, wenn die von den dispersen Elementen ausgehende verfahrenstechnische Wirkung im wesentlichen proportional der Anzahl ist und nicht der Masse oder Fläche. Das ist beispielsweise bei Verunreinigungen (Flecken in Papier oder Porzellan, Abrieb in Schmierstoffen, Staub in Treibstoffen, Glassplitter in pharmazeutischen Injektionslösungen) oder bei Kristallisat- oder Kondensationskeimen gegeben. Ferner können mangelhafte Dispergierfähigkeit, kleine Probenumfänge, ungewöhnliche Teilchenformen oder zeitliche Instabilität des dispersen Systems die Anwendung meist visueller Zählverfahren als Ausweg erfordern. Auch lassen sich Zählverfahren oftmals leichter automatisieren als andere Verfahren. Vorteile der Zählverfahren:

- Mengeninhalt als Anzahl ermittelt (Beispiel Verunreinigungen)

- Dispergierung und Messung u. U. innerhalb kurzer Zeit (on line)
- für kleine Probenumfänge geeignet
- viel Information, auch zur Form, Orientierung, Chemie usw.
- automatisierbar; bei Halbautomaten menschliche Intelligenz ausgenutzt
- zum Teil in situ (ohne Probenahme) durchführbar
- zum Teil mittels Maßstabsänderung über breiten Merkmalsbereich verwendbar

Nachteile:

- in Handarbeit aufwendig (daher nur kleine Proben möglich)
- spezielle Elektronik (oder beim PC die Software) teuer, stör-anfällig, undurchschaubar
- Teilchentransport, Vereinzelung aufwendig
- Koinzidenzfehler, Randfehler

Wir teilen die Zählverfahren in abbildenden oder indirekte Verfahren und in unmittelbare oder direkte ein<sup>1</sup>

## 9.2 Abbildende Zählverfahren

Mittelbare Zählverfahren (Bildauswertung)

### 9.2.1 Präparation der Proben

direkt aus einem Teilchenstrom, indirekt aus Haufwerk

---

<sup>1</sup>W. ALEX, Prinzipien und Systematik der Zählverfahren in der Teilchengrößenanalyse, Aufbereitungstechnik 13(1972)2, 105 - 111; 3, 168 - 182; 10, 639 - 652 und 11, 723 - 732

### 9.2.2 Abbildung

Verlust der dritten Dimension, außer bei Stereoaufnahmen oder Hologrammen.

**9.2.2.1 Gewöhnliche Kamera, Videokamera, Digitalkamera**

**9.2.2.2 Makroskop, Lupenaufnahme (einstufiges Mikroskop)**

**9.2.2.3 Lichtmikroskop (zusammengesetztes L.)**

**9.2.2.4 Laser-Scanning-Mikroskop**

**9.2.2.5 Raster-Elektronenmikroskop, Mikrosonde**

**9.2.2.6 Transmissions-Elektronenmikroskop**

**9.2.2.7 Weitere Mikroskope**

### 9.2.3 Geometrische Dispersitätsmerkmale

Umkreis, Inkreis, Martin, Feret usw.

Martin-Durchmesser: Länge der Sehne, die die Projektionsfläche des Teilchens halbiert. Orientierungsabhängig.

Feret-Durchmesser: Abstand zweier paralleler Tangenten an die Projektionsfläche des Teilchens. Orientierungsabhängig.

Projektionsfläche. Manuell (Planimeter, Vergleich mit Kreisflächen) oder mit Computerhilfe messbar. Von der räumlichen Orientierung der Teilchen abhängig: stabile oder zufällige Lage.

Für Teilchen ohne konkave Oberflächenbereiche gilt das Theorem von A. L. CAUCHY<sup>2</sup>:

$$S = 4 \bar{A} \quad (9.1)$$

Die Oberfläche ist gleich dem Vierfachen der mittleren Projektionsfläche. Für Kugeln ist das Theorem offensichtlich, es gilt aber auch unter der obigen Voraussetzung für beliebige Körper.

---

<sup>2</sup>AUGUSTIN LOUIS CAUCHY, 1789 - 1857, französischer Bauingenieur und Mathematiker, Absolvent der Ecole Polytechnique

#### **9.2.4 Auswertung**

##### **9.2.4.1 Auswertung von Hand**

##### **9.2.4.2 Halbautomatische Auswertung**

##### **9.2.4.3 Vollautomatische Auswertung**

### **9.3 Unmittelbare Zählverfahren**

#### **9.3.1 Mechanische Zählung**

Bei der mechanischen Messung und Zählung werden die Teilchen einzeln mit einer Schieblehre gemessen, durch Schablonen (kreisförmige Öffnungen) gesteckt oder auf registrierenden Waagen gewogen. Die Wägung hat den Vorteil, ein eindeutiges, von der Orientierung unabhängiges Merkmal (Masse) zu verwenden. Die Zählung fällt bei der Messung des Merkmals mit an. Die Verfahren sind auf grobe Teilchen und kleine Probenumfänge beschränkt. Bei der Klassierung und Qualitätskontrolle von Lebensmitteln (Eier, Äpfel, Tomaten) wird das Prinzip angewendet.

#### **9.3.2 Beeinflussung von Feldern**

Transportiert man die Teilchen einzeln durch ein Feld, so verursachen sie eine Störung, die von einem Sensor erfasst und in ein elektrisches Signal umgewandelt wird. Praktisch immer wird ein homogenes Feld vorausgesetzt, um die Auswertung einfach zu halten. Meist wird die Signalhöhe ausgewertet, seltener die Signalläche (Integral des Signals über die Zeit). Die Felder sind unterschiedlich:

- Schallfelder
- elektrisches Strömungsfelder
- elektromagnetisches Felder (Licht)

Ist der Zusammenhang zwischen dem Teilchenmerkmal und der Signalhöhe oder -fläche aus der Theorie quantitativ ableitbar,

kann man rechnen. Oft muss man jedoch dabei kräftig vereinfachen. Wenn sich kein einfaches Teilchenmerkmal (Projektionsfläche, Volumen, Masse) zu Grunde legen lässt, spricht man von einem Wirkungsquerschnitt und rechnet um auf den Äquivalentdurchmesser der Kugel gleicher Wirkung.

Falls man den Zusammenhang zwischen Teilchenmerkmal und Signalhöhe nicht quantitativ beschreiben kann, muss man das Gerät mit bekannten Proben eichen (kalibrieren). Oft darf sich dabei die Eichsubstanz in Eigenschaften wie Teilchenform, Brechungsindex oder Leitfähigkeit nicht zu sehr von der zu messenden Substanz unterscheiden.

Teilchentransport, Koinzidenzfehler, Randfehler

#### 9.3.2.1 Schallfelder (Z. nach Langer)

Der akustische Zähler nach G. LANGER<sup>3</sup> zieht die Störung einer Gasströmung durch ein Teilchen zur Messung heran. Die Teilchen werden mitsamt dem Gas durch eine Kapillare von 3 mm Durchmesser gesaugt, die sich an ihrem Ende auf 15 mm Durchmesser erweitert. Jedes Teilchen erzeugt ein akustisches Signal, das von einem Mikrofon in der Nähe der Erweiterung aufgenommen und in üblicher Weise elektronisch weiter verarbeitet wird. Gleichgroße Teilchen liefern Signale, deren Höhe um den Faktor 3 schwankt. Der Unterschied der durchschnittlichen Signalhöhe für Teilchen von 40 µm bis 500 µm liegt in derselben Größenordnung. Deshalb sind ohne weitere Hilfen nur Zählungen, keine Größenbestimmungen möglich. Das Gerät ist zur Zählung von Eiskristallen in Wolken verwendet worden.

#### 9.3.2.2 Elektrisches Strömungsfeld (Coulter Counter)

Der **Coulter Counter** der britischen Firma Coulter Electronics ist der bekannteste einer Gruppe von Zählautomaten, bei denen die

---

<sup>3</sup>G. LANGER, Der akustische Teilchenzähler nach Langer, Staub - Reinhaltung der Luft 28(1968)9, 359

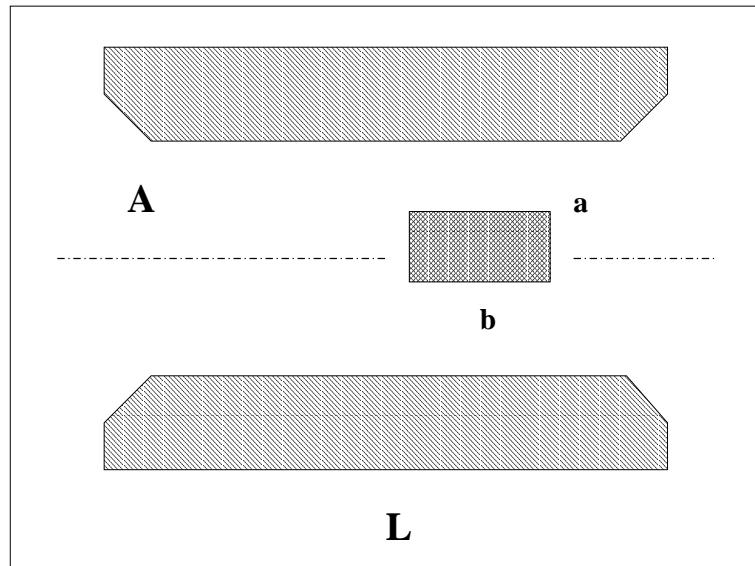


Abb. 9.1: Schema der Zählöffnung eines Coulter Counters, mit Teilchen

in einem Elektrolyten suspendierten Teilchen durch eine Zählöffnung strömen, über der ein elektrisches Feld liegt (Electrical sensing zone method). Befindet sich ein Teilchen in der Öffnung, vergrößert sich deren elektrischer Widerstand und – falls der elektrische Strom konstant gehalten wird – die über der Öffnung abfallende elektrische Spannung. Hält man die Spannung konstant, verringert sich der Strom. Der im Idealfall dem Teilchenvolumen proportionale elektrische Impuls wird ausgewertet. Ursprünglich sind diese Geräte zur Zählung und Messung von Blutkörperchen eingesetzt worden.

Wir betrachten eine mit Elektrolyt gefüllte zylindrische Zählöffnung, in der sich ebenfalls zylindrisches nichtleitendes Teilchen befindet (Abbildung 9.1).  $A$  sei die Querschnittsfläche der Zählöffnung,  $a$  die des Teilchens;  $L$  sei die Länge der Öffnung,  $b$  die des Teilchens. Dann ergibt sich der elektrische Widerstand  $R$

der Zählöffnung samt Teilchen mit dem spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho$  als Reihenschaltung zweier Teilwiderstände zu:

$$\begin{aligned} R &= \rho \left( \frac{L-b}{A} + \frac{b}{A-a} \right) \\ &= \frac{\rho}{A} \left( L - b + \frac{b}{1 - \frac{a}{A}} \right) \end{aligned} \quad (9.2)$$

Durch Reihenentwicklung des letzten Bruches für  $a/A < 1$  erhält man:

$$\begin{aligned} R &= \frac{\rho}{A} \left[ L - b + b \left( 1 + \frac{a}{A} + \frac{a}{A^2} + \dots \right) \right] \\ &= \frac{\rho}{A} \left( L + b \frac{a}{A} + b \frac{a}{A^2} + \dots \right) \end{aligned} \quad (9.3)$$

Für  $a/A \ll 1$  vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$R = \frac{\rho}{A} \left( L + b \frac{a}{A} \right) \quad (9.4)$$

Die Widerstandsänderung  $\Delta\rho$  ergibt sich somit zu:

$$\Delta\rho = R - R_0 = \frac{\rho ba}{A^2} \quad (9.5)$$

oder bezogen auf den Widerstand  $R_0$  der Öffnung ohne Teilchen:

$$\frac{\Delta\rho}{R_0} = \frac{ab}{AL} = \frac{v}{V} \quad (9.6)$$

wenn  $v$  und  $V$  die jeweiligen Volumina sind. Wesentlich ist die Proportionalität zwischen Widerstandsänderung  $\Delta\rho$  und Teilchenvolumen  $v$ .

Zum Feinen hin ist der Messbereich dadurch beschränkt, dass das Signal im Rauschen verschwindet. Auch der Elektrolyt ursacht infolge Verschmutzungen und Inhomogenitäten eine Art von Rauschen. Für eine einzelne Zählöffnung beschränkt die mit dem Teilchenvolumen wachsende Nichtlinearität zwischen Signalthöhe und Teilchenvolumen den Messbereich nach oben. Außerdem wächst die Gefahr des Verstopfens. Sehr grobe Teilchen

lassen sich auch nicht mehr im Elektrolyten in der Schwebе halten, sie sedimentieren in kurzer Zeit aus. Röhrt man stärker, hat man irgendwann eine Zentrifuge. Man müsste dann dafür sorgen, dass der gesamte Suspensionsvorrat die Zählöffnung passiert. In der Regel lassen sich mit einer Zählöffnung Teilchen messen, deren Durchmesser zwischen dem 0,02-fachen und dem 0,30-fachen des Öffnungs durchmessers liegen. Das ist immerhin ein Volumenverhältnis wie 1 zu 3375. Die kleinste handelsübliche Zählöffnung hat einen Durchmesser von 30 µm, damit lassen sich Teilchen von 0,6 bis 9,0 µm erfassen. Im Prinzip könnte man Zählöffnungen von mehreren cm Durchmesser bauen, hat dann aber Probleme mit dem Aussedimentieren und den Suspensionsmengen, die einen völlig anderen Aufbau des Messstandes erfordern.

### 9.3.2.3 Durchfluss-Fotometer (Extinktion)

Durchflusszytometer

### 9.3.2.4 Streulicht-Analysatoren

Lichtstreuung: Brechung, Reflexion, Beugung, Absorption

### 9.3.2.5 Spektrothermaler Zähler

## 9.4 Anwendungsbereich

Bei der Auswahl eines Meßverfahrens sind mehrere Gesichtspunkte gegeneinander abzuwegen. Nicht zuletzt entscheiden auch die Möglichkeiten des Labors und die Kosten. Zählverfahren kommen in Betracht:

- wenn die Aufgabenstellung Anzahlverteilungen verlangt,
- wenn die Aufgabenstellung das Merkmal Projektionsfläche oder Volumen (Coulter Counter) verlangt,
- bei kleinen Probenumfängen,

- wenn man auch Informationen über die Teilchenform haben will,
- wenn die Probe nur für eine kurze Zeit stabil ist,
- wenn die Messung schnell (automatisch) erfolgen soll,
- wenn die Probe Schwierigkeiten macht, die das Zwischenschalten intelligenter Lebensformen erfordern,
- wenn die Teilchen ungewöhnlich klein oder groß sind.

Der Teilchengrößenbereich liegt bei den unmittelbaren Zählverfahren unter  $100 \mu\text{m}$  (Ausnahme: Stecken), bei den abbildenden Verfahren ist er praktisch unbeschränkt.

## 9.5 Memo Zählverfahren

- Das Gemeinsame aller Zählverfahren ist die Bestimmung der Menganteile durch Zählen. Die Dispersitätsmerkmale sind verschieden.
- Wir unterscheiden abbildende und unmittelbare Zählverfahren, bei den unmittelbaren zwischen mechanischer Zählung und der Beeinflussung von Feldern.
- Bei der Abbildung geht in der Regel die dritte Dimension verloren. Der Abbildungsmaßstab lässt sich in weiten Grenzen ändern, Abbildungen können aufbewahrt und kopiert werden.
- Zum Messen und Zählen müssen die Teilchen einzeln vorliegen. Wir haben es mit der maximal möglichen Trennung oder Entmischung zu tun. Die Vereinzelung ist ein nicht immer einfacher Vorgang.
- Das Coulter-Prinzip verwendet das Teilchenvolumen als unmittelbares Merkmal, was bei manchen Fragestellungen sehr erwünscht ist.

- Streulicht-Analysatoren erlauben unter gewissen Bedingungen die Messung von Aerosolen *in situ*, ohne Präparation.

# 10 Sedimentation

Bei den Sedimentationsverfahren ist das Merkmal eine Sinkgeschwindigkeit. Das Absinken der Teilchen geht in einem Fluid (Gas, Flüssigkeit) entweder im Schwerefeld oder im Zentrifugalfeld vor sich.

## 10.1 Sinkgeschwindigkeit

Allen Sedimentationsverfahren ist das Dispersitätsmerkmal gemeinsam: die Sinkgeschwindigkeit der Teilchen in einer Flüssigkeit (seltener in Gasen) unter bestimmten Bedingungen. Obwohl es möglich wäre, einzelne Teilchen zu messen (zu zählen), werden die Sedimentationsverfahren praktisch immer auf Teilchenkollektive angewandt, die im Augenblick der Messung teilweise oder gänzlich entmischt sind. Die Mengenbestimmung erfolgt auf unterschiedliche Weisen.

Teilchen, deren Dichte sich von der der umgebenden Flüssigkeit unterscheidet, folgen der Schwerkraft oder dem Auftrieb und sedimentieren nach unten oder oben. In letzterem Fall spricht man auch von Aufrahmen. Die Sedimentations- oder Sinkgeschwindigkeit wird aus Messungen von Weg und Zeit ermittelt. Für manche Aufgabenstellungen reicht die Kenntnis der Sinkgeschwindigkeit; meistens rechnet man aber weiter, um auf eine Teilchenlänge zu kommen. Im einfachsten Fall trifft man dazu folgende Voraussetzungen:

- die Geschwindigkeit ist stationär (zeitlich konstant),
- es handelt sich um ein einzelnes Teilchen,
- das Medium ist unendlich ausgedehnt,

- das Medium ist in Ruhe,
- das Medium ist ein Kontinuum.

Die erste Voraussetzung besagt, dass die Sedimentationsstrecke so lang sein muß, dass schon nach einer vergleichsweise kurzen Anfangsstrecke die Endgeschwindigkeit erreicht ist. Bei feinen Teilchen ist das kein Problem. Die zweite Forderung wird durch eine niedrige Teilchenkonzentration erfüllt, bei der die Teilchen sich nicht gegenseitig beeinflussen. Punkt drei führt auf ausreichend große Sedimentationsgefäße, die auch keine Schwierigkeit darstellen. Punkt vier erfordert bei kleinen Teilchen einen gewissen experimentellen Aufwand, ist aber in Flüssigkeiten erreichbar. Gase – vor allem bei verminderter Druck – können bei feinen Teilchen nicht mehr als Kontinuum angesehen werden, die Teilchen fallen sozusagen zwischen den Gasmolekülen hindurch. Dies spielt bei der Windsichtung feiner Teilchen eine Rolle, siehe dort.

Wir setzen ein Kräftegleichgewicht zwischen Strömungswiderstand  $W$ , Massenkraft (Gewicht oder Zentrifugalkraft)  $G$  und Auftrieb  $A$  an, vernachlässigen also die Trägheit:

$$G + A + W = 0 \quad (10.1)$$

Für ein Teilchen der Dichte  $\rho_s$  mit dem Volumen  $V$  ergibt sich die Massenkraft  $G$  verursacht durch die Beschleunigung (Fall- oder Zentrifugalbeschleunigung)  $b$  zu:

$$G = \rho_s V b \quad (10.2)$$

Der Auftrieb  $A$  ist gleich der Massenkraft auf die vom Teilchen verdrängte Flüssigkeit und entgegengesetzt der Massenkraft  $G$  gerichtet:

$$A = -\rho_l V b \quad (10.3)$$

Der Strömungswiderstand  $W$  eines Teilchens mit der angeströmten Fläche (größter Querschnitt senkrecht zur Bewegungsrichtung, Spantfläche)  $P$ , das sich in einer ruhenden Flüssigkeit der

Dichte  $\rho_l$  mit der Geschwindigkeit  $w$  bewegt, ergibt sich zu:

$$W = -\frac{1}{2}c_w(Re)Pw^2\rho_l \quad (10.4)$$

Darin ist  $c_w(Re)$  der Widerstandsbeiwert als Funktion der REYNOLDS<sup>1</sup>-Zahl  $Re$ . Durch Einsetzen von  $G$ ,  $A$  und  $W$  folgt aus Gleichung 10.1:

$$w^2 = \frac{2b}{c_w(Re)} \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \frac{V}{P} \quad (10.5)$$

Für Kugeln vom Durchmesser  $x$  gilt bei laminarer Umströmung ( $Re \leq 0,25$ ) das Widerstandsgesetz von G. G. STOKES<sup>2</sup>:

$$\begin{aligned} c_w &= \frac{24}{Re} \\ &= \frac{24\eta}{wx\rho_l} \end{aligned} \quad (10.6)$$

Darin ist  $\eta$  die Viskosität des Fluids. Aus Gleichung 10.4 erhalten wir den Strömungswiderstand einer Kugel damit zu:

$$W = 3\pi\eta wx \quad (10.7)$$

aber das nur nebenbei. Ferner gilt für Kugeln:

$$\frac{V}{P} = \frac{\frac{\pi}{6}x^3}{\frac{\pi}{4}x^2} = \frac{2}{3}x \quad (10.8)$$

und wir erhalten aus Gleichung 10.5:

$$w^2 = \frac{4}{3} \frac{b}{c_w(Re)} \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} x \quad (10.9)$$

<sup>1</sup>OSBORNE REYNOLDS, 1842 - 1912, britischer Physiker und Ingenieur

<sup>2</sup>SIR GEORGE GABRIEL STOKES, 1819 - 1903, britischer Mathematiker und Physiker, Professor in Cambridge

Unter den genannten Voraussetzungen erhalten wir die Sinkgeschwindigkeit aus den Gleichungen 10.6 und 10.9 schließlich zu:

$$w = \frac{b}{18} \frac{\rho_s - \rho_l}{\eta} x^2 \quad (10.10)$$

Da diese Sinkgeschwindigkeit unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Widerstandsgesetzes von STOKES abgeleitet wurde, bezeichnet man sie auch als STOKES-Geschwindigkeit.

Wir können damit aus der gemessenen Sinkgeschwindigkeit den Äquivalent-Durchmesser der Kugel gleicher Sinkgeschwindigkeit errechnen, der bei Gültigkeit des STOKESSchen Gesetzes auch STOKES-Durchmesser  $x_{St}$  genannt wird und sich aus Gleichung 10.10 ergibt:

$$\begin{aligned} x^2 = x_{St}^2 &= \frac{18}{b} \frac{\eta}{\rho_s - \rho_l} w \\ &= \frac{18}{b} \frac{\eta}{\rho_s - \rho_l} \frac{h}{t} \end{aligned} \quad (10.11)$$

Im Schwerefeld ist für die Beschleunigung  $b$  die Fallbeschleunigung  $981 \text{ cm/s}^2$  einzusetzen.

In Zentrifugen mit konstanter Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  wächst die Beschleunigung mit dem Radius  $r$ , und wir erhalten eine vom Radius abhängige Sinkgeschwindigkeit:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\omega^2 r}{18} \frac{\rho_s - \rho_l}{\eta} x_{St}^2 \quad (10.12)$$

entsprechend der Gleichung 10.10 für das Schwerefeld. Etwas umgestellt und zusammengefasst:

$$\frac{dr(t)}{dt} - const * r(t) = 0 \quad (10.13)$$

Mit der Anfangsbedingung  $r = r_0$  zur Zeit  $t = 0$  erhalten wir aus dieser Differentialgleichung:

$$r(t) = r_0 * \exp\left(\frac{\omega^2}{18} \frac{\rho_s - \rho_l}{\eta} x_{St}^2 t\right) \quad (10.14)$$

$$x_{St}^2 = \frac{18}{\omega^2} \frac{\eta}{\rho_s - \rho_l} \frac{1}{t} \ln \frac{r(t)}{r_0} \quad (10.15)$$

analog zu Gleichung 10.11. Durch Erweitern mit  $r(t)$  lässt sich die Ähnlichkeit weiter treiben:

$$x_{St}^2 = \frac{18}{r(t) \omega^2} \frac{\eta}{\rho_s - \rho_l} \frac{1}{t} r(t) \ln \frac{r(t)}{r_0} \quad (10.16)$$

Die Fallbeschleunigung  $b$  ist durch die Zentrifugalbeschleunigung  $r(t) \omega^2$  ersetzt, der Sedimentationsweg  $h$  durch den Sedimentationsradius  $r(t)$  multipliziert mit dem Logarithmus eines Radienverhältnisses.

Sedimentation bei höheren Reynolds-Zahlen. BROWNSche Bewegung. Sedimentation (qualitativ) bei höheren Konzentrationen.

## 10.2 Dispergierung

Für eine Sedimentationsanalyse müssen die Teilchen in einer Flüssigkeit dispergiert werden. Die Flüssigkeit:

- muss die Dispergierung unterstützen,
- darf die Teilchen nicht lösen oder sonstwie in ihrer Größe verändern,
- muss eine geeignete Dichte und Viskosität haben.

Daneben spielen Faktoren wie Kosten, Giftigkeit, Entsorgung eine Rolle.

## 10.3 Einteilung der Verfahren

Wir teilen die Sedimentationsverfahren nach drei Kriterien ein:

- Ausgangslage
  - Suspensionsverfahren (Auswertung unter Umständen schwierig)

- Überschichtungsverfahren (Problem: Strähnenbildung)
- Meßort
  - inkrementale Verfahren
    - \* Messung zu einem Zeitpunkt über der Höhe
    - \* Messung in einer Höhe über der Zeit
    - \* beides kombiniert
  - kumulative Verfahren
- Feld
  - Schwerefeld ( $g$  konstant, Bahnen parallel)
  - Zentrifugalfeld ( $b$  vom Radius abhängig, Bahnen divergierend)

Zur Mengen- oder Konzentrationsmessung stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung:

- Pipette (DIN 66 115)
- Sedimentationswaage (DIN 66 116)
- Foto-, Gammastrahlen- und Röntgensedimentometer
- Manometer, Diver (Aräometer)

Anwendungsbereich (Dichtedifferenz bzw. Sinkgeschwindigkeit, Verträglichkeit mit Flüssigkeit, Probengröße):

- Die Grenze zum Feinen: zu lange Versuchszeiten, Diffusion (Brownsche Molekularbewegung), Thermokonvektion des Mediums, Lösungerscheinungen.
- Die Grenze zum Groben: zu kurze Meßzeiten, stationäre Geschwindigkeit nicht erreicht, komplizierte Widerstandsge setze, Abklingen der Strömungen infolge Rühren.

## 10.4 Mengenmessung im Schwerefeld

### 10.4.1 Überschichtungsverfahren

#### 10.4.1.1 Inkrementelle Mengenmessung

Bei den Überschichtungsverfahren wird zu Versuchsbeginn eine dünne Schicht Suspension über die eigentliche Sedimentationsflüssigkeit geschichtet. Die Teilchen starten alle von derselben Linie – wie beim Hundertmeterlauf. Es treten einige experimentelle Probleme auf, weshalb diese Verfahren im Schwerefeld selten angewendet werden. Im Zentrifugalfeld ist die Situation etwas anders, die Überschichtung wird deshalb dort auf Seite 10.5.1 näher behandelt.

Die inkrementellen Mengenmessungen bestimmen die Teilchenmenge oder -konzentration in einer dünnen Schicht oberhalb des Gefäßbodens. Anfangs ist die Konzentration null, dann sedimentieren die groben Teilchen durch die Schicht, gefolgt von den mittleren und schließlich den feinen. Nach Ende der Sedimentation ist die Konzentration wieder null.

#### 10.4.1.2 Kumulative Mengenmessung

Bei der kumulativen Mengenmessung wird die Teilchenmenge bestimmt, die sich unterhalb eines Querschnitts im Sedimentationsgefäß ansammelt (= kumuliert). Der Querschnitt kann auch dicht über dem Boden des Gefäßes liegen; dann sind die kumulierten Teilchen die, die auf dem Boden liegen. Anfangs befinden sich dort keine Teilchen, am Ende alle, die Menge wächst monoton.

### 10.4.2 Suspensionsverfahren

#### 10.4.2.1 Inkrementelle Mengenmessung

Bei den Suspensionsverfahren wird von einer anfangs gleichmäßig durchmischten Suspension ausgegangen. Das einzige Problem

dabei ist, dass sofort nach dem Schütteln oder Rühren die Suspension noch in Bewegung ist, man also einige Minuten warten muss, bis die Messung brauchbare Ergebnisse liefert. Für die inkrementelle Mengenmessung gilt das bereits Gesagte. Wegen der anderen Startbedingungen sieht die Auswertung anders aus. Der klassische Vertreter dieses Prinzips ist die Pipette-Analyse nach DIN 66 115, die auf Grund ihres Arbeits- und Zeitaufwandes heute keine große Rolle mehr spielt. Ihre Fehlerquellen sind überschaubar<sup>3</sup>, und ein geübter Laborant bringt gute Ergebnisse. Foto- und Röntgen- oder Gammastrahlensedimentometer sind ebefalls Vertreter der inkrementellen Mengenmessung bei Suspensionsverfahren.

#### 10.4.2.2 Kumulative Mengenmessung

Auch für die kumulative Mengenmessung gilt das bei den Überschichtungsverfahren Gesagte. Der typische Vertreter dieses Prinzips ist die Sedimentationswaage, die sich zur Automation eignet. Der Zeitaufwand für die Sedimentation bleibt natürlich. Das Prinzip wurde erstmals von SVEN ODÉN<sup>4</sup> beschrieben. Die Auswertungsgleichung ist nach ihm benannt.

Wenn die Teilchen einer anfangs gleichmäßig durchmischten Suspension auf den Teller der Sedimentationswaage sedimentieren, so finden sich dort zur Zeit  $t$  seit Versuchsbeginn zwei Anteile. Erstens sind alle Teilchen vom größten Durchmesser bis herab zu einem Durchmesser  $x$  aussedimentiert, der sich nach STOKES im Schwerefeld ergibt zu:

$$x^2 = \frac{18}{b} \frac{\eta}{\rho_s - \rho_l} w$$

---

<sup>3</sup>K. LESCHONSKI, Vergleichende Untersuchungen der Sedimentationsanalyse, Staub – Reinhaltung der Luft 22(1962)11, 475 - 486

<sup>4</sup>S. ODÉN, Eine neue Methode zur Bestimmung der Körnerverteilung in Suspensionen, Kolloid-Z. (1916), 33 - 47

$$= k^2 \frac{1}{t} \quad (10.17)$$

siehe Gleichung 10.11. Die Konstante  $k^2$  enthält alle konstanten Versuchsparameter:

$$k^2 = \frac{18}{b} \frac{\eta}{\rho_s - \rho_l} h \quad (10.18)$$

Bezeichnen wir die Massenverteilungsdichte mit  $q$ , ist dieser erste Anteil:

$$\int_x^\infty q(\xi) d\xi \quad (10.19)$$

Von den feineren Teilchen ist ein Anteil aussedimentiert, der der von ihnen zurückgelegten Strecke  $w t$  im Verhältnis zur gesamten Sedimentationshöhe  $h$  proportional ist. Dieser zweite Anteil ist:

$$\int_0^x \frac{wt}{h} q(\xi) d\xi \quad (10.20)$$

Die gesamte zur Zeit  $t$  auf den Waageteller aussedimentierte Masse  $m$  bezogen auf die Einwaage  $M$  ist die Summe beider Anteile:

$$\frac{m}{M} = \int_x^\infty q(\xi) d\xi + \int_0^x \frac{wt}{h} q(\xi) d\xi \quad (10.21)$$

Zur Umformung des ersten Integrals verwenden wir die Beziehung:

$$\int_0^x q(\xi) d\xi + \int_x^\infty q(\xi) d\xi = 1 \quad (10.22)$$

die besagt, dass sich Durchgang und Rückstand bei ein- und der selben Teilchengröße  $x$  stets zu 1 ergänzen. Im zweiten Summanden ersetzen wir den Bruch gemäß Gleichung 10.17 und erhalten:

$$\frac{m}{M} = 1 - \int_0^x q(\xi) d\xi + \int_0^x \left(\frac{\xi}{x}\right)^2 q(\xi) d\xi$$

$$= 1 + \int_0^x \left[ \left( \frac{\xi}{x} \right)^2 - 1 \right] q(\xi) d\xi \quad (10.23)$$

Die Masse  $m$  ist eine Funktion der Zeit  $t$  oder über Gleichung 10.17 des Teilchendurchmessers  $x$ , so dass wir schließlich schreiben können:

$$\int_0^x \left[ \left( \frac{\xi}{x} \right)^2 - 1 \right] q(\xi) d\xi - \frac{m(x)}{M} + 1 = 0 \quad (10.24)$$

Dies ist eine VOLTERRASche Integralgleichung<sup>5</sup> erster Art für die gesuchte Funktion  $q(x)$ . Der in eckigen Klammern stehende Ausdruck wird als Kern der Integralgleichung bezeichnet. Ist der Kern ein Polynom in  $\xi$ , lässt sich die Integralgleichung stets durch Differenzieren nach  $x$  lösen. Wir formen daher um ( $x$  ist in Bezug auf die Integration über  $\xi$  eine Konstante, wir dürfen die Gleichung mit  $x^2$  multiplizieren):

$$\int_0^x \left[ \xi^2 - x^2 \right] q(\xi) d\xi - \frac{x^2}{M} m(x) + x^2 = 0 \quad (10.25)$$

und differenzieren nach  $x$ :

$$\int_0^x (-2x) q(\xi) d\xi - \frac{2x}{M} m(x) - \frac{x^2}{M} \frac{dm(x)}{dx} + 2x = 0 \quad (10.26)$$

Nach Division der Gleichung durch  $-2x$  bleibt ein Integral über  $q(\xi) d\xi$  übrig, das die Massenverteilungssumme  $Q(x)$  darstellt. Damit wird aus Gleichung 10.26:

$$Q(x) + \frac{m(x)}{M} + \frac{x}{2M} \frac{dm(x)}{dx} - 1 = 0 \quad (10.27)$$

oder aufgelöst nach der gesuchten Verteilung  $Q(x)$ :

$$M (1 - Q(x)) = m(x) + \frac{x}{2} \frac{dm(x)}{dx} \quad (10.28)$$

---

<sup>5</sup>G. HAMEL, Integralgleichungen, Springer, Berlin, 1949, oder H. W. ENGEL, Integralgleichungen, Springer, Wien, 1997.

Hiermit sind wir fast schon am Ziel. Da wir die Masse  $m$  als Funktion der Zeit  $t$  gemessen haben, formen wir unter Verwendung von Gleichung 10.17 um:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{k}{2} t^{-\frac{1}{2}} \quad (10.29)$$

$$M (1 - Q(x)) = m(t) + \frac{k}{2} t^{-\frac{1}{2}} \frac{dm(t)}{-(k/2)t^{-\frac{3}{2}} dt} \quad (10.30)$$

oder nach Kürzen:

$$M (1 - Q(x)) = m(t) - t \frac{dm(t)}{dt} \quad (10.31)$$

Diese Gleichung wird zur Auswertung herangezogen. Auf der linken Seite steht der Rückstand  $1 - Q(x)$  multipliziert mit der Einwaage  $M$ .

Um die Massenverteilungsdichte  $q(x)$  zu erhalten, ist eine zweimalige Differentiation erforderlich, die sich auf die Genauigkeit ungünstig auswirkt. Wir differenzieren Gleichung 10.31 nach der Zeit  $t$ :

$$-M \frac{dQ(x)}{dt} = \frac{dm(t)}{dt} - \frac{dm(t)}{dt} - t \frac{d^2m(t)}{dt^2} \quad (10.32)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 10.17 gilt:

$$\frac{dQ(x)}{dt} = \frac{dQ(x)}{dx} \frac{dx}{dt} = \frac{dQ(x)}{dx} \left( -\frac{k}{2} t^{-\frac{3}{2}} \right) \quad (10.33)$$

Damit erhalten wir:

$$-M \frac{dQ(x)}{dx} = \frac{2}{k} t^{\frac{5}{2}} \frac{d^2m}{dt^2} \quad (10.34)$$

Der Differentialquotient auf der linken Seite ist die Massenverteilungsdichte  $q(x)$ , so dass sich endlich ergibt:

$$q(x) = -\frac{2}{kM} t^{\frac{5}{2}} \frac{d^2m}{dt^2} \quad (10.35)$$

wie bei S. ODÉN nachzulesen ist.

Programm zur Auswertung im Anhang (falls ich es wiederfinde).

## 10.5 Mengenmessung im Zentrifugalfeld

### 10.5.1 Überschichtungsverfahren

Die mathematischen Schwierigkeiten bei den Suspensionsverfahren im Zentrifugalfeld – siehe nächster Abschnitt – haben zu einer Bevorzugung der Überschichtungsverfahren in Zentrifugen geführt. Falls die Überschicht vernachlässigbar dünn ist, befinden sich auf einem beliebigen Radius zu beliebiger Zeit nur Teilchen einheitlicher Größe. Ihr STOKES-Durchmesser wird nach Gleichung 10.14 berechnet. Ihre Konzentration ist der Verteilungsdichte  $q(x)$  proportional, wie bei jeder inkrementalen Messung; die jenseits eines bestimmten Radius befindliche Teilchenmasse der Ergänzung der Massenverteilungssumme zu 1 oder 100 %, wie bei jeder kumulativen Messung. Die Auswertung ist also einfach.

Es tritt jedoch eine experimentelle Schwierigkeit auf, die **Strähnenbildung**, eine Art der Dichtekonvektion. Eine Suspension, deren Feststoffteilchen eine höhere Dichte haben als die reine Flüssigkeit, hat zwangsläufig eine höhere Dichte als diese. Beim Überschichten liegt also eine dünne Schicht höherer Dichte über der reinen Flüssigkeit, ein instabiler Zustand. Selbst wenn wir für die Überschicht eine spezifisch leichtere Flüssigkeit wählen als für die Sedimentation (Äthanol über Wasser), stellt sich der instabile Zustand ein, nachdem die ersten Teilchen die Überschicht verlassen haben. Die Teilchen sedimentieren nicht mehr einzeln, der instabile Zustand geht durch schnelle Sedimentation ganzer Suspensionsstropfen oder Strähnen in einen stabilen Zustand über. Es gibt zwei Wege, die Strähnenbildung zu vermeiden.

Gehen wir zu extrem geringen Volumenkonzentrationen in der Überschicht, wissen die Teilchen nichts voneinander und sedimentieren einzeln, wie sichs gehört. Bei Volumenkonzentrationen  $c_V < 10^{-5}$  sind keine Strähnen mehr beobachtet worden. Zu messen gibt es aber auch nicht mehr viel, man kann nur noch fotometrisch arbeiten. Beispielsweise enthält 1 ml wässriger Suspension

dann nur noch 27 µg Kalkstein entsprechend  $2,5 * 10^6$  Kugelchen von 1 µm Durchmesser.

Der zweite Weg besteht im Aufbau eines Dichtegradienten in der Sedimentationsflüssigkeit, so dass die Dichte mit dem Radius zunimmt. Das lässt sich durch Mischen zweier unterschiedlich dichter Flüssigkeiten mit einem vom Radius abhängigen Mischungsverhältnis erreichen, vielleicht auch durch Abkühlen vom Boden des Gefäßes her. Meist werden Wasser, Alkohole, Glyzerin oder Salzlösungen verwendet. Kleine Dichtedifferenzen reichen bereits aus, in der Auswertung darf man mit einer mittleren Dichte rechnen, sofern der Feststoff deutlich dichter ist. Leider ändert sich mit der Dichte auch die Viskosität, und zwar erheblich. Deren Zunahme mit dem Radius darf nicht vernachlässigt werden. Falls jemand eine Mischung veränderlicher Dichte, aber gleichbleibender Viskosität entdeckt, bitte melden.

Technisch lässt sich ein variables Mischungsverhältnis durch zwei von Schrittmotoren angetriebene Kolbenpumpen verwirklichen, die von einem PC per Software gesteuert werden. Mechanische Lösungen über Kurbeltriebe sind auch verwirklicht worden, aber nicht anpassungsfähig.

### 10.5.2 Suspensionsverfahren

Wir betrachten eine anfangs gleichmäßig durchmischte Suspension monodisperser Teilchen in einem zylindrischen Zentrifugenrotor, siehe Abb. ??

#### ABBILDUNG

Wie sieht die Teilchenkonzentration in Abhängigkeit von Radius und Sedimentationsdauer aus? Zur Zeit  $t = 0$  ist die Massenkonzentration  $c_m$  in der Schicht von  $r_0$  bis  $r_0 + dr_0$ :

$$c_m(t = 0) = \frac{m}{h\pi((r_0 + dr_0)^2 - r_0^2)} \quad (10.36)$$

Nach einer Zeit  $t$  sind die Teilchen von  $r_0$  nach  $r$  und von  $r_0 + dr_0$

nach  $r + dr$  gewandert. Ihre Massenkonzentration  $c_m(r, t)$  beträgt:

$$c_m(r, t) = \frac{m}{h\pi((r + dr)^2 - r^2)} \quad (10.37)$$

Aus den Gleichungen 10.14, 10.36 und 10.37 erhalten wir:

$$\frac{c_m(r, t)}{c_m(t = 0)} = \exp\left(-2 \frac{(\rho_s - \rho_l)\omega^2 x^2 t}{18\eta}\right) \quad (10.38)$$

so lange, bis:

$$t = t_{max} = \frac{18\eta}{(\rho_s - \rho_l)\omega^2 x^2} \ln\left(\frac{r}{r_0}\right) \quad (10.39)$$

Anschließend gilt:

$$c_m(r, t > t_{max}) = 0 \quad (10.40)$$

Die Flüssigkeit ist wieder klar.

Bis jetzt haben wir nur monodisperse Teilchen betrachtet. Wir sehen nun diese Teilchen als Teilmenge einer polydispersen Menge an und erhalten die Konzentration als Summe oder Integral über alle Teilchengrößen:

$$\frac{c(r, \tau)}{c(t = 0)} = \int_0^{y(r, \tau)} \exp\left(-2 \frac{(\rho_s - \rho_l)\omega^2 x^2 \tau}{18\eta}\right) q(x) dx \quad (10.41)$$

Mit Gleichung 10.14 folgt:

$$\frac{c(y(r, \tau))}{c_0} = \int_0^{y(r, \tau)} \exp\left(-2 \frac{x^2}{y^2(r, \tau)} \ln \frac{r}{r_0}\right) q(x) dx \quad (10.42)$$

Hierin ist  $x$  die Integrationsvariable,  $y(r, \tau)$  ist die Variable des Ergebnisses, beides sind Teilchengrößen. Falls  $c(r, \tau)$  gegeben ist, bestimmt Gleichung 10.42 die Verteilungsdichtefunktion  $q(x)$ . Die Gleichung 10.42 ist eine inhomogene, lineare VOLTERASche Integralgleichung erster Art für die gesuchte Funktion  $q(y)$ . Das lässt

Schlimmes befürchten. Im Gegensatz zu der entsprechenden Gleichung ?? für das Schwerefeld, die den Exponentialausdruck nicht enthält, ist Gleichung 10.42 nicht allgemein lösbar.

Wir nehmen an, dass Sedimentationsgefäß sei relativ kurz und rotiere an einem langen Arm. Die Anschauung lehrt, dass wir dann Verhältnisse ähnlich wie im Schwerefeld haben, nur mit höherer Beschleunigung. Die Auswertung sollte sich vereinfachen. Rechnerisch läuft diese **Langarmnäherung** darauf hinaus, dass wir in Gleichung 10.42  $r \approx r_0$  setzen, den Exponentialausdruck unter dem Integral in eine Reihe entwickeln und diese nach dem ersten (konstanten) Glied abbrechen:

$$\begin{aligned} \frac{c(y(r, \tau))}{c_0} &= \int_0^{y(r, \tau)} q(x) dx \\ &= Q(y) \end{aligned} \quad (10.43)$$

Aus dem Konzentrationsverhältnis ergibt sich unmittelbar die Verteilungssumme – wie im Schwerefeld. Der zugehörige STOKES-Durchmesser folgt aus Gleichung 10.15, denn eine wenn auch noch so kleine Sedimentationsstrecke brauchen wir.

## 10.6 Anwendungsbereich

Sedimentationsverfahren kommen in Betracht:

- wenn die Aufgabenstellung Massenverteilungen verlangt,
- wenn die Aufgabenstellung das Merkmal Sinkgeschwindigkeit verlangt,
- wenn die Probe naß vorliegt,
- wenn das Gut sich nur in Flüssigkeit dispergieren lässt,
- wenn das Gut aus Sicherheitsgründen nur in einer Flüssigkeit gehandhabt werden darf.

Der Teilchengrößenbereich erstreckt sich im Schwerefeld von etwa 1 bis 100  $\mu\text{m}$ , im Zentrifugalfeld liegt er einen Faktor 20 niedriger.

## **10.7 Memo Sedimentationsverfahren**

- Das Gemeinsame aller Sedimentationsverfahren ist das Dispersitätsmerkmal, nämlich die Sinkgeschwindigkeit. Die Mengenanteile werden auf verschiedene Weisen ermittelt.

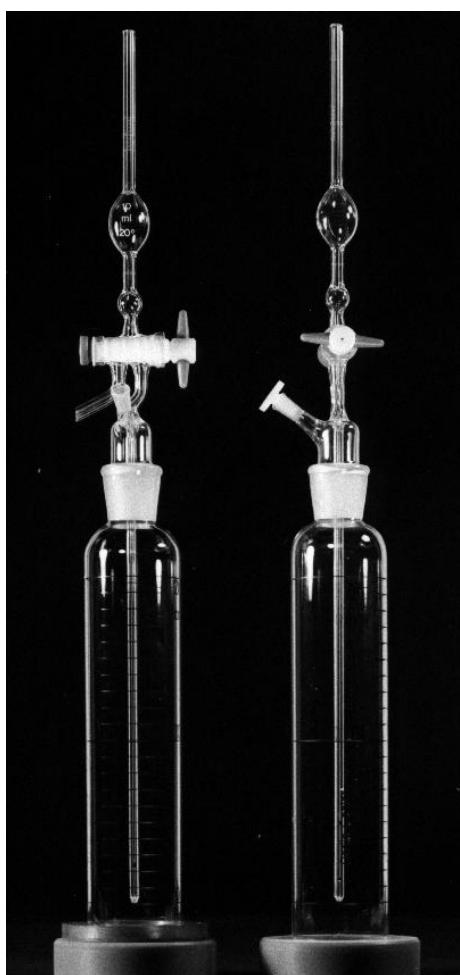
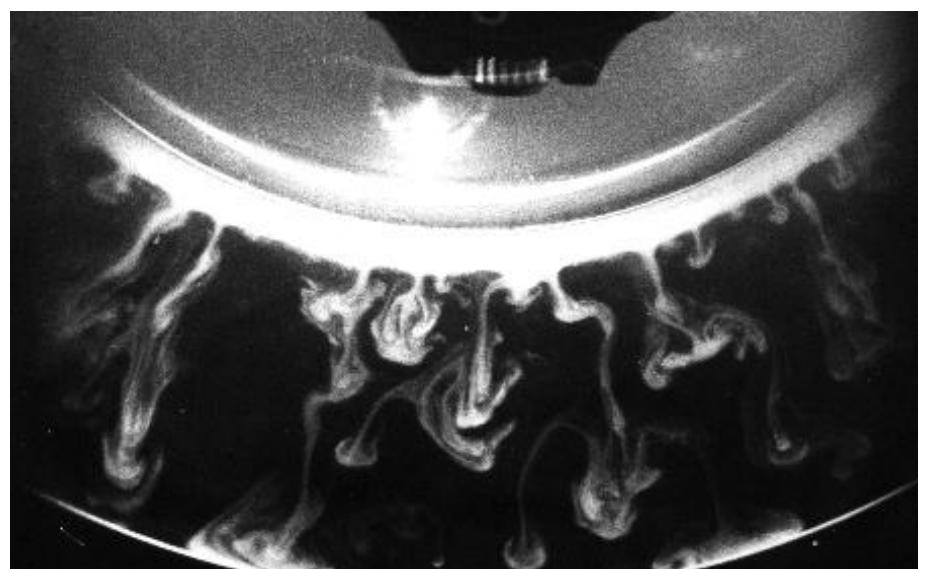


Abb. 10.1: Pipetten zur Sedimentationsanalyse nach DIN 66 115



*Abb. 10.2: Strähnenbildung in einer Zentrifuge, 4 s nach dem Über-schichten*

# 11 Windsichtung

Bei der Windsichtung wird die Probe in einem Luftstrom in mindestens zwei Teilmengen getrennt. Die Teilmengen werden gewogen.<sup>1</sup>.

## 11.1 Teilchenbewegung in einem Strömungsfeld

Zum Verständnis der manchmal nicht ganz einfachen Bauformen von Sichtern kann man sich merken, dass das Feingut immer der Luftströmung folgt, während das Grobgut den Massenkräften (Trägheit, Gewicht, Fliehkraft) gehorcht.

## 11.2 Übersicht

Die Windsichtung ist neben der Siebung ein weiteres Trennverfahren. Die zur Kennzeichnung einer Trennung verwendeten Verfahren gelten auch hier. Ebenso wie bei der Siebung kann man in einem Versuchsdurchlauf zwei oder mehrere Fraktionen des Aufgabegutes erhalten. Mit den meisten analytischen Windsichtern lassen sich auch kleine Gutmengen präparativ trennen. Bei großen technischen Sichtern verzichtet man im Interesse von Durchsatz und Energieeinsparung auf saubere physikalische Verhältnisse und hohe Trennschärfe.

---

<sup>1</sup>Dieses Kapitel gründet sich wesentlich auf K. LESCHONSKI, IFPRI-Report on Classification of Particles in Gases, 1981, International Fine Particle Institute, Newark, USA.

Die Teilchen bewegen sich in einem strömenden Fluid – meist Luft. Es gibt auch Sichter mit Flüssigkeiten als Strömungsmittel (Schlämmung), aber seltener. Dabei unterliegen die Teilchen dem Einfluß von Strömungswiderstand (proportional einer Teilchenfläche) einerseits und Massenkräften (Schwere- oder Zentrifugalfeld, Trägheit, proportional Teilchenmasse oder -volumen) andererseits. Die resultierende Kraft ist einer Teilchenlänge proportional, wodurch die Trennung möglich wird. Die feinen Teilchen folgen stets der Strömungskraft, die groben der Massenkraft.

Im Vergleich zur Sedimentation entfällt das Dispergieren in einer Flüssigkeit, dafür handelt man sich Probleme mit der Dispergierung in Gasen samt der Möglichkeit von elektrostatischen Aufladungen ein. Dispergierung contra Agglomeration und Zerkleinerung. Zugabe von Aerosil (hochdisperse Kieselsäure).

Je nach der Bewegung der groben Teilchen relativ zum Strömungsmittel spricht man von:

- Gegenstromsichtung (Gonell, Analysette 8)
- Querstromsichtung

Beide Prinzipien werden im:

- Schwerefeld
- Zentrifugalfeld

verwendet, so dass sich vier Gruppen ergeben. Dazu sind Kombinationen denkbar. Nimmt man noch das Strömungsmittel (Gas, Flüssigkeit) hinzu, erhält man acht Möglichkeiten.

Wie in Abbildung 11.1 schematisch dargestellt, bilden bei der Gegenstromsichtung die Teilchenbahnen des Grobgutes G mit den Stromlinien der Luftströmung L einen Winkel von  $180^\circ$ , während das Feingut F der Luft folgt. Im Zentrifugalfeld sind dabei nur die radialen Komponenten zu betrachten, die tangentialen interessieren nicht. Bei der Querstromsichtung verlaufen die Teilchenbahnen des Aufgabegutes A unter einem Winkel zwischen 0 und  $90^\circ$  zu den Stromlinien der Luft L, wobei das Grobgut G mehr der

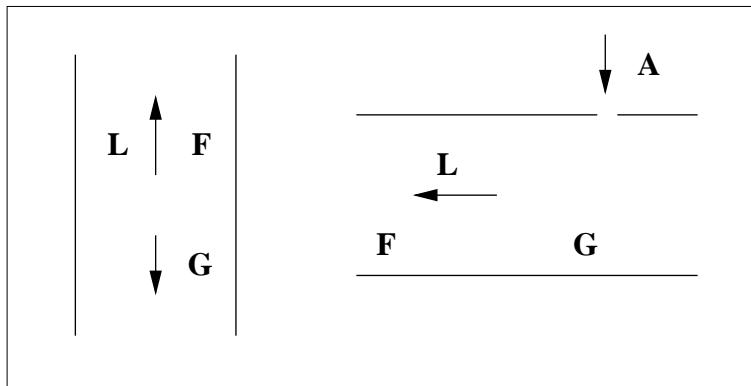


Abb. 11.1: Gegenstromsichtung (links) und Querstromsichtung (rechts), schematisch. L = Luft, A = Aufgabegut, F = Feingut, G = Grobgut

Schwerkraft folgt (Winkel nahe  $90^\circ$ ) und das Feingut F mehr der Luftströmung (Winkel nahe  $0^\circ$ ).

Freier Wirbel (Potentialwirbel), erzwungener Wirbel (Starrkörperwirbel). Gonell, Analysette, Bahco, Holderbank, Zick-Zack-Sichter ...

Schritte der Windsichtung:

- Aufgabe des Gutes, u. U. kontinuierlich,
- Dispergierung, Verhinderung von (Re-)Agglomeration,
- Transport der Teilchen in die Trennzone,
- Trennung,
- Abscheiden und Abtransport des Grobgutes,
- Abscheiden des Feingutes aus dem Luftstrom, Abtransport.

Problematisch ist die genaue Beschreibung der Strömung, die im allgemeinen ein Geschwindigkeitsprofil aufweist (vergleichbar einer breiten Maschenweitenverteilung eines Siebes). Turbulente

oder gutbeladene Strömungen sind zudem nur schwierig zu erfassen. In vielen Fällen muß daher der Sichter experimentell geachtet werden. Bei nicht ausreichender Sichtdauer verbleibt Feingut im Grobgut. Umgekehrt kann bei ungeschickter Konstruktion des Sichters Grobgut als Spritzkorn ins Feingut gelangen (ausgesprochen unangenehm bei Pigmenten oder Schleifmitteln). Gut mit Teilchengrößen in der Nähe der Trenngrenze erfordert oft lange Sichtzeiten. Wie bei der Siebung liegt die Problematik nicht in der Mengenbestimmung, sondern in der Frage, welche Teilchengröße der Trennung zuzuordnen ist.

In der Aerosolmeßtechnik werden Kaskadenimpaktoren verwendet, die im Prinzip Querstromsichter sind.

Wenn die Teilchenabmessungen nicht mehr groß gegen die mittlere freie Weglänge der Moleküle in der Luft sind, darf die Luft nicht länger als Kontinuum angesehen werden. Das ist unter etwa  $10 \mu\text{m}$  Teilchendurchmesser der Fall. Die tatsächliche Sinkgeschwindigkeit  $w$  ergibt sich aus der Stokes-Geschwindigkeit  $w_{Stokes}$  mit Hilfe der **Cunningham-Korrektur**  $k_C$ :

$$k_C = \frac{w}{w_{Stokes}} = 1 + \frac{0,17}{x/\mu\text{m}} \quad (11.1)$$

Diese Gleichung ist in Luft bei Atmosphärendruck gültig bis zu Teilchendurchmessern von etwa  $0,5 \mu\text{m}$ . Die kleinen Teilchen sedimentieren also schneller als nach STOKES errechnet. Ein Teilchen mit einem wahren Durchmesser von  $1 \mu\text{m}$  sedimentiert mit einer Geschwindigkeit, die das 1,17-fache seiner nach STOKES berechneten Geschwindigkeit beträgt. Ohne Korrektur ergibt sich aus der gemessenen Geschwindigkeit ein Teilchendurchmesser von  $1,08 \mu\text{m}$ .

Anwendungsbereich der Windsichtung etwa wie bei der Sedimentation. Gelegentlich einzige Möglichkeit, wenn man im feinen Bereich trocken arbeiten muß.

DIN 66 119 (S-G), 66 120 (F)

## 11.3 Schwerkraftsichtung

Gonell-Sichter, Analysette. Sichtdauer, Trenngrenze. Dispergierung.

## 11.4 Fliehkraftsichtung

Spiralwindsichter.

## 11.5 Anwendungsbereich

Die Windsichtung kommt in Betracht:

- wenn die Aufgabenstellung Massenverteilungen verlangt,
- wenn die Aufgabenstellung das Merkmal Sinkgeschwindigkeit verlangt,
- wenn man trocken arbeiten muß,
- wenn man die Sichtfraktionen weiterverarbeiten will.

Der Teilchengrößenbereich geht von etwa 0,5 bis 100  $\mu\text{m}$ .

## 11.6 Memo Windsichtung

- Die Windsichtung ist ein Klassierverfahren, das Massen- und Strömungskräfte ausnutzt.
- Das Grobgut folgt der Massenkraft, das Feingut der Strömung.
- Wenn sich das Grobgut genau entgegen der Strömung bewegt, spricht man von Gegenstromsichtung. Alles andere heißt Querstromsichtung.
- Die Massenkraft kann durch das Schwerefeld oder durch ein Zentrifugalfeld erzeugt werden.

## 12 Siebanalyse (Prüfsiebung)

Bei der Siebanalyse (E: sieving analysis, F: tamisage analytique) – seit altersher auch Prüfsiebung genannt – wird die Probe mittels eines Siebes in zwei Teilmengen gänzlich und dauerhaft getrennt. Die Teilmengen werden gewogen.

### 12.1 Kennzeichnung von Sieben

Der geneigte Leser, der das Glück hatte, als Kind in einem Sandkasten zu spielen, hat möglicherweise außer Eimer und Schaufel auch ein Sieb benutzt. Das Prinzip dürfte jedem klar sein. In der Krümelkunde müssen wir jedoch genauer hinschauen, zuerst auf das Sieb selbst.

*Die Löcher sind die Hauptsache an einem Sieb*, wie JOACHIM RINGELNATZ<sup>1</sup> treffend bemerkte, aber es gibt weitere Komponenten. Zu einem Prüf- oder Analysensieb gehören:

- das Siebmedium (Siebboden) in Form von
  - Geweben aus Metall- (Stahl, Bronze) oder Textildrähten (Seide, Polyamid),
  - gestanzten Lochblechen,
  - fotochemisch hergestellten Lochblechen,
  - Membranfiltern (als Grenzfall im Feinsten),
- der Siebrahmen, in den das Siebmedium eingespannt ist,
- die Siebpfanne zum Auffangen des Feingutes,
- gegebenenfalls ein Siebdeckel, meist durchsichtig.

---

<sup>1</sup>J. RINGELNATZ, Ich habe dich so lieb

Siebgewebe für Analysenzwecke sind in Leinwandbindung hergestellt, die Maschen sind quadratisch. Bei technischen Sieben kommt auch Köperbindung vor. Als Metalle werden Bronze, Messing oder Edelstahl verwendet, als textiler Werkstoff – in der Analytik selten – Seide oder Polyamid. Gestanzte oder fotochemisch hergestellte Lochbleche weisen kreisrunde oder quadratische Sieboffnungen auf. Innerhalb einer Analyse ist eine einheitliche Form der Sieboffnungen zu verwenden. Der Durchmesser oder die Seitenlänge der Sieboffnung werden als **lichte Sieboffnungsweite** (bei gewebten Sieben auch: Maschenweite) bezeichnet, der Mittenabstand zweier benachbarter Drahtlagen oder bei Lochblechen zweier benachbarter Löcher als **Teilung**. Aus alten Zeiten gibt es noch eine Kennzeichnung durch die Anzahl der Sieboffnungen pro cm, cm<sup>2</sup> oder Zoll. Da die letztgenannten Kennzeichnungen die für die Analyse nebensächliche Draht- oder Stegstärke einschließen, sind sie zu vermeiden. Es hat auch verschiedene Nummerierungen gegeben, die mit den Sieboffnungsweiten so viel zu tun hatten wie die Schuhgröße mit der Fußlänge.

Unter etwa 100 µm Maschenweite wird die Herstellung gewebter Siebe mit gleichmäßiger Maschenweite schwierig, die Gewebe werden empfindlich und man kann sie hinsichtlich des Siebvorgangs nicht mehr als zweidimensionale Gebilde ansehen. Hier haben fotochemisch hergestellte Lochbleche Vorteile (**Mikrosiebe**). Sie sind bis 5 µm Öffnungsweite herab im Handel. Technisch ist die Herstellung zehnmal kleinerer Öffnungen kein Problem, aber die relative freie Siebfläche geht langsam gegen Null (bei 5 µm um 2 %). Außerdem haften die Teilchen am Siebmedium, so dass man immer brutaler werden muss, um sie durch die Öffnungen zu transportieren. Das wirkt sich ungünstig auf die Lebenserwartung des Siebes aus und kann auch Teilchen zerkleinern.

Zum Groben gibt es für die Siebung keine Grenze. Die DIN-Norm endet bei 125 mm Öffnungsweite. Eine Kugel aus Kalkstein mit einem Durchmesser von 125 mm hat eine Masse von rund 2,8 kg. Aus statistischen Gründen soll die Analysenprobe wenigstens 1000 Teilchen umfassen. Den Rest stelle sich der geneigte Le-

ser selbst vor. Die zugehörigen Siebmaschinen sind richtig groß und schwer.

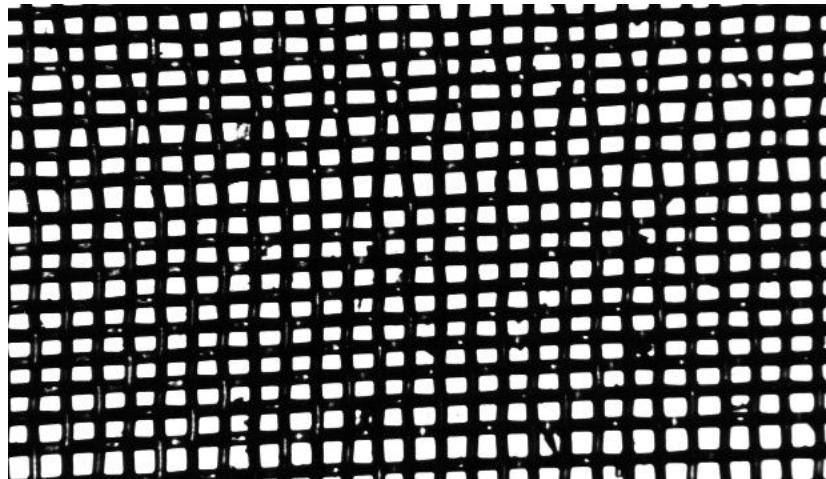


Abb. 12.1: Siebgewebe, etwas ramponiert (Gassen)

Die Siebrahmen sind bei den gängigen Sieböffnungsweiten kreisförmig mit Durchmessern von 75 bis 400 mm Durchmesser. Beim Einspannen des Gewebes oder Lochbleches in den Rahmen dürfen keine Beulen, Falten oder Knitter entstehen, das Medium darf nicht verzogen werden. Die Siebrahmen sind so gestaltet, dass sich die Siebe für die Siebung im Satz stapeln lassen.

Die Sieböffnungen sind nicht genau gleich groß, ihre Weite ist statistisch verteilt, wie in Abbildung 12.2 dargestellt. Naheliegenderweise muss die Sieböffnungsweitenverteilung schmal sein gegen die zu ermittelnde Teilchengrößenverteilung. Die auf dem Siebrahmen angegebene Nennmaschenweite ist nur ein Anhaltspunkt – und selbst diese sollte bei der ersten Inbetriebnahme eines Siebes nachgemessen werden. Wir haben schon falsche Beschriftungen erlebt. Später lernen wir ein Verfahren kennen, um die Trenngrenze einer Siebung zu bestimmen (Zähl-Wäge-Verfahren, Seite 151).

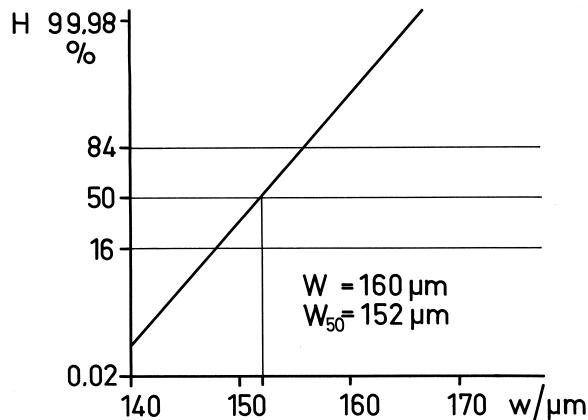


Abb. 12.2: Optisch ermittelte Maschenweitenverteilung eines Siebes, Nennmaschenweite 160  $\mu\text{m}$ , Medianwert 152  $\mu\text{m}$

Die Fläche der Sieböffnungen bezogen auf die gesamte Fläche des Siebmediums wird **relative freie Siebfläche** genannt. Für die Analyse ist ein hoher Wert dieser Fläche günstig, aber die Festigkeit des Siebbodens nimmt mit steigender relativer freier Siebfläche ab. Während einer Siebung verarmt das auf dem Sieb befindliche Gut an feinem Material, so dass irgendwann die feinsten Sieböffnungen nicht mehr an der Siebung teilnehmen. Die Fläche der verbliebenen, noch zur Trennung beitragenden Öffnungen bezeichnet man als **wirksame Siebfläche**, absolut oder relativ.

Ein Sieb kann bei der Herstellung oder durch den Gebrauch schadhaft werden. Zu den Fehlern infolge unsachgemäßer Behandlung – insbesondere bei der Reinigung – zählen Verschiebungen von Drähten im Gewebe (Gassen, siehe Abbildung 12.1) oder Brüche von Drähten oder Stegen. Feine Siebe sind empfindlicher als grobe. Zum Entdecken von Fehlern hält man das Sieb schräg gegen eine Lichtquelle und schaut sich das Linienmuster an, ähnlich wie ein Schreiner prüft, ob eine Latte gerade oder winsch ist. Ein schadhaftes Sieb ist nicht mehr für Analysen verwendbar.

Punktförmige Fehler (Stegbrüche) lassen sich möglicherweise mit Lötzinn oder Zweikomponentenkleber versiegeln.

Siebböden – nicht nur für analytische Zwecke – sind in DIN 4185 genormt, Lochplatten für Prüfsiebe in DIN 4187, Drahtsiebböden für Analysensiebe in DIN 4188, Siebgewebe aus Seide oder Chemiefasern in DIN 4195. Die Nenn-Sieböffnungsweiten sind, ausgehend von 1 mm, nach der Normzahlreihe R 10 oder R 20 gemäß DIN 323 gestuft. Um sich eine aktuelle Übersicht über die Normen zu verschaffen, schaut man am einfachsten beim Beuth-Vertrieb nach:

<http://www.beuth.de/de/regelwerke/rgw>

Dort sind auch ausländische und internationale Normen zu finden und zu beziehen.

## 12.2 Siebverfahren

### 12.2.1 Handsiebung

Das Sieb wird bei der Siebung bewegt, um die Teilchen zu den Sieböffnungen zu transportieren (horizontale Bewegung) und um die Bewegung der feinen Teilchen durch die Sieböffnungen (vertikale Bewegung) zu unterstützen. Als dritte Aufgabe kommt hinzu, durch Teilchen verstopfte Sieböffnungen wieder frei zu machen, aber das gelingt nicht immer. Das Sieb kann auch ruhen und die Bewegung durch ein strömendes Medium (Luft, Wasser) bewirkt werden. Die Teilchen, die das Sieb passieren, bilden das Feinkorn oder **Feingut**, die Teilchen, die auf dem Sieb liegen bleiben, das Grobkorn oder **Grobkorn**.

Bei der **Handsiebung** wird das einzelne Sieb (kein Siebsatz) von Hand bewegt, vorwiegend kreisend, unterbrochen von gelegentlichem Klopfen oder Schlagen an den Siebrahmen. Man beginnt mit dem grössten Sieb. Dessen Feingut wird nach Vervollendung der ersten Siebung auf das nächstfeinere Sieb gegeben und so fort. Zur Dauer der Siebung siehe Abschnitt 12.3.3 *Siebdauer* auf Seite 149. Der Vorteil der Handsiebung ist, dass ein erfahre-

ner Laborant sich auf Schwierigkeiten bei der Siebung einstellt, der Nachteil liegt im Zeitaufwand und in der zweifelhaften Reproduzierbarkeit. Die VDI-Richtlinie 2031 *Feinheitsbestimmung an technischen Stäuben* aus dem Jahr 1962 empfahl die Handsiebung für wichtige Analysen. Das sieht man heute anders; von Hand wird nur noch selten gesiebt. Am ehesten wird die Handsiebung noch zur Beurteilung des Verhaltens schwieriger Siebgüter eingesetzt.

### 12.2.2 Maschinensiebung

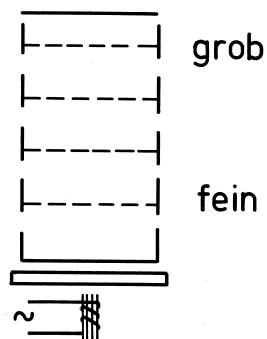


Abb. 12.3: Trockensiebung im Siebsatz

Die ersten Siebmaschinen ahmten die Bewegungen der Handsiebung nach. Inzwischen arbeiten die meisten Siebmaschinen mit durch Wechselstrom erregten Elektromagneten, die bei schräger Anstellung sowohl eine horizontale wie eine vertikale Bewegung der Siebe hervorrufen, weshalb das Verfahren auch **Schwingsiebung** genannt wird, siehe Abbildung 12.3. Eine Siebung mit einer Bewegung rein in der Ebene des Siebmediums wird auch als **Plansiebung** bezeichnet, eine Siebung mit einer Bewegung rein senkrecht zur Ebene des Siebmediums als **Wurfsiebung**. Die kombinierte Bewegung ist aber die Regel. Das Verhältnis der Kräfte par-

allel und senkrecht zur Ebene des Siebmediums spielt eine Rolle, ist aber nicht immer einstellbar.

Üblicherweise siebt man mit einem Satz (Siebturm) von fünf bis zehn Sieben. Das gröbste Sieb befindet sich oben, mit dem Deckel abgeschlossen; zuunterst nimmt die Siebpfanne das Feingut des feinsten Siebes auf. Das alles spart Zeit und Kraft des Laboranten, erlaubt aber nicht ein so differenziertes Eingehen auf das Siebgut wie die Handsiebung. Man kann nur die Amplitude der Schwingung und die Siebdauer für den ganzen Siebsatz variieren und sieht nicht, was sich auf den einzelnen Sieben unterhalb des gröbsten tut. Mit Vorkehrungen zur Abdichtung der Siebrahmen lässt sich mit einer solchen Einrichtung auch nass sieben.

### 12.2.3 Luftstrahlsiebung

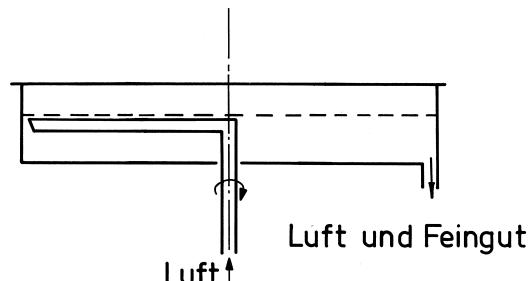


Abb. 12.4: Luftstrahlsiebung

Bei stark haftendem Gut muss man Strömungskräfte zur Dispergierung und für den Teilchentransport durch die Sieboffnungen zu Hilfe nehmen. Ist man gleichzeitig darauf angewiesen, trocken zu arbeiten, kommt nur eine Luftströmung in Betracht. Die Luft geht mit dem Gut unter Umständen auch vorsichtiger um als die Schwingungen einer Schwingssiebmaschine, weshalb dieses Prinzip gern bei Lebensmitteln (Kaffeepulver) oder anderen emp-

findlichen Produkten angewendet wird. Wir kommen damit zur **Luftstrahl-Siebmaschine**, siehe Abbildung 12.4. Es handelt sich dabei um eine Einzelsiebung, die Siebe selbst weisen keine Besonderheiten auf.

Unter dem Sieb kreist langsam eine Schlitzdüse, die mit der Außenluft in Verbindung steht. Die übrige Unterseite des Siebes steht unter leichtem Unterdruck (Staubsauger). Das Gut liegt auf dem Sieb, das mit einem Deckel nach oben luftdicht abgeschlossen ist. Man beginnt mit dem feinsten Sieb, das Feingut geht verloren (landet im Staubsaugerbeutel). Aus der Schlitzdüse strömt Luft mit relativ hoher Geschwindigkeit nach oben, reinigt dabei den Siebboden und dispergiert das Gut. Auf der übrigen Fläche strömt die Luft wieder nach unten – wegen des größeren Querschnitts langsamer – und nimmt das Feingut mit. Die kreisende Düse bewirkt auch einen langsamen horizontalen Transport der Teilchen.

Neigt das Gut zu elektrostatischer Aufladung (Kunststoffpulver), kann die Luftstrahlsiebung unmöglich werden. Dann bleibt nur die Nasssiebung.

#### 12.2.4 Ringspaltsiebung

Stellen wir uns eine kleine Förderrinne mit V-förmigem Querschnitt vor. Das V sei auf der Unterseite offen, so dass feine Teilchen hindurchfallen. Dann ziehen wir die beiden Seitenwände am Ende der Rinne auseinander, der Schlitz auf der Unterseite wird zum Ende hin breiter. Gibt man am Anfang der Rinne Material auf, so fallen zuerst die feinsten Teilchen nach unten, gegen Ende der Rinne die groben. Stellen wir nun noch Auffanggefäße unter die Rinne, so können wir mit dem Gerät klassieren nach einem Prinzip, das der Siebung nahekommt.

Die Rinne wird zu einem Ring gebogen, wodurch wir einen Ringspalt erhalten. Konstruktiv wird das durch einen Kreisring mit abgeschrägter Innenseite verwirklicht, in dem leicht exzentrisch eine Kreisscheibe mit abgeschrägter Außenseite langsam ro-

tiert. Dort wo der Schlitz am engsten ist, wird das Gut aufgegeben. Genau gegenüberliegend hat der Schlitz die größte Weite.

Teilchen mit von der Kugel stark abweichender Form orientieren sich in dem Ringspalt, ansonsten sollten die Ergebnisse mit der einer Siebung im Satz gut übereinstimmen. Das Gerät ist einfach aufgebaut und robust. Es wurde in der Universität Uppsala zur Untersuchung pharmazeutischer Produkte entwickelt. W. ALEX<sup>2</sup> hat das Verfahren mit anderen verglichen.

### 12.2.5 Nasssiebung auf Mikrosieben

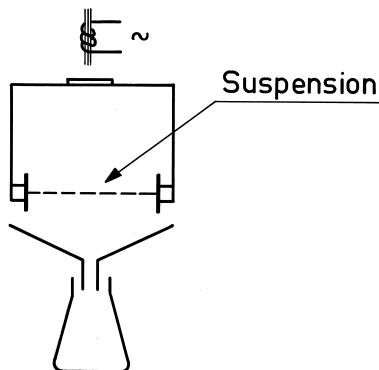


Abb. 12.5: Nasssiebung, mit Vibrationshilfe (Schallfix)

Bei einer Sieböffnungsweite von etwa 50 µm ist mit der trockenen Siebung Schluss, die Haftkräfte lassen sich nicht mehr überwinden. Ebenso liegt hier die Grenze gewebter Siebe. Man geht zur **Nasssiebung** auf fotochemisch hergestellten Lochblechern in Siebrahmen von 75 oder 80 mm Durchmesser (Mikrosiebe) über. Gelegentlich wird die Nasssiebung als Schlämmung oder

---

<sup>2</sup>W. ALEX, Sieb-, Sedimentations- und Bildanalyse von grobdispersen Teilchen unterschiedlicher Form, Aufbereitungstechnik 25 (1984) 7, 415 - 422

Schlämmsiebung bezeichnet; die Bezeichnung Schlämnen sollte jedoch bestimmten Sedimentationsverfahren vorbehalten bleiben. Meist wird auf einzelnen Sieben gesiebt, nicht im Satz, siehe Abbildung 12.5.

Zur Herstellung der Suspension gilt das bei den Sedimentationsverfahren in Abschnitt 10.2 *Dispergierung* auf Seite 119 Gesagte. Der Teilchentransport durch die Öffnungen lässt sich durch niedrfrequente Vibratoren oder durch Ultraschall unterstützen. Dazu wird ein Ultraschallrüssel in die über dem Lochblech stehende Suspension gehalten. Zuviel Energie zerstört Teilchen und Siebboden.

### 12.2.6 Siebhilfen

Mitunter fügt man dem Siebgut ein grobes, abriebfestes Gut als Siebhilfe hinzu, dessen Teilchen durch ihre Bewegung Agglomerate des Siebgutes auflösen und feine Teilchen durch die Sieböffnungen schubsen sollen. Auch Gummibärchen werden für diesen Zweck empfohlen. Bürsten oder Pinsel sind für feinere Siebe ungeeignet, weil sich ihre Borsten in den Sieböffnungen verhaken und damit das Sieb beschädigen.

Ähnlich wie bei der Windsichtung (siehe Abschnitt *Windsichtung* auf Seite 133) lassen sich auch trockene Dispergiermittel wie hochdisperse Kieselsäure einsetzen, um die Agglomerationsneigung herabzusetzen.

### 12.2.7 Siebreinigung

Insbesondere in feinen Sieben bleiben Teilchen in den Sieböffnungen hängen. Die Teilchen müssen vor der nächsten Analyse entfernt werden, ohne das Sieb zu beschädigen. Im einfachsten Fall reicht dazu warmes Wasser unter Zusatz eines Netzmittels.

Oft muss man jedoch mit Ultraschall im Reinigungsbad nachhelfen. Bürsten oder Pinsel sind tabu, die Haare verhaken sich im

Siebboden und brechen Drähte oder Stege heraus. Bei groben Sieben darf man bürsten, aber die sind ohnehin leicht zu reinigen.

Nach der Reinigung ist jedes Sieb einer Sichtprüfung auf Schäden zu unterziehen.

## **12.3 Durchführung der Siebanalyse**

### **12.3.1 Einflüsse auf die Siebung**

Das Ergebnis einer Siebung wird von folgenden Faktoren beeinflusst:

- Sieb
  - Sieböffnungsweite (Verteilung),
  - Form der Sieböffnungen (Kreis, Quadrat),
  - freie Siebfläche,
- Bewegungen
  - Horizontalbewegung (Frequenz, Amplitude),
  - Vertikalbewegung (Frequenz, Amplitude),
  - gelegentliche Klopfbewegungen zum Freimachen der Sieböffnungen,
  - Ultraschall,
  - Strömungen (Luft, Flüssigkeit),
  - Siebhilfen (Gummibärchen, grobes Material, Kieselsäure),
- Gut
  - Teilchengrößenverteilung (das Ziel der Analyse), insbesondere das Feingut,
  - Teilchenform,
  - Haftkräfte, Fließverhalten, Feuchte, Dispergierhilfen,

- Abrieb,
- Aufgabevolumen im Verhältnis zur Siebfläche
- Einzelsiebung versus Satzsiebung,
- Siebdauer

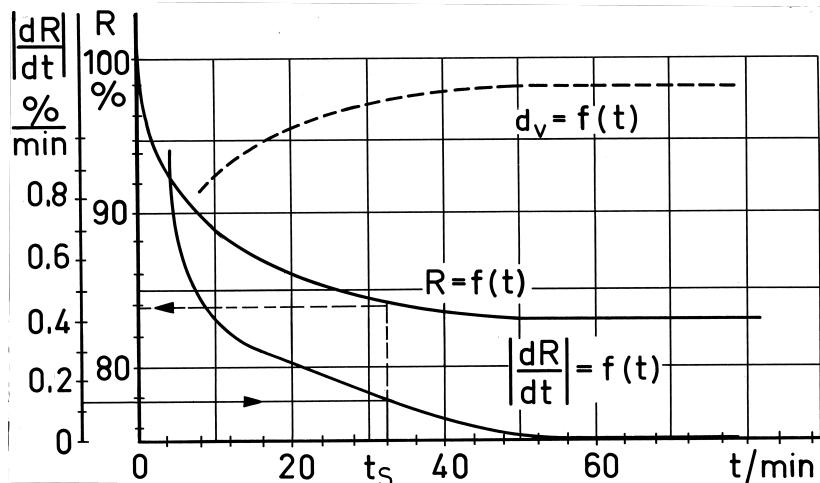
Die Siebanalyse ist in DIN 66 165 *Siebanalyse* standardisiert. Teil 1 beschreibt die Grundlagen, Teil 2 die Durchführung. Ein mathematisches Modell für die Siebung aufzustellen, ist schwierig. Ansätze dazu finden sich in den Büchern von W. BATEL und von T. ALLEN.

### 12.3.2 Aufgabevolumen

Das Gutvolumen (Schüttvolumen), das wir auf ein Sieb oder einen Siebsatz aufgeben, ist ein Kompromiss. Nehmen wir an, die Laborprobe lasse uns freie Hand. Geben wir zu wenig auf, geht die Siebung zwar flott von statten, aber Wägefehler und möglicherweise der statistische Fehler gewinnen an Einfluss. Geben wir zu viel auf – füllen wir das Sieb fast bis zum Rand – zieht sich die Siebung lange hin. Jedes Teilchen soll ja die Chance bekommen, durch eine der größeren Sieböffnungen zu rutschen. Wir geben also möglichst so viel Gut auf, dass die Siebbewegung das Gubett noch kräftig durchmischt und über das Siebmedium transportiert. Die Masse ergibt sich aus der Siebfläche und der Schüttddichte des Gutes.

### 12.3.3 Siebdauer

Klar ist, dass wir die Siebung beenden, wenn kaum noch Gut durch die Sieböffnungen fällt oder gespült wird. Bei einer zu kurzen Siebdauer verbleibt ein Rest an Feingut im Aufgabegut; bei einer unnötig langen Siebdauer erreichen wir nichts außer vielleicht einem vermehrten Abrieb vom Grobgut. Aber was heißt *kaum noch Gut* genau?

Abb. 12.6: Rückstand  $R$  als Funktion der Siebdauer  $t$ 

Denken wir an ein Einzelsieb und betrachten die Abbildung 12.6. Auf der Abszissenachse ist die Siebdauer, die Zeit  $t$  in Minuten aufgetragen, links der Nullpunkt, der Beginn der Siebung. Schauen wir uns zuerst die mittlere Kurve an, der Rückstand  $R$  auf dem Sieb als Funktion der Zeit  $t$ . Zu Beginn der Siebung ist der Rückstand mit dem Aufgabegut identisch, seine Masse beträgt 100 % der Masse des Aufgabegutes. Im Verlauf der Siebung nimmt der Rückstand ab, anfangs schnell, wenn viel Feingut durch die Sieboffnungen fällt, später langsamer. Nach einer Stunde ändert sich praktisch nichts mehr; wir beenden die Siebung. Der Rückstand liegt hier bei 83 %.

Die untere Kurve gibt die zeitliche Änderung des Rückstands als Funktion der Zeit wieder, die erste Ableitung des Rückstands nach der Zeit. Die Betragsstriche um  $dR/dt$  sind nicht falsch, aber leicht irreführend. Der Rückstand nimmt immer mit der Zeit ab, die erste Ableitung ist daher negativ. Um die Ableitung in demselben Quadranten darzustellen wie die Rückstandskurve, hätte man besser ein Minuszeichen vor  $dR/dt$  oder die zugehörigen Zah-

lenwerte gesetzt. Anfangs nimmt der Rückstand schnell ab, mit über 1 % pro Minute, nach 60 min läuft die Kurve auf null aus. Man kann vereinbaren, dass die Siebung beendet ist, wenn sich die Fein- oder Grobgutmasse nur noch um 0,1 % der ursprünglich aufgegebenen Masse pro Minute ändert.

Die oberste, gestrichelte Kurve stellt den zeitlichen Verlauf der Trenngrenze  $d_V$  dar. Anfangs tragen alle Sieboffnungen zur Siebung bei, gegen Ende nur noch die größeren, sodass sich die Trenngrenze im Verlauf der Siebung zum Größeren verschiebt.

Bei diesen Überlegungen wird vorausgesetzt, dass das Siebgut durch die Siebung nicht zerkleinert wird. Das kann bei empfindlichen Gütern schwierig werden. Quarzpulver wird unter normalen Siebbedingungen nicht zerkleinert, Kaffeepulver, Kohle? Agglomerate wie Waschpulver oder Düngemittel?

Eine solche aufwendige Bestimmung der Siebdauer nimmt man nicht bei jeder Siebanalyse vor, sondern nur in einigen typischen Fällen. Die so gewonnenen Erfahrungswerte überträgt man auf ähnliche Fälle. Bei der Siebung im Satz – wo die Siebdauer für alle Siebe des Satzes dieselbe ist – wählen wir die längste für ein Einzelsieb bestimmte Siebdauer. In der Regel liegt die Siebdauer zwischen 10 und 60 min.

#### 12.3.4 Trenngrenze, Zähl-Wäge-Verfahren

Wie bei jedem realen Klassierverfahren stellt sich auch bei der Siebung die Frage nach der Trenngrenze (Trennkorngröße). Vorausgesetzt, man hat ausreichend lange gesiebt, lässt sich die Frage experimentell zuverlässig beantworten, und zwar mit Hilfe des **Zähl-Wäge-Verfahrens** nach A. H. M. ANDREASEN.

Man hält dazu das Sieb nach Beendigung der Siebung über ein Blatt Papier oder eine Schale und klopft leicht gegen den Siebrahmen. Aus dem Sieb fallen dann Teilchen, die bei einer Fortsetzung der Siebung als nächste in das Feingut gelangt wären. Diese Teilchen weisen eine enge Verteilung auf, ihre mittlere Größe stellt die Trenngrenze dar.

Die Teilchen werden gewogen und gezählt. Daraus ergibt sich die mittlere Masse  $m/n$  eines Teilchens, die bei bekannter Dichte  $\rho$  in das mittlere Volumen umgerechnet werden kann. Aus diesem lässt sich der Äquivalentdurchmesser der Kugel gleichen Volumens  $d_V$  bestimmen:

$$d_V = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{1}{\rho} \frac{m}{n}} \quad (12.1)$$

Damit hat man ein Maß, das sämtliche Einflüsse auf die Siebung berücksichtigt. Hat man häufig ähnliche Siebbedingungen, treibt man den Aufwand zur Bestimmung der Trenngrenze nicht jedesmal. Die untere Teilchengröße des Zähl-Wäge-Verfahrens liegt bei  $100 \mu\text{m}$ .

### 12.3.5 Mengenanteile

In Zusammenhang mit der Siebung wird das Feingut auch als **Durchgang** bezeichnet. Insbesondere versteht man unter Durchgang  $D(x)$  die auf die Masse  $m_A$  des Aufgabegutes bezogene Masse  $m_F$  des Feingutes bei der Trenngrenze  $x$ :

$$D(x) = Q_3(x) = \frac{m_F(x)}{m_A} \quad (12.2)$$

und umgekehrt unter **Rückstand** das Grobgut bzw.:

$$R(x) = 1 - Q_3(x) = \frac{m_G(x)}{m_A} \quad (12.3)$$

woraus sich ergibt:

$$D(x) + R(x) = 1 \quad (12.4)$$

Wir wollen unter Durchgang und Rückstand nur die bezogenen Massen verstehen.

Die Siebfaktionen werden meist gewogen, nachdem man sie von den Sieben entfernt hat. Das in den Öffnungen haftende Gut

wird dabei nicht erfasst. Die Summe der Massen in den Fraktionen soll um nicht mehr als 1 % von der Masse des Aufgabegutes abweichen:

$$|m_A - \sum_i m_i| \leq 0,01m_A \quad (12.5)$$

Falls die Summe der Massen größer ist als die aufgegebene Masse, waren die Siebe vielleicht nicht sorgfältig gereinigt oder die Fraktionen sind feucht geworden.

Wir rechnen abschließend ein Zahlenbeispiel durch, zweckmäßig in Form einer Tabelle. Auf dem Computer bietet sich eine Tabellenkalkulation wie Gnumeric oder Excel hierfür an. Die Masse  $m_A$  des Aufgabegutes betrage 139,40 g (ein runder Wert würde den Verdacht nahelegen, dass bei der Probenteilung gepfuscht wurde). Die Nummer 0 bezeichnet die Siebpfanne, die Nummer 6 das grösste, oberste Sieb.

Tab. 12.1: Rechenbeispiel für eine Siebanalyse

Trenngr.	M. auf Sieb	bez. Masse	Durchg.	Rückst.	
$i$	$x_i$	$m_i$	$m_i/m_A$	$D(x)$	$R(x)$
-	$\mu\text{m}$	g	-	-	-
0	0	0,00	0,0000	0,0000	1,0000
1	100	4,28	0,0307	0,0307	0,9693
2	160	12,85	0,0922	0,1229	0,8771
3	250	28,56	0,2049	0,3278	0,6722
4	400	49,98	0,3586	0,6863	0,3137
5	630	42,84	0,3073	0,9936	0,0064
6	1000	0,00	0,0000	0,9936	0,0064

Die Summe der Massen auf den Sieben (138,51 g) ist vernachlässigbar kleiner als die Masse des Aufgabegutes (139,40 g). Die Trenngrenzen sind hier offenbar die Nennmaschenweiten der Siebe; bedenklich, wenn es um genaue Analysen geht. Durch das

gröbste Sieb fällt alles Gut hindurch, durch das feinste Sieb praktisch nichts, die Siebpfanne bleibt leer. Während es angebracht ist, bei der Auswertung mit einer höheren Anzahl von Dezimalstellen zu rechnen, sollte beim Endergebnis auf zwei oder drei Dezimalstellen gerundet werden. Mehr Dezimalstellen täuschen eine Genauigkeit vor, welche die Analyse nicht liefert. Wer gern mit Prozентen rechnet, darf die Durchgangswerte umrechnen, 0,3278 ist gleichbedeutend mit 32,78 %. Ich vermeide Prozente, wo sie nicht nötig sind. Prozente sind keine Maßeinheit. Bleibt noch, die Punkte  $D(x)$  in ein Diagramm einzutragen und durch eine Kurve zu verbinden.

## 12.4 Anwendungsbereich

Die Siebung kommt in Betracht:

- nur für disperse Feststoffe,
- nur für annähernd kuglige oder würfelförmige Teilchen, nicht für Plättchen oder Fasern,
- falls die Aufgabenstellung Massenverteilungen verlangt,
- falls die Aufgabenstellung ein geometrisches Merkmal verlangt,
- falls die Probe ein breites Größenspektrum ab 5 µm aufwärts umfasst,
- falls man die Siebfractionen weiterverarbeiten will,
- falls wenig Geld für die Ausstattung des Labors verfügbar ist und man dafür einen gewissen personellen und zeitlichen Aufwand in Kauf nehmen kann.

Analysensiebe gibt es von 5 µm bis 125 mm Sieböffnungsweite. Ab etwa 50 µm aufwärts kann man (muss aber nicht) trocken sieben.

Wir hatten einmal ein ziemlich schwieriges Gut zu analysieren, nämlich Staub aus Haushalts-Staubsaugern. Von feinsten mineralischen Teilchen bis hin zu Kekskrümeln, Hundehaaren und Zigarettenkippen war alles darin enthalten. Vermutlich waren auch Parasiten, Bakterien und ähnliches Gelichter dabei, aber die lagen außerhalb unseres Analysenauftrages und unserer Möglichkeiten. Wir entschieden uns für eine Siebanalyse, unter 100 µm unter Zu-hilfenahme von Wasser mit Netzmittel, ergänzt durch eine verbale Beschreibung der Fraktionen nach lichtoptischer Betrachtung.

## 12.5 Memo Siebanalyse

- Die Siebung ist ein Klassierverfahren für Feststoffe.
- Das Sieb ist eine Sache, die Siebung eine andere. Was auf dem Sieb draufsteht, braucht mit der Siebung nicht viel gemeinsam zu haben.
- Eine Siebung ist dann beendet, wenn die Abnahme des Rückstandes auf dem Sieb unter einen vereinbarten Wert fällt.
- Die Trenngrenze einer Siebung wird mittels des Zähl-Wäge-Verfahrens bestimmt. Dabei werden alle Einflussgrößen auf die Siebung berücksichtigt.
- Die untere Grenze für die Trockensiebung liegt bei gutmüti-gem Siebgut bei 50 µm. Das ist ebenfalls die untere Grenze für gewebte Siebe. Darunter lässt sich nur noch nass mit Mi-krosieben arbeiten. Handelsüblich sind Mikrosiebe bis 5 µm Öffnungsweite.

# 13 Lichtstreuung am Kollektiv

## 13.1 Lichtstreuung am Einzelteilchen

Ein Teilchen stellt für eine Lichtwelle eine Inhomogenität im Raum dar, die zu folgenden, unter dem Begriff der (kohärenten) **Streuung** zusammengefassten Erscheinungen führt:

- Reflexion,
- Brechung,
- Beugung,
- Dispersion.

Unter **Reflexion** versteht man die dem Reflexionsgesetz (Einfallswinkel = Austrittswinkel) gehorrende Richtungsänderung von Lichtstrahlen an der Grenzfläche zweier Medien. Der Lichtstrahl verbleibt im ersten Medium. **Brechung** oder Refraktion wird die Richtungsänderung eines Lichtstrahls beim Übergang aus einem durchsichtigen Medium in ein anderes genannt, die dem SNELLIUSSEN Brechungsgesetz folgt. Die **Beugung** bezeichnet alle Richtungsänderungen des Lichtes, die weder auf Reflexion noch auf Brechung beruhen. Die **Dispersion** berücksichtigt die Wellenlängenabhängigkeit von Brechung und Beugung, die zu einer Zerlegung weißen Lichtes in seine spektralen Bestandteile führt.

Die Intensität  $I$  des von einem Teilchen gestreuten Lichtes bezogen auf die Intensität  $I_0$  des einfallenden Lichtes hängt ab von dem Streuwinkel  $\Theta$ , dem Polarisationswinkel  $\Phi$ , dem Brechungsindex  $n$  des Teilchens und einem Parameter  $\alpha$ , der bei Kugeln das Verhältnis von Umfang  $\pi x$  zu Wellenlänge  $\lambda$  kennzeichnet (dimensionslose Teilchenlänge, MIE-Parameter):

$$\alpha = \frac{\pi x}{\lambda} \quad (13.1)$$

GUSTAV MIE<sup>1</sup> hat die Intensitätsverteilung um eine Kugel berechnet. Man unterscheidet drei Bereiche in Abhängigkeit von dem Parameter  $\alpha$ :

- $\alpha \ll 1$ : RAYLEIGH-Bereich<sup>2</sup>, für sichtbares Licht unter Teilchendurchmessern von etwa 20 nm. Die RAYLEIGH-Streuung ist für die blaue Farbe des Himmels ursächlich.
- $0,1 \leq \alpha \leq 10$ : MIE-Bereich, für Teilchendurchmesser von etwa 20 nm bis 2  $\mu\text{m}$ .
- $\alpha \gg 1$ : FRAUNHOFER-Bereich<sup>3</sup>, für Teilchendurchmesser oberhalb von etwa 2  $\mu\text{m}$ . Hier gelten die Gesetze der geometrischen Optik (Schattenbildung etc.).

Während die beiden äußeren Bereiche mathematisch gut zu beherrschen sind, macht der MIE-Bereich Schwierigkeiten. Der Zusammenhang zwischen Teilchendurchmesser (oder Parameter  $\alpha$ ) und Intensität des Streulichtes ist nicht umkehrbar eindeutig; dieselbe Intensität kann von Teilchen unterschiedlicher Größe herrühren. Experimentell lässt sich die Mehrdeutigkeit etwas durch Verwendung weißen Lichtes und einen großen Bereich des Streuwinkels  $\Theta$  ausbügeln, unter dem das Streulicht empfangen wird.

Fraunhofer-Beugung! Diss. M. Heuer, Clausthal

## 13.2 Memo Lichtstreuung am Kollektiv

---

<sup>1</sup>GUSTAV ADOLF LUDWIG MIE, 1868 - 1957, deutscher Physiker

<sup>2</sup>LORD JOHN WILLIAM RAYLEIGH, 1842 - 1919, englischer Physiker

<sup>3</sup>JOSEPH FRAUNHOFER, 1787 - 1826, deutscher Physiker

## 14 Spezifische Oberfläche

Hier geht es um die volumen- oder massenbezogene Oberfläche der Elemente disperter Systeme.

### 14.1 Definition der spezifischen Oberfläche

Die spezifische, das heißt volumen- oder massenbezogene Oberfläche ist ein mittlerer Wert für die Feinheit. Bevorzugt wird der Begriff auf feste disperse Elemente angewendet, also auf Pulver. Je feiner das Gut, desto größer die bezogene Oberfläche.

Für eine Kugel mit dem Durchmesser  $x$  oder einen Würfel mit der Kantenlänge  $x$  ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen:

$$\begin{aligned} S_v &= \frac{S}{V} \\ &= \frac{\pi x^2}{\frac{\pi}{6}x^3} \\ &= \frac{6}{x} \end{aligned} \tag{14.1}$$

Für einen Kreiszylinder gilt unter Vernachlässigung der Stirnflächen (Pore, Durchmesser  $x$ ):

$$S_v = \frac{4}{x} \tag{14.2}$$

Bei beliebigen Teilchenformen gilt dieselbe Proportionalität mit anderen, formabhängigen Proportionalitätsfaktoren  $f$ :

$$S_v = \frac{f}{x} \tag{14.3}$$

Gelegentlich wird der Formfaktor  $f$  noch in den bei der Kugel vorkommenden Faktor 6 und einen HEYWOOD-Faktor  $f_H$  aufgeteilt, der die Abweichung von der Kugelform kennzeichnet:

$$S_v = \frac{6 * f_H}{x} \quad (14.4)$$

Für die Kugel gilt also  $f_H = 1$ , für Nicht-Kugeln  $f_H > 1$ , da die Kugel bei gegebener Masse oder gegebenem Volumen der Körper mit der kleinsten Oberfläche ist.

Volumen- und massenbezogene Oberfläche sind durch die Dichte  $\rho$  verbunden, sofern die Dichte einheitlich ist:

$$S_v = \rho * S_m \quad (14.5)$$

Aus der volumenbezogenen Oberfläche wird der SAUTER-Durchmesser  $d_{Sauter}$  oder  $d_{32}$  berechnet:

$$d_{Sauter} = \frac{6}{S_v} \quad (14.6)$$

Der SAUTER-Durchmesser ist der Durchmesser einer Kugel, die dieselbe volumenbezogene Oberfläche hat wie das Gut.

Die Körpermassenzahl (Body-Mass-Index, BMI) des Menschen ist der Kehrwert einer massenbezogenen Fläche (Körpermasse  $m$  in kg, Körperlänge  $l$  in m):

$$BMI = \frac{m}{l^2} \quad (14.7)$$

Die Interpretation der Zahl ist jedoch schwieriger als die einer massenbezogenen Oberfläche. Der Autor erfreut sich eines BMI von knapp 23, zum Vergleich.

Problematisch ist immer die Oberfläche, manchmal auch das Volumen, während die Masse klar definiert ist:

- Die Oberfläche eines Festkörpers ist seine Grenzfläche gegen das Vakuum, näherungsweise gegen den eigenen Dampf, noch näherungsweiser gegen ein inertes Gas unter nicht zu

hohem Druck. Sonst spricht man von Phasengrenzflächen. Die Oberfläche hängt genau genommen also auch von der Umgebung ab.

- Die Oberfläche eines makroskopisch glatten Körpers ist bei starker Vergrößerung immer rauh. Dazu kommen nach außen offene Vertiefungen und Poren. Was zählt davon zur Oberfläche? Nähert sich die Auflösung des Messverfahrens molekularen Abmessungen, verliert der Begriff der Oberfläche seinen Sinn.

Die nach außen sichtbare Oberfläche wird als **äußere Oberfläche** bezeichnet, die Porenoberfläche als **innere**, wobei man die Grenzziehung dem Messverfahren überlässt (operative Definition).

Der Mensch zum Beispiel hat eine äußere Oberfläche von etwa  $1 \text{ m}^2$ , der Luft zugänglich ist aber auch die Oberfläche der Lungen in der Größe von  $100 \text{ m}^2$ . Hier überwiegt die innere Oberfläche die äußere deutlich. Bei hochporösen Stoffen wie Aktivkohle oder Kieselgel ist die innere Oberfläche um Größenordnungen (Faktor 1000 bis 1 Mio) größer als die äußere, ein Umrechnung der spezifischen Oberfläche auf einen mittleren Teilchendurchmesser ergibt unrealistische Werte.

Beim Zerkleinern wird die äußere Oberfläche vergrößert, die innere bleibt unverändert. Die Gesamtoberfläche hochporöser Stoffe wird durch Zerkleinern also kaum beeinflusst. Geschlossene Poren haben mit der Oberfläche nichts zu tun.

Die menschliche Lunge hat eine große volumenbezogene Oberfläche:

$$\begin{aligned} S_v &= \frac{100 \text{ m}^2}{0,008 \text{ m}^3} \\ &= 12500 \text{ m}^{-1} \end{aligned} \quad (14.8)$$

entsprechend einem mittleren SAUTER-Durchmesser von  $480 \mu\text{m}$ . Der Wert liegt immerhin in der Größenordnung des Durchmessers der Lungenbläschen (Alveolen), die für den Gasaustausch zwischen Luft und Blut zuständig sind. Demgegenüber beträgt die

Körperoberfläche nur etwa  $1 \text{ m}^2$  bei einem Volumen von  $0,1 \text{ m}^3$ , was auf eine volumenbezogene Oberfläche von  $10 \text{ m}^{-1}$  und einen SAUTER-Durchmesser von  $0,6 \text{ m}$  führt.

## 14.2 Übersicht über die Messverfahren

Es gibt im wesentlichen vier Wege:

- Berechnen der Oberfläche aus einer gemessenen Verteilung.  
Problem: das feine, weniger genau bekannte Ende der Verteilung trägt viel zur Oberfläche bei.
- Durchströmungsverfahren, DIN 66 126, Gleichungen von HAGEN und POISEUILLE bzw. daraus abgeleitet CARMAN und KOZENY. Annahme: laminare Kontinuumsströmung. Bei Porendurchmessern unter  $10 \mu\text{m}$  überwiegt Diffusion nach KNUDSEN. Wir unterscheiden:
  - Geräte mit zeitlich konstantem Druckabfall über der Probe (Fisher Sub-Sieve-Sizer nach LEA und NURSE)
  - Geräte mit zeitlich veränderlichem Druckabfall (BLAIN, DIN 66 127)
- Fotometrie in Suspensionen. Prinzip: Nebel schränkt die Sicht stärker ein als Regen. LAMBERT-BEERSches Gesetz<sup>1</sup>. Problem: Extinktionskoeffizient  $k$ . Wir unterscheiden:
  - Weitwinkel-Fotometrie
  - Engwinkel-Fotometrie
- Adsorption (BET, BRUNAUER, EMMET, TELLER) DIN 66 131, 66 132, meist Physisorption (nicht Chemisorption) von inneren Gasen (Stickstoff, Edelgase) bei konstanter Temperatur (Adsorptionsisotherme) und Drücken  $0,05 < p/p_0 < 0,35$ .

---

<sup>1</sup>JOHANN HEINRICH LAMBERT, 1728 - 1777, Universalgelehrter aus dem Elsass. AUGUST BEER, 1825 - 1863, deutscher Physiker

Die vier Wege liefern an ein- und derselben Probe in der Regel unterschiedliche Werte.

### 14.3 Berechnung aus Verteilung

Berechnung aus der Anzahl-Verteilung:

$$\begin{aligned}
 S_v &= 6 f_H \frac{\int_{x_{min}}^{x_{max}} x^2 q_0(x) dx}{\int_{x_{min}}^{x_{max}} x^3 q_0(x) dx} \\
 &= 6 f_H \frac{M_{2,0}}{M_{3,0}}
 \end{aligned} \tag{14.9}$$

In Worten besagt die Vorschrift, dass man in jeder Teilchenklasse die Anzahl der Teilchen mit der Oberfläche pro Teilchen multipliziert – von konstanten Faktoren wie  $\pi$  abgesehen – und die Gesamtflächen in jeder Klasse aufsummiert. Im Nenner wird daselbe für das Volumen durchgeführt. Alle Konstanten sind in dem Faktor  $6 f_H$  zusammengefasst,  $f_H$  ist der bereits erwähnte HEYWOOD-Faktor.

Mit der Beziehung (Gleichung ?? auf Seite ??)

$$M_{k,r} = \frac{M_{k+r,0}}{M_{r,0}} \tag{14.10}$$

ergibt sich ( $r = 3, k = 2 - r = -1$ ):

$$S_v = 6f_H * M_{-1,3} = 6f_H \int_{x_{min}}^{x_{max}} \frac{1}{x} q_3(x) dx \tag{14.11}$$

## 14.4 Durchströmungsverfahren

Hagen-Poiseuille:

$$\frac{\Delta p}{l} = 8 \frac{\eta v}{r^2} \quad (14.12)$$

Carman-Kozeny:

$$S_v^2 \sim \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} \frac{1}{\eta} \frac{F}{L} \frac{\Delta p}{V} \quad (14.13)$$

Wir betrachten einen Strömungskanal, dessen Querschnitt von einem porösen System ausgefüllt wird (ABBILDUNG). Darin seien:

- $l$  die Länge des porösen Systems in Strömungsrichtung
- $A$  der Querschnitt des Strömungskanals
- $\epsilon$  die Porosität
- $\rho$  die Dichte des strömenden Mediums
- $\eta$  die dynamische Viskosität des strömenden Mediums
- $\bar{v}$  die mittlere Geschwindigkeit des strömenden Mediums im Kanal
- $p$  der hydrostatische Druck des strömenden Mediums im Kanal

Weiter nehmen wir an, dass im stationären Zustand der Druckabfall je Längeneinheit nur von einem mittleren hydraulischen Durchmesser  $d$  und den in den NAVIER-STOKESschen Gleichungen für zähe inkompressible Medien vorkommenden Größen abhängt, nämlich von der Dichte  $\rho$ , der dynamischen Viskosität  $\eta$  und der Geschwindigkeit  $v$  des strömenden Mediums. Der hydraulische Durchmesser einer Pore ist definiert zu:

$$\begin{aligned} d &= \frac{\text{Porenvolumen}}{\text{Porenoberfläche}} \\ &= \frac{\epsilon l A}{S_v (1 - \epsilon) l A} \end{aligned} \quad (14.14)$$

Die mittlere Geschwindigkeit  $v$  des strömenden Mediums in den Poren ist:

$$\begin{aligned} v &= \frac{\bar{v}}{\epsilon} \\ &= \frac{1}{\epsilon} \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \end{aligned} \quad (14.15)$$

Schließlich nehmen wir noch an, dass der Druckabfall je Längeneinheit sich durch eine Potenzreihe darstellen lässt:

$$\frac{\Delta p}{l} = \sum_r c_r \rho^r \eta^s d^t v^u \quad (14.16)$$

Darin sind die  $c_r$  dimensionslose Koeffizienten. Durch einen Dimensionsvergleich erhalten wir:

$$\frac{\Delta p}{l} = \frac{\rho v^2}{d} \psi(Re) \quad (14.17)$$

mit der REYNOLDSZahl  $Re$ :

$$Re = \frac{\rho d v}{\eta} \quad (14.18)$$

Die Funktion  $\psi(Re)$  ist experimentell zu ermitteln. Im laminaren Bereich der Strömung ( $Re < 1$ ) gilt nach einigen Autoren:

$$\psi(Re) = \frac{5}{Re} \quad (14.19)$$

worin die Zahl 5 mit Vorsicht zu betrachten ist.

Wir ersetzen  $v$  und  $d$  und erhalten die CARMAN-KOZENY-Gleichung:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta p}{l} &= \rho \left(\frac{\bar{v}}{\epsilon}\right)^2 \frac{S_v(1-\epsilon)}{\epsilon} \frac{5\eta S_v(1-\epsilon)\epsilon}{\rho\epsilon\bar{v}} \\ &= \frac{5\eta\bar{v}S_v^2(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \end{aligned} \quad (14.20)$$

oder aufgelöst nach der volumenbezogenen Oberfläche  $S_v$ :

$$S_v^2 = \frac{\Delta p \epsilon^3}{5 \bar{v} l \eta (1 - \epsilon)^2} \quad (14.21)$$

Diese Gleichung ist die Grundlage aller Durchströmungsverfahren, mit Bedenken hinsichtlich des Faktors 5, aber der geht später ohnehin in Kalibrierfaktoren unter<sup>2</sup>.

Geräte mit Flüssigkeiten als strömendem Medium sind wenig gebräuchlich, obwohl P. C. CARMAN und W. FRIEDRICH bei größeren Körnungen mit Alkohol, Azeton und Wasser gearbeitet haben.

Bei Geräten mit Gasen als strömendem Medium unterscheiden wir zwei Bauweisen:

- Geräte mit konstantem Druckabfall über dem porösen System (Fisher Sub-Sieve-Sizer),
- Geräte mit veränderlichem Druckabfall (BLAINE-Gerät, Permeabilimeter nach FRIEDRICH).

Bei Geräten mit konstantem Druckabfall muss durch eine entsprechende Pumpe für einen konstanten Volumenstrom des Gases gesorgt werden. Die Auswertung erfolgt nach CARMAN-KOZENY gemäß Gleichung 14.21:

$$S_v^2 = \text{const} \frac{\epsilon^3}{(1 - \epsilon)^2} \Delta p \quad (14.22)$$

Die Konstante wird durch Vergleich mit einer bekannten Kapillare bestimmt. Die Geräte unterscheiden sich in der Art der Messung der Porosität  $\epsilon$  und des Druckabfalls  $\Delta p$ .

ABBILDUNG BLAINE-G.

Bei der zweiten Bauweise – verkörpert durch das vor allem in der Zementindustrie verbreitete BLAINE-Gerät – wird das Gas

---

<sup>2</sup>B. H. KAYE, Permeability Techniques for Characterizing Fine Powders, Powder Technol. 1(1967), 11 - 22

durch eine absinkende Flüssigkeitssäule durch das poröse System gesaugt. Dabei ändern sich Gasvolumenstrom und demzufolge auch der Druckabfall über dem porösen System mit der Höhe der Flüssigkeitssäule. Die Höhe des Flüssigkeitsspiegels über seiner Ruhelage sei  $x$ . Dann gilt:

$$\Delta p = 2 x \rho \quad (14.23)$$

Die Geschwindigkeit  $\bar{v}$  der Luft im Strömungskanal hängt mit der Geschwindigkeit des Absinkens des Flüssigkeitsspiegels  $dx/dt$  wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned} \bar{v} y_0^2 &= -\frac{dx}{dt} y^2(x) \\ &= -\text{const} \frac{dV}{dt} \end{aligned} \quad (14.24)$$

mit  $V(x)$  als dem Flüssigkeitsvolumen oberhalb der Ruhelage des Flüssigkeitsspiegels. Nach CARMAN-KOZENY schreiben wir:

$$\bar{v} = \frac{\Delta p \epsilon^3}{5 S_v^2 l \eta (1 - \epsilon)^2} \quad (14.25)$$

Durch Einsetzen folgt:

$$-\text{const} \frac{dV}{dt} \frac{1}{y_0^2} = \frac{2 x \rho \epsilon^3}{5 S_v^2 l \eta (1 - \epsilon)^2} \quad (14.26)$$

Nach Trennung der Variablen und Integration erhalten wir:

$$\int_{x_2}^{x_1} \frac{dV}{x} = \frac{2 y_0^2 \rho \epsilon^3}{5 S_v^2 l \eta (1 - \epsilon)^2} \int_{t_1}^{t_2} dt \quad (14.27)$$

oder aufgelöst nach  $S_v^2$ :

$$S_v^2 = \frac{2 \rho y_0^2}{l \eta} \frac{\epsilon^3}{(1 - \epsilon)^2} (t_2 - t_1) \frac{1}{\text{const} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{x}} \quad (14.28)$$

Das letzte Glied muss bei beliebiger Form des Flüssigkeitsbehälters experimentell bestimmt werden (Gerätekonstante). Beim BLAINE-Gerät ist der Behälter ein kreiszylindrisches Rohr, es gilt also:

$$V = \frac{4}{\pi} y^2 x \quad (14.29)$$

oder aufgelöst nach  $x$ :

$$x = \frac{4}{\pi y^2} V \quad (14.30)$$

Mit  $const = 4/\pi$  ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{4}{\pi} \int_{v_2}^{v_1} \frac{\pi y^2}{4} \frac{dV}{V} &= y^2 \ln \frac{V_1}{V_2} \\ &= y^2 \ln \frac{x_1}{x_2} \end{aligned} \quad (14.31)$$

Schließlich erhalten wir die volumenbezogene Oberfläche zu:

$$\begin{aligned} S_v^2 &= \frac{2 \rho}{l \eta} \left( \frac{y_0}{y} \right)^2 \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} (t_2 - t_1) \frac{1}{\ln(x_1/x_2)} \\ &= const \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} \frac{t_2 - t_1}{\eta} \end{aligned} \quad (14.32)$$

Die Konstante kennzeichnet das Gerät und muss experimentell durch Messen bekannter Oberflächen bestimmt werden (Kalibrierung).

KNUDSEN

## 14.5 Fotometrie

Ein nicht zu heftiger Regen setzt die Sichtweite nur wenig herab. Dieselbe Wassermenge (Volumenkonzentration) in Form feinster Tröpfchen wird als Nebel bezeichnet und trübt den Blick erheblich. Ähnlich verhält sich Hagel zu Schnee.

Für die Transmission  $T$  von Licht durch eine niedrig konzentrierte Suspension gilt das Gesetz von LAMBERT und BEER:

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-A_v c_v L) \quad (14.33)$$

Darin ist  $I_0$  die Intensität des auftreffenden Lichtstrahls,  $I$  die Intensität des austretenden Lichtstrahls,  $c_v$  die Volumenkonzentration des Feststoffs in der Suspension,  $L$  die Weglänge des Lichtes in der Suspension und  $A_v$  der volumenbezogene Extinktionsquerschnitt des suspendierten Feststoffs. Obiges Exponentialgesetz besagt einfach, dass die Abnahme der Lichtintensität in einer dünnen Suspensionsschicht proportional zur Lichtintensität ist. Kommt viel Licht an, wird viel Licht verschluckt.

Der vorstehend beschriebene Fall – dass die Änderung einer Menge proportional zur aktuellen Größe der Menge ist, exponentielles Wachstum genannt – tritt oft auf, auch außerhalb der Physik. Beispiele sind die stetige Verzinsung eines Kapitals, das Wachstum von Populationen oder die Zunahme der Anzahl der Körner in der Weizenkornlegende. Das Modell gilt selbstverständlich auch für die Abnahme, das Schrumpfen einer Menge. Wir wollen ihn uns deshalb kurz allgemein anschauen.

Der volumenbezogene Extinktionsquerschnitt eines Teilchens unterscheidet sich auf Grund von Beugungserscheinungen von der geometrischen Projektionsfläche  $P$  durch den Extinktionskoeffizienten  $K$ :

$$A = K * P \quad (14.34)$$

Der Extinktionskoeffizient  $K$  ist von der Wellenlänge des Lichtes, dem Strahlengang des Fotometers und der Teilchengröße abhängig. Die Abhängigkeiten sind für verschiedene Kombinationen experimentell ermittelt worden. Beispielsweise hat H. E. ROSE<sup>3</sup> für ein Fotometer mit Glühlampenlicht und kleinem Öffnungswinkel

---

<sup>3</sup>H. E. ROSE, Rapid Estimation of the Specific Surface of a Powder, Nature 184(1959), 46 - 47

des Lichtempfängers (Selenelement) folgenden, durch R. JOHNE<sup>4</sup> korrigierten Zusammenhang gefunden:

$$S_v * \text{cm} = 13,1 * (A_v * \text{cm})^{0,77} \quad (14.35)$$

der in einem Bereich:

$$150 < A_v * \text{cm} < 15000 \quad (14.36)$$

anwendbar ist.

Man trägt die Werte des Transmissionsgrades  $T$  als Funktion der Volumenkonzentration  $c_v$  in einem Netz mit logarithmischer Ordinatenteilung und linearer Abszissenteilung auf. Die Messpunkte sollen auf einer Ausgleichsgeraden liegen, die bei  $c_v = 0$  durch  $T = 1$  geht. Für  $T = \exp(-1) = 0,368$  wird  $\ln T = -1$  und Gleichung 14.35 vereinfacht sich zu:

$$A_v = L c_v (T = 0,368) \quad (14.37)$$

mittels derer man aus der bekannten Lichtweglänge  $L$  und der aus der gemessenen Geraden entnommenen Volumenkonzentrations  $c_v$  beim Transmissionsgrad  $T = 0,368$  den volumenbezogenen Extinktionsquerschnitt  $A_v$  des Feststoffs berechnet. Gemäß Gleichung 14.35 ergibt sich dann aus  $A_v$  die volumenbezogene Oberfläche  $S_v$ .

## 14.6 Adsorptionsverfahren

Unter **Adsorption** versteht man die Anlagerung von Molekülen, Ionen oder suspendierten Teilchen an die Oberfläche eines Feststoffs. Sind die Ursachen der Adsorption rein physikalischer Natur (VAN-DER-WAALS-Kräfte, elektrostatische Kräfte), so spricht man

---

<sup>4</sup>R. JOHNE, Einfluss der Breite einer Korngrößenverteilung auf den mittels der photometrischen Methode bestimmten Oberflächenwert, Staub 24(1964)12, 528 - 531

von **Physisorption**. Spielen auch chemische Reaktionen eine Rolle, so wird der Vorgang als **Chemisorption** bezeichnet. Der Übergang zwischen beiden Sorptionsarten ist fließend. Während die Physisorption in weiten Grenzen stoffunabhängig ist, ist die Chemisorption stoffspezifisch. Im allgemeinen ist daher die Physisorption für die Oberflächenmessung geeigneter.

Unter bestimmten Voraussetzungen ist die an der Oberfläche eines Feststoffs (Sorbens) adsorbierte Menge eines Gases (Sorbat) proportional zu deren Größe. Somit können unmittelbar Vergleichswerte der Oberflächen von Proben gleichen Materials gewonnen werden. Absolute Messungen erfordern entweder eine experimentelle Eichung oder einen gesicherten mathematischen Zusammenhang zwischen Gasmenge und Oberfläche.

Die im Gleichgewicht adsorbierte Gasmenge  $n$  ist bei gegebener Oberfläche um so größer, je tiefer die Temperatur ist. Bei konstanter Temperatur wächst die Sorbatmenge mit zunehmendem Druck  $p$ . Der Zusammenhang wird durch die **Sorptionsisotherme** beschrieben. Ihr Verlauf hängt von der Temperatur, den Eigenschaften der beteiligten Stoffe und der Porenstruktur ab. Die Sorptionsisothermen für eine große Anzahl von Stoffen können durch wenige Kurventypen gekennzeichnet werden, wenn der Druck  $p$  auf den Sättigungsdruck  $p_0$  bezogen wird. Nach S. BRUNAUER, L. S. DEMING, W. E. DEMING und E. TELLER werden die Isothermen der Physisorption fünf Kurventypen zugeordnet. Für uns wichtig sind die Typen II und IV.

Die Isothermen dieser beiden Typen lassen sich im Bereich

$$0,05 \leq p/p_0 \leq 0,35$$

durch die BET-Gleichung nach S. BRUNAUER, P. H. EMMETT und E. TELLER beschreiben:

$$n = \frac{n_m C p/p_0}{(1 - p/p_0)(1 - p/p_0 + Cp/p_0)} \quad (14.38)$$

Darin sind  $n_m$  die zur Bedeckung der Oberfläche mit einer einlagigen Schicht erforderliche Sorbatmenge (Monoschichtmenge) und

$C$  eine stoffabhängige Konstante. Durch Umstellen erhält man eine Geradengleichung:

$$\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} p/p_0 \quad (14.39)$$

Der Ordinatenabschnitt  $a$  dieser Geraden ist:

$$a = \frac{1}{n_m C} \quad (14.40)$$

ihre Steigung  $b$  ist:

$$b = \frac{C-1}{n_m C} \quad (14.41)$$

Aus Ordinatenabschnitt  $a$  und Steigung  $b$  ergeben sich die Monoschichtmenge  $n_m$ :

$$n_m = \frac{1}{a+b} \quad (14.42)$$

und die Konstante  $C$ :

$$C = \frac{a+b}{a} \quad (14.43)$$

Für die meisten Sorbentien ist bei Verwendung der Messgase Stickstoff, Argon oder Krypton die Konstante  $C$  sehr groß gegen eins. Ist  $p/p_0$  nicht zu klein gegen eins, so gilt auch:

$$C p/p_0 \gg 1 - p/p_0$$

Dann vereinfacht sich die BET-Isotherme (Gleichung 14.38) zu:

$$n = \frac{n_m}{1 - p/p_0} \quad (14.44)$$

Mit dieser Näherung kann aus einem einzigen Punkt  $n$  die Monoschichtmenge  $n_m$  bestimmt werden, und zwar um so genauer, je größer  $p/p_0$  innerhalb des Anwendungsbereiches der BET-Isotherme gewählt wird:

$$n_m = n * \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \quad (14.45)$$

Bei bekanntem Sättigungsdruck  $p_0$  brauchen also nur ein geeigneter Druck  $p$  eingestellt und die adsorbierte Gasmenge  $n$  gemessen zu werden, um die Monoschichtmenge  $n_m$  zu ermitteln.

Aus der Anzahl  $z_m$  der für die Monoschicht erforderlichen Gasmoleküle und dem Platzbedarf  $f$  eines Gasmoleküls kann die bedeckte Oberfläche  $S$  berechnet werden:

$$S = z_m f \quad (14.46)$$

Wird die Gasmenge  $n$  in Mol angegeben, so erhält man die Anzahl der Moleküle durch Multiplikation der Gasmenge mit der LOSCHMIDT-Zahl  $L = 6,02 * 10^{23}$ /mol. Es folgt:

$$S = n L f \quad (14.47)$$

Der Platzbedarf  $f$  eines Gasmoleküls ist eine nicht ganz sichere Größe. Bei Stickstoff ( $N_2$ ) hat man sich auf  $f = 16,2 * 10^{-20} \text{ m}^2$  geeinigt.

Vor der Messung müssen an der Probe adsorbierte Verunreinigungen – vor allem Wasser – mit Hilfe von Wärme, Vakuum und/oder Spülen mit dem Messgas entfernt werden. Dabei darf die Oberfläche nicht verändert werden. Erhitzt man beispielsweise Zucker zu sehr, so erhält man einen Karamellbonbon.

Messung der adsorbierten Gasmenge:

- volumetrisch
- gravimetrisch
- Konzentration in einem Trägergas, z. B. mittels Wärmeleitfähigkeit
- radioaktives Adsorbat, Strahlungsmessung
- in Lösungen durch Titration
- Adsorptionswärme

Das von R. HAUL und G. DÜMBGEN entwickelte **Areameter** der Firma Ströhlein ist in DIN 66132 genormt. Das die Probe enthaltende Gefäß und ein leeres Vergleichsgefäß gleicher Größe werden bei Raumtemperatur mit Stickstoff von Atmosphärendruck gefüllt. Anschließend werden beide Gefäße verschlossen und mittels eines Bades aus siedendem Stickstoff auf 77,4 K abgekühlt. Die durch die Adsorption an der Probe entstehende Druckdifferenz zwischen den beiden Gefäßen wird mit einem U-Rohr-Manometer ermittelt. Der Messbereich des Manometers entspricht Oberflächen von 7 bis 50 m<sup>2</sup>. Danach ist die Einwaage zu wählen.

## 14.7 Anwendungsbereich

## 14.8 Memo Oberfläche

- Die spezifische Oberfläche ist ein Mittelwert zur Kennzeichnung der Dispersität, der unmittelbar Bedeutung haben und ausreichen kann. Sie ist der Teilchenlänge umgekehrt proportional.
- Man unterscheidet zwischen der von außen sichtbaren, äußeren Oberfläche und der inneren Oberfläche der nach außen offenen Poren und Spalten. Die Grenze zwischen beiden ist unscharf und eine Frage des Messverfahrens. Die Oberfläche geschlossener Poren lässt sich mit den hier behandelten Verfahren nicht bestimmen.
- Die spezifische Oberfläche kann aus einer Teilchengrößenverteilung berechnet werden. Problematisch sind die Fehler am feinen Ende der Verteilung.
- Durchströmungsverfahren beruhen auf dem Druckabfall der Strömung eines Fluids durch eine poröse Packung des Gutes. Wir haben laminare Kontinuumsströmung oder KNUDSEN-Strömung.

- Fotometrische Verfahren nutzen die Extinktion von Licht wie Fotosedimentometer, nur ohne Sedimentation.
- Adsorptionsverfahren - vor allem die Physisorption inerter Gase – beruhen auf der Bedeckung der Oberfläche mit im Mittel monomolekularen Schichten des Adsorbats. Die Menge des Adsorbats kann auf verschiedene Weisen bestimmt werden, im einfachsten Fall volumetrisch.
- Die Porosität eines Festkörpers oder Haufwerks ist sein Hohlraumvolumen bezogen auf das Gesamtvolumen. Linien-, Flächen- und Volumenporosität sind bei zufälliger Verteilung der Poren gleich. Die Porosität hängt bei gleichbleibender geometrischer Struktur nicht von der Teilchengröße ab.

# 15 Packungen, Porosität

## 15.1 Porosität

Unter der Porosität  $\epsilon$  eines Festkörpers oder Haufwerks versteht man das Poren- oder Hohlraumvolumen bezogen auf das Gesamtvolumen:

$$\epsilon = \frac{V_p}{V} = \frac{V_p}{V_p + V_s} \quad (15.1)$$

Es lässt sich zeigen, dass die Porosität dieselbe bleibt, wenn man anstelle der Volumina die entsprechenden Flächen eines Schnittes durch den Körper betrachtet oder sogar nur die entsprechenden Anteile auf einer geraden Linie durch den Körper. Dabei wird eine zufällige Verteilung der Poren vorausgesetzt. Bei gleicher Teilchenform und Packungsstruktur ist die Porosität unabhängig von der Teilchengröße (geometrische Ähnlichkeit), im Gegensatz zur spezifischen Oberfläche.

Kennt man die Reindichte  $\rho_s$  des Feststoffs und die Dichte  $\rho$  des porösen Körpers, so kann man die Porosität berechnen:

$$\epsilon = \frac{\rho_s - \rho}{\rho} \quad (15.2)$$

Für trockenes Nadelholz kommt man so auf eine Porosität von ungefähr 0,8, das heißt, die Poren machen 80 % des gesamten Holzvolumens aus.

Messverfahren:

- Mikroskopie
- Kapillardruck nichtbenetzender Flüssigkeiten (Hg)
- Kapillarkondensation

**15.2 Memo Packungen, Porosität**

# 16 Formanalyse

Beschreibung und Messung der Formen disperter Elemente, unabhängig von deren Größe.

## 16.1 Aufgabe der Formanalyse

Nicht nur die Größe, sondern auch die Form der dispersen Elemente hat Einfluss auf die verfahrenstechnischen Eigenschaften eines dispersen Systems. Beispiele sind das Fließverhalten von Schüttgütern (Lawinen, Silos), die Festigkeit von Tabletten, das Abrasionsverhalten von Schleifmitteln, die Cancerogenität von Stäuben, das Schmiervermögen fester Schmiermittel (Graphit, Talcum), die Wirksamkeit fester Katalysatoren, das Schrumpf- und Brennverhalten von Keramikpulvern zur Herstellung von Maschinenteilen, die Eigenschaften von Verbundwerkstoffen (GFK, Autoreifen). Trieure trennen Getreidekörner von Unkrautsamen auf Grund ihrer Form (Sortierung nach der Form). Die Formanalyse oder Morphologie ist jedoch noch nicht so weit gediehen wie die Größenanalyse. Vor allem fehlen Erkenntnisse, welche quantitativen Formparameter wesentlich sind für die Verfahrenstechnik. In anderen Wissensgebieten wie der Medizin oder der militärischen Aufklärung spielt die Morphologie ebenfalls eine Rolle, wobei die dort entwickelten Techniken zum Teil auf verfahrenstechnische Fragestellungen angewendet werden können.

Von dem Begriff *Form* (E: shape, F: forme) hat jeder eine Vorstellung. Wenn es aber um die Beschreibung unregelmäßig geformter Körper geht, wird die Sache schwierig<sup>1</sup>. In der Disper-

---

<sup>1</sup>M. H. PAHL, G. SCHÄDEL, H. RUMPF, Zusammenstel-

sitätsanalyse wird die Form hauptsächlich unter zwei Gesichtspunkten gesehen:

- Man braucht Umrechnungsfaktoren (Formfaktoren, shape factors), um die Ergebnisse verschiedener Analyseverfahren miteinander zu vergleichen. Die tatsächliche Form spielt keine Rolle.
- Die tatsächliche Form interessiert – gegebenenfalls nur Teilspekte (Grobform, Oberflächenstruktur). Dann gibt es zwei Wege:
  - Beschreibung durch Wörter oder Bilder (qualitativ)
  - Beschreibung durch Zahlen (mathematisch, quantitativ)

Geht es um die tatsächliche Form, ist es zweckmäßig, zwischen Grobform (Gestalt), Rundheit und Rauigkeit zu unterscheiden, wobei die Grenzen zwischen den drei Komponenten fließend sind. Es stellt sich immer die Frage, wieweit die Beschreibung umkehrbar eindeutig ist, wieweit sich also die Form aus den Wörtern oder Zahlen rekonstruieren lässt.

## 16.2 Verbale Formbeschreibung

Einige Adjektive sind in der britischen Norm BS 2955 festgelegt: nadlig, kantig, faserig, schuppig, kuglig, körnig, gerundet, verzweigt (dendritisch) usw. Es gibt auch Musterbilder, denen man eine vorliegende Teilchenform zuordnen kann. Nur rechnen lässt sich mit solchen Angaben nicht.

---

lung von Teilchenformbeschreibungsmethoden, Aufbereitungstechnik 14(1973)5, 10 und 11

## 16.3 Formfaktoren

Formfaktoren dienen dem Vergleich, ohne einen direkten Bezug zur Form zu haben. Vergleichsobjekt ist entweder ein geometrisch regelmäßig geformter Körper (Kugel, Quader, Ellipsoid) oder das Ergebnis eines anderen Meßverfahrens an demselben dispersen Element. Es gibt zahlreiche mehr oder weniger brauchbare Faktoren dieser Art, die unter Umständen auch noch von der Teilchengröße abhängen:

$$f_{A,B} = \frac{\text{Merkmal nach Verfahren A}}{\text{Merkmal nach Verfahren B}} \quad (16.1)$$

Solange nicht eine enge Korrelation eines Formfaktors mit einer Produkteigenschaft nachgewiesen ist, ist ein Faktor so gut oder schlecht wie der andere.

### 16.3.1 Sphärizität nach WADELL

Sphärizität  $\Psi$  nach H. WADELL:

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{\text{Oberfläche der volumengleichen Kugel}}{\text{Oberfläche des Teilchens}} \leq 1 \\ &= \left(\frac{x_V}{x_S}\right)^2 \end{aligned} \quad (16.2)$$

mit den Äquivalentdurchmessern der Kugeln gleichen Volumens bzw. gleicher Oberfläche. Für einen Zylinder mit dem Radius  $r$  und der Höhe  $h$  ergibt sich mit den Formeln für Oberfläche und Volumen von Kugel und Zylinder:

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{4\pi\left(\sqrt[3]{\frac{3}{4}r^2h}\right)^2}{2\pi r(h+r)} \\ &= 2\frac{\left(\sqrt[3]{\frac{3}{4}r^2h}\right)^2}{r(h+r)} \end{aligned} \quad (16.3)$$

Setzen wir den Zylinderdurchmesser  $2r$  gleich seiner Höhe  $h$ , folgt:

$$\Psi = \frac{2}{3} \left( \sqrt[3]{\frac{3}{2}} \right)^2 = 0.874 \quad (16.4)$$

Ein Stück Würfelzucker mit den Abmessungen 16,66 mm, 16,45 mm und 11,08 mm liefert:

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{2\pi \left( \sqrt[3]{\frac{3abc}{4\pi}} \right)^2}{ac + ab + bc} \\ &= \frac{2\pi \left( \sqrt[3]{\frac{3 * 16,66 * 16,45 * 11,08}{4\pi}} \right)^2}{16,66 * 11,08 + 16,66 * 16,45 + 16,45 * 11,08} \\ &= \frac{506,8}{640,9} \\ &= 0,791 \end{aligned} \quad (16.5)$$

### 16.3.2 Dynamischer Formfaktor $\kappa$

Der dynamische Formfaktor  $\kappa$  nach E. S. PETTJOHN und E. B. CHRISTIANSEN:

$$\kappa = \frac{\text{Sinkgeschwindigkeit des Teilchens}}{\text{Sinkgeschwindigkeit der volumengleichen Kugel}} \quad (16.6)$$

### 16.3.3 Rundheit nach WADELL

Die Rundheit nach H. WADELL:

$$R = \frac{1}{n} \sum \frac{r_i}{R} \quad \text{für } i \text{ von } 1 \text{ bis } n \quad (16.7)$$

### 16.3.4 Elongation und Schuppigkeit nach HEYWOOD

Längenverhältnisse des umschriebenen Quaders (Ellipsoids) nach H. HEYWOOD mit  $a \geq b \geq c$ :

$$\text{Elongation} = \frac{a}{b} \quad (16.8)$$

$$\text{Schuppigkeitsfaktor} = \frac{b}{c} \quad (16.9)$$

Das erwähnte Stück Würfelzucker weist eine Elongation von 1,01 und eine Schuppigkeitsfaktor von 1,48 auf. Die Elongation könnte auch von einer Kugel stammen.

### 16.3.5 Formfaktor nach KRUMBEIN

Der Formfaktor nach W. C. KRUMBEIN:

$$\Psi = \frac{c}{b} * \left(\frac{b}{a}\right)^2 \quad (16.10)$$

Besagtes Zuckerstückchen führt auf einen Wert von 0,66.

### 16.3.6 Formfaktor nach COREY

Der Formfaktor nach A. T. COREY:

$$F = \frac{c}{\sqrt{a * b}} \quad (16.11)$$

Das Zuckerstückchen hat einen COREY-Formfaktor von 0,67. Auf dem Marktplatz von Karlsruhe steht eine Pyramide. Der COREY-Formfaktor ist das Verhältnis der Seitenlänge der quadratischen Grundfläche zur Höhe dieses Denkmals.

Aus einem einzelnen Formfaktor lassen sich die Seitenverhältnisse des Quaders nicht zurückrechnen und schon gar nicht die Quaderform. Wieviel Information steckt bereits in dem Wort *Quader*?

## 16.4 Fourier-Analyse

Die **Fourier-Transformation**<sup>2</sup> ist zunächst eine rein mathematische Angelegenheit, hat aber viele Anwendungen in Physik und Tech-

---

<sup>2</sup>JEAN-BAPTISTE JOSEPH BARON DE FOURIER, 1768 - 1830, französischer Mathematiker und Physiker

nik. Es geht darum, eine beliebige periodische Funktion anzunähern, wozu sich gebräuchliche periodische Funktionen anbieten, nämlich Sinus und Cosinus. Gegeben sei eine Funktion  $f(\xi)$  mit der Periode  $p$ :

$$f(\xi) \quad \text{mit} \quad f(\xi + p) = f(\xi) \quad (16.12)$$

Mittels einer Abszissentransformation lässt sich die Periode immer auf den Wert  $2\pi$  bringen:

$$\xi = \frac{2\pi}{p}x \quad (16.13)$$

Wir nähern die gegebene Funktion durch eine unendliche Reihe folgender Form an:

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{a_0}{2} \\ &+ (a_1 \cos x + b_1 \sin x) \\ &+ (a_2 \cos(2x) + b_2 \sin(2x)) \\ &+ \dots \\ &+ (a_n \cos(nx) + b_n \sin(nx)) \\ &+ \dots \end{aligned}$$

oder:

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(nx) + b_n \sin(nx)) \quad (16.14)$$

Die Koeffizienten  $a_n, b_n$  bestimmen wir aus der Forderung nach einem Minimum der Abweichungsquadrate zwischen gegebener Funktion und Reihe zu:

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) * \cos(nx) dx \quad (16.15)$$

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) * \sin(nx) dx \quad (16.16)$$

Die Integration kann auch von  $-\pi$  bis  $+\pi$  erfolgen. Auf Grund trigonometrischer Umformungen lässt sich die obige Reihe umformen:

$$f(x) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n * \cos(nx - \varphi_n) \quad (16.17)$$

oder gleichbedeutend ( $i$  imaginäre Einheit):

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} A_n * \exp(inx) \quad (16.18)$$

mit:

$$A_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} f(x) * \exp(-inx) dx \quad (16.19)$$

Der Mittelpunkt eines Kugelkoordinatensystems wird in das Teilchen gelegt. Dann wird die Form durch den Radius in Abhängigkeit von zwei Winkeln beschrieben. Praktische Messung? Etwa einfacher und damit der automatischen Bildverarbeitung zugänglich wird das Problem, wenn man von einer zweidimensionalen Abbildung ausgeht. Der Radius ist dann die Funktion nur eines Winkels. Die Funktion ist periodisch mit der Periode  $2\pi$ . Man kann das Bild auch in ein cartesisches Koordinatensystem legen, nicht notwendig in den Mittelpunkt, und den Radiusvektor als Funktion der Bogenlänge auf dem Umfang darstellen, ebenfalls periodisch.

Die periodische Funktion lässt sich nach einer Fourier-Transformation durch Summen von sinus- bzw. cosinus-Funktionen darstellen, deren Koeffizienten die Form beschreiben. Die Form der Abbildung kann man aus der Reihe wiederherstellen. Vorteil: die Koeffizienten niedriger Ordnung beschreiben die Grobform, die höheren Koeffizienten die Oberflächen- bzw. Umfangsstruktur. Je nach Aufgabenstellung kann man die

Fourierreihe abschneiden. Es gibt die Fourier-Transformation auch in drei Dimensionen sowie schnelle Algorithmen (FFT), die sich gewisse zusätzliche Informationen (Symmetrie) zu nutze machen. Das Problem liegt darin, an die zu transformierende Funktion zu kommen.

## 16.5 Fraktale

Auch Fraktale sind zur Formbeschreibung herangezogen worden<sup>3</sup>. Dabei hängt die Länge einer Linie (Umfang) von der Länge des verwendeten Maßstabes ab.

Die Theorie der Formbestimmung ist noch nicht sehr weit entwickelt, die praktische Meßtechnik noch weniger, und am wenigsten weiß man darüber, welcher Formparameter für die Verfahrenstechnik wichtig ist.

## 16.6 Memo Formanalyse

- Es gibt technische Eigenschaften, die außer von der Größe auch von der Form der dispersen Elemente abhängen.
- Die Teilchenform kann mit Wörtern oder Bildern beschrieben werden. Mit solchen Angaben lässt sich nicht rechnen, Computer können nichts damit anfangen.
- Formfaktoren dienen dem quantitativen Vergleich, ohne einen direkten Bezug zur Form zu haben. Man kann aus einem Faktor nicht zurück auf die Form schließen. Es gibt zahlreiche solcher Faktoren. Formfaktoren als Quotient zweier Merkmalswerte nach verschiedenen Verfahren oder aus den Hauptabmessungen.

---

<sup>3</sup>B. H. KAYE, Multifractal Description of a Rugged Fineparticle Profile, Part. Charact. 1(1984), 14 - 21

- Bei der zwei- oder dreidimensionalen FOURIER-Analyse wird die Teilchenform durch die Koeffizienten einer FOURIER-Reihe beschrieben. Aus der Reihe lässt sich rückwärts wieder die Form ermitteln. Theoretisch eine saubere Sache, aber es gibt kein Messgerät dafür im Handel.

# 17 Konzentrationen, Abstände

Zur Beschreibung eines dispersen Systems gehört je nach Aufgabenstellung auch die Ermittlung von Konzentrationen und Abstandsverteilungen.

## 17.1 Übersicht

Bei manchen Aufgaben interessiert die Gesamt-Konzentration der dispersen Phase in einem dispersen System oder die Konzentration unter- oder oberhalb einer bestimmten Grenze des Merkmals. Beispiele hierfür sind die Vorschriften über den Staubgehalt der Luft.

Will man das disperse System genauer kennzeichnen, so ist auch die räumliche Verteilung der Elemente zu untersuchen<sup>1</sup>. Beispielsweise hängt der Verlauf der Verbrennung im Zylinder eines Dieselmotors davon ab, wie die Öltröpfchen im Verbrennungsraum verteilt sind. Die räumliche Verteilung ist in diesem Fall zeitabhängig.

---

<sup>1</sup>P. NEUMANN, H. UMHAUER, Characterization of the spatial distribution state of particles transported by a turbulent gas flow, Experiments in Fluids 12(1991), 81 -89



## **Englische Fachwörter**

- Chute riffler 92
- Chute splitter 92
- Laboratory sample 87
- Measurement sample 87
  - Sample 86
  - Sample dividing 87
  - Sample reduction 87
  - Sample splitting 87
  - Sampling 86
- Spinning riffler 92
- Urn model 95

## **Französische Fachwörter**

Diviseur rotatif 92  
Division d'échantillons 87

Échantillon 86  
Échantillon d'analyse 87  
Échantillon de laboratoire  
87  
Échantillonnage 86  
Modèle des urnes 95  
Répartiteur de chute 92

## Personenverzeichnis

- BEER, A. 161  
BENETT 61  
BLAINE, R. L. 161  
BROWN, R. 120  
BRUNAUER, S. 161, 170  
CARMAN, P. C. 161, 165  
CAUCHY, A. L. 107  
COREY, A. T. 181  
DEMING, L. S. 170  
DEMING, W. E. 170  
DÜMBGEN, G. 172  
EDER, TH. 79  
EMETT, P. H. 161  
EMMETT, P. H. 170  
FERET, R. L. 107  
FOURIER, J. J. 181  
FRAUNHOFER, J. 156  
FRIEDRICH, W. 165  
GATES, A. O. 58  
GAUDIN, A. M. 58  
GAUSS, C. F. 59  
HAGEN, G. 161  
HAUL, R. 172  
HEYWOOD, H. 180  
Heywood, H. 158  
KNUDSEN 161  
KOZENY, J. 161  
KRUMBEIN, W. C. 181  
LAMBERT, J. H. 161  
LEA 161  
LESCHONSKI, K. 121  
MARTIN, G. 107  
MIE, G. 156  
NURSE 161  
ODÉN, S. 122  
POISEUILLE, L. 161  
RAMMLER, E. 61  
RAYLEIGH, LORD J. W. 156  
RINGELNATZ, J. 138  
ROSIN, P. 61  
RUMPF, H. 26  
SCHUHMANN, R. 58  
SPERLING 61  
STOKES, G. G. 118  
TELLER, E. 161, 170  
WADELL, H. 179

# Sachverzeichnis

- Abbildung 107
- Abscheidegrad 73
- Abscheiden 72
- Abszissensubstitution 69
- Adsorption 169
- Äquivalent-Durchmesser
  - 118
  - Äquivalent-Durchmesser
    - 35
- Aerogel 28
- Aerosil 103
- Aerosol 28
- Aggregatzustand 28
- Analysenprobe 87
- Anzahl 37, 105
- Anzahlverteilung 44
- Aräometer 120
- Areameter 172
- Aufgabegut 72
- Aufgabevolumen 149
- Aufladung, elektrostatische
  - A. 134
- Autoreifen 22
- BET 161
- BET-Isotherme 170
- Beugung 156
- Beuth-Vertrieb 142
- Bildauswertung 106
- Bioverfügbarkeit 25
- Blaine-Gerät 161, 165
- Blase 28
- Blasensystem 28
- Blut 23
- Brechung 156
- Brown'sche Bewegung 120
- Carman-Kozeny-Gleichung
  - 164
- Chemisorption 161, 169
- Coulter Counter 109
- Cunningham-Korrektur
  - 136
- Deckkraft 25
- Dekontaminierungsfaktor
  - 73
- Dichte 34
- Differenzenskala 32
- DIN 66115 120, 121
- DIN 66116 120
- DIN 66119 136
- DIN 66120 136
- DIN 66126 161
- DIN 66127 161
- DIN 66131 161
- DIN 66132 161, 172
- DIN 66142 72
- DIN 66143 58
- DIN 66144 59
- DIN 66145 61

- DIN 66165 148
- diskret-dispers 28
- Dispergieren
  - D. in Flüssigkeiten 101
  - D. in Gasen 103
- Dispergierhilfsmittel 102
- Dispergierung 119
- Dispersion (Licht) 156
- Dispersionsmittel 102
- Dispersität 25, 27
- Dispersitätsanalyse 24
- Dispersitätsmerkmal 31
- Dispersoid 28
- Drehriffelteiler 92
- Durchfluss-Fotometer 112
- Durchgang 152
- Durchlassgrad 73
- Durchmesser
  - Äquivalent-D. 35, 118
  - Dispersitätsmerkmal D. 34
  - Feret-D. 107
  - hydraulischer D. 163
  - Martin-D. 107
  - Sauter-D. 159
  - Stokes-D. 118
- Durchströmungsverfahren 161
- Écart probable 79
- Eigenschaftsfunktion 26
- Einzelsiebung 148
- Elektronenmikroskop
  - Raster-E. 107
  - Transmissions-E. 107
- Element, disperses E. 28
- Elongation 180
- Emulsion 28
- Energie 34, 37
- Erwartungswert 96
- Expertensystem 40
- Explosionsverhalten 25
- Extinktionskoeffizient 161
- Farbe 25
- Fehler
  - F. bei der Probenahme 89
  - statistischer F. 83
  - systematischer F. 83, 89
  - zufälliger F. 89
- Feingut 72, 142
- Feinheit 24
- Feret-Durchmesser 107
- Festigkeit 25
- Fisher Sub-Sieve-Sizer 161, 165
- Flocke 28
- Form 177
- Formbeschreibung
  - verbale F. 178
- Formfaktor 158
  - dynamischer F. 180
  - F. nach COREY 181
  - F. nach KRUMBEIN 181
  - Übersicht 179
- Fotometer 161
- Fotosedimentometer 120
- Fourier-Analyse 183
- Fourier-Transformation 181

- Fraktal 184  
Gegenstrom-Sichtung 134  
Geschmack 25  
Geschwindigkeit 34  
grobdispers 30  
Grobgut 72, 142  
Grundgesamtheit 86, 95  
  
Häufigkeit 44  
Handsiebung 142  
Häufigkeit 37  
Haufwerk 28  
Hefe 23  
Heywood-Faktor 158, 159  
Histogramm 48  
  
Imperfektion 79  
Impuls 34  
inkrementale Verfahren 119  
Integralgleichung,  
    Volterrascche I.  
    124, 128  
Interdezilbereich 57  
Interquartilbereich 43, 57  
Intervallskala 32  
  
Kamera 107  
Kappawert nach EDER 79  
Kaskaden-Impaktor 136  
Kegeln und Vierteln 91  
Kieselsäure 103  
Klasse 44  
Klassenbreite 44  
Klassengrenze 44  
Klassieren 72  
  
Körnungsnetz 62  
kohärent-dispers 28  
Konglomerat 28  
Konzentration 38  
Koordinaten 65  
Korn 28  
Krümel 28  
Kuchen 21  
kumulative Verfahren 119  
  
Laborprobe 87  
Lambert-Beersches Gesetz  
    161, 167  
Langarmnäherung 129  
Länge 34  
Laser-Scanning-Mikroskop  
    107  
Lawinengefahr 25  
Licht  
    Beugung 156  
    Brechung 156  
    Dispersion 156  
    Reflexion 156  
    Streuung 156  
Lichtmikroskop 107  
Lichtwellenlänge 30  
Lochblech (Sieb) 138  
Lösungsverhalten 25  
Loschmidt-Zahl 172  
Luftstrahlsiebung 144  
Lungengängigkeit 25  
Lupenaufnahme 107  
  
Maßstabsfaktor 65  
Makroskop 107  
Manometer 120

- Martin-Durchmesser 107  
 Maschenweite (Sieb) 138  
 Maschinensiebung 143  
 Masse 34, 37  
 Massenanteil 73  
 Massenkraft 133  
 Massenverteilung 50  
 Medianwert 43, 53  
 Medium, umgebendes M.  
     27  
 Mengenanteil 37  
 Mengenbilanz (bei  
     Trennungen) 73  
 Mengeninhalt 37  
 Mengenmessung,  
     inkrementelle M.  
     121  
 Mengenmessung,  
     kumulative M.  
     121, 122  
 Merkmal 86  
 Mikrosieb 139, 146  
 Mikrosonde 107  
 Mittelwert 54, 96  
 Modalwert 53  
 Moment, statistisches M. 54  
 Morphologie 177  
 Nasssiebung 146  
 Navier-Stokes-Gleichung  
     163  
 Nebel 28, 167  
 Nennmaschenweite 140  
 Nominalskala 32  
 Normalverteilung 59  
 Oberfläche 34, 38  
     äußere O. 160  
     Definition 159  
     innere O. 160  
     massenbezogene O.  
     158  
 Messung 161  
     spezifische O. 158  
     volumenbezogene O.  
     158  
 Oberflächengüte 25  
 Ordinalskala 32  
 Orientierung 38  
 Packung 28  
 Packungsdichte 25  
 Partikel 28  
 Phase, disperse P. 28  
 Physisorption 161, 169  
 Pipette-Verfahren 120  
 Plansiebung 143  
 Platzbedarf 172  
 Porosität 175  
 Potenzverteilung 58  
 Präparation 99  
 Probenahme 86  
 Probenteilung 87  
 Probenumfang 88, 95, 98  
 Projektionsfläche 34  
 Quartil 43  
 Querstrom-Sichtung 134  
 Rauch 28  
 Reflexion 156  
 Regen 167

- Rieselfähigkeit 25  
Riffelteiler 92  
Ringspaltsieb 145  
Röntgensedimentometer  
    120  
RRSB-Verteilung 61  
Rückstand 61, 152  
Rundheit 180  
  
Satzsiebung 148  
Sauter-Durchmesser 159  
Schaum 28  
Schlämmung 133  
Schlamm 28  
Schleifmittel 25  
Schnee 167  
Schrumpfverhalten 25  
Schüttgut 28  
Schuppigkeit 180  
Schwerefeld 134  
Schwingsiebung 143  
Sedimentation 38, 115  
Sedimentationswaage 120  
Sichtanalyse 133  
Sichtung 38  
Sieb 138  
Siebanalyse 148  
Siebbewegung 142  
Siebboden 138  
Siebdauer 149  
Siebdeckel 138  
Siebfehler 140, 141  
Siebfläche 140  
Siebgewebe 138  
Siebhilfe 147  
  
Siebmedium 138  
Siebnormen 142  
Sieböffnung 140  
Sieböffnungsweite 138  
Siebpfanne 138  
Siebrahmen 138  
Siebreinigung 147  
Siebsatz 144  
Siebturm 144  
Siebung 38  
Sinkgeschwindigkeit 115  
Skala 32  
Skalenniveau 32  
Sorption 161  
Sorptionsisotherme 170  
Sortieren 72  
Spannweite 43, 57  
Sphärizität 179  
Sphärizität 179  
Spritzkorn 76  
Stabilität 25  
Standardabweichung 58  
Staub 28  
Stecken 108  
Stichprobe 95  
Stokes-Durchmesser 118  
Stokes-Geschwindigkeit  
    118  
Strähnenbildung 126  
Streulicht-Analysator 112  
Streuung (Licht) 156  
Streuung (Statistik) 57  
Streuungsmaß 54  
Strömungskraft 133  
Stück 28

- Suspension 28, 93
- Suspensionsverfahren  
119, 121, 127
- Tabellenkalkulation 153
- Teilchen 28
- Teilchenform 146
- Teilen 72
- Teilung (Sieb) 138
- Thermokonvektion 120
- Transmission (Licht) 167
- Trennen 72
- Trenngrenze 78, 151
- Trennkurve 74, 89
- Trennschärfe 79
- Trieur 177
- Tropfen 28
- Überschichtungsverfahren  
119, 121, 126
- Urliste 42
- Urnenmodell 95
- van-der-Waals-Kraft 169
- Varianz 58
- Vereinzelung 105
- Verteilung
  - Binomialv. 95
  - hypergeometrische V.  
95
  - Normalv. 97
- Verteilung, räumliche V. 38
- Verteilung, statistische V.  
37, 42
- Verteilungsdichte 44
- Verteilungssumme 44
- Verunreinigungen 105
- Volterrascbe
- Integralgleichung  
124, 128
- Volumen 34, 37
- Wägen 108
- Wechselwirkung 38
- Weltall 23
- Windsichtung 133
- Wirkungsquerschnitt 34
- Wurfsiebung 143
- $x_{50}$ -Wert 53
- Zähl-Wäge-Verfahren 151
- Zählverfahren 38, 105
- Zentralwert 53
- Zentrifugalfeld 134
- Zerstäubung 22
- Zodiakallicht 23
- Zucker 21