

Zum Stofftransportprozess über eine Flüssig-Flüssig-Phasengrenze

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

des

Zentrums für Ingenieurwissenschaften

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg,

vorgelegt

von Frau Andrea Hunger,
geb. am 16. Oktober 1976 in Lutherstadt Wittenberg

Tag der Verteidigung: 31.03.2015

Gutachter: Herr Prof. Dr. sc. techn. Karl-Heinrich Baumann (em.)
Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, Stoff- und
Wärmeübertragung

Prof. Dr. Dr. h.c. Joachim Ulrich
Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, Thermische
Verfahrenstechnik

Prof. Dr. Axel König (em.)
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Thermische
Verfahrenstechnik

Für meine Familie – meine Töchter Hannah und Anna,
meinen Ehemann Andreas und
meine Eltern

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand zum größten Teil während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Stoff- und Wärmeübertragung des Fachbereiches Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Finanzielle Unterstützung erhielt ich in dieser Zeit von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „Nichtgleichgewichtsprozesse an Phasengrenzen“. Weiterhin wurde mir ein Stipendium von der Max-Buchner-Forschungstiftung und vom Land Sachsen-Anhalt nach dem Graduiertenförderungsgesetz gestellt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. sc. techn. Karl-Heinrich Baumann, der auch nach seiner Emeritierung mich weiter betreute und die Arbeit nach so vielen Jahren mit mir zum Abschluss gebracht hat. Seine anregenden wissenschaftlichen Diskussionen haben mich stets gefordert und meine Herangehensweise an fachliche Probleme geschult.

Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. Dr. h.c. Joachim Ulrich für seine Zweitbetreuung und dafür, dass er die Hoffnung an die Fertigstellung der Arbeit nie aufgegeben hat und die ständige Ermutigung, bedanken.

Außerdem möchte ich Prof. Dr. Axel König (Therm.Verfahrenstechnik, F-A-U Erlangen-Nürnberg) für die Übernahme der Begutachtung meiner Arbeit bedanken.

Für die vielen aufschlussreichen Fachgespräche bin ich meiner damaligen Kollegin Dr. Karin Mühlfriedel sehr dankbar. Ebenfalls gilt Dank den damaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Mechanische Verfahrenstechnik für ihre vielseitige Unterstützung.

Postum noch ein ganz besonderer Dank an meinen Freund Dr. Peter Schmiech, der ebenfalls zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat.

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Stofftransport des fluoreszierenden Farbstoffs Rhodamin 6G durch eine Flüssig-Flüssig-Phasengrenze in drei verschiedenen Lösungsmittelsystemen (Wasser-Isobutanol, Wasser-1-Heptanol und Wasser-1-Decanol) untersucht.

Als Messmethode wird die Laserinduzierte Fluoreszenz eingesetzt. Es werden die Probleme der Messmethode aufgezeigt, und es wird nachgewiesen, dass mit diesen Problemen umgegangen werden kann, sodass diese nicht den gemessenen Profilverlauf verfälschen.

Als Ergebnis liegen zeitlich aufgelöste, zweidimensionale Konzentrationsprofile vor. Die Profile sind durch einen Gradienten im Phasengrenzbereich, der in Abhängigkeit vom Stoffsystem und Gleichgewichtszustand sich über 0,5 bis 2 mm erstreckt, geprägt. Die sich einstellenden Extremkonzentrationen liegen oberhalb der Systemgleichgewichtswerte. Erklärt wird dieses Verhalten anhand des Phasendiagramms und mit dem Chemischen Potential als treibende Kraft.

Auf Basis dessen wird ein Modellansatz entwickelt und geprüft. Die Prüfung ergab, dass dieser Ansatz unter Einhaltung der Randbedingungen das Verhalten im Phasengrenzbereich nicht beschreiben kann.

Abstract

In the work presented the mass transport of the fluorescent dye rhodamine 6G at a liquid-liquid-interface is investigated in three different solvent systems (water-isobutanol, water-1-heptanol and water-1-decanol).

Laser induced fluorescence is used as a measuring method. Challenges associated with this method are presented and discussed. It was possible to prove that the experimental results show no distortion of the measured concentration profile, which supports the suitability of the measuring method developed.

The results are available as time-resolved, two-dimensional concentration profiles. The profiles are characterized by a gradient in the interfacial region, which extends over 0.5 to 2 mm depending on the solvent system and the equilibrium state.

The observed extreme concentrations are above the system equilibrium values. This behaviour is explained on the basis of phase diagrams and the chemical potential being the driving force.

Based on the approach described a model was developed and tested. Validation of the model revealed that by adhering to the boundary condition processes at the phase boundary cannot be described.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	3
2. STAND DES WISSENS	5
2.1 STOFFÜBERGANGSTHEORIEN	5
2.1.1 Stationäre Modelle	6
2.1.2 Instationäre Modelle	8
2.2 DREIDIMENSIONALE PHASENGRENZEN	9
2.3 EXPERIMENTELLE ARBEITEN	11
2.4 FLUORESZENZ	17
2.4.1 Grundlagen	17
2.4.2 Fluoreszenzintensität	18
2.4.3 Schlussfolgerungen	19
3. VERWENDETE MESSTECHNIK	21
3.1 LASERINDUZIERTER FLUORESZENZMESSTECHNIK (LIF)	21
3.2 EXPERIMENTELLE ANORDNUNG	21
3.2.1 Lichtschnitt	22
3.2.2 Messküvette	24
3.2.3 Optisches Aufnahmesystem	24
4. EXPERIMENTELLE VORUNTERSUCHUNGEN	26
4.1 MESSGENAUIGKEIT DER VERSUCHSANORDNUNG	26
4.1.1 Optische Auflösung des Aufnahmesystems	27
4.1.2 Lichtschnittbreite	33
4.1.3 Optische Achse	34
4.1.4 Meniskus	34
4.2 UNTERSUCHTE STOFFSYSTEME	43
4.3 PHOTOSTABILITÄT	44
4.4 KALIBRIERUNG	45
4.4.1 Entwicklung des Kalibrierungsansatzes	45
4.4.2 Durchführung der Kalibrierung	47

<u>5. EXPERIMENTELLE HAUPTUNTERSUCHUNGEN</u>	51
5.1 GLEICHGEWICHTSUNTERSUCHUNGEN	51
5.1.1 Durchführung der Gleichgewichtsuntersuchungen	51
5.1.2 Auswertung der Gleichgewichtsuntersuchungen	52
5.1.3 Darstellung im Phasendiagramm	53
5.2 STOFFÜBERTRAGUNGSVERSUCHE	54
5.2.1 Durchführung der Stoffübertragungsversuche	55
5.2.2 Auswertung der Stoffübertragungsversuche	56
5.2.3 Berechnung der Diffusionskoeffizienten	62
<u>6. INTERPRETATION DER VERSUCHSERGEBNISSE</u>	69
6.1 VERLAUF DER PROFILE	69
6.2 EINFLUSS DES STOFFSYSTEMS	73
6.2.1 Extremkonzentrationen	73
6.2.2 Phasengrenzgradient	76
<u>7. MODELLANSATZ FÜR DEN STOFFDURCHGANG</u>	78
7.1 MAXWELL-STEFAN-GLEICHUNG	78
7.2 DAS CHEMISCHE POTENTIAL	79
7.3 ANALYSE DES MODELLANSATZES	80
<u>8. ERGEBNISDISKUSSION</u>	84
<u>9. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</u>	88
<u>10. NOMENKLATUR</u>	90
10.1 LATEINISCHE BUCHSTABEN	90
10.2 GRIECHISCHE BUCHSTABEN	92
10.3 TIEFGESTELLTE INDIZES	93
10.4 HOCHGESTELLTE INDIZES	93
<u>11. LITERATURVERZEICHNIS</u>	94

12. ANHANG **101**

12.1 ANHANG I: ABBILDUNGEN/ERLÄUTERUNGEN **101**

12.2 ANHANG II: TABELLEN **107**

12.3 ANHANG III: BERECHNUNGEN **113**

1. Einleitung

Stoffübertragung ist ein in den Verfahren der stoffwandelnden Industrie häufig auftretender Prozess, der auf vielschichtiger Weise auf Produktqualität und Effektivität der Technologie Einfluss nimmt. Die Behandlung derartiger Stoffübertragungsvorgänge beruht auf der Berechnung oder Messung der für den jeweiligen Vorgang maßgebenden physikochemischen Gleichgewichte sowie der Anwendung empirischer oder halbempirischer Geschwindigkeitsgleichungen, neben der Lösung der Bilanzgleichungen. Während Messung und Berechnung von Gleichgewichten im letzten Jahrhundert beträchtliche Verbesserungen erfahren haben, wird schon seit mehr als 100 Jahren bei der Stoffübertragung über eine Phasengrenze die Hypothese einer sofortigen thermodynamischen Gleichgewichtseinstellung an der Phasengrenze unterstützt. Die darauf basierenden Konzepte zur Berechnung der Stoffübertragungskinetik sind sehr ungenau und versagen häufig bei Mehrkomponentensystemen. Experimentelle Erfahrungen über die ablaufenden Prozesse im Bereich der Phasengrenze sind notwendig, um die Transportkinetik besser beschreiben und vorhersagen zu können. Am besten sind dafür die Konzentrationsprofile im Phasengrenzbereich geeignet.

In der Vergangenheit konnten mit den verfügbaren Messtechniken keine detaillierten Analysen der ablaufenden Prozesse an der Phasengrenze durchgeführt werden. Mit Sondentechniken kann zwar punktuell im Phasengrenzbereich gemessen werden, aber kein gesamtes Konzentrationsprofil zu einem Zeitpunkt erfasst werden. Ferner handelt es sich bei diesem Verfahren nicht um eine berührungslose Messmethode, und es übt somit einen Einfluss auf die Transportprozesse aus. Schlierenoptische Methoden sind hingegen berührungslos und ermöglichen die Erfassung eines zweidimensionalen Feldes, lassen aber nur qualitative Aussagen zu. Diese Messmethoden wurden vor allem zur Untersuchung von Grenzflächenphänomenen eingesetzt.

Erst in den neunziger Jahren wurden Laserlichtschnitttechniken sowie Interferenz- und spektroskopische Messverfahren entwickelt, welche wesentlich aussagefähigere Ergebnisse liefern [z. B. WOL99, LOH01, MÜH03, PER96a, WEG07, WOT06, LAM09, HAM91].

Aber auch mit der Interferometrie ist die Bestimmung des Konzentrationsprofils im Phasengrenzbereich aufgrund sehr großer Dichtegradienten erschwert, da keine entsprechende optische Auflösung erzielt werden kann [z.B. MÜH03, WOL99, PER96a].

Erst mit der Laserinduzierten Fluoreszenz ist es möglich diese Schwierigkeiten zu überwinden und die Konzentrationsprofile im Phasengrenzbereich zugänglich zu machen [z. B. BAU01, MÜH00, MÜH03, MÖR00, GNE04].

Diese Messmethode wird in dieser Arbeit eingesetzt, um den Stoffaustausch über eine Flüssig-Flüssig-Phasengrenze eines ruhenden Systems mit rein diffusiven Transportprozessen zu untersuchen. Es werden die Probleme der Messmethode aufgezeigt, und es wird nachgewiesen, dass mit diesen Problemen umgegangen werden kann, sodass diese nicht den gemessenen Profilverlauf verfälschen.

Es werden mit drei Wasser–Alkohol–Systemen und einem Fluorophor als Transferkomponente Stoffübertragungsversuche durchgeführt und die stoffliche Abhängigkeit bestimmter Profilcharakteristika untersucht.

Es erfolgt ein Erklärungsansatz für die Profilverläufe, im Speziellen für den Phasengrenzbereich. Darauf, soll ein Modellansatz entwickelt werden, der auf dem Chemischen Potential als treibendes Potential basiert.

2. Stand des Wissens

Die Stoffübertragung über fluide Phasengrenzen setzt sich im Wesentlichen aus dem Antransport der übergehenden Komponente vom Bulk (Kern), der einen Phase an die Phasengrenze, dem Transport durch die Phasengrenze sowie dem Abtransport von der Phasengrenze in den Bulk der anderen Phase zusammen.

Der Transportprozess innerhalb einer Phase, auch als Stofftransport bezeichnet, kann entweder auf diffusiven oder konvektiven Prozessen basieren. Die Diffusion ist ein molekularer Stofftransport basierend auf der thermischen Bewegung der Moleküle. Der für den diffusiven Stofftransport maßgebende molekulare Transportkoeffizient ist der Diffusionskoeffizient. Bei der Konvektion erfolgt der Stofftransport nicht allein durch die Molekularbewegung sondern auch durch makroskopische Bewegungen des Fluids, die z. B. in Folge von Dichteunterschiede oder erzwungene Konvektion hervorgerufen werden können. Der konvektive Stofftransport wird durch den Stoffübergangskoeffizienten charakterisiert, der eine Funktion des Diffusionskoeffizienten und der Grenzschichtdicke ist. Der Stoffübergangskoeffizient wird mit Hilfe verschiedener Theorien, die im nachstehenden Kapitel 2.1 ausführlich erläutert werden, quantifiziert [DIA86, BAE96, KRA04].

Hingegen bezeichnet man den Transportprozess durch die Phasengrenze als Stoffdurchgang. Der Widerstand, der beim Durchgang durch die Phasengrenze auftritt, wird durch den Stoffdurchgangskoeffizienten beschrieben und kann, wenn keine oder vernachlässigbare Phasengrenzreaktionen vorliegen und bei Annahme idealer Gemische, über die Stoffübergangskoeffizienten berechnet werden [DIA86, BAE96, KRA04].

2.1 Stoffübergangstheorien

Der Stoffübergang zwischen Bulk und Phasengrenze wird durch Potentialunterschiede im Konzentration-, Temperatur- oder Druckfeld, hervorgerufen. Das System strebt einen Gleichgewichtszustand an, d.h. es versucht die Potentialunterschiede auszugleichen. Dieser Ausgleich findet durch molekulare Diffusion statt, welche auf den verschiedenen Molekülgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten basiert und rein stochastisch erfolgt. Auch bei Anliegen einer laminaren Strömung tritt molekulare Diffusion auf, da sich die Volumenelemente auf Strombahnen bewegen und ein Stoffaustausch nur aufgrund der unterschiedlichen Molekülgeschwindigkeiten stattfinden kann. In turbulenten Strömungen hingegen werden die molekulare Diffusion und auch die Gesamtströmung durch die stark

unregelmäßige, zufallsbedingte Schwankungsbewegung der Fluidteilchen, überlagert. Diese Art des Stoffübergangs wird entsprechend als turbulente Diffusion bezeichnet [BAE96].

Die bekanntesten fluiddynamischen Modellvorstellungen für rein diffusive Stofftransportprozesse sind das stationäre Modell der Filmtheorie und die instationären Modelle der Penetrations- bzw. Oberflächenerneuerungstheorie. Die phänomenologische Beschreibung dieser Art von Transportprozessen erfolgt mit den FICKSchen Gesetzen. Wobei das 2. FICKSche Gesetz die allgemeinere Form darstellt:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2c}{ds^2} \quad 2.1$$

und das 1. FICKSche Gesetz ein Spezialfall für stationäre Prozesse ist:

$$J = -D \cdot \frac{dc}{ds} \quad 2.2$$

Mit welchem Ansatz die verschiedenen Stofftransportprozesse am besten beschrieben werden können, ist von der Art der Strömung (laminar oder turbulent) und von der Art der Phasengrenzfläche (fest oder fluid) abhängig [MER86].

2.1.1 Stationäre Modelle

Filmtheorie

Die Filmtheorie stellt die älteste und einfachste Stoffübergangstheorie dar. Sie basiert auf der NERNSTschen Vorstellung (1904) einer Diffusionsschicht (dünner, laminar strömender Film) in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze, an die sich ein gut durchmischter Phasen Kern anschließt [NER04]. Die erstmalige Formulierung der Filmtheorie erfolgte durch LEWIS & WHITMAN (1924), die annahmen, dass die Diffusions- bzw. Transportwiderstände gegen den Stoffaustausch in diesem Film konzentriert sind und die Phasengrenze selbst keinen Widerstand darstellt [LEW24]. Sie betrachteten die Phasengrenze als eine zweidimensionale Grenzfläche, an der sich die Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht befinden und sich die entsprechenden thermodynamischen und kontinuumsmechanischen Parameter sprunghaft ändern (Abbildung 2.1). Alle Größen ändern sich nur in Richtung senkrecht zur Phasengrenze.

Die sich einstellende Konzentrationsgrenzschicht ist sehr viel dünner als die Geschwindigkeitsgrenzschicht. Deswegen wird in der Filmtheorie angenommen, dass die Geschwindigkeit im Bereich der Konzentrationsgrenzschicht annähernd Null ist und nur rein

diffusive Transportprozesse stattfinden. Die Stoffstromdichte wird als stationär bzw. quasistationär betrachtet und kann für ein einfaches binäres System wie folgt beschrieben werden:

$$J = \beta(c_0 - c), \quad 2.3$$

wobei β den Stoffübergangskoeffizienten, c_0 die Phasengrenzkonzentration und c die Konzentration in der Bulkphase darstellt.

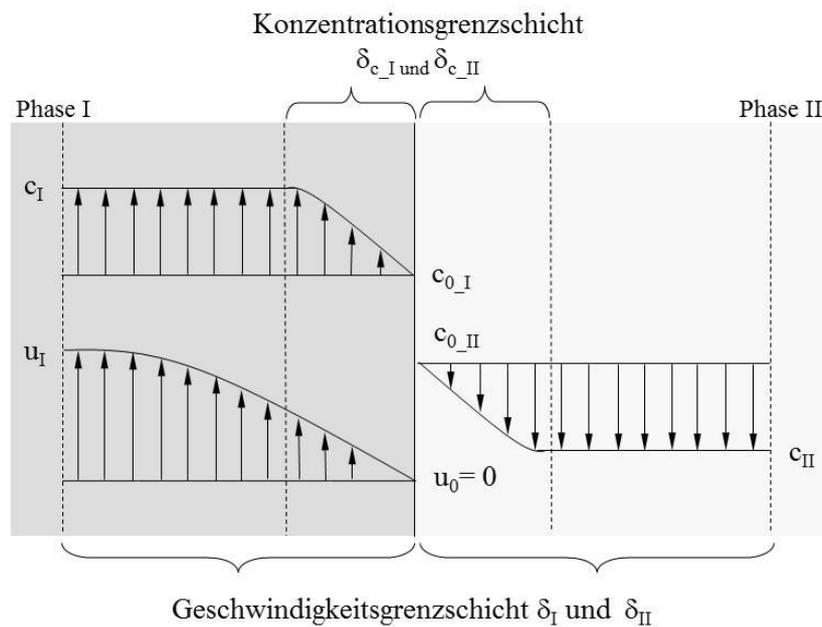


Abbildung 2.1: Darstellung des Filmmodells nach LEWIS & WHITMAN [LEW24]

Postuliert man aus dem 1. FICKSchen Gesetz (Gleichung 2.2) ein lineares Konzentrationsprofil

$$J = -D \cdot \frac{c - c_0}{\Delta s} \quad 2.4$$

und vergleicht es mit Gleichung 2.3, resultiert für den Stoffübergangskoeffizienten folgende Beziehung zwischen Diffusionskoeffizienten und Grenzschichtdicke

$$\beta = D / \delta_c, \quad 2.5$$

wobei für Δs die Ausdehnung der Konzentrationsgrenzschicht δ_c angenommen wird.

Die Gültigkeit des Filmmodells beschränkt sich allerdings auf Phasengrenzen zwischen gasförmigen und flüssigen Phasen sowie auf Flüssig-Flüssig-Phasengrenzen und verliert jegliche Anwendbarkeit beim Auftreten von Grenzflächeninstabilitäten während des

Stofftransportprozesses. Weiterhin wird die Zugänglichkeit des Filmmodells dadurch eingeschränkt, dass die in Gleichung 2.5 angegebene Konzentrationsgrenzschichtdicke experimentell nicht bestimmbar ist.

Grenzschichttheorie

Ein weiteres stationäres Modell ist die Grenzschichttheorie. Dieser Theorie liegt ebenfalls die Vorstellung zugrunde, dass der Stoffübergang in einer dünnen wandnahen Schicht erfolgt. Im Unterschied zur Filmtheorie können aber Geschwindigkeits- und Konzentrationsgradienten in alle Richtungen auftreten. Da jedoch die Änderungen senkrecht zur wandnahen Schicht im Gegensatz zu den Änderungen parallel zur Phasengrenze sehr groß sind, können an dieser Stelle Vereinfachungen vorgenommen werden [BAE96].

2.1.2 Instationäre Modelle

Penetrations- und Oberflächenerneuerungstheorie

Wie bereits erwähnt, gehört zu den instationären Modellen das Penetrations- und Oberflächenerneuerungsmodell. Sie unterscheiden sich von der Filmtheorie dadurch, dass bei diesen Modellen kein laminarer Film mit einem stationären Konzentrationsgradienten angenommen wird. Der Stofftransport erfolgt in diesem Fall in Form von Volumenelementen, die aus dem turbulenten Kern der Phase an die Phasengrenze gelangen, wo der Stoffaustausch erfolgt. Nach einer Kontaktzeit τ werden die Volumenelemente wieder in den Bulk transportiert und vollständig durchmischt. Während der Kontaktzeit baut sich ein instationäres Konzentrationsprofil auf, dessen Eindringtiefe wesentlich geringer ist als die Ausdehnung des Volumenelements senkrecht zur Phasengrenze [KRA04].

Der wesentliche Unterschied der beiden Theorien liegt in der Definition der Verweilzeit. HIGBIE (1935) nimmt in seinem Penetrationsmodell für alle Volumenelemente die gleiche Kontaktzeit an [HIG35]. Daraus ergibt sich folgende Beziehung zwischen mittlerer Übergangsrate und Stoffübergangskoeffizienten mit τ als Kontaktzeit:

$$J = (c_o - c) \cdot 2 \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot \tau}} \quad 2.6$$

Der Stoffübergangskoeffizient hängt danach von der Wurzel des Diffusionskoeffizienten ab:

$$\beta = 2 \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \tau}}. \quad 2.7$$

DANCKWERTS (1951) entwickelte die Theorie, indem er die Kontaktzeit durch eine Verweilzeitverteilung ersetzte [DAN51], weiter:

$$\Phi(\tau) = s \cdot e^{-s\tau}, \quad 2.8$$

wobei s die Oberflächenerneuerungsrate ist. Dementsprechend wurde dieses erweiterte Modell als Oberflächenerneuerungstheorie bezeichnet. Daraus resultiert für den Stoffübergangskoeffizienten:

$$\beta = \sqrt{D \cdot s}. \quad 2.9$$

Bei beiden Theorien wird wie bei der Filmtheorie eine zweidimensionale Trennfläche zwischen den homogenen Phasen angenommen. Die gleichen Annahmen wie im Filmmodell werden auch bezüglich des Stofftransportwiderstandes der Phasengrenze, des thermodynamischen Gleichgewichts und der Einsetzbarkeit des Modells getroffen.

Auf Basis der Penetrations- und Oberflächenerneuerungstheorie wurden weitere instationäre Modelle entwickelt bzw. die vorhandenen Modelle erweitert und variiert. So zum Beispiel führte RUCKENSTEIN (1958) [RUC58] neben der Verweilzeitverteilung eine Geschwindigkeitsverteilung ein. KING [KIN66] baute das Modell durch Einführung der Wirbeldiffusion aus und KISHINEVSKII [KIS63] behandelte den Grenzfall großer Turbulenzen. In der Erweiterung von TOOR & MARCHELLO (1958) [TOO58] sowie HARRIOT (1962) [HAR62] stellen die Penetrations- und Filmtheorie Grenzfälle dar. KOLAR (1965) [KOL65] und LEVICH (1962) [LEV62] führten schließlich das Abklingen von Turbulenzen in der Nähe einer festen Wand ein und unterteilten damit die Grenzschicht an der Wand in drei unterschiedliche Zonen – eine Diffusionszone mit Molekulardiffusion sowie zwei Turbulenzonen. All diesen erweiterten Theorien ist gemein, dass sie auf empirischen oder semiempirischen Ansätzen basieren. Die in die Modelle eingehenden Parameter sind experimenteller Natur und können gerade in der Nähe von Phasengrenzen aufgrund der experimentellen Zugänglichkeit nur schwer bestimmt werden.

2.2 Dreidimensionale Phasengrenzen

Bis heute hat sich die Vorstellung einer Diskontinuität an einer fluiden Phasengrenze anstelle einer kontinuierlichen Phasengrenze gehalten, obwohl bereits von VAN DER WAALS ein nicht

abrupter Eigenschaftswechsel an der Phasengrenze eingeführt wurde, indem er annahm, dass die Phasengrenze eine vermittelnde Funktion zwischen den beiden homogenen Phasen einnimmt [WAA94].

Dass sich das Bild einer Diskontinuität an der Phasengrenze trotzdem gehalten hat, liegt wahrscheinlich an der stark vereinfachten Vorstellung von YOUNG (1805), der das Verhalten der Grenzfläche mit dem einer gespannten Membran vergleicht. Dadurch gelang es, Grenzflächensysteme mittels Mathematik und Mechanik in einfacher Art zu beschreiben [YOU05].

Später nutzte GIBBS (1906) die Vorstellung von Young über die Grenzflächenspannung, beschrieb aber die Gleichgewichtseigenschaften der Grenzflächen thermodynamisch und betrachtete damit vor allem die chemischen und stofflichen Gegebenheiten einer Grenzfläche. Die Vorstellung einer zweidimensionalen Grenzfläche wurde aber wie von YOUNG beibehalten [GIB06].

Erst durch GUGGENHEIM (1933) wurde basierend auf dem Ansatz von GIBBS ein Grenzflächenvolumen eingeführt, sodass eine bessere Anschaulichkeit und eine realitätsnähere Beschreibung erzielt wurden. Aber auch dieses Modell war wie das von GIBBS nur für Gleichgewichtsbetrachtungen gültig [GUG33].

Später entwickelte VAN DER WAALS [WAA94] ein weiteres Konzept, das sich nur auf Flüssig-Dampf-Grenzflächen bezog. Er stellte in diesem Konzept den Verlauf der Dichte in einer Grenzfläche dar und leitete daraus aufgrund der thermodynamischen Eigenschaften die energetischen Verhältnisse an der Phasengrenze her. Er zeigte, wie die Dichte verlaufen sollte, damit das Grenzflächensystem stabil ist. Doch auch dieses Konzept besitzt nur für Gleichgewichtsbetrachtungen Gültigkeit.

Heute wird im Allgemeinen eine Grenzfläche als ein Übergangsbereich betrachtet, in dem sich alle Eigenschaften kontinuierlich ändern und der stark von Druck und Temperatur abhängig ist. Vor allem können aufgrund der Kenntnisse über die statistische Thermodynamik die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in der Grenzfläche beschrieben werden [HAM80].

TAYLOR & KRISHNA [TAY93], aber auch SLATTERY [SLA90] gehören zu den Wissenschaftlern, die die Phasengrenze als eine dreidimensionale Region endlicher Dicke beschreiben, in der sich die Systemeigenschaften relativ schnell, aber nicht unbedingt monoton ändern und dessen physikalische Eigenschaften abweichend von denen im Bulk der Phasen sind.

Auch HAMPE [HAM80] führte ein dreidimensionales Modell für die Phasengrenze ein. Das Konzept basiert auf der Thermodynamik Irreversibler Prozesse (TIP), und er nahm an, dass sich alle Transportgrößen und –ströme wie in der homogenen Phase kontinuierlich ändern. Die Dicke des Phasengrenzbereiches ist von Druck und Temperatur der Systemkomponenten abhängig. Für die Beschreibung der Eigenschaften der Phasengrenze führt er einen Strukturvektor für die jeweilige Komponente ein, dessen Betrag die partielle spezifische Grenzfläche darstellt. Dieser Vektor nimmt innerhalb der Phasengrenze seinen größten Wert an und sinkt mit Entfernung zu ihr bis auf Null. Die Richtung des Strukturvektors entspricht der Richtung der größten Eigenschaftsänderung innerhalb der Phasengrenze. Durch die Anwendung der Thermodynamik Irreversibler Prozesse kommt im Vergleich zur klassischen Thermodynamik lediglich das Grenzbereichspotential zur GIBBSchen Fundamentalgleichung hinzu. Dieses Potential beschreibt die Änderung der spezifischen Entropie mit der Struktur und übernimmt dieselbe Funktion wie das Chemische Potential für die kontinuierlichen Phasen. Ein wesentliches Ergebnis HAMPES Arbeit besteht darin, dass durch den entwickelten Ansatz der Strukturtransport mit dem Impulstransport gekoppelt wird.

Auch MILLIES, v. BOSE, TOKARZ & MEWES [MIL94, TOK98, TOK99a, TOK01] gehen von der Vorstellung einer dreidimensionalen Phasengrenze aus, konzentrierten sich aber im Wesentlichen auf den Einfluss der Dilatation einer Phasengrenze auf die Stoffstromdichte senkrecht zur Phasengrenze.

2.3 Experimentelle Arbeiten

Wie bereits im Kapitel 2.2 erwähnt, untersuchten TOKARZ, MILLIES & MEWES [MIL94, TOK98, TOK99b, TOK01] den Einfluss der Dilatation einer Phasengrenze auf die Stoffstromdichte senkrecht zur Phasengrenze. Weiterhin untersuchten sie die Konzentrationsprofile in unmittelbarer Umgebung der Phasengrenze während der Dilatation mit Hilfe der holografischen Interferometrie. Als Stoffsystem wurden Wasser-Toluol und verschiedene Übergangskomponenten (Toluol, Aceton, Essigsäure und Propionsäure) eingesetzt.

Ihre experimentellen Ergebnisse verglichen sie mit Berechnungsmodellen basierend auf der Thermodynamik Irreversibler Prozesse, die einen Zusammenhang zwischen Stoffstromdichte und Dilatation der Phasengrenze voraussagen. Entgegen den Berechnungsmodellen war in den experimentellen Untersuchungen der Einfluss der Dilatation auf den Stofftransport durch die Phasengrenze nicht nachweisbar. Die experimentellen Ergebnisse erklärten sie sich damit, dass entweder der postulierte Zusammenhang zwischen Stoffstromdichte und Dilatation nicht

zutreffend ist oder der Einfluss aufgrund einer nicht ausreichenden Messgenauigkeit nicht nachgewiesen werden kann. TOKARZ, MILLIES & MEWES [MIL94, Tok98, Tok99b, Tok01] kamen zu dem Schluss, dass der Einfluss der Dilatation auf den Stofftransport, falls vorhanden, bei der praktischen Auslegung von Stofftransportprozessen nicht von Bedeutung ist.

WOLF [WOL99] konzentrierte sich bei seinen experimentellen Untersuchungen auf Phasengrenzkonvektionen und deren Einfluss auf den Stoffübergang. Er ermittelte Kriterien für das Auftreten von Phasengrenzkonvektionen und quantifizierte deren Auswirkungen auf den Stoffübergang. Die Untersuchungen erfolgten sowohl an gekrümmten als auch an ebenen Phasengrenzen mit verschiedenen Stoffsystemen. Als Prozessparameter variierte er die Stoffübergangsrichtung und die Konzentrationsdifferenz und zusätzlich bei gekrümmter Phasengrenze den Volumenstrom der kontinuierlichen Phase bzw. bei ebener Phasengrenze die Strömungsrichtung. Weiterhin beschäftigte er sich mit dem Einfluss von Dichtekonvektionen auf Phasengrenzkonvektionen.

Die induzierten Konzentrationsgradienten bestimmte er mittels der holografischen Interferometrie. Die Messung der Geschwindigkeiten im Phasengrenzbereich und in den Bulkphasen erfolgte mit der Laser-Doppler-Anemometrie.

LOHNER et al. [LOH01] setzten ebenfalls für ihre Untersuchungen die holografische Interferometrie ein. Im Gegensatz zu TOKARZ, MILLIES & MEWES [MIL94, TOK98, TOK99b, TOK01] untersuchten sie den Stofftransport im Flüssig-Flüssig-System Wasser-Toluol an einem Tropfen und unter dem Einfluss von Detergenzien. Als Übergangskomponente wurden Essigsäure und Aceton verwendet. LOHNERs et al. besonderes Interesse galt dem Konzentrationsgradienten außerhalb des Tropfens, den sie mit der holografischen Interferometrie ermittelten. Der Stofftransport selbst wurde mit Hilfe der Regenbogenrefraktometrie untersucht.

Die Messungen ergaben, dass im Allgemeinen bei hohen Stofftransportraten Marangoni-Konvektionen auftreten. Unter Zugabe eines Detergens sinken die Stofftransportraten und die Konvektionen treten erst bei wesentlich höheren Konzentrationsgradienten auf [LOH01].

Eingeführt wurde die Anwendung der Regenbogenrefraktometrie für Messungen in Flüssig-Flüssig-Systemen von SCHOMBACHER [SCH97]. Er bestimmte mit ihr die auftretenden Konzentrationsgradienten während eines instationären Stoffübergangsprozesses in einem Tropfen.

MÜHLFRIEDEL & BAUMANN [BAU01, MÜH00, MÜH03] hingegen setzten ein vollständig anderes Messverfahren für ihre Stofftransportuntersuchungen ein. Sie entwickelten ein geeignetes Verfahren, mit dem das Konzentrationsprofil über eine Flüssig-Flüssig-Phasengrenze bestimmt werden kann. Mittels der Laserinduzierten Fluoreszenzmesstechnik konnten sie die Konzentration in großer räumlicher als auch zeitlicher Auflösung berührungslos erfassen und dadurch den Phasengrenzbereich ohne Beeinflussung der Transportprozesse zugänglich machen. MÜHLFRIEDEL & BAUMANN erreichten mit ihrer Messtechnik ein Auflösungsvermögen von bis zu 14 μm [MÜH03].

Mit der entwickelten Messtechnik untersuchten sie Drei- und Vierkomponentensysteme. Die Hauptphasen des Dreikomponentensystems sind Wasser und 1-Butanol im gesättigten Zustand. Als Übergangskomponente wird sowohl der Fluoreszenzstoff Rhodamin B (Rh B) als auch Rhodamin 6G (Rh 6G) eingesetzt. Im Vierkomponentensystem sind die beiden Hauptphasen Wasser und Toluol. Als Übergangskomponente wird der Fluoreszenzstoff Rh 6G an Aceton gebunden.

Sie untersuchten ruhende und strömungsbeaufschlagte Phasengrenzen unter Variation der Prozessparameter.

Bei allen Untersuchungen wurde ein Konzentrationsgradient über die Phasengrenze gemessen. Im Fall eines Dreikomponentensystems und einer ruhenden Phasengrenze bildete sich dieser Gradient von einem Konzentrationsminimum in der abgebenden Phase zu einem -maximum in der aufnehmenden Phase aus und erstreckte sich über einen Bereich von ca. 0,9 mm.

Die von MÜHLFRIEDEL & BAUMANN [MÜH03] ermittelten Diffusionskoeffizienten für Rh 6G in den jeweils gesättigten Phasen Wasser und 1-Butanol bewegten sich in der Größenordnung zwischen $1\text{-}3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ in Abhängigkeit der Temperatur.

Auch MÖRTERS & BART [MÖR00] setzten die Laserinduzierte Fluoreszenz für ihre Forschungen ein. Sie untersuchten den Stofftransport inner- und außerhalb eines Tropfens

während einer Flüssig-Flüssig-Extraktion in Verbindung mit einer chemischen Reaktion. Als Stoffsystem wurde das von der EFCE vorgeschlagene Testsystem $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4/\text{di}(2\text{-ethylhexyl})\text{-Phosphorsäure}$ in Isododekan genutzt. Zur Visualisierung der Konzentrationsprofile in der dispersen und der kontinuierlichen Phase wurde ein Fluoreszenzfarbstoff eingesetzt. Der Farbstoff diente entweder als Indikator zur Messung eines Konzentrationsgradienten einer Komponente in der kontinuierlichen Phase oder war eine Komponente des Extraktionssystems selber. Die Versuche wurden in einer ruhenden und einer strömenden kontinuierlichen Phase durchgeführt. Weiterhin untersuchten sie die Wirkung von Zirkulationen im Tropfen, indem sie Stofftransportuntersuchungen in einem Venturirohr durchführten. Die Ergebnisse zeigen, dass für das untersuchte EFCE-Testsystem die Diffusion in der kontinuierlichen Phase vernachlässigbar ist. Bei den Versuchen ohne Strömung tritt ein Widerstand in der kontinuierlichen Phase auf, der aber mit beginnender Strömung verschwindet. Ein Einfluss verschiedener Strömungen bzw. Strömungsgeschwindigkeiten auf den Stofftransport ist nicht messbar. Die zusätzlichen Untersuchungen im Venturirohr zeigen, dass sich der Stofftransportkoeffizient bei einer Extraktion mit chemischer Reaktion durch die Zirkulationen im Tropfen verdoppelt.

GNEIST et al. [GNE04], ebenfalls zur Arbeitsgruppe von BART gehörend, nutzten für ihre Stofftransportuntersuchungen sowohl die holografische Interferometrie als auch die Laserinduzierte Fluoreszenz. Bei ihren Messungen am Einzeltropfen quantifizierten sie mit der holografischen Interferometrie den Stoffaustausch. Das Verfahren der Laserinduzierten Fluoreszenz setzten sie ein, um das gesamte Konzentrationsfeld inner- und außerhalb des Tropfens zu erfassen. Zusätzlich visualisierten sie mit der Schlierentechnik die Diffusionsgrenzschichten oder die Grenzflächenturbulenzen.

Sie untersuchten den Stoffaustausch an hängenden Tropfen mit und ohne Anströmung und an bewegten Tropfen. Sie betrachteten einen reaktiven Stoffübergang mit rein diffusivem Charakter. Bei den Versuchen am hängenden Tropfen bildete sich eine Diffusionsgrenzschicht an der Tropfenaußenseite aus. Das bedeutet, dass die Transferkomponente nicht schnell genug von der Phasengrenze abtransportiert wird. Bei Anströmung des Tropfens bildete sich hingegen keine ausgedehnte Diffusionsgrenzschicht aus. Im Inneren des Tropfens entstand bei Umströmung eine laminare Zirkulationsströmung.

WEGENER [WEG07] führte auch Untersuchungen an Tropfen durch. Sein Hauptaugenmerk lag auf der Quantifizierung des Anteils der Marangoni-Konvektion am Stofftransport. Dafür untersuchte er in einem tensidfreien Einzeltropfensystem den Einfluss der Anfangskonzentration der Übergangskomponente auf die Stofftransportgeschwindigkeit. Gleichzeitig führte er numerische Untersuchungen in einem pseudo-2D- und 3D-Gitter durch, wobei für hohe Anfangskonzentrationen nur im 3D-Gitter die experimentellen Daten qualitativ und quantitativ gut wiedergegeben werden konnten. In weiterführenden Forschungen zog er grenzflächenaktive Substanzen in die Untersuchungen mit ein [WEG10].

WOTHE [WOT06] untersuchte, wie MÜHLFRIEDEL & BAUMANN [BAU01, MÜH00, MÜH03], den Stofftransport von dem Fluoreszenzfarbstoff Rh 6G durch eine Flüssig-Flüssig-Phasengrenze. Die Hauptkomponenten stellten Toluol bzw. 1-Butanol und Wasser dar. WOTHE [WOT06] bestimmte die Diffusionskoeffizienten in der jeweiligen Phase mit Hilfe der Taylor-Dispersion. Der Diffusionskoeffizient von Rh 6G in der wassergesättigten 1-Butanolphase betrug $7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ und in der butanolgesättigten Wasserphase $3,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

In einer Kreuzstrommesszelle bestimmte er die Stoffstromdichte in der Phasengrenze. Dafür wurde ein fluoreszenzspektroskopisches Verfahren eingesetzt. Durch die Kreuzstrommesszelle ist beiderseits der Phasengrenze eine örtlich und zeitlich konstante Konzentrationsdifferenz gewährleistet. Er fand heraus, dass die Stoffstromdichte linear mit der Konzentration von Rh 6G in der abgebenden Phase zunimmt.

Weiterhin benutzte er die Messzelle zur Messung des Konzentrationsprofils im Bereich der Phasengrenze. Die Messung erfolgte mit Hilfe einer konfokalen Zwei-Photonen-Fluoreszenztechnik. Im thermodynamischen Gleichgewicht konnte ein Konzentrationsprofil beiderseits der Phasengrenze ermittelt werden, welches bei einer örtlichen Auflösung der Messeinrichtung von $1 \mu\text{m}$ keine diskrete Trennung der Phasen oder unstetiges Verhalten erkennen ließ. Das Profil erstreckte sich vertikal in Richtung zur Phasengrenze über eine Längenskala von ca. $100 \mu\text{m}$ und war unabhängig von der Konzentration der Übergangskomponente.

Die Messung des Konzentrationsprofils im thermodynamischen Ungleichgewicht wurde zwei Minuten nach der Überschichtung durchgeführt. Sie ergab ebenfalls einen kontinuierlichen Verlauf der Rh 6G-Konzentration von einer Phase über die Phasengrenze hinweg in die andere Phase. Die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht beträgt für ein ruhendes System $124 \mu\text{m}$ und ist demzufolge größer als im thermodynamischen Gleichgewicht. Er begründet

dies damit, dass das Rh 6G nicht so schnell zur Phasengrenze an- bzw. von der Phasengrenze abtransportiert wird, wie es der Transport durch dieselbige erfordert. Dies bedeutet, dass der Stofftransport durch die Phasengrenze diffusionslimitiert ist und von der Stoffstromdichte von An- und Abtransport zur bzw. von der Phasengrenze und damit von den Diffusionskoeffizienten und den örtlichen Konzentrationsgradienten abhängig ist.

Während sich die meisten Wissenschaftler mit dem Stofftransport über die Phasengrenze beschäftigen, untersuchte LAMBERT [LAM09] die Phasengrenze selbst. Er wendete eine ortsauflösende NMR-Spektroskopie an. Mit dieser Messmethode kann er die Veränderung der Struktur und Zusammensetzung bei Abfahren des Grenzbereiches erfassen, indem er die chemische Verschiebung bzw. die Signalintensitäten misst. Das Messvolumen kann innerhalb der Probe zu jeder beliebigen Position senkrecht zur Grenzfläche verschoben werden, ohne eine mechanische Störung in diese zu induzieren. Das Verfahren ermöglicht eine örtliche Auflösung unter 10 nm.

Er untersuchte eine Wasser-Benzol-Grenzfläche. Die erhaltenen NMR-Spektren zeigen einen stetigen Verlauf der Systemstruktur im Grenzflächenbereich, der sich über ca. 2 μm erstreckt. Weiterhin bestimmte er die Diffusionskoeffizienten in dem Wasser-Benzol-System mit Gradientenecho-NMR-Diffusionsmessungen. Er fand heraus, dass die Selbstdiffusion senkrecht zur Phasengrenze im Phasengrenzbereich um 1/5 geringer ist als in den reinen Phasen.

HAMPE [HAM91] führte Untersuchungen zur FICKSchen Diffusion in der Nähe von Binodalzuständen durch. Er zeigte am Stoffsystem Glycerin-Wasser-Aceton, dass bei Annäherung des ternären Systems an den Binodalzustand der FICKSche Diffusionskoeffizient abnimmt und die FICKSche Diffusion bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion nicht mehr der dominante Transportmechanismus ist. PERTLER & BLASS [PER92, PER96a, PER96b] führten seine Untersuchungen mit anderen Stoffsystemen weiter und bestätigten seine Ergebnisse. Die Diffusionskoeffizienten wurden mit Hilfe der holografischen Interferometrie bestimmt.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass sich viele Wissenschaftler mit dem Stoffübergang an Flüssig-Flüssig-Phasengrenzen beschäftigt haben, aber nur bei einigen lag das Hauptaugenmerk, wie in der vorliegenden Arbeit, auf dem Phasengrenzbereich. Lediglich MÜHLFRIEDEL & BAUMANN [BAU01, MÜH00, MÜH03], WOTHE [WOT06] und LAMBERT [LAM09] konzentrierten sich auf diesen Bereich und ermittelten kontinuierliche Verläufe ihrer Messgrößen über die Phasengrenze. Die gemessenen Gradienten erstreckten sich von

ca. 2 μm bei LAMBERT bis 0,9 mm bei MÜHLFRIEDEL & BAUMANN [MÜH03] und lagen damit weit über dem Auflösungsvermögen der jeweiligen Messeinrichtung.

2.4 Fluoreszenz

2.4.1 Grundlagen

Die in dieser Arbeit verwendete Messmethode – Laserinduzierte Fluoreszenz – basiert auf der Fähigkeit bestimmter Moleküle, nach Anregung Licht zu emittieren. Diese Lichtabsorption und -emission kann lediglich in der Quantenoptik durch elektromagnetische Wechselwirkungen und den Transport von Energie und Elementarteilchen, den sogenannten Quanten, beschrieben werden [WOL93, HEC94].

Im Allgemeinen kann Licht durch seine Wellenlänge λ und die Frequenz γ charakterisiert werden:

$$\gamma = \frac{c}{\lambda}. \quad 2.10$$

Die Absorption der Strahlungsenergie kann nur in diesen definierten Einheiten (Quanten) erfolgen, wodurch das Atom oder Molekül von einem niedrigeren zu einem höheren Energieniveau aufsteigt. Die Absorption ist nur möglich, wenn die Differenz zwischen den beiden Energieniveaus der Größe des Quants entspricht. Dabei ist die Energie eines Quants immer proportional zu Frequenz des abgestrahlten Lichtes:

$$E = h \cdot \gamma = h \frac{c}{\lambda}, \quad 2.11$$

wobei h das PLANCKSche Wirkungsquantum darstellt [PAR68].

Entsprechend der emittierten Wellenlänge werden bei der Fluoreszenz folgende Arten unterschieden [GUI90]:

- STOKES-Fluoreszenz

Emission von Photonen größerer Wellenlänge, als die der absorbierten Energie (wird üblicherweise in Lösungen beobachtet),

- anti-STOKES-Fluoreszenz

Emission von Photonen kürzerer Wellenlänge als die der absorbierten Photonen (hervorgerufen durch zusätzliche thermische Energie im angeregten Zustand oder durch Vorhandensein vieler Schwingungszustände in einer Verbindung),

- Resonanz-Fluoreszenz

Energie der emittierten Photonen entspricht der der absorbierten Photonen (Beobachtung in Gasen, Kristallen und bei atomarer Fluoreszenz).

Die in der vorliegenden Arbeit angewendete Messtechnik basiert auf dem Mechanismus der STOKES-Fluoreszenz und wird im Anhang I - 1 genauer erläutert.

2.4.2 Fluoreszenzintensität

Die Messgröße in dieser Arbeit stellt die Fluoreszenzintensität dar und ist abhängig von der Anzahl der emittierten Quanten. Wie in Anhang I - 1 beschrieben, findet der Fluoreszenzmechanismus nicht verlustfrei statt. Deshalb wird eine Effektivität bzw. Quantenausbeute eingeführt, welche das Verhältnis der emittierten zu den absorbierten Photonen darstellt:

$$\Phi = \frac{I_F}{I_0}. \quad 2.12$$

Die Absolutbestimmung der Quantenausbeute ist allerdings sehr kompliziert. Deswegen erfolgen überwiegend Relativbestimmungen, bei denen die Emissionsintensität der Probe mit einem Standard verglichen wird, deren Quantenausbeute bekannt ist [BÜN87]:

$$\Phi = \Phi_s \cdot \frac{I}{I_s} \cdot \frac{n^2}{n_s^2}. \quad 2.13$$

Hierbei ist I die Fluoreszenzintensität und n der Brechungsindex der Proben. Der Index s bezeichnet hier den Standard.

BOUGUER (1729) und LAMBERT (1760) fanden heraus, dass ein Lichtstrom, wenn er ein klares Medium durchläuft, in Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität und der Länge der zu durchlaufenden Strecke abgeschwächt wird. Das daraus resultierende BOUGUER-LAMBERT-Gesetz lautet wie folgt [SCH00]:

$$-dI = \alpha(\lambda)I ds, \quad 2.14$$

dabei ist $\alpha(\lambda)$ der Proportionalitätsfaktor, der auch als Absorptions- oder Extinktionskoeffizient bezeichnet wird.

Die Gültigkeit des Gesetzes ist an folgende Bedingungen gebunden:

- eingestrahktes Licht muss monochromatisch und kollimiert sein,
- die absorbierenden Moleküle müssen homogen verteilt sein,

- es dürfen keine Streuungen und Wechselwirkungen untereinander auftreten,
- es müssen Streuungen und Reflexionen an der Probenoberfläche ausgeschlossen werden.

Außerdem zeigte BEER 1852, dass sich der Proportionalitätsfaktor wiederum proportional zur Konzentration verhält. Daraus resultiert das BOUGUER-LAMBERT-BEER-Gesetz (kurz auch LAMBERT-BEER-Gesetz genannt):

$$dI = -\alpha(\lambda)c I ds. \quad 2.15$$

Unter Annahme einer homogenen Konzentrationsverteilung im Probenvolumen wird Gleichung 2.15 über die Probendicke integriert:

$$I = I_0 \exp(-\alpha(\lambda)c s). \quad 2.16$$

Aus dieser Gleichung erfolgt die Herleitung der Basisgleichung für die Relation zwischen Fluoreszenzintensität und Konzentration mit Hilfe der Definition für die Fluoreszenzquantenausbeute in Gleichung 2.12:

$$I_F = \Phi I_0 (1 - e^{-\alpha(\lambda)c s}). \quad 2.17$$

Für stark verdünnte Lösungen bildet der Exponent $\alpha(\lambda)c s$ sehr kleine Werte und die Gleichung 2.17 kann mittels einer Reihenentwicklung vereinfacht werden [GUI90]:

$$I_F = \Phi I_0 s c \alpha(\lambda). \quad 2.18$$

Neben der Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzintensität hat auch die Lösungsumgebung einen wesentlichen Einfluss auf die Fluoreszenz bzw. Fluoreszenzintensität. Die Fluoreszenz- und Absorptionsspektren sind sehr stark von der Lösungsumgebung abhängig, und andererseits können Quenchingprozesse auftreten, die den Fluoreszenzprozess reduzieren oder sogar komplett auslöschen können.

Der Einfluss des Lösungsmittels ist vor allem auf die unterschiedlichen Dipolmomente des Fluoreszenzmoleküls sowohl im angeregten Zustand als auch im Grundzustand und auf spezifische Wechselwirkungen zwischen Fluorophor und Lösungsmittelmolekül zurückzuführen [BÜN87]. Im Anhang I - 2 sind einige Prozesse und Abhängigkeiten, die im Rahmen dieser Arbeit berücksichtigt und geprüft werden sollten, aufgeführt.

2.4.3 Schlussfolgerungen

Bei den nachstehenden experimentellen Untersuchungen ist es von Bedeutung, dass sich sowohl die spektralen als auch chemischen Fluorophoreigenschaften während des Versuches

nicht ändern und eine eindeutige Zuordnung zwischen Fluoreszenzintensität und Fluorophorkonzentration besteht. Damit können einige der oben genannten Einflussfaktoren, wie z. B. pH-Wert, Polarität, Bildung von Dimeren, Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen und Schweratomen, soweit sie keine vollständige Auslöschung verursachen, ausgeschlossen werden. Der Einfluss von Temperatur und Viskosität wird berücksichtigt, indem alle Untersuchungen bei gleichbleibender Temperatur durchgeführt werden. Mit Hilfe einer geeigneten Überprüfung, bei welcher der Fluorophor einer Daueranregung ausgesetzt wird, muss die Möglichkeit einer photochemischen Zersetzung untersucht werden. Das Auftreten des „Inneren Filtereffekts“ sowie die Bildung von Dimeren in höheren Konzentrationsbereichen können durch eine einfache Untersuchung, bei der das Verhalten der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Konzentration überprüft wird, festgestellt werden. Zur Vermeidung von Sauerstoffquenching sollte der Sauerstoffgehalt der Lösungen entweder konstant bleiben oder möglichst gering sein. Eine Minimierung des Sauerstoffgehaltes kann z. B. durch die Behandlung des Lösungsmittels mit Ultraschall erfolgen.

Unter Berücksichtigung und Abklärung der genannten Einflussfaktoren ermöglicht eine Kalibrierung die eindeutige Zuordnung von Fluoreszenzintensität zur Konzentration.

3. Verwendete Messtechnik

3.1 Laserinduzierte Fluoreszenzmesstechnik (LIF)

Die Laserinduzierte Fluoreszenzmesstechnik ist ein berührungsloses Messverfahren, welches aufgrund der heutigen Technik eine zweidimensionale Messung mit einer Auflösung im Mikrometerbereich ermöglicht. Das Grundprinzip dieser Messtechnik besteht darin, die natürliche Fluoreszenz von Atomen und Molekülen auszunutzen, indem mittels eines Lasers die Fluoreszenzmoleküle angeregt werden und das emittierte Licht beim Übergang der Teilchen in den Grundzustand erfasst wird. Das erhaltene Messsignal ist sehr intensiv. Dadurch kann mit LIF auch bei sehr geringen Konzentrationen gemessen werden. Neben der direkten Bestimmung der Fluorophorkonzentration ist mit LIF auch die Messung von Temperaturen und pH-Werten sowie der Konzentration weiterer in der Lösung vorhandener Komponenten möglich, sofern sie einen Einfluss auf das Fluoreszenzverhalten ausüben. So nutzte zum Beispiel MÜNSTERER [MÜN96] gleich zwei unterschiedliche Effekte in seinen Messungen aus. Er untersuchte Konzentrationsprofile eines Gases an einer freien Wasseroberfläche einmal basierend auf der Abhängigkeit des Verhältnisses von einfachen und doppelt protonierten Anionen im gelösten Fluorescein vom pH-Wert und ein anderes Mal basierten seine Untersuchungen auf der Wirkung von gelöstem Sauerstoff als Quencher auf das Fluoreszenzverhalten. JOERIS [JOE02] führte Messungen an Flüssig-Flüssig-Phasengrenzen durch und bediente sich einerseits der direkten Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzintensität, und andererseits nutzte er wie MÜNSTERER [MÜN96] das veränderte Fluoreszenzverhalten des Fluorophors in Gegenwart dritter Komponenten, in diesem Fall in Anwesenheit von Metallionen.

In den letzten Jahren wurde LIF auch sehr oft in Verbindung mit der Particle Image Velocimetrie (PIV) eingesetzt, zwei nicht invasiven Messtechniken, mit denen gleichzeitig Geschwindigkeits- und Konzentrationsfelder erfasst werden können. Besonders bei turbulenten Mischprozessen oder in Flüssigjets kann die Kenntnis über Geschwindigkeit und Konzentration zur selben Zeit und am selben Ort zu einem besseren Verständnis des Prozesses führen [BOR01, HJE03, SAR12].

3.2 Experimentelle Anordnung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit der Laserinduzierten Fluoreszenz Stofftransportprozesse über Phasengrenzen untersucht. Der Fluoreszenzstoff stellte in den Experimenten die

diffundierende Komponente dar. Über die Intensität des emittierten Fluoreszenzlichtes ist es möglich, mittels geeigneter Kalibrierungen, die Konzentrationen und damit andere wichtige Koeffizienten (wie z. B. Diffusionskoeffizienten, Gleichgewichtsdaten) zu berechnen. Wesentliche Bestandteile der Messtechnik sind der Lichtschnitt, das Messvolumen bzw. die Messküvette und das optische Aufnahmesystem.

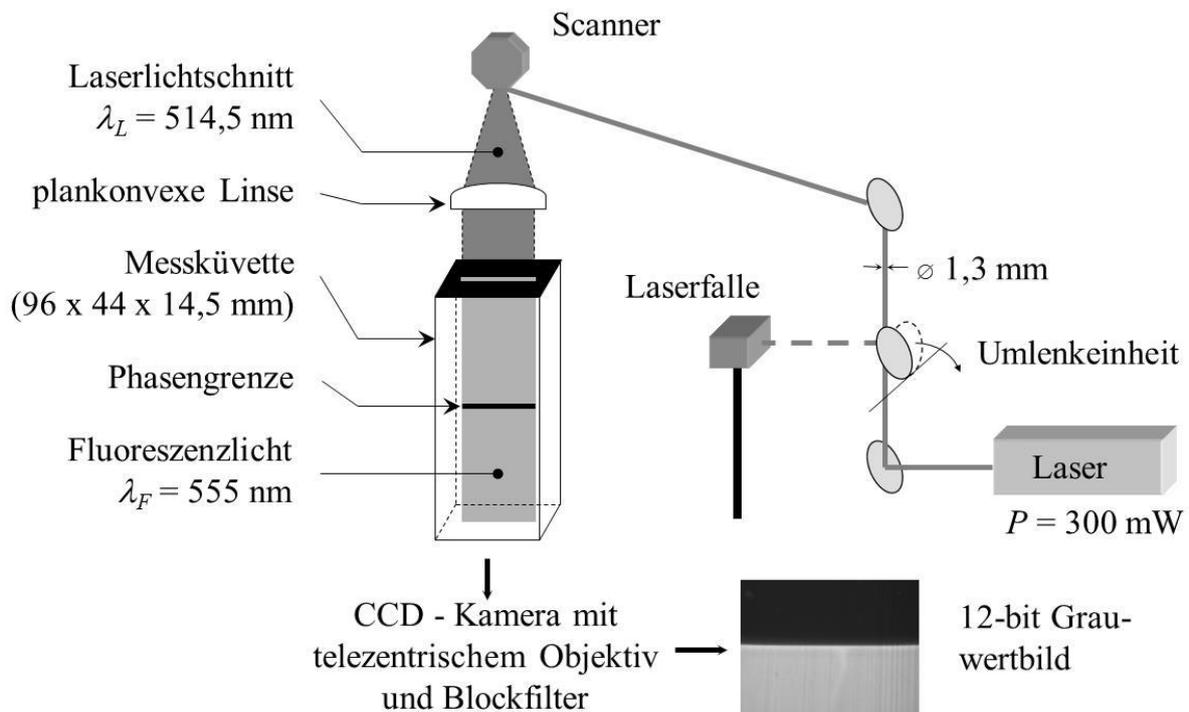


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der experimentellen Anordnung

3.2.1 Lichtschnitt

Für die Erstellung des Lichtschnittes wurde ein Argon-Ionen-Laser (Spezifikation: Anhang II - 1) eingesetzt, der bei einer Wellenlänge von 514,5 nm und mit konstanter Leistung von 300 mW genutzt wurde. Die Wellenlänge liegt im Anregungsspektrum des eingesetzten Fluoreszenzstoffes. Der Laserstrahl wurde über mehrere Spiegel auf einen rotierenden Scanner (Polygonspiegel, 2500 min^{-1} , 25 Facetten) umgelenkt und zu einem Lichtschnitt aufgefächert. Durch Anwendung des quadratischen Entfernungsgesetzes einer Punktquelle [HEC94] auf eine Quelle, von der sich ein zweidimensionaler Lichtschnitt ausbreitet, erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{I_0}{A} \sim \frac{I}{r},$$

3.1

d.h. die Strahlungsflussdichte verringert sich mit Abstand zum Polygonspiegel. An der Probenoberfläche wird zwar der Lichtschnitt wiederum gebrochen und der Effekt gemindert, weil die Lösungsmittel optisch dichter sind als Luft, aber nicht in dem Maße, dass die Änderung der Strahlungsflussdichte über die Höhe vernachlässigbar ist (Abbildung 3.2). Deswegen wurde, um eine einheitliche Flussdichte zu erhalten, zwischen Messvolumen und Scanner eine plankonvexe Linse eingesetzt (Fa. THORLAPS, LA 1002, \varnothing 75 mm, $f = 150$ mm). Eine vollständige Parallelisierung des Lichtschnittes ist nicht möglich. Es verbleibt zwischen den Randstrahlen des Messvolumens und dem entsprechenden Lot ein Winkel kleiner als 1° , d.h. dass die Abweichung der Strahlungsflussdichte am untersten Punkt des Messvolumens gegenüber dem obersten Punkt ca. 3% beträgt. Bei den Messungen ohne Linse lag der Unterschied zwischen 25 – 45% (Anhang II - 2).

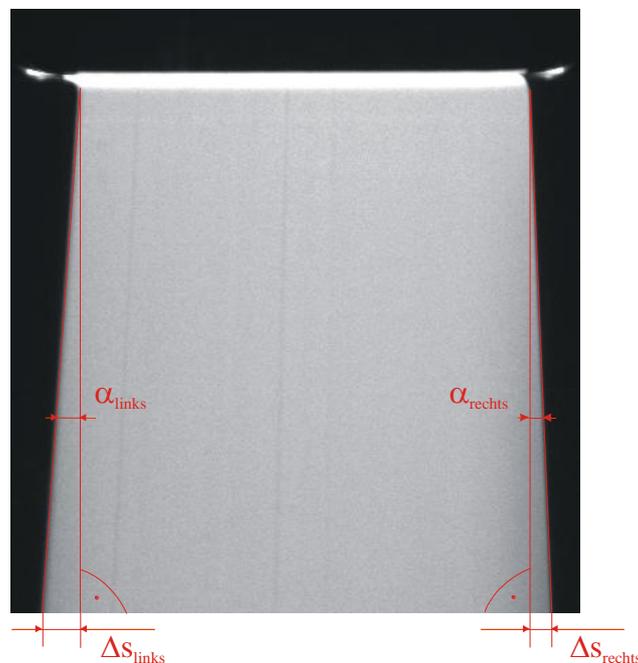


Abbildung 3.2: Darstellung des Winkels zwischen den Randstrahlen des Messvolumens und dem Lot am Beispiel eines ohne Linse erzeugten Lichtschnittes

In vorangegangenen Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich das Messvolumen durch eine kontinuierliche Einstrahlung des Lichtschnittes im Lichtschnittbereich geringfügig erwärmt. Dadurch entstehen Thermokonvektionen, welche den Stofftransportprozess erheblich beeinflussen. Um den Energieeintrag zu minimieren, kann der Umlenkspiegel, welcher den Laserstrahl auf den Polygonspiegel leitet, mit einer Steuereinheit angesprochen werden (Abbildung 3.1). Dies ermöglicht es, den Lichtschnitt nur zu den Zeitpunkten einer Bildaufnahme ca. 1-3 s durch das Messvolumen zu projizieren. Zwischen den Aufnahmen wird der Strahl auf eine Laserfalle gelenkt.

3.2.2 Messküvette

Für die Versuche kam eine einfache rechteckige Quarzglasküvette (Hellma GmbH Co. KG, 96 x 44 x 14,5 mm) zum Einsatz. Das Quarzglas (B 270 Superwite von SCHOTT DESAG) zeichnet sich durch besondere optische Eigenschaften, wie z. B. eine niedrige Brechzahl ($n = 1,523$), geringe Dispersion, gute Transmission (80% bei Wellenlängen zwischen 360 und 2500 nm) sowie hohe chemische Beständigkeit, aus. Beim Einsatz dieser Küvette werden die beiden Phasen zur Kontaktierung vorsichtig übereinander geschichtet. Aufgrund der Benetzungseigenschaft der Wand der Messküvette und der Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen bildet sich ein Meniskus aus, welcher gerade bei optischen Messtechniken das Messsignal verfälschen kann. Eine Möglichkeit, den Meniskus zu unterdrücken, besteht in einer Änderung der Benetzungseigenschaften der Glaswand durch Silanisierung. Hier wird eine Lösung aus n-Hexan mit einem geringen Anteil an Trimethylchlorsilan mit der Glasoberfläche in Kontakt gebracht. Dabei reagieren die Hydroxylgruppen der Glasoberfläche mit den Chlorgruppen des Trimethylchlorsilans [WOL99]:



Danach wird die Glasoberfläche mit der organischen Phase kontaktiert. Der Grad der Silanisierung kann mit der Dauer der Kontaktzeit der Lösung mit der Oberfläche oder mit der Konzentration der Lösung gesteuert werden.

3.2.3 Optisches Aufnahmesystem

Die Erfassung des Messsignals in Form des emittierten Lichtes erfolgte mit einer CCD-Kamera von HAMAMATSU (ORCA C4742-95-12NRB). Die Kamera kann eine Grauwertauslösung von 12 bit realisieren und ist mit einem 2/3"-Sensor ausgestattet. Weitere technische Daten der Kamera sind dem Anhang II - 3 zu entnehmen.

Weiterhin stehen zwei telezentrische Objektive mit unterschiedlichen Objektfeldern und Abbildungsmaßstäben (Anhang II - 4) zur Verfügung. Das Objektiv TL 15-120-705 ist aufgrund des großen Objektfeldes in der Lage, das gesamte Messvolumen ohne störenden Einfluss der Randbereiche zu erfassen. Bei dem Objektiv TL 2-28-280 handelt es sich um eine Optik mit einem höheren Abbildungsmaßstab, mit welcher der Phasengrenzbereich besser aufgelöst werden kann. Telezentrische Objektive erfassen nur Strahlen, die annähernd parallel zur Objektivachse (bzw. optischen Achse) verlaufen. Die Qualität bzw. Genauigkeit solcher Objektive wird durch den Telezentriebereich beschrieben. Das ist der Bereich, in dem sich die Bildgröße bei Variation des Arbeitsabstandes nur um einen bestimmten Wert ändert.

In der Regel entspricht dieser Bereich einer Winkelabweichung der eingehenden Strahlen von der optischen Achse weniger als 1 mrad. Der Einsatz dieser telezentrischen Objektive ist notwendig, um den Einfluss von Reflexionen und Streulicht aus der Nachbarphase auf die Grauwertprofile insbesondere im Phasengrenzbereich zu minimieren. Eine weitere Verbesserung der Aufnahmequalität wird durch einen Hochpassfilter, der nur Wellenlängen größer 560 nm passieren lässt, erreicht. Dadurch soll vermieden werden, dass das Anregungslicht (514,5 nm) und das Streulicht das Messsignal verfälschen.

4. Experimentelle Voruntersuchungen

4.1 Messgenauigkeit der Versuchsanordnung

Mit der eingesetzten Messtechnik und dem aufgeführten, experimentellen Aufbau wird bei den Stoffübertragungsversuchen ein Konzentrationsgradient, der sich über 0,5 bis 2 mm erstreckt, im Phasengrenzbereich (Abbildung 4.1) gemessen. Dieser Gradient wird darauf zurückgeführt, dass sich im Phasengrenzbereich die Systemeigenschaften kontinuierlich ändern, wie es in einigen der bisherigen Stoffübergangstheorien sowie in vielen Modellansätzen ebenfalls angenommen wird (Kapitel 2.2). Im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit erstreckt sich dieses Gebiet aber nur über den molekularen Bereich. Bis zum jetzigen Zeitpunkt sind nur die experimentellen Arbeiten von WOTHE [WOT06] bekannt, welche die in dieser Arbeit enthaltenen Ergebnisse teilweise qualitativ bestätigen (Kapitel 2.3). Deshalb wurde in dieser Arbeit nochmals geprüft, ob der gemessene Gradient die Realität widerspiegelt oder auf Fehler im experimentellen Aufbau oder während der Versuchsdurchführung zurückzuführen ist.

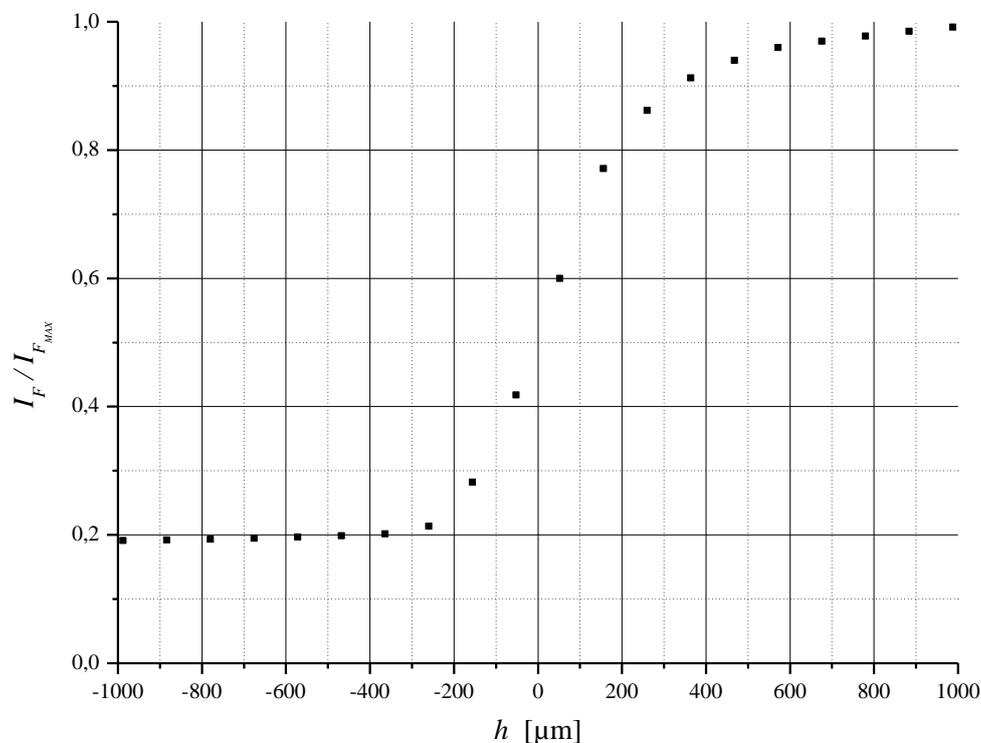


Abbildung 4.1: Phasengrenzgradient eines Systems im Gleichgewicht, aufgenommen mit Kombination HAMAMATSU/TL 15-120-705

Wichtige Aspekte bezüglich der Messanordnung bilden die Untersuchung der optischen Auflösung des Kamerasystems, der Einfluss der Lichtschnittbreite auf den Gradienten sowie Abweichungen der Kameraachse von der optischen Achse (Normale zur Lichtschnittebene). In Hinsicht auf die Versuchsbedingungen wurde überprüft, inwieweit der Meniskus, der sich zwischen den Phasen und der Glaswand der Messküvette ausbildet, den Gradienten verfälscht.

4.1.1 Optische Auflösung des Aufnahmesystems

Für die Untersuchung der Systemauflösung wurden neben den im Anhang II - 4 aufgeführten Objektiven noch weitere höherauflösende, telezentrische Linsensysteme (Anhang II - 5) eingesetzt. Alle Untersuchungen wurden mit der HAMAMATSU-Kamera durchgeführt.

Anhand einer scharfen Kante (Rasierklinge) wurde die experimentelle Systemauflösung bestimmt. Für die Versuche erfolgte eine Beschichtung der Kante, um auftretende Reflexionen zu minimieren. Als homogene Lichtquelle diente der Lichtschnitt (Versuchsanordnung Abbildung 4.2).

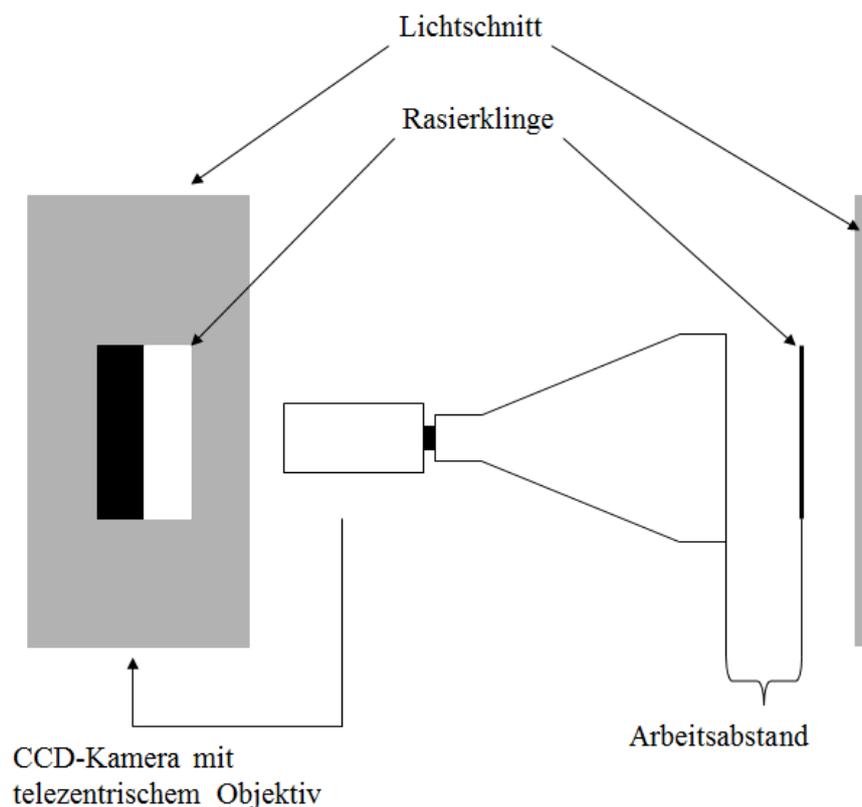


Abbildung 4.2: Versuchsanordnung für die Bestimmung der Systemauflösung anhand einer scharfen Kante (Rasierklinge)

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte anhand der gemessenen Grauwerte und nicht aus den berechneten Konzentrationsprofilen, um eine stoffunabhängige Beurteilung zu erzielen und

damit einen direkten Vergleich zwischen den unterschiedlichen Voruntersuchungen führen zu können. In den Hauptuntersuchungen werden nur Konzentrationsprofile für die Auswertung herangezogen.

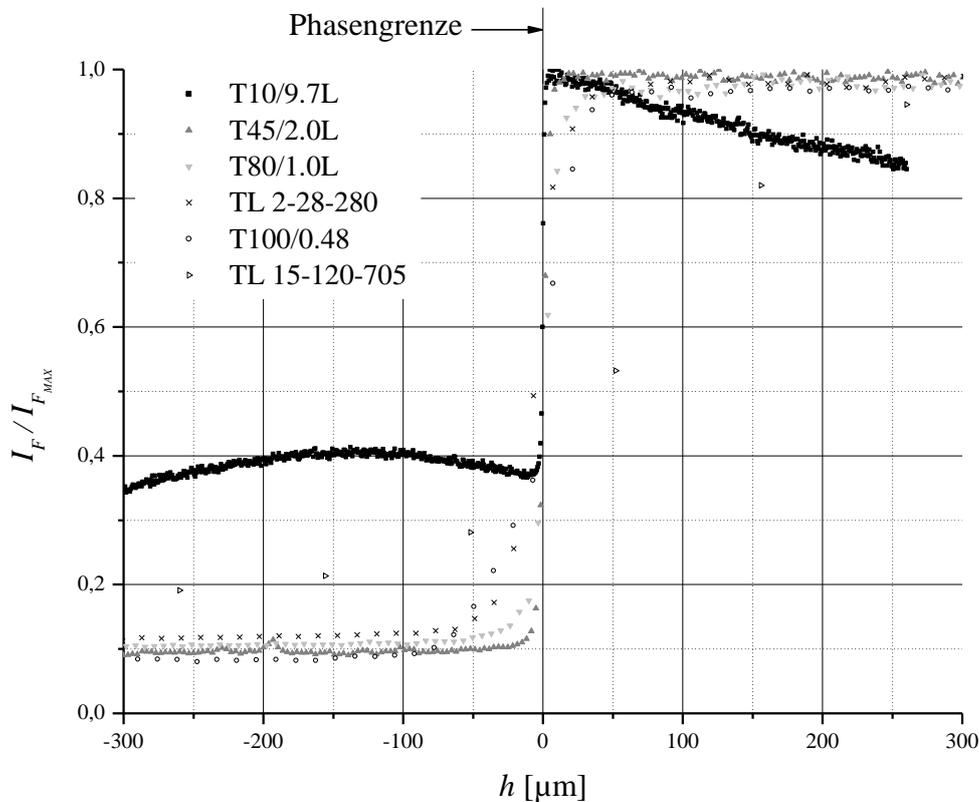


Abbildung 4.3: Normierte Grauwertprofile einer scharfen Kante, aufgenommen mit unterschiedlich auflösenden Objektiven

In Abbildung 4.3 wurden die Grauwertprofile der Kante, aufgenommen mit den verschiedenen Objektiven, auf den maximalen Grauwert normiert und im Diagramm gegenübergestellt. Die Kante befindet sich an der Stelle $h = 0$. Während bei allen Profilen aufgrund des Abbildungsmaßstabes des Objektivs für den dargestellten Bereich $(-300 \text{ mm} < h < +300 \text{ mm})$ nur Bildausschnitte gezeigt werden, wird beim T10/9.7L der gesamte Bildausschnitt ausgewertet. Im Allgemeinen sind Objektive in den Randbereichen nicht so lichtstark, was sich deutlich in dem Profil vom T10/9.7L widerspiegelt. Eine daraus resultierende sowohl qualitative als auch quantitative Beeinflussung des ermittelten Gradienten für dieses Objektiv wird aufgrund der Normierung ausgeschlossen.

Die Untersuchungen zeigen, dass mit zunehmendem Abbildungsmaßstab des Objektivs der Gradient flacher wird und folglich die Systemauflösung abnimmt. Die aus den Profilen berechnete experimentelle Systemauflösung ist in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1: Ergebnis der experimentellen Bestimmung der Systemauflösung (Versuchsanordnung Abbildung 4.2 und Abbildung 4.4)

Bezeichnung	Res_{exp}^{*1} [μm]	$\Delta I_{F_NORM}/\Delta h$ [μm^{-1}] ^{*1}	Res_{exp}^{*2} [μm]	$\Delta I_{F_NORM}/\Delta h$ [μm^{-1}] ^{*2}
T10/9.7L	4	0,213		
T45/2.0L	17	0,076	13	0,061
T80/1.0L	20	0,035	20	0,034
TL 2-28-280	56	0,016	28	0,019
T100/0.48	71	0,014		
TL 15-120-705	312	0,002	416	0,002

^{*1} Versuchsanordnung (Abbildung 4.2)

^{*2} Versuchsanordnung (Abbildung 4.4)

Anhand dieser Messergebnisse wurde weiterhin der Einfluss der Quarzglasküvette auf die Messungen untersucht.

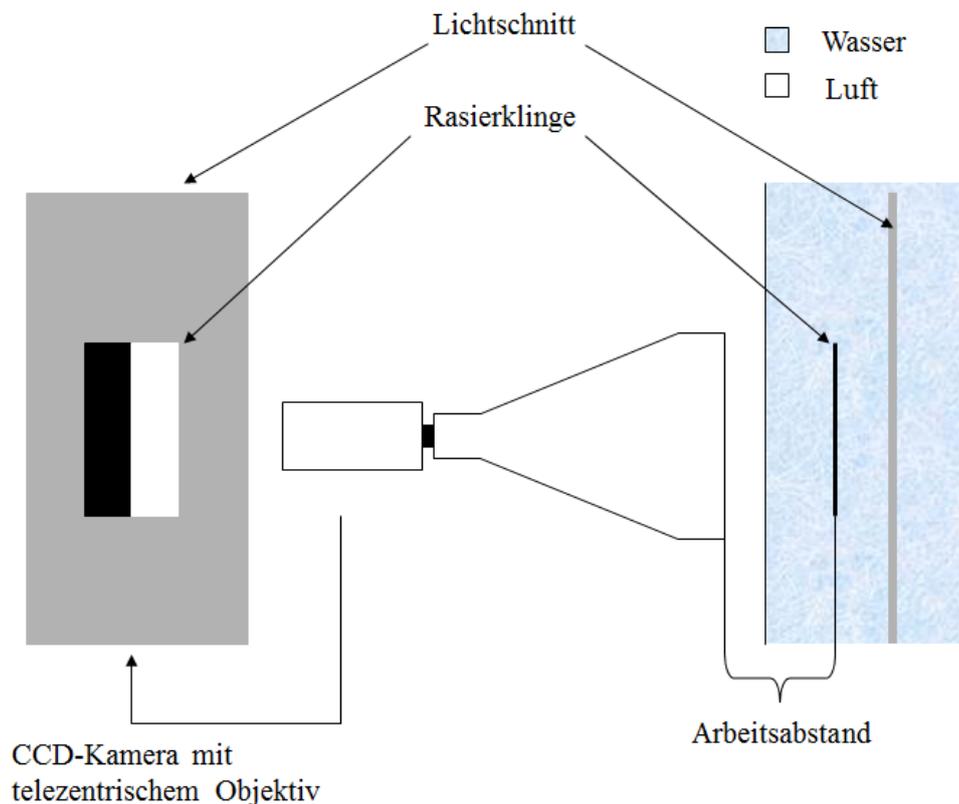


Abbildung 4.4: Versuchsanordnung für die Bestimmung der Systemauflösung anhand einer scharfen Kante (Rasierklinge) innerhalb des Messvolumens

Dafür wurde die Rasierklinge innerhalb des Messvolumens platziert (Versuchsanordnung Abbildung 4.4) und für die verschiedenen Objektive die Systemauflösung und der Gradient bestimmt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 4.1 dargestellt.

Bei einem Vergleich der Messergebnisse aus den Versuchen ist kein eindeutiger Einfluss der Quarzglasküvette auf die Auflösung bzw. den Gradienten festzustellen.

Parallel zur Bestimmung der Systemauflösung wurde der Gradient, der sich an einer Flüssig-Flüssig-Phasengrenze bei einem System im Gleichgewicht ausbildet, mit den gleichen Objektiven und ähnlichem Versuchsaufbau untersucht. System im Gleichgewicht, im Folgendem auch als Systemgleichgewicht bezeichnet, bedeutet an dieser Stelle, ein Gleichgewicht zwischen den Bulkphasen, welches sich theoretisch nach unendlich langer Versuchszeit des Stoffübertragungsversuches einstellt. Erzeugt wurde das Systemgleichgewicht indem der Stofftransport durch erzwungene Konvektion erheblich beschleunigt wurde.

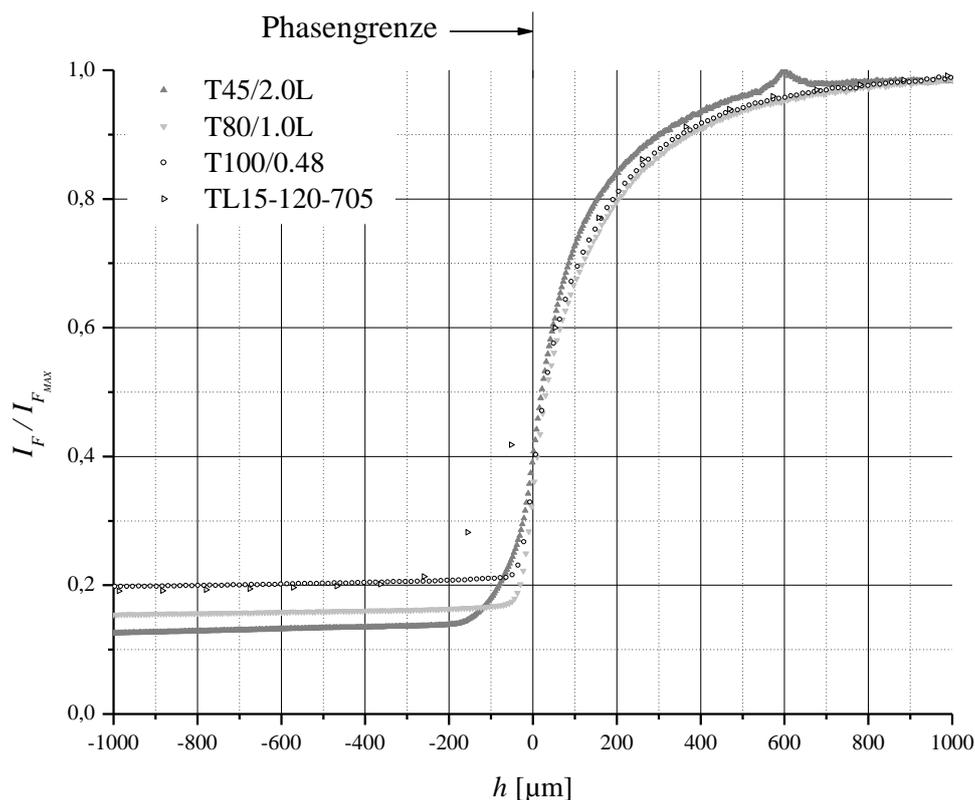


Abbildung 4.5: Gradient an einer Flüssig-Flüssig-Phasengrenze eines Systems im Gleichgewicht, aufgenommen mit unterschiedlich auflösenden Objektiven

Die resultierenden Profile sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Die qualitative Betrachtung ergibt bereits, dass die Auflösung auf jeden Fall einen Einfluss auf den Gradienten ausübt.

Am Beispiel des Objektivs TL 15-120-705 ist sehr gut zu erkennen, dass der Gradient mit abnehmender Auflösung flacher wird.

Für eine quantitative Diskussion wurde der Phasengrenzgradient bestimmt und dem Gradienten der Kante gegenübergestellt (Tabelle 4.2).

Die Ergebnisse zeigen, dass an der Kante ein steilerer Gradient als an der Phasengrenze auftritt und mit zunehmendem Abbildungsmaßstab des Objektivs die Gradienten in beiden Fällen größer werden. Ab einem experimentellen Auflösungsvermögen von ca. 20 μm (Tabelle 4.1) wird der Phasengrenzgradient eines Systems im Gleichgewicht (Tabelle 4.2) mit zunehmender Auflösung nicht mehr größer. Es ist davon auszugehen, dass ab dieser Auflösung die wirkliche Größe des Phasengrenzgradienten gemessen wird und die mit geringerer Auflösung gemessenen Gradienten fehlerbehaftet sind.

Tabelle 4.2: Gegenüberstellung der mit unterschiedlichen Auflösungen gemessenen Gradienten an der Kante und an der Phasengrenze eines Systems im Gleichgewicht

Bezeichnung	Phasengrenze	Kante	
	$\Delta I_{F_NORM}/\Delta h$ [μm^{-1}]	$\Delta I_{F_NORM}/\Delta h$ [μm^{-1}] ^{*1}	$\Delta I_{F_NORM}/\Delta h$ [μm^{-1}] ^{*2}
T10/9.7L	-	0,213	-
T45/2.0L	0,0050	0,076	0,061
T80/1.0L	0,0054	0,035	0,034
TL 2-28-280	0,0044	0,016	0,019
T100/0.48	0,0040	0,014	-
TL 15-120-705	0,0013	0,002	0,002

^{*1} Versuchsanordnung (Abbildung 4.2)

^{*2} Versuchsanordnung (Abbildung 4.4)

Schlussendlich kann gesagt werden, dass mit der vorhandenen Messanordnung weitaus größere Gradienten gemessen werden können, als sich im Phasengrenzbereich eines Systems im Gleichgewicht einstellen. Damit ist nachgewiesen, dass der über einen Bereich von 0,5 bis 2 mm gemessene Phasengrenzgradient der Realität entspricht und nicht auf die Systemauflösung zurückzuführen ist.

Für die späteren Hauptuntersuchungen muss zwischen der Notwendigkeit einer hohen Auflösung oder eines großen Objektfeldes (Kapitel 3.2.3) abgewogen werden. Da für die Überprüfung eines Gleichgewichts- und Stoffübertragungsversuches die Auswertung der

Massenbilanz erforderlich ist, wird sich für ein größeres Objektfeld entschieden. D.h. alle Hauptuntersuchungen erfolgen mit dem Objektiv TL 15-120-705.

Die bisherigen Untersuchungen erfolgten alle an einem Gradienten eines Systems im Gleichgewicht. Der Verlauf dieses Gradienten zeichnet sich dadurch aus, dass er unmittelbar in die Bulkphasenkonzentration übergeht. Bei einem Stoffübergangsversuch, bei dem sich das System noch weit entfernt vom Gleichgewicht befindet, endet dieser Gradient in einem Maximum und einem Minimum und geht dann in die Bulkphasenkonzentrationen über (Abbildung 4.6). Er zeigt also einen abweichenden qualitativen Verlauf. Es soll überprüft werden, ob dieser Gradient steiler oder flacher verläuft als der im Gleichgewichtszustand und ob bei einem steileren Verlauf die Messgenauigkeit des Systems noch ausreichend ist.

Als Bulkphase wird hierbei der auf die Übergangskomponente bezogene gradientenfreie Konzentrationsbereich in der Kernphase bezeichnet.

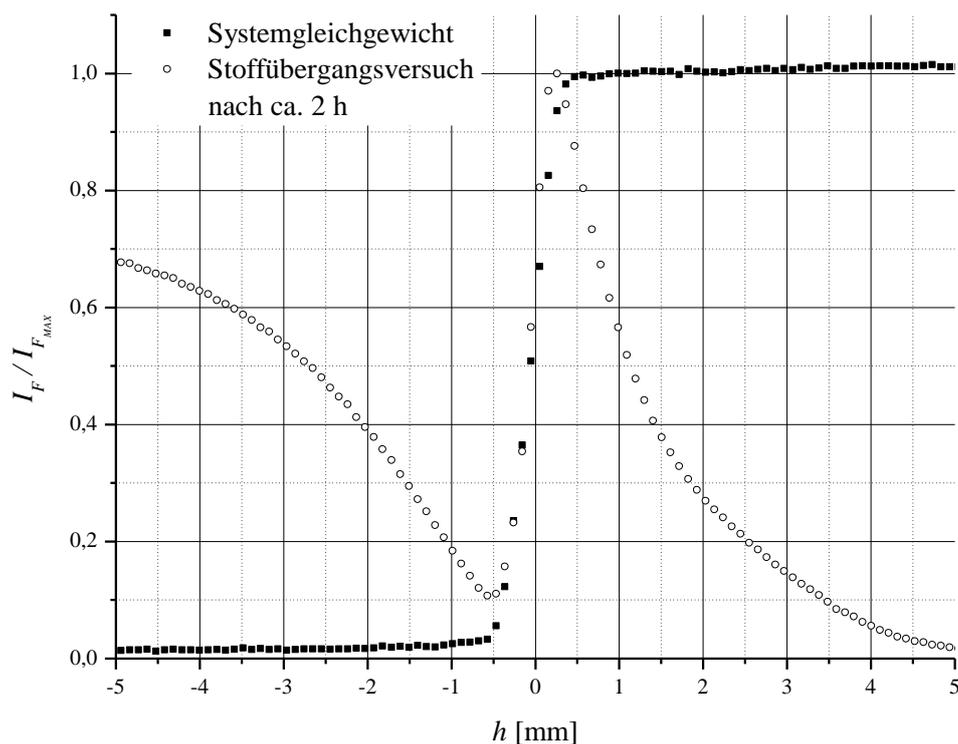


Abbildung 4.6: Darstellung des Konzentrationsverlaufs eines Gradienten eines Systems im Gleichgewicht und im Nichtgleichgewichtszustand (Objektiv TL 15-120-705)

Für diesen Zweck wurden die Gradienten jeweils für ein System im Gleichgewicht denen eines Systems in einiger Entfernung vom Gleichgewicht gegenübergestellt (Tabelle 4.3).

Anhand der Daten ist zu sehen, dass der Gradient, der sich während eines Stoffübergangsversuches ausbildet und der, der sich im Systemgleichgewicht einstellt, von gleicher Größenordnung sind. Für das Stoffsystem Wasser–Isobutanol und Wasser–1-Decanol ist der Gradient während des Stoffübergangsversuches kleiner als im Gleichgewicht. Das Stoffsystem Wasser–1-Heptanol zeigt ein entgegengesetztes Verhalten. In allen Fällen ist jedoch der gemessene Gradient kleiner, als der an der scharfen Kante (Tabelle 4.2, $\Delta I_{F,NORM}/\Delta h = 0,002 \mu\text{m}^{-1}$). Wie weiter oben diskutiert, sind in dem gewählten Auflösungsbereich die ermittelten Phasengrenzgradienten fehlerbehaftet, ermöglichen aber qualitative und tendenzielle Aussagen, wie man an den Ergebnissen in Tabelle 4.3 sieht.

Tabelle 4.3: Gegenüberstellung eines Gradienten eines Systems im Gleichgewicht und im Nichtgleichgewichtszustand (Objektiv: TL 15-120-705)

Stoffsystem	Stofftransport		Gleichgewicht	
	$\Delta I_{F,NORM}/\Delta h$ [μm^{-1}]	σ [%]	$\Delta I_{F,NORM}/\Delta h$ [μm^{-1}]	σ [%]
Wasser–Isobutanol	0,0016	17,4	0,0018	8,8
Wasser–1-Heptanol	0,0020	19,0	0,0014	26,8
Wasser–1-Decanol	0,0015	16,7	0,0018	6,9

Damit ist nachgewiesen, dass mit der vorhandenen Messtechnik und dem entsprechendem experimentellen Aufbau weitaus steilere Gradienten als diejenigen, die bei den Stoffübertragungsversuchen auftreten, gemessen werden können.

4.1.2 Lichtschnittbreite

Wie bereits erwähnt, wurde untersucht, ob die Lichtschnittbreite einen Einfluss auf den Phasengrenzgradienten, aufgrund einer Überlagerung von Informationen aus verschiedenen Tiefenebenen, ausübt.

Für diese Untersuchungen wurde einerseits der Durchmesser des Laserstrahls bzw. die Lichtschnittbreite mit einem Linsenaufweitungssystem vergrößert. Andererseits erfolgte eine Verringerung der Lichtschnittbreite mit einer Blende. Als Untersuchungsgegenstand diente wieder die Flüssig-Flüssig-Phasengrenze eines Stoffsystems im Gleichgewicht.

Die gemessenen Grauwertprofile bei unterschiedlichen Durchmessern des Laserstrahles sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

Die Profile zeigen deutlich, dass der gemessene Phasengrenzgradient nicht systematisch von der Lichtschnittbreite abhängt.

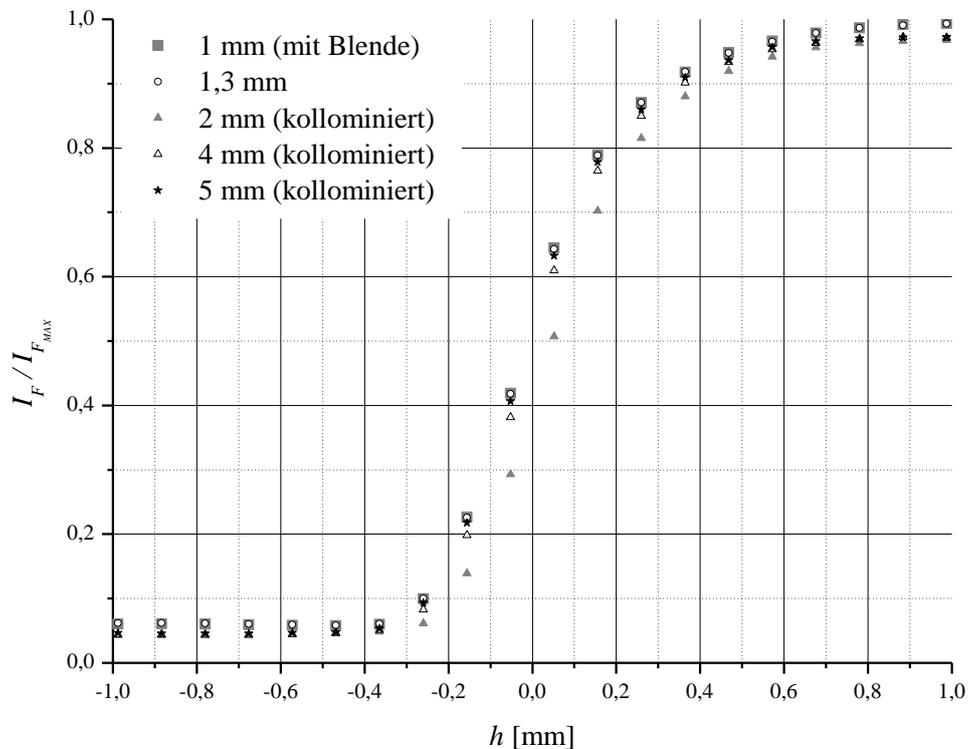


Abbildung 4.7: Darstellung des Phasengrenzgradienten in Abhängigkeit der Lichtschnittbreite (Objektiv TL 15-120-705)

4.1.3 Optische Achse

Inwieweit der Kameraanstellwinkel einen Einfluss auf den gemessenen Phasengrenzgradienten ausübt, wurde mit dieser Messanordnung bereits von MÜHLFRIEDEL [MÜH03] überprüft, indem der Anstellwinkel um $+3^\circ$ und um -3° variiert wurde. Es konnte auch bei diesen Untersuchungen keine messbare Abhängigkeit der Ausdehnung des Gradienten vom Anstellwinkel der Kamera festgestellt werden.

4.1.4 Meniskus

Wie bereits im Kapitel 3.2.2 beschrieben, bildet sich zwischen den Phasen und der Glaswand der Küvette ein Meniskus aus. Mit einem geeigneten Verfahren kann er zwar minimiert werden, aber eine vollständige Unterdrückung ist nicht möglich. Aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes der übereinandergeschichteten Phasen wird das emittierte Licht am Meniskus gebrochen, was zu einer Beeinflussung der Profile führt.

Bereits MÜHLFRIEDEL [MÜH03] untersuchte den Einfluss des Meniskus auf die Konzentrationsprofile anhand von Systemgleichgewichten und führte eine qualitative Diskussion des möglichen Brechungsverhaltens und seiner Effekte durch. Während die qualitative Diskussion mögliche Einflüsse aufzeigte, waren bei den experimentellen Untersuchungen keinerlei Effekte zu erkennen.

An dieser Stelle soll das Brechungsverhalten am Meniskus auf theoretischem Wege nachgestellt werden und diese Ergebnisse sollen den experimentellen Profilen gegenübergestellt werden.

Dafür wurden ein realer konkaver und konvexer Meniskus vermessen und das Brechungsverhalten an diesen Menisken berechnet.

In Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9 ist das Verhalten für den konkaven Meniskus dargestellt. Es zeigt, dass durch die Brechung des Messsignales am Meniskus zwei wesentliche Effekte auftreten. Einerseits wird durch den Einsatz eines telezentrischen Objektivs, welches nur zur Objektivachse annähernd parallele Lichtstrahlen erfasst (Kapitel 3.2.3), durch die Ablenkung der Eindruck vermittelt, dass das von der Kamera empfangene Signal von einem anderen als dem ursprünglichen Ort stammt (Abbildung 4.8). Andererseits ändert sich im Bereich des Meniskus (Abbildung 4.9) das Verhältnis der Strahlverteilungsdichte (V_{SVD}) von wässriger zu organischer Phase, wodurch sich im unteren Bereich des Meniskus das Messsignal verstärkt und in den anderen Bereichen eine Abschwächung bewirkt wird. Weiterhin ist bei der Diskussion der Transmissionsgrad (TR) nicht zu vernachlässigen, welcher zum unteren Bereich des Meniskus hin extrem abnimmt. Die Berechnungsvorschriften für den Transmissionsgrad und die Strahlverteilungsdichte sind dem Anhang III - 1 zu entnehmen.

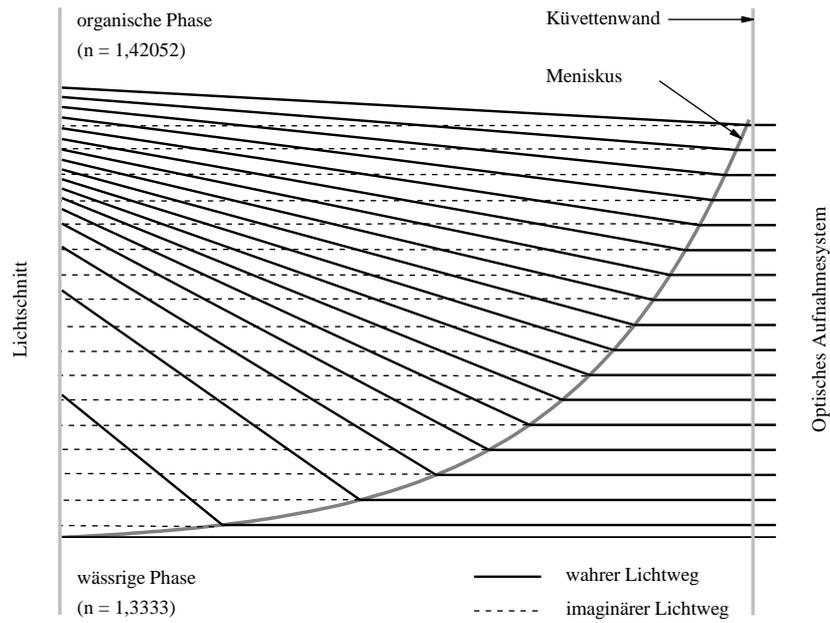


Abbildung 4.8: Theoretische Darstellung der Brechung des Fluoreszenzlichtes an einem konkaven Meniskus (Ausdehnung des Meniskus 1,738 mm)

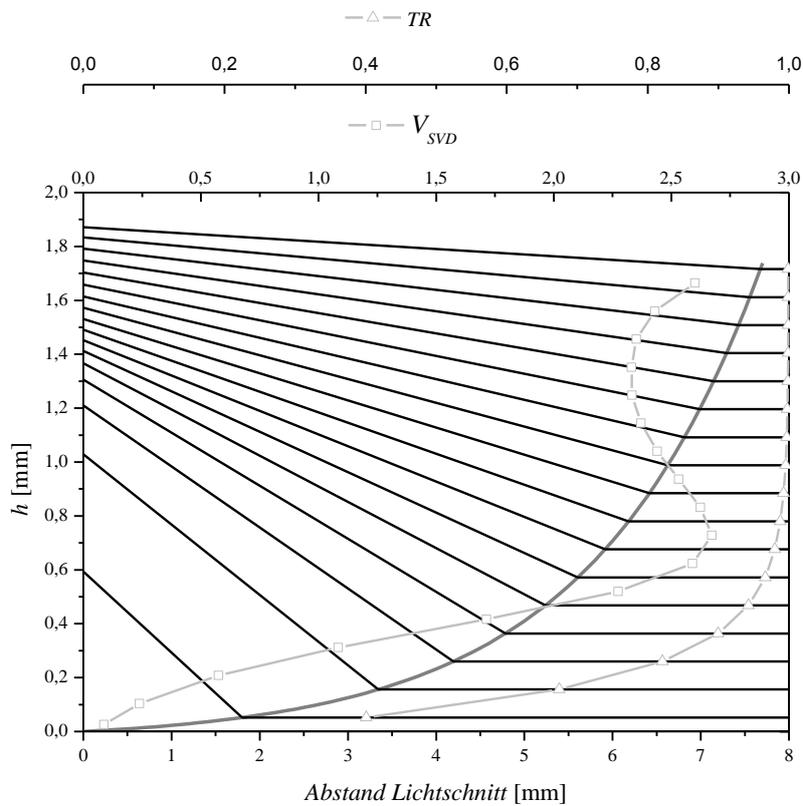


Abbildung 4.9: Theoretische Darstellung der Brechung des Fluoreszenzlichtes an einem konkaven Meniskus (Ausdehnung des Meniskus 1,738 mm) mit Darstellung des Transmissionsgrades TR und der Strahlverteilungsdichte V_{SVD}

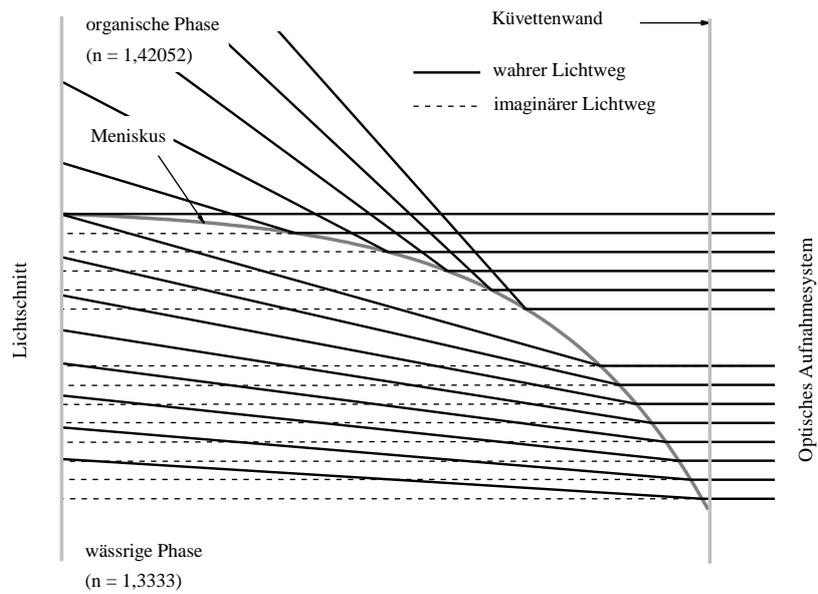


Abbildung 4.10: Theoretische Darstellung der Brechung des Fluoreszenzlichtes an einem konvexen Meniskus (Ausdehnung des Meniskus 1,62 mm)

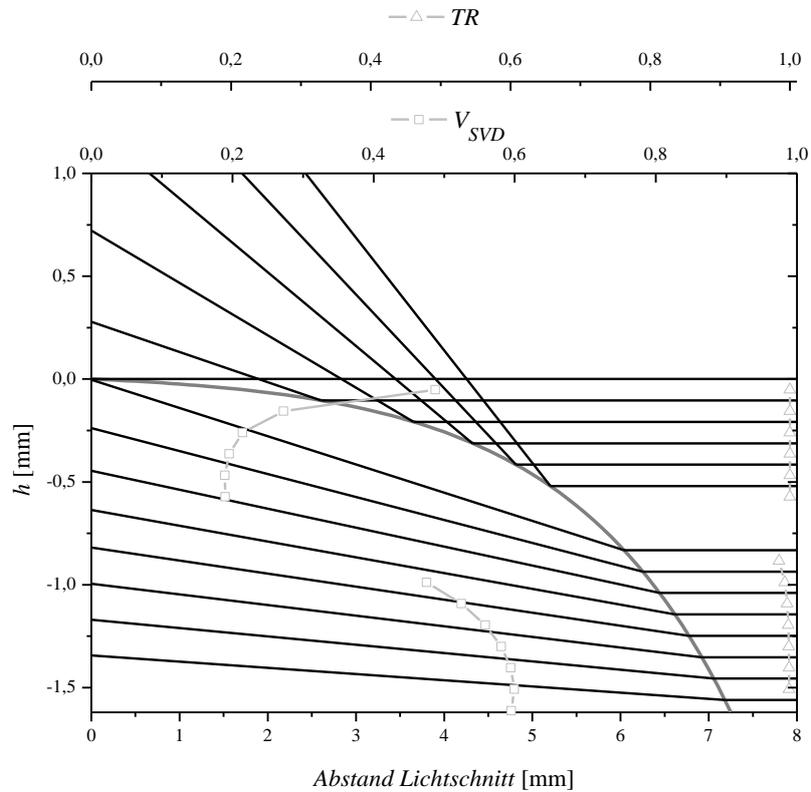


Abbildung 4.11: Theoretische Darstellung der Brechung des Fluoreszenzlichtes an einem konvexen Meniskus (Ausdehnung des Meniskus 1,62 mm) mit Darstellung des Transmissionsgrades TR und der Strahlverteilungsdichte V_{SVD}

Berechnet man für einen konvexen Meniskus den theoretischen Strahlenverlauf, ist ebenfalls eine Verfälschung des Messsignals einerseits durch scheinbar andere Herkunftsorte und andererseits durch Änderung der Strahlverteilungsdichte zu erkennen (Abbildung 4.10 und Abbildung 4.11). Besonders beachtet werden muss in diesem Fall, dass im mittleren Bereich des Meniskus das Messsignal total ausgelöscht wird. Bezüglich der Strahlverteilungsdichten ist im Gegensatz zum konkaven Meniskus das Verhältnis immer kleiner 1, d. h. dass das Signal über den ganzen Bereich verstärkt wird. Der Transmissionsgrad ist in allen Bereichen annähernd 1.

Versucht man diese Erkenntnisse zu nutzen, um die Grauwertprofile entsprechend zu korrigieren, erhält man Verläufe (Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13), die nicht den erwarteten Vorstellungen eines typischen Konzentrationsprofils entsprechen und zum Teil nicht stetig in die außerhalb des Meniskusbereiches gemessenen Konzentrationsprofile übergehen.

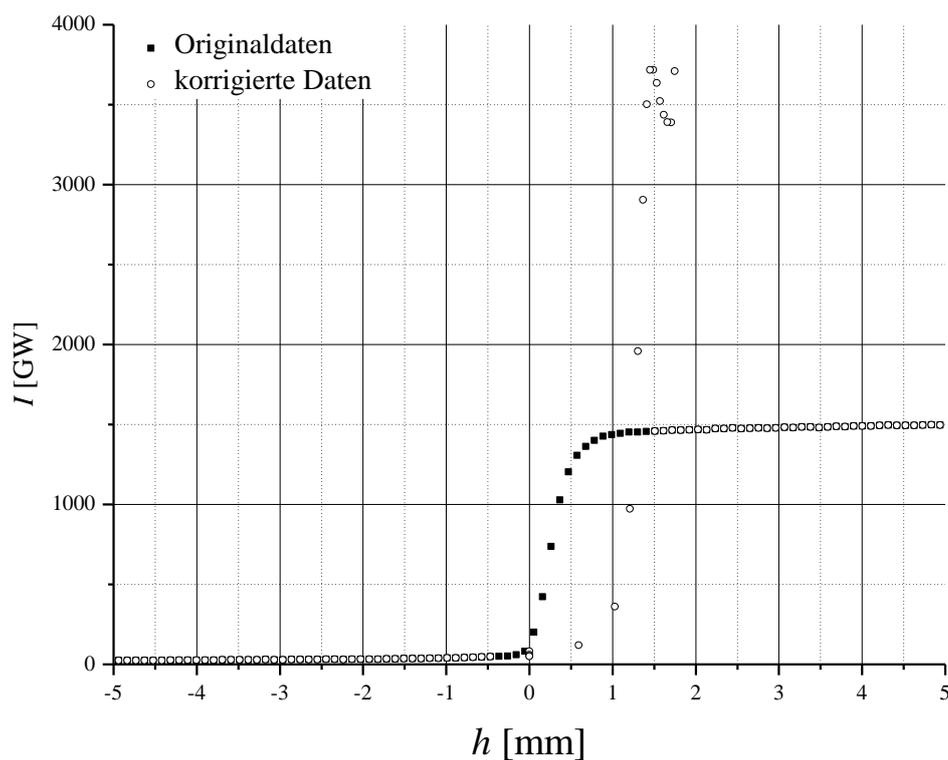


Abbildung 4.12: Korrigiertes Grauwertprofil für einen konkaven Meniskus (Objektiv TL 15-120-705)

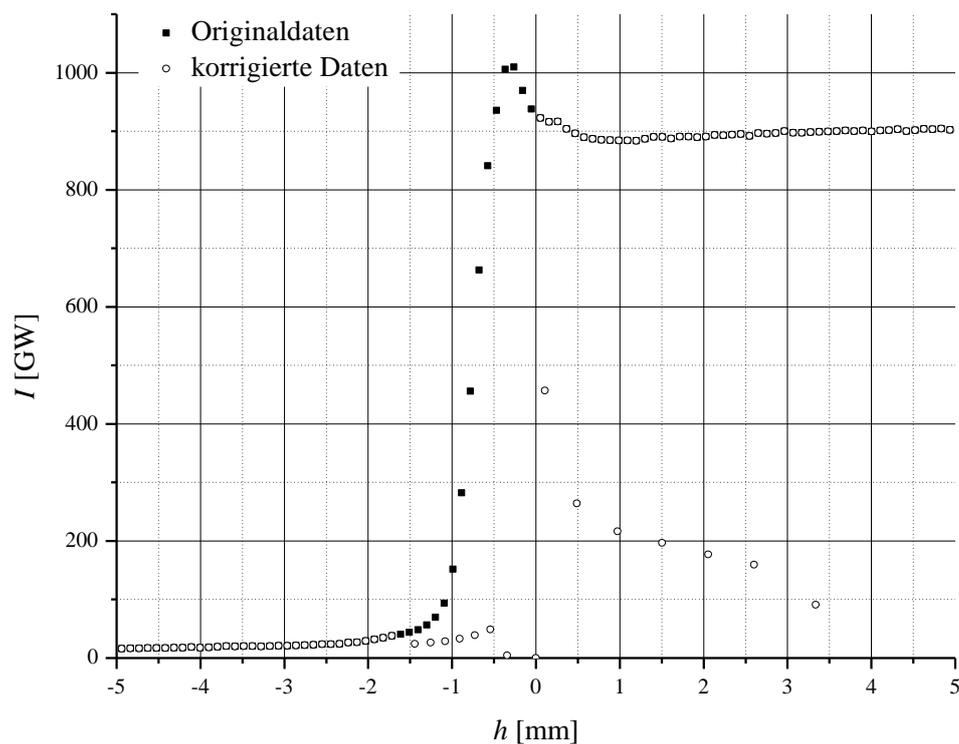


Abbildung 4.13: Korrigiertes Grauwertprofil für einen konvexen Meniskus (Objektiv TL 15-120-705)

Bei der theoretischen Betrachtung des Brechungsverhaltens am Meniskus wurde bisher ein Brechungsindexsprung an der Phasengrenze angenommen. Bei der späteren Auswertung und Interpretation der Stoffübertragungsversuche (Kapitel 5.2.2 und 6.1) wird aber angenommen, dass sich ein Phasengrenzbereich über ca. 0,5 bis 2 mm erstreckt, in dem sich alle Stoff- sowie Transporteigenschaften kontinuierlich ändern. So auch der Brechungsindex. In Abbildung 4.14 ist ein möglicher hypothetischer Verlauf des Brechungsindex im Phasengrenzbereich dargestellt. Der Verlauf ist an die Konzentrations- bzw. Grauwertprofile eines Systems im Gleichgewicht angepasst. Wird auf Grundlage dieses angenommenen Strahlenverlaufs die Brechung am Meniskus erneut berechnet, ergibt sich ein vollständig anderes Verhalten (Abbildung 4.15 und Abbildung 4.17). Beim konkaven Meniskus z. B. steigt im oberen Bereich das Verhältnis der Strahlverteilungsdichte auf einen Wert größer 1 und sinkt dann im unteren Bereich auf einen Wert kleiner 1. Der Transmissionsgrad nimmt im mittleren Bereich ein Minimum an. Die Abweichungen vom Idealwert 1 sind aber in beiden Fällen kleiner 15 %. Nach Korrektur der experimentell ermittelten Grauwertprofile mit diesen Informationen werden keine neuartigen Verläufe und vor allem keine von den experimentellen Ergebnissen stark abweichenden Gradienten (Abbildung 4.16) erhalten. Die mittlere Abweichung ist kleiner 1%.

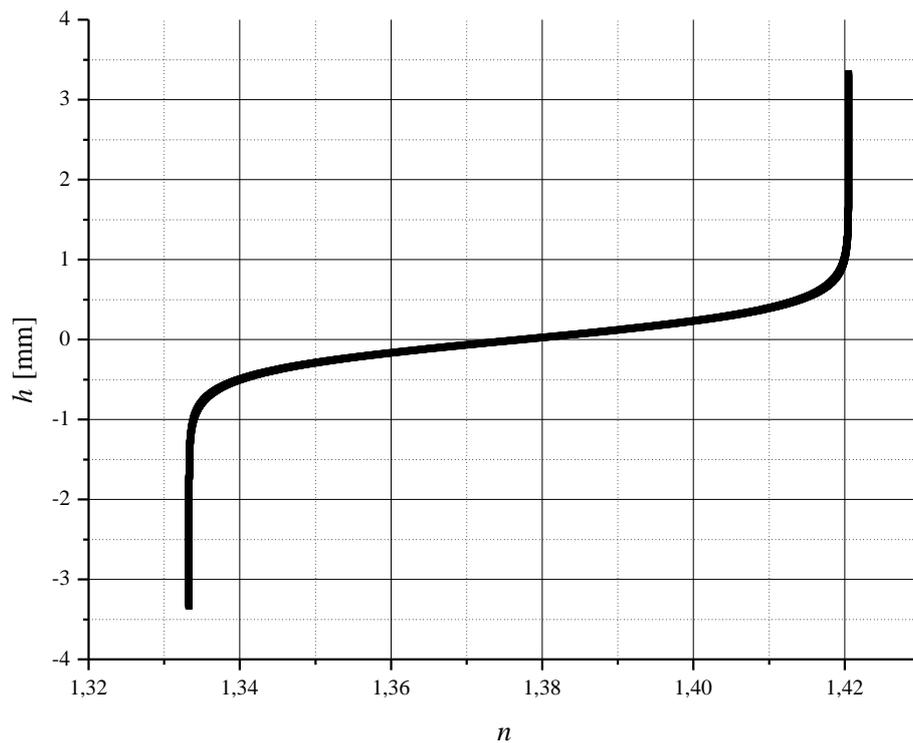


Abbildung 4.14: Hypothetischer Brechungsindexgradient im Phasengrenzbereich

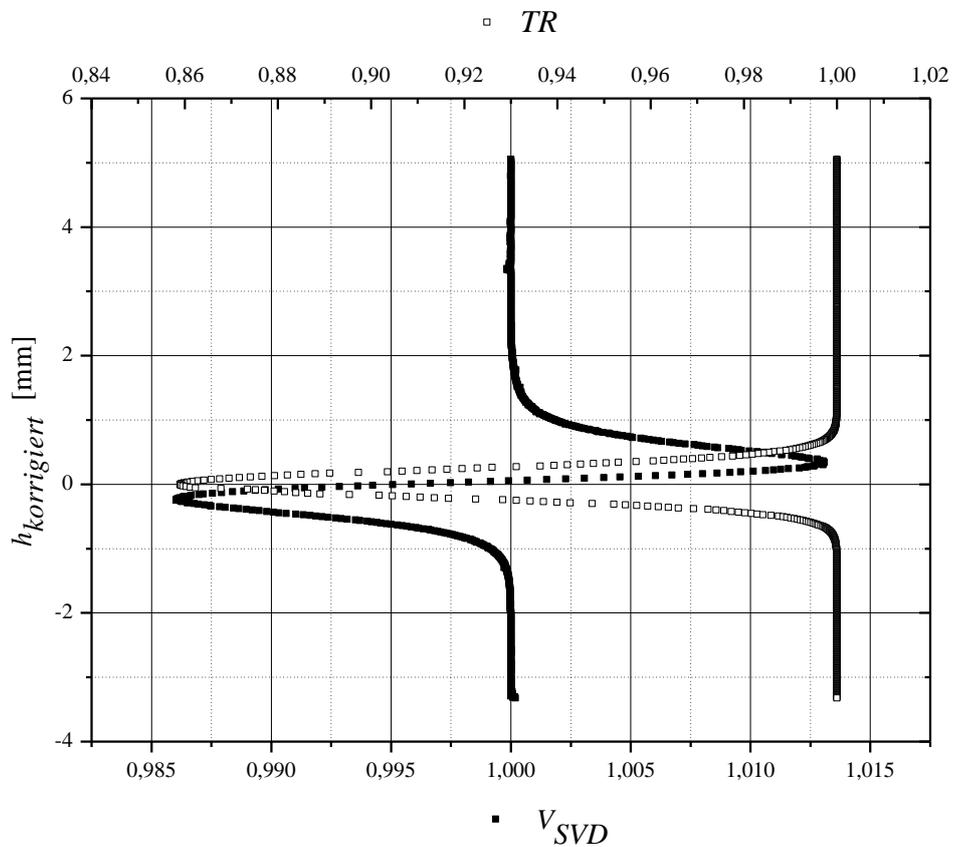


Abbildung 4.15: Berechnung des Brechungsverhaltens an einem konkaven Meniskus (Ausdehnung des Meniskus 1,738 mm) unter Annahme eines Brechungsindexgradienten (Objektiv TL 15-120-705)

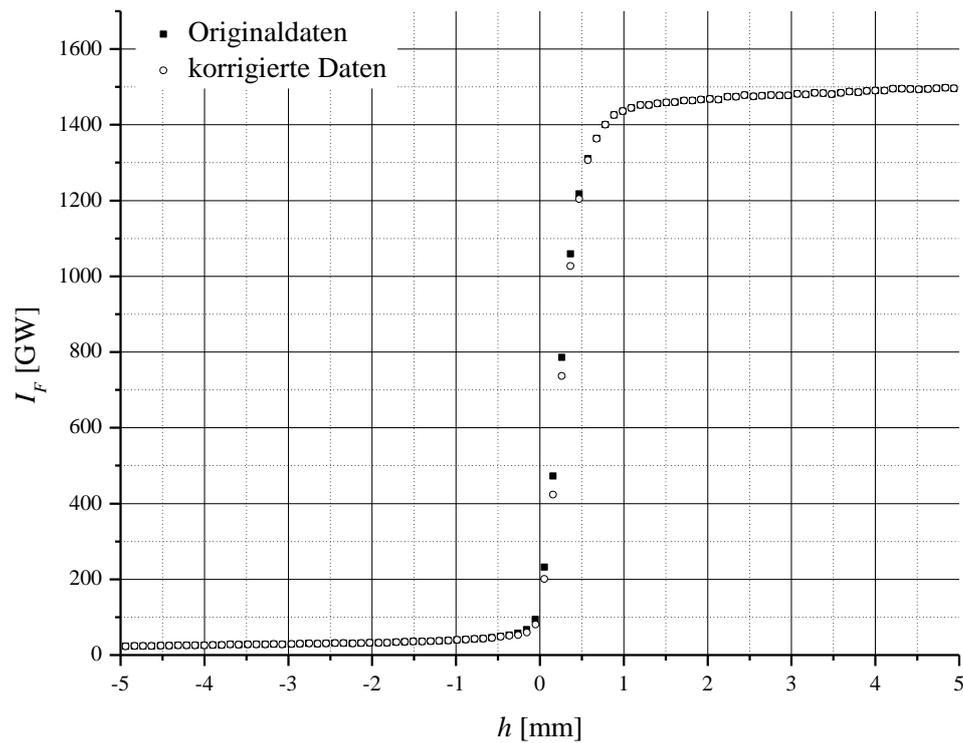


Abbildung 4.16: Korrektur des Profils im Systemgleichgewicht mit einem konkaven Meniskus (Ausdehnung des Meniskus 1,738 mm) unter Annahme eines Brechungsindexgradienten (Objektiv TL 15-120-705)

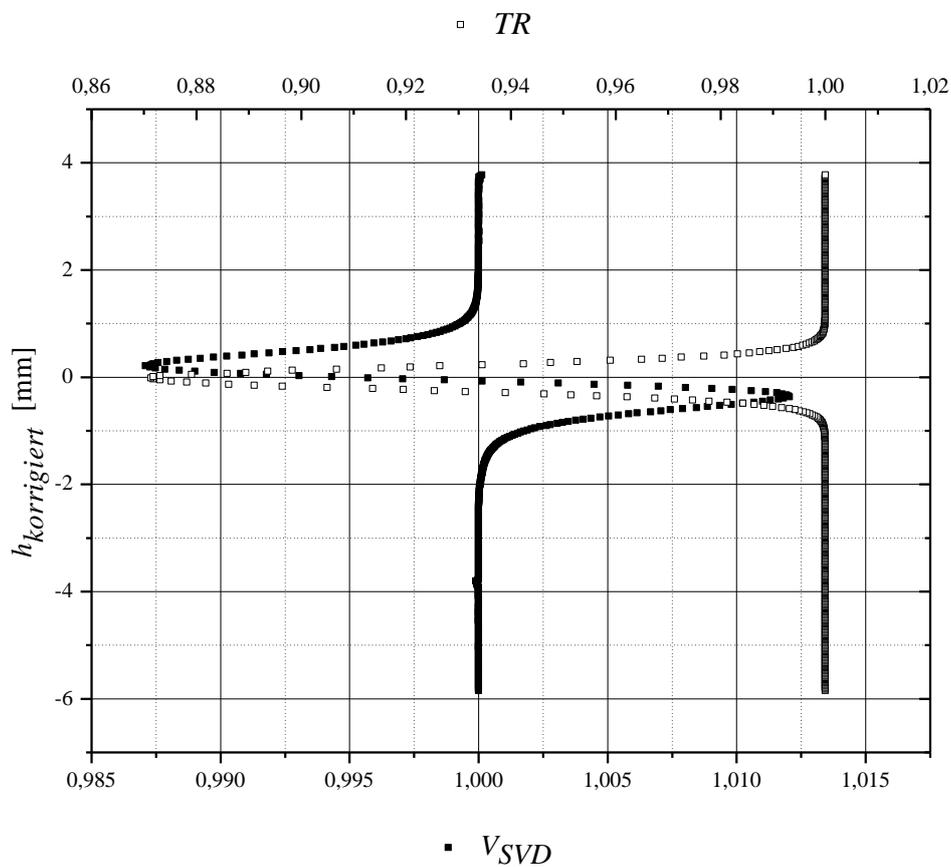


Abbildung 4.17: Berechnung des Brechungsverhaltens an einem konvexen Meniskus (Ausdehnung des Meniskus 1,62 mm) unter Annahme eines Brechungsindexgradienten (Objektiv TL 15-120-705)

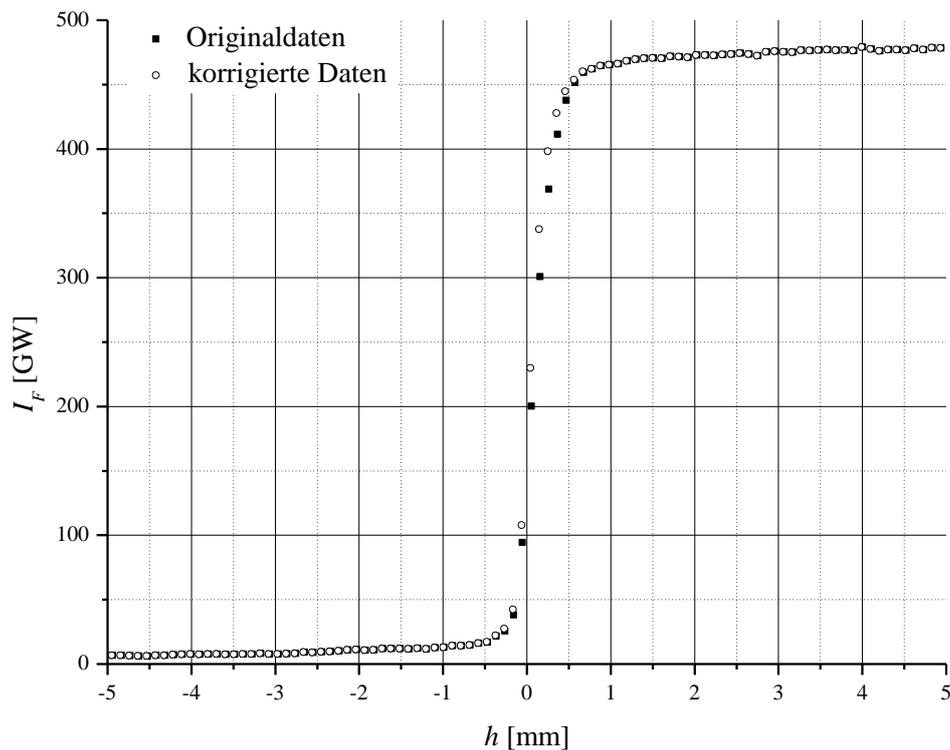


Abbildung 4.18: Korrektur des Profils im Systemgleichgewicht mit einem konvexen Meniskus (Ausdehnung des Meniskus 1,62 mm) unter Annahme eines Brechungsindexgradienten (Objektiv TL 15-120-705)

Für den konvexen Meniskus wurde für das Verhältnis der Strahlverteilungsdichte ein zum konkaven Meniskus genau umgekehrtes Profil erhalten, d.h. im oberen Bereich liegt ein Minimum und im unteren Bereich ein Maximum vor (Abbildung 4.17). Im Gegensatz zu den Berechnungen unter der Annahme eines Brechungsindexsprungs treten hier keine Bereiche mit Totalreflexion oder –auslöschung auf. Das Profil des Transmissionsgrades ist dem des anderen Meniskus ähnlich. Dementsprechend ergeben sich auch bei diesem Fall keine neuartigen Verläufe bei der Korrektur eines Stoffübertragungsversuches im Gleichgewicht (Abbildung 4.18). Die mittlere Abweichung ist wieder kleiner 1%.

Schlussfolgernd resultieren zwei wichtige Erkenntnisse aus den Berechnungen zum Meniskus. Einerseits lässt sich der hypothetische Brechungsindexverlauf in Abbildung 4.14 im Gegensatz zu einem Brechungsindexsprung an der Phasengrenze gut mit den experimentellen Daten in Verbindung bringen. Andererseits ergeben die Berechnungen dass die Beeinflussung der Messdaten aufgrund von Teilreflexion und Brechung am Meniskus unabhängig von dessen Ausprägung minimal ist und nur von einer unwesentlichen Verfälschung der gemessenen Grauwertprofile ausgegangen werden kann.

4.2 Untersuchte Stoffsysteme

Die Untersuchungen erfolgten mit drei unterschiedlichen Stoffsystemen, in denen der Fluoreszenzfarbstoff gleichzeitig Tracer und Transferkomponente darstellte. Als Hauptphasen wurden destilliertes Wasser und ein Alkohol gewählt. Bereits MÜHLFRIEDEL [MÜH03] führte mit einem Wasser–Alkohol–System und einem Fluoreszenzfarbstoff als Transferkomponente Stoffübertragungsversuche durch. Es wurde auf die bereits gesammelten Erfahrungen mit dieser Stoffkombination aufgebaut. Insofern sollen die Ergebnisse der Untersuchungen von MÜHLFRIEDEL [MÜH03] den hier in der Arbeit ermittelten, gegenübergestellt werden, was durch die Wahl eines ähnlichen Stoffsystems wesentlich vereinfacht wird.

Während MÜHLFRIEDEL [MÜH03] 1-Butanol als Alkohol einsetzte, werden in den neuen Untersuchungen 1-Heptanol, 1-Decanol und Isobutanol verwendet, weil sie sich stark in ihren Viskositäten, welche den Diffusionskoeffizienten erheblich beeinflussen, unterscheiden. Weiterhin besitzen sie sehr unterschiedlich große Mischungslücken zu Wasser (Anhang II - 7).

Es soll überprüft werden, ob die Ausbreitung des in den Versuchen gemessenen Phasengrenzgradienten von der Größe der Mischungslücke abhängig ist und ob ein eventueller Austausch zwischen den gesättigten Phasen den Stofftransport der Transferkomponente beeinflusst.

Als Transferkomponente bzw. Tracer wurde auch wie bei MÜHLFRIEDEL [MÜH03] Rh 6G (Anhang I - 4) eingesetzt, da es sich hierbei um einen sehr photostabilen Farbstoff handelt, der relativ unempfindlich auf seine Lösungsumgebung reagiert. Während Fluorophore existieren, die in Abhängigkeit ihrer Umgebung verschiedene molekulare Formen mit veränderten spektralen Eigenschaften aufweisen, ist dies beim Rh 6G (aufgrund einer Veresterung der Phenylcarboxyl-Gruppe an der 9. Position [EGG99]) nicht der Fall.

Bei Rh 6G handelt es sich um einen sehr ergiebigen Farbstoff, d.h. sehr geringe Konzentrationen (im $\mu\text{mol/L}$ -Bereich) sind ausreichend, um bei der hier verwendeten Laserleistung ein intensives Messsignal zu erhalten. Die genaue Einwaage solch geringer Mengen ist aber sehr schwierig und vorallem sehr ungenau, deswegen wurden Stammlösungen aus abwägbaren Mengen an Rh 6G und Lösungsmittel hergestellt. Im Anhang II - 8 sind die Einwaagen sowie die Konzentrationen der Stammlösungen aufgelistet.

4.3 Photostabilität

Wie bereits im Kapitel 2.4.2 beschrieben, können Fluoreszenzstoffe bei Vorliegen bestimmter Bedingungen chemisch zersetzt werden und damit die Eigenschaft zu fluoreszieren verlieren. Auch wenn es sich bei Rh 6G um einen sehr photostabilen Farbstoff handelt, wurde überprüft, ob er sich bei den gegebenen Versuchsbedingungen stabil verhält. Als potentieller Verursacher für einen Zersetzungsprozess ist die relative hohe Laserleistung von 300 mW nicht auszuschließen.

Zur Überprüfung der Photostabilität wurde der Farbstoff in Form der Stammlösung homogen in der entsprechenden wässrigen bzw. organischen Phase verteilt und zusätzlich mit Ultraschall behandelt, um einerseits eine noch bessere Durchmischung zu erreichen und andererseits den im Wasser enthaltenen Sauerstoffanteil wegen des Sauerstoffquenchings zu minimieren. Die Fluorophorkonzentration wurde dabei so eingestellt, dass sie innerhalb des Bereiches liegt, der auch während eines Stoffübertragungsversuches auftritt. Dementsprechend wurden auch die Temperatur und die Laserleistung gewählt ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{Laser}} = 300 \text{ mW}$). Wie bereits bei der Beschreibung des Versuchsaufbaus erläutert wurde, wird während eines Stoffübertragungsversuches der Lichtschnitt nur zum Zeitpunkt einer Bildaufnahme für wenige Sekunden durch das Messvolumen projiziert. Die Versuchszeit beträgt dabei in der Regel mehrere Tage. Für die Photostabilitätsuntersuchungen wurde die Versuchszeit verkürzt, indem der Lichtschnitt für eine Stunde kontinuierlich in das System gelenkt wurde. Die gemittelten Grauwerte über die angeregte Fläche in Abhängigkeit der Zeit sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Sie zeigen, dass keine bzw. nur minimale Zersetzungsprozesse vorliegen. Zur Quantifizierung wurde die Standardabweichung der Messreihe angegeben, welche für alle Systeme kleiner 1% ist.

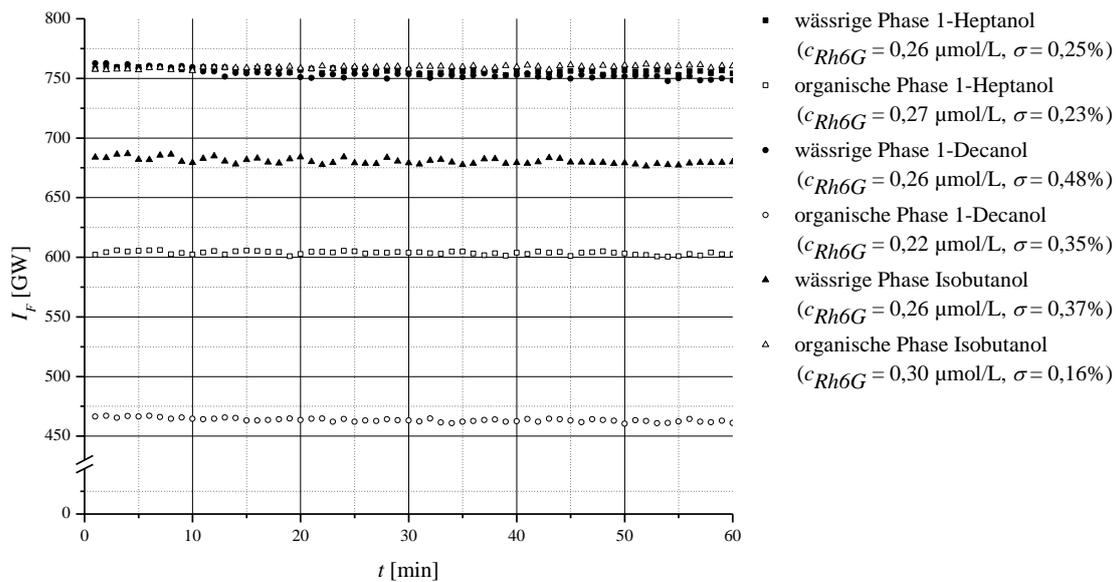


Abbildung 4.19: Photostabilitätsuntersuchungen aller Stoffsysteme für die wässrige sowie die organische Phase

4.4 Kalibrierung

Mit der im Kapitel 3.2 dargestellten Messanordnung werden zweidimensionale Grauwertbilder erfasst. Für die Auswertung der Versuche ist es notwendig, die Grauwerte des aufgenommenen Feldes in Konzentrationen umzurechnen. Die Herleitung einer geeigneten Beziehung zwischen Grauwert und Konzentration wird im nachfolgenden Kapitel erläutert.

4.4.1 Entwicklung des Kalibrierungsansatzes

Bei der Entwicklung eines Kalibrierungsansatzes müssen zwei wesentliche Effekte, welche im Messvolumen auftreten können, berücksichtigt werden.

Dazu gehören einmal die Abhängigkeit des emittierten Lichtes von der Farbstoffkonzentration und die auftretende Absorption, welche ebenfalls von der Konzentration und vom im Messvolumen zurückgelegten Weg des anregenden Lichtes bestimmt wird. Wie bereits im Kapitel 2.4.1 beschrieben, wird die Absorption durch das LAMBERT-BEER-Gesetz (Gleichung 2.15) wiedergegeben. Unter Annahme eines homogenen Versuchsvolumens kann es wie folgt geschrieben werden:

$$I(i) = I_0 \exp(-\alpha \cdot c \cdot \Delta h) \quad 4.1$$

mit I_0 für die anregende Intensität an der Stelle 0, an der der Strahl in das Messvolumen eintritt und Δh für den zurückgelegten Weg.

Für die Relation zwischen der Fluoreszenzintensität I und dem Grauwert GW wird angenommen, dass der Grauwert an der Stelle i direkt proportional zur Fluoreszenzintensität ist und diese wiederum proportional zur Fluorophorkonzentration und der Intensität des anregenden Lichtes. Es wird folgender Zusammenhang erhalten:

$$GW(i) = A_I \cdot c(i) \cdot I(i), \quad 4.2$$

wobei A_I eine Konstante darstellt, in der alle konzentrationsunabhängigen Parameter vereint werden.

Nach Kombination der Gleichungen 4.1 und 4.2 resultiert:

$$GW(i) = A_I \cdot c \cdot I_0 \exp(-\alpha \cdot c \cdot \Delta h). \quad 4.3$$

Dabei ist die Fluorophorkonzentration c direkt proportional zum Messsignal an der Stelle 0. Es ergeben sich nach Zusammenfassung zwei von der Konzentration abhängige Parameter:

$$GW(i) = A(c) \exp(-B(c) \cdot \Delta h). \quad 4.4$$

Der funktionelle Zusammenhang dieser Parameter kann aus den Kalibrierdaten ermittelt werden, wobei bei kleinem $B(c)\Delta h$ zur Vereinfachung für den Exponentenausdruck eine Näherung eingesetzt werden kann:

$$\exp(-B(c) \cdot \Delta h) = 1 - B(c) \cdot \Delta h \quad 4.5$$

$$GW(i) = A(c) \cdot (1 - B(c) \cdot \Delta h). \quad 4.6$$

Bei Betrachtung bzw. Auswertung eines Stoffübertragungsversuches ist zu berücksichtigen, dass keine homogene Konzentrationsverteilung über die Höhe des Messvolumens vorliegt und Gleichung 4.6 entsprechend nicht angewendet werden kann. In diesem Fall werden finite Elemente angenommen, in denen vorausgesetzt wird, dass die Konzentration über die Höhe konstant ist. Die Gleichung 4.6 lautet dann wie folgt:

$$GW(i) = A(c_i) \left(1 - \sum_{j=0}^{i-1} B(c_j) \Delta h \right), \quad 4.7$$

wobei Δh das Abmaß eines finiten Elements mit der Länge eines abgebildeten Pixels darstellt.

4.4.2 Durchführung der Kalibrierung

Für die Durchführung der Kalibrierung wurde eine definierte Menge an gesättigter Phase in die Messzelle gegeben und schrittweise Stammlösung bekannter Konzentration zudosiert. Danach wurde die Phase mit der Stammlösung wie bei den Photostabilitätsuntersuchungen mit Ultraschall behandelt. Nach Temperierung des Messvolumens auf 20°C erfolgte die Bildaufnahme. Unter der Annahme, dass eine homogene Verteilung in der Phase vorliegt, werden alle Grauwerte einer horizontalen Pixelreihe gemittelt. Durch Mittelung aller Grauwerte des aufgenommenen zweidimensionalen Feldes ist es möglich, sich einen Überblick über die funktionale Beziehung zwischen Konzentration und Intensität zu verschaffen und zu überprüfen, ob innerhalb des Konzentrationsbereiches, in welchem gearbeitet wird, der „Innere Filtereffekt“ (Anhang I - 1) auftritt. In Abbildung 4.20 wurde dieser Zusammenhang dargestellt. Er lässt eine lineare Beziehung zwischen Konzentration und Intensität erkennen, wodurch eine eindeutige Zuordnung möglich ist.

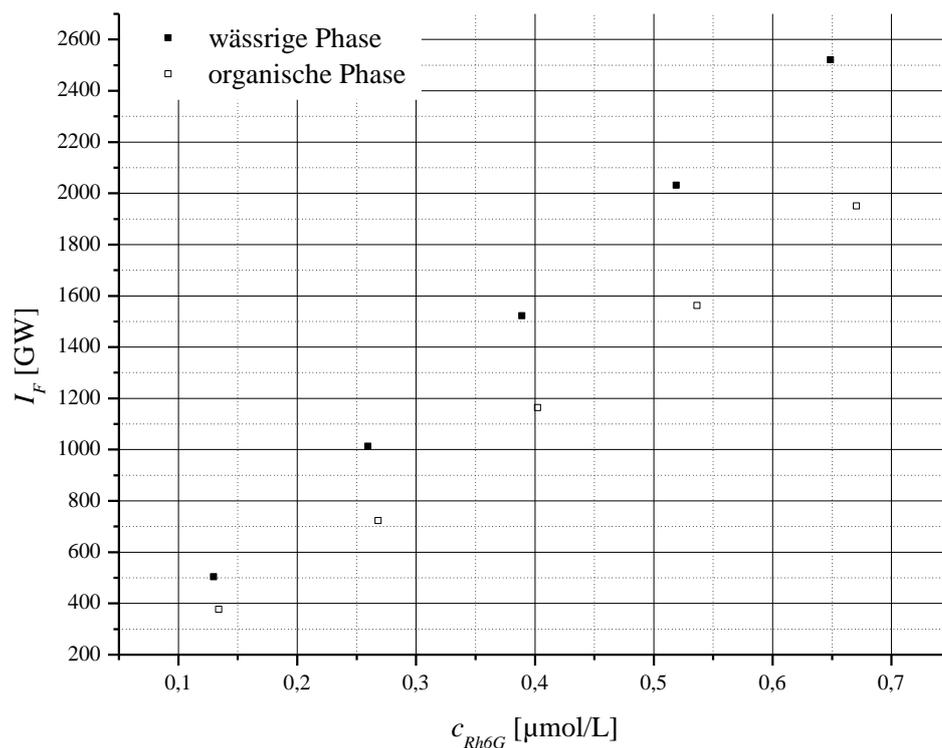


Abbildung 4.20: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität I_F von der Konzentration des Fluorophors c_{Rh6G} bei Mittelung aller Grauwerte des zweidimensionalen Feldes (Kalibrierung für wässrige als auch organische Phase des Systems Wasser–1-Heptanol für 20°C)

Für die Bestimmung der Kalibrierparameter $A(c)$ und $B(c)$ ist in Abbildung 4.21 die Intensitätsverteilung über die Höhe für jede Konzentration dargestellt und für jede Kurve der

Zusammenhang entsprechend dem LAMBERT-BEER-Gesetz (Gleichung 2.15 bzw. Gleichung 4.6) bestimmt, wobei die erhaltenen Parameter a und b konzentrationsunabhängige Koeffizienten sind.

$$GW(i) = a(I - b \cdot \Delta h) \quad 4.8$$

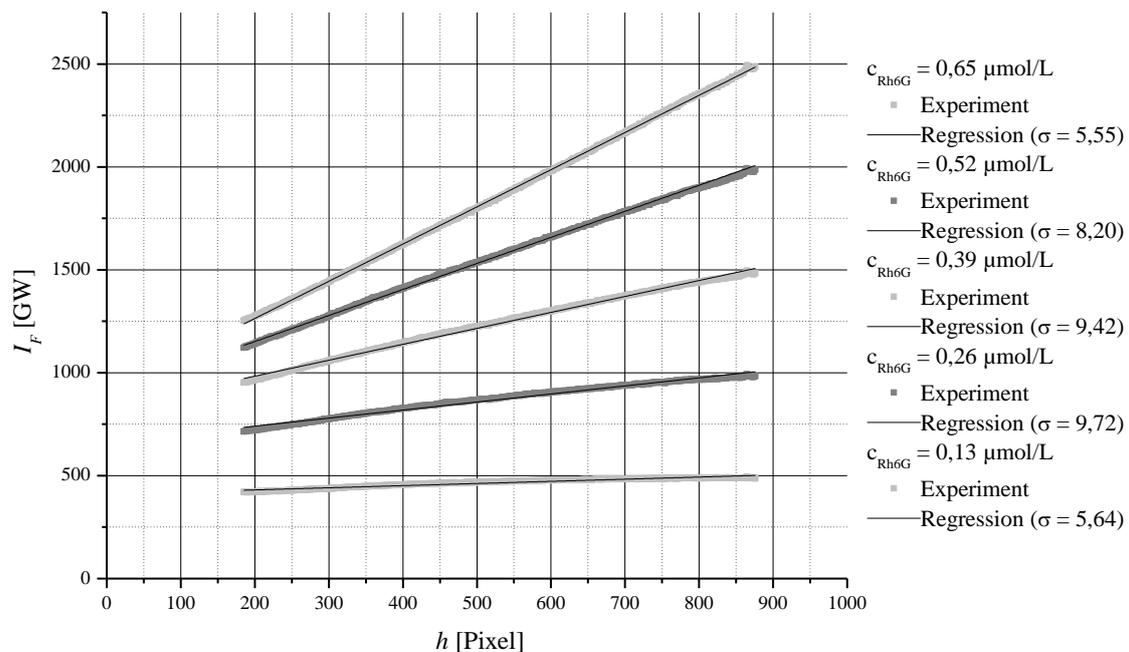


Abbildung 4.21: Darstellung der Absorptionseffekte des anregenden Lichtes in Abhängigkeit des zurückgelegten Weges h und der Konzentration c_{Rh6G} (Kalibrierung für wässrige Phase des Systems Wasser–1-Heptanol für 20°C) sowie die Regression mit entsprechender Standardabweichung

Bei der Darstellung der Koeffizienten a und b in Abhängigkeit der Konzentration (Abbildung 4.23) kann folgender Zusammenhang für $A(c)$ und $B(c)$ bestimmt werden:

$$A(c) = a_1 \cdot c \quad 4.9$$

$$B(c) = b_1 + b_2 \cdot c, \quad 4.10$$

wobei $A(c)$ die Funktion des Messsignals von der Konzentration am Eintritt des Messvolumens und $B(c)$ die Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration beschreibt.

Insgesamt wurde jede Kalibrierung fünfmal wiederholt. Im Anhang II - 9 sind die gemittelten Kalibrierparameter für alle Stoffsysteme sowie die entsprechenden Standardabweichungen aufgeführt.

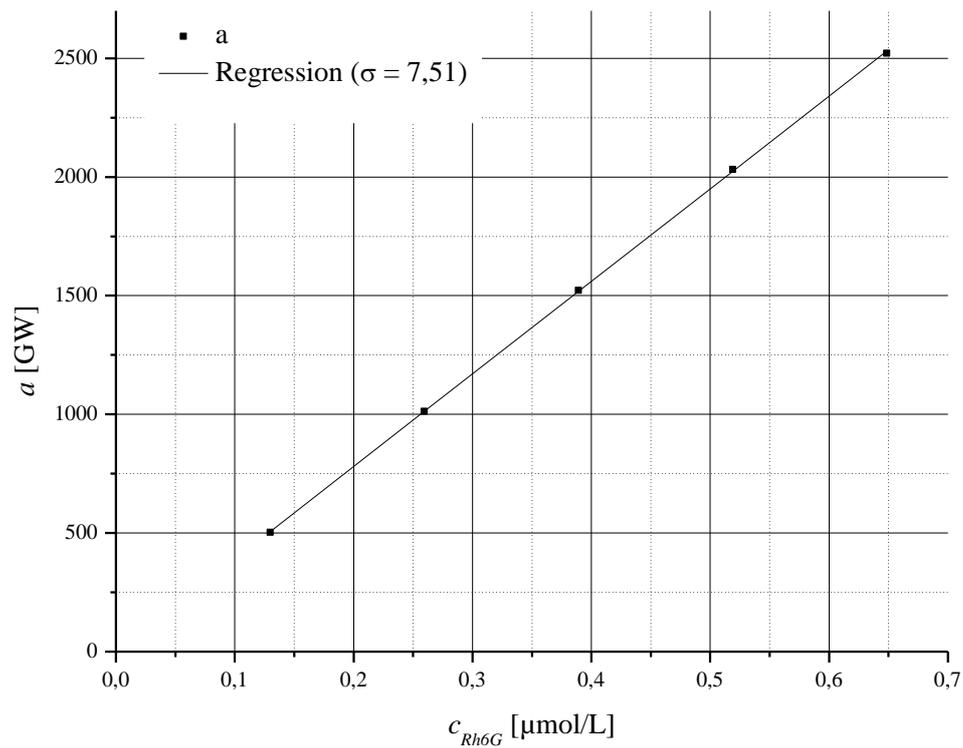


Abbildung 4.22: Darstellung des funktionellen Zusammenhanges des Parameters a in Abhängigkeit der Konzentration c_{Rh6G} (Kalibrierung für wässrige Phase des Systems Wasser–1-Heptanol für 20°C)

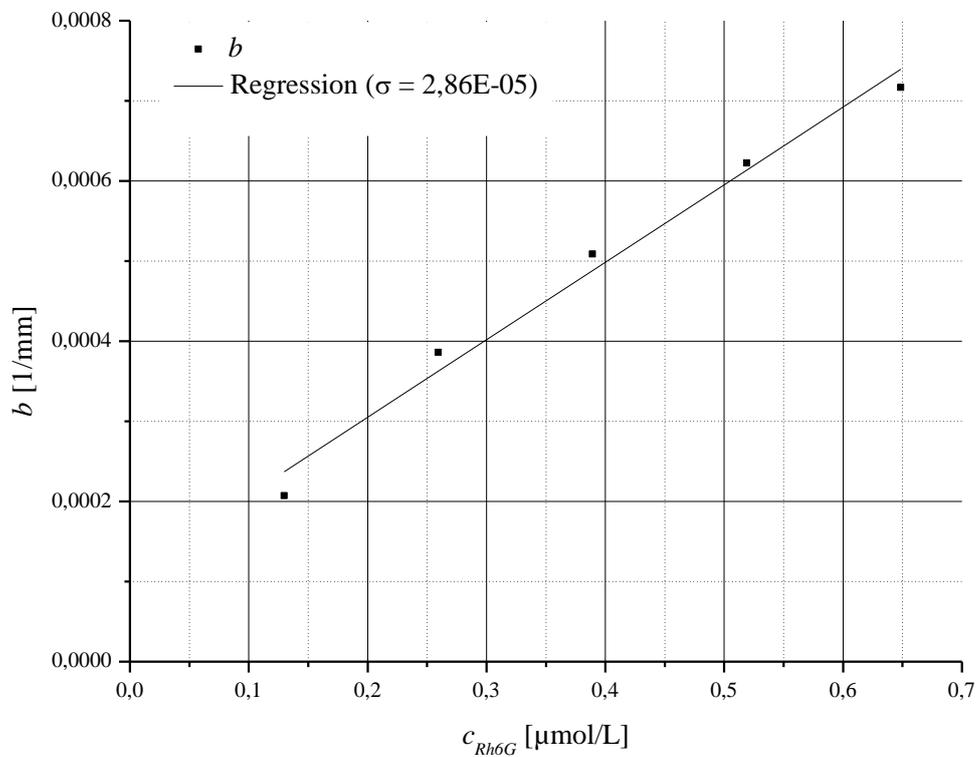


Abbildung 4.23: Darstellung des funktionellen Zusammenhanges des Parameters b in Abhängigkeit der Konzentration c_{Rh6G} (Kalibrierung für wässrige Phase des Systems Wasser–1-Heptanol für 20°C)

Zur Überprüfung der Korrektheit des Ansatzes wurden die Konzentrationsprofile der Kalibrierkurven mit der ermittelten Kalibrierfunktion berechnet. Die mittlere sowie die maximale Standardabweichung aller Konzentrationsreihen vom theoretisch vorliegenden Konzentrationswert ist im Anhang II - 10 dokumentiert.

Es zeigt sich, dass der gewählte Ansatz für die Umrechnung der Grauwerte in Konzentrationen geeignet ist. Die mittlere Standardabweichung ist in der Regel kleiner als 5 %. Größere Abweichungen treten beim System Wasser-Isobutanol vor allem in der organischen Phase in den geringeren Konzentrationsbereichen auf.

Es sind im Allgemeinen bei allen Stoffsystemen für die organischen Phasen und die niedrigeren Konzentrationsbereiche höhere Abweichungen zu verzeichnen.

5. Experimentelle Hauptuntersuchungen

5.1 Gleichgewichtsuntersuchungen

Bei diesen Untersuchungen wurden die Gleichgewichtskonzentrationen von Rh 6G, welche sich in der wässrigen bzw. organischen Phase einstellen, für unterschiedliche Startkonzentrationen untersucht. Die Gleichgewichtsdaten werden einerseits benötigt, um die experimentell ermittelten Konzentrationsprofile eines Stofftransportprozesses vollständig diskutieren zu können, vor allem bezüglich der traditionellen Stoffübergangstheorien, welche eine Gleichgewichtseinstellung beiderseits der Phasengrenze voraussagen (Abbildung 5.1). Andererseits sind die Daten notwendig, um die experimentell durchgeführten Stofftransportprozesse später auf eine geeignete Weise modellieren zu können.

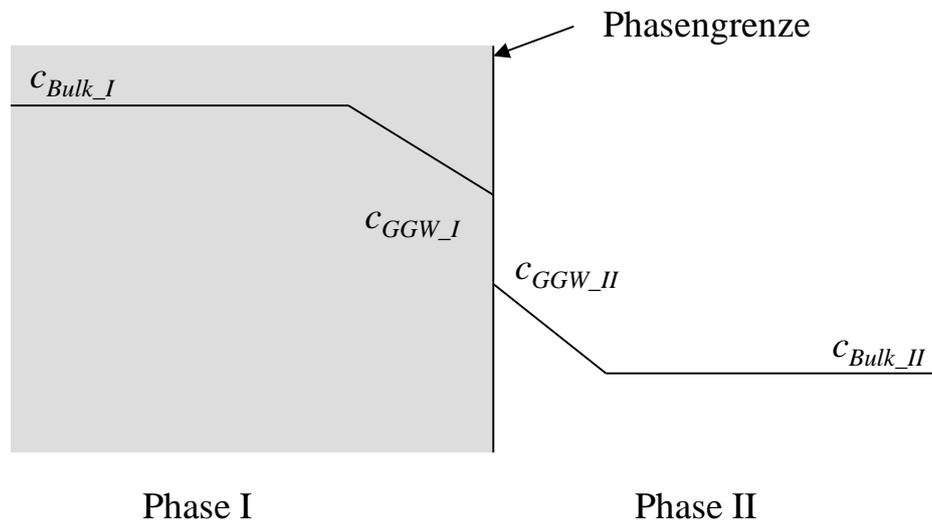


Abbildung 5.1: Konzentrationssprung an der Phasengrenze entsprechend bisheriger Stoffübergangstheorien

5.1.1 Durchführung der Gleichgewichtsuntersuchungen

Für die Gleichgewichtsuntersuchungen wurden definierte Mengen von destilliertem Wasser dem organischen Lösungsmittel und der Stammlösung, welche den Farbstoff enthält, zugegeben und in einem temperierbaren Schütteltrichter über 24 h miteinander vermischt. Danach erfolgte für weitere 24 h eine Ruhigstellung des Systems, um eine Trennung der Gleichgewichtsphasen zu ermöglichen.

Die Konzentration von Rh 6G in den Gleichgewichtsphasen wurde mit Laserinduzierter Fluoreszenz bestimmt. Da das Gleichgewicht hinsichtlich des Rhodamins stark zur organischen Phase verschoben ist, war das Messsignal in der wässrigen Phase sehr schwach.

Um eine höhere Sensitivität der Messung zu erreichen, wurde in diesem Fall mit wesentlich längeren Belichtungszeiten gearbeitet.

Die Herstellung der Gleichgewichte sowie die Messung der Konzentration fanden bei konstanter Temperatur (20°C) statt.

5.1.2 Auswertung der Gleichgewichtsuntersuchungen

In Abbildung 5.2 bzw. im Anhang II - 11 bis Anhang II - 13 sind die experimentell ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen für die in Kapitel 4.2 vorgestellten Stoffsysteme enthalten. Ebenfalls ist eine an die experimentellen Daten angepasste Verteilungsisotherme dargestellt. Ihr Anstieg stellt den NERNSTschen Verteilungskoeffizienten (Gleichung 5.1) dar, der nur im Idealfall konstant ist.

$$K = \frac{c_{GGW_I}}{c_{GGW_II}} = const., \quad 5.1$$

wobei der Index I für die wässrige und der Index II für die organische Phase, auch im Folgenden, verwendet wird.

Die mit Gleichung 5.1 ermittelten Verteilungskoeffizienten sowie die Standardabweichungen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1: Experimentell ermittelte Verteilungskoeffizienten für die verschiedenen Stoffsysteme

Stoffsystem	K	σ [%]
Wasser–Isobutanol	0,0046	33,7
Wasser–1-Heptanol	0,0023	49,5
Wasser–1-Decanol	0,1626	43,0

Die hohe Standardabweichung der Verteilungskoeffizienten ist darin begründet, dass einerseits für die Bestimmung der Rh 6G-Konzentration in der wässrigen Phase die Belichtungszeit erhöht wurde. Dies hat eine Erhöhung des optischen Rauschens und damit eine höhere Schwankung des Messsignals zur Folge. Andererseits wurde für die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten idealer Weise angenommen, dass er konstant ist. Besonders für das System Wasser–1-Decanol zeigt der Verlauf kein ideales sondern ein tendenziell exponentielles Verhalten, sodass der Verteilungssatz eigentlich keine Anwendung findet.

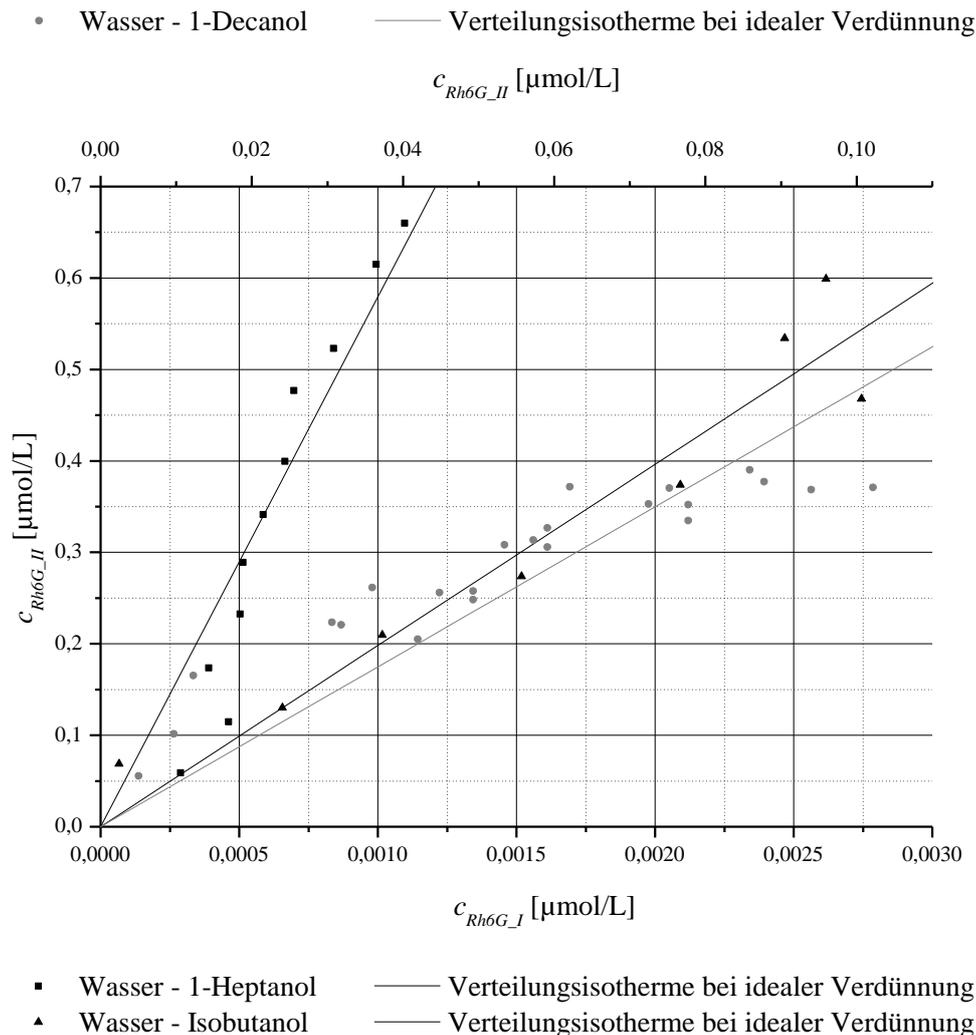


Abbildung 5.2: Gleichgewichtskonzentrationen von Rh 6G $c_{Rh6G_{I/II}}$ für die Stoffsysteme Wasser–1-Heptanol, Wasser–1-Decanol und Wasser–Isobutanol für 20°C

5.1.3 Darstellung im Phasendiagramm

Anhand der durchgeführten Gleichgewichtsuntersuchungen für den Fluoreszenzfarbstoff und der Kenntnis über die Mischungslücke des Wasser–Alkohol–Systems (Anhang II - 7) lässt sich ein Phasendiagramm erstellen. Dies ist erforderlich für die spätere Interpretation der Versuchsergebnisse in Kapitel 6.

In Abbildung 5.3 ist das Phasendiagramm für das Dreikomponentensystem Wasser-1-Heptanol-Rh 6G dargestellt. Auf der horizontalen Achse ist der Molanteil des Wassers angegeben, d.h. links befindet sich die Binodale der wässrigen Phase, rechts die der organischen. Die vertikalen Achsen bezeichnen den Molanteil des Fluoreszenzfarbstoffes und stellen annähernd die Binodalen dar, da das Gleichgewichtsverhalten der beiden Hauptphasen Wasser–1-Heptanol durch die Zugabe von Rh 6G im verwendeten Konzentrationsbereich

unbeeinflusst bleibt. Die zugehörigen, experimentell ermittelten Gleichgewichtswerte der wässrigen und organischen Phase sind durch Konoden miteinander verbunden.

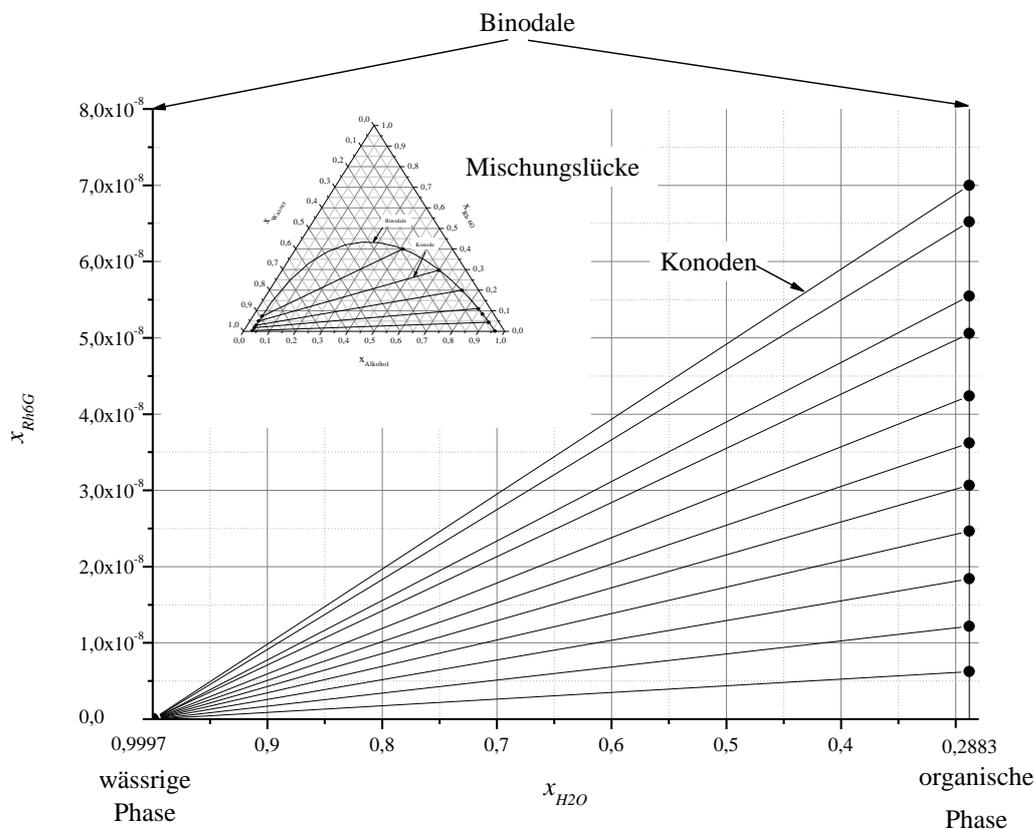


Abbildung 5.3: Phasendiagramm für das Dreikomponentensystem Wasser–1-Heptanol–Rh 6G mit schematischer Darstellung der üblichen Dreiecksform

Höhere Konzentrationsbereiche konnten aufgrund der Begrenzung der Grauwertauflösung auf 12 bit nicht vermessen werden.

Üblicherweise wird das Gleichgewichtsverhalten eines Dreikomponentensystems in einem Dreiecksdiagramm dargestellt. Aufgrund der niedrigen Rh 6G-Konzentrationen wird hinsichtlich einer besseren Veranschaulichung auf diese Darstellung verzichtet.

5.2 Stoffübertragungsversuche

Die in dieser Arbeit durchgeführten Stoffübertragungsversuche erfolgten in Anlehnung an die Untersuchungen von MÜHLFRIEDEL [MÜH03]. MÜHLFRIEDEL führte Stoffübertragungsversuche mit Laserinduzierter Fluoreszenz durch und untersuchte den Einfluss von Temperatur und Startkonzentration sowie strömungsbeaufschlagter Phasengrenzen auf den Stofftransport.

Da aufgrund der Ähnlichkeit der Stoffsysteme bezüglich der Temperaturabhängigkeit keine anderen Ergebnisse erwartet werden, wurde auf eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Stoffübertragungsversuche verzichtet und der Fokus auf eine Vielfalt der Stoffsysteme gelegt.

Die Stoffübertragungsversuche erfolgten mit den in Kapitel 4.2 aufgeführten Stoffsystemen bei einer Versuchstemperatur von 20°C. Eine Durchführung der Versuche bei verschiedenen Startkonzentrationen wurde beibehalten. Eine Ausnahme bildet das Stoffsystem Wasser-1-Decanol. Aufgrund des geringen Diffusionskoeffizienten von Rh 6G in der organischen Phase ist die benötigte Versuchszeit verhältnismäßig lang. Deshalb wurde für dieses System nur eine Startkonzentration vermessen.

5.2.1 Durchführung der Stoffübertragungsversuche

Die Stoffübertragungsversuche wurden stets mit wechselseitig gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt, um zusätzliche Diffusionsprozesse auszuschalten.

Der Stofftransport erfolgte bei allen Versuchen von der wässrigen in die organische Phase. Begründet wird dies durch das Gleichgewichtsverhalten von Rh 6G, welches stark auf Seiten der organischen Phase liegt (Kapitel 5.1).

Die Stammlösung, welche das Rh 6G enthält, wird am Anfang eines Versuches in die wässrige Phase gegeben und homogen verteilt. Weiterhin wird das Versuchsvolumen, wie bei den Photostabilitätsuntersuchungen (Kapitel 4.3), mit Ultraschall behandelt. Da durch den Ultraschall die Lösung erwärmt wird, muss vor Beginn des Versuches in der wässrigen Phase die Versuchstemperatur wieder eingestellt werden.

Die Kontaktierung der Phasen erfolgte durch eine vorsichtige Schichtung der organischen Phase über die wässrige Phase.

Die Dauer eines Stoffübertragungsversuches wird im Wesentlichen durch den Diffusionskoeffizienten von Rh 6G sowohl in der wässrigen als auch organischen Phase bestimmt. Es ist nicht möglich, einen Versuch bis zur völligen Gleichgewichtseinstellung des Systems zu fahren, weil dieser Zustand prinzipiell erst nach unendlich langer Zeit erreicht werden kann. Da außerdem die Diffusionskoeffizienten des Rh 6G in den Lösungsmitteln sehr klein sind, ist es im Rahmen der zeitlichen Gegebenheiten nicht möglich, einen Versuch wenigstens bis nahe des Systemgleichgewichtszustandes durchzuführen. Die Versuche wurden abgebrochen, wenn sich die Extremkonzentrationen nur noch geringfügig änderten. Mit diesen Einschränkungen wurde für einen Versuch ein Zeitraum von 1-2 Wochen benötigt.

Um trotzdem den Gleichgewichtszustand zu erfassen, wurde nach Beendigung des Versuches der Stofftransport durch erzwungene Konvektion beschleunigt.

5.2.2 Auswertung der Stoffübertragungsversuche

Mit der in dieser Arbeit eingesetzten Untersuchungsmethode werden zweidimensionale Grauwertbilder zu verschiedenen Zeitpunkten erhalten. Unter Anwendung einer geeigneten Kalibrierfunktion, welche in Kapitel 4.4 erläutert wurde, erfolgte eine Umrechnung der Grauwertbilder in Konzentrationsprofile. Die erhaltenen Konzentrationsprofile sind beispielhaft in Abbildung 5.4 für das System Wasser–1-Heptanol und mit einer detaillierteren Darstellung des Phasengrenzbereiches in Abbildung 5.5 dargestellt. Das Gleichgewicht am Versuchsende stellt den durch erzwungene Konvektion eingestellten Gleichgewichtszustand des Systems dar, welcher bei rein diffusiven Prozessen nach unendlich langer Zeit erreicht wird.

Im Folgenden wird der Bereich zwischen dem Minimum und dem Maximum als Phasengrenzbereich bezeichnet. Die Phasengrenze ist der Ort mit dem steilsten Gradienten innerhalb des Phasengrenzbereiches.

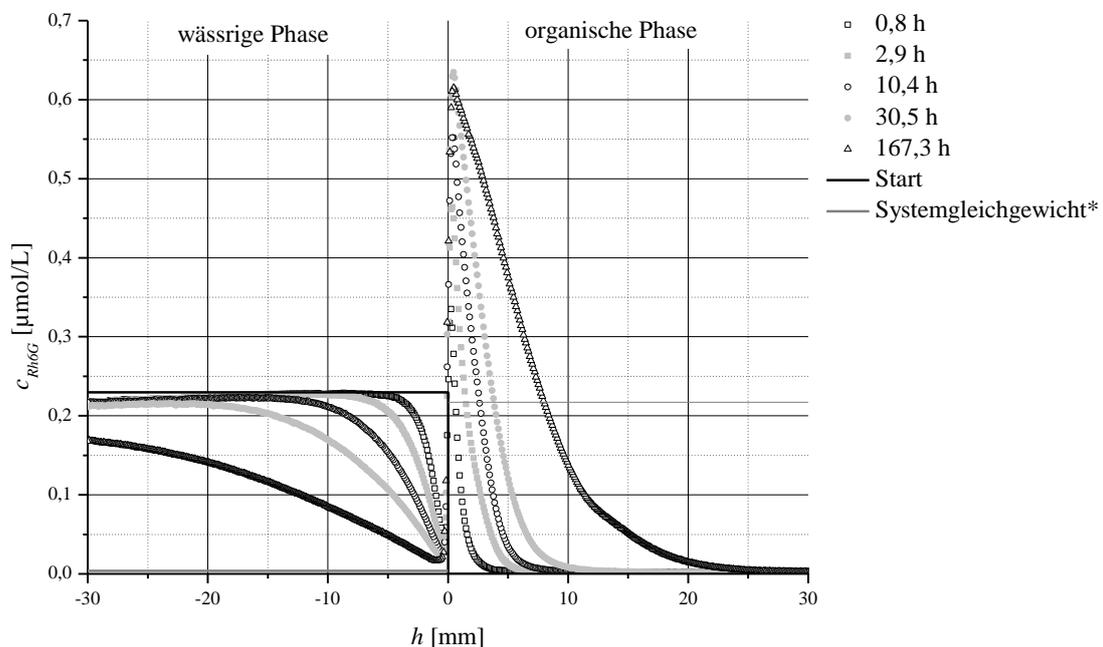


Abbildung 5.4: Konzentrationsprofile eines Stofftransportversuches zu unterschiedlichen Zeitpunkten für das System Wasser–1-Heptanol (Darstellung des gesamten Messvolumens, *Systemgleichgewicht eingestellt durch erzwungene Konvektion am Versuchsende)

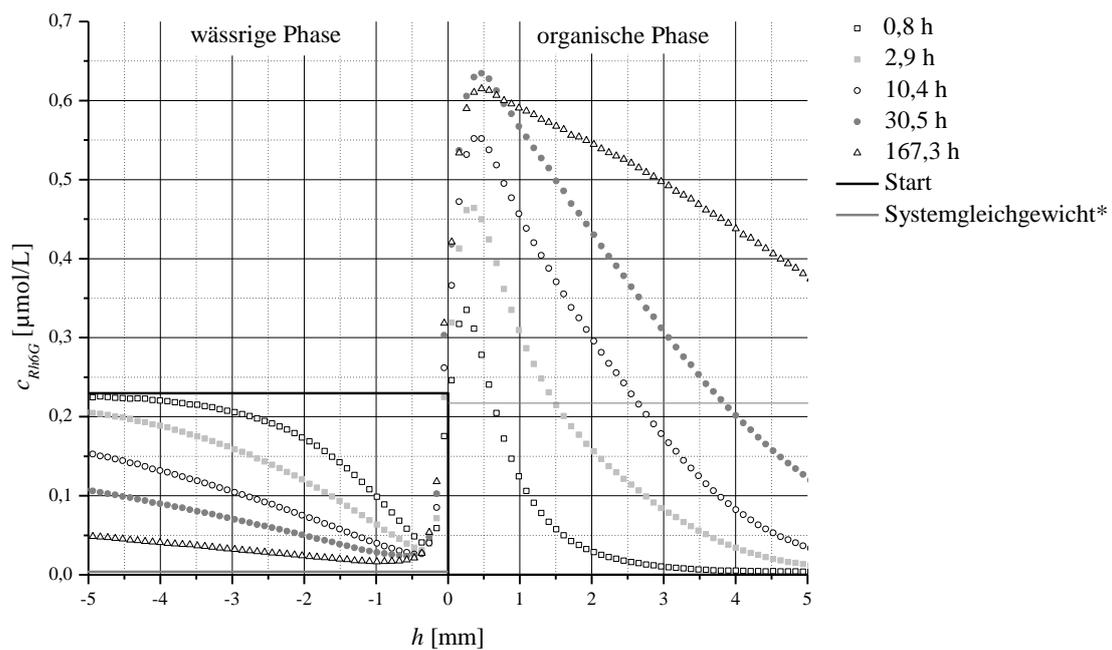


Abbildung 5.5: Auflösung des Phasengrenzbereiches des im Abbildung 5.4 dargestellten Stofftransportversuches

Einen abweichenden Profilverlauf konnte bei dem System Wasser–1-Decanol beobachtet werden. Während anfänglich in der organischen Phase noch ein eindeutiges Maximum vorhanden ist, bildet sich mit der Versuchszeit eine Stufe zwischen der Phasengrenze und dem Maximum (Abbildung 5.6). Daran schließt sich dann wie bei den anderen Stoffsystemen der negative Konzentrationsgradient an, welcher in die Bulkkonzentration übergeht.

In der wässrigen Phase ist ebenfalls ein abweichendes Verhalten zu erkennen. Bei den anderen Stoffsystemen bleiben das Minimum sowie der negative Konzentrationsgradient über den ganzen Versuchszeitraum erhalten. Bei dem System Wasser–1-Decanol stellt sich jedoch noch während der Versuchszeit im Bulk der wässrigen Phase eine homogene Konzentration ein.

Zur Beurteilung der Stoffübertragungsversuche und zum Vergleich der durchgeführten Versuche bei verschiedenen Startkonzentrationen und mit verschiedenen Stoffsystemen wurden charakteristische Kenngrößen gewählt.

Wesentliche Merkmale sind die Größe und die Lage der ausgebildeten Konzentrationsextreme. Weiterhin wurde für alle Versuche die Phasengrenzkonzentration bestimmt. Der zeitliche Verlauf der Konzentrationswerte und deren Lage sind in Abbildung 5.7 und Abbildung 5.8 beispielhaft dargestellt, wobei der Index I für die wässrige

und II für die organische Phase steht. Zu den Zeitpunkten, an denen die Verläufe unterbrochen sind, erfolgten keine Aufnahmen.

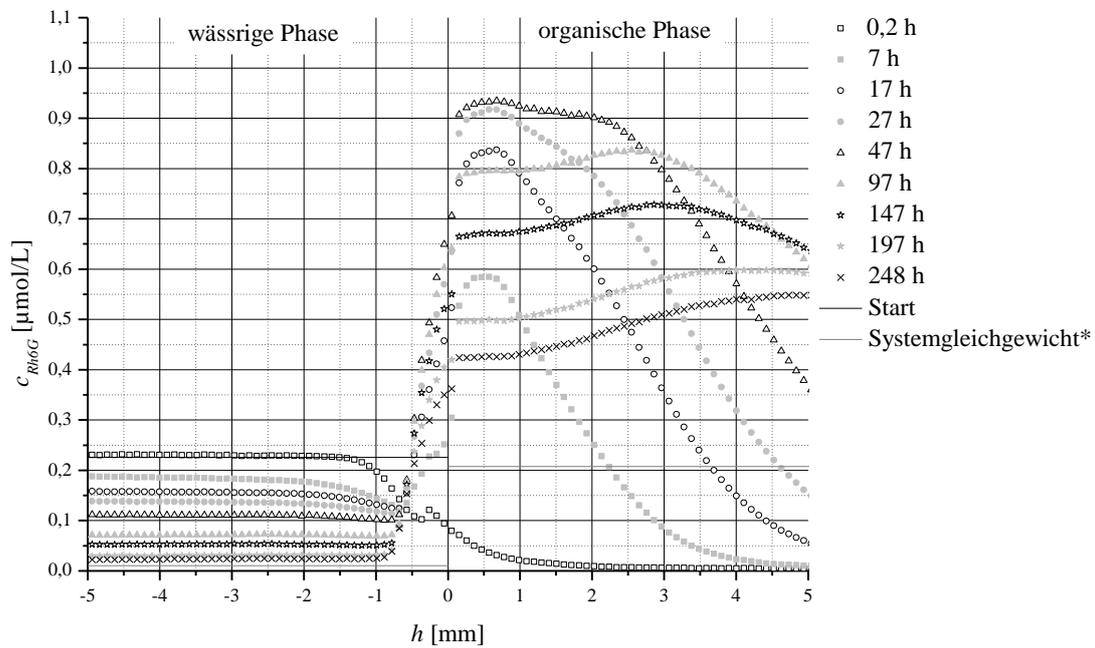


Abbildung 5.6: Konzentrationsprofile eines Stofftransportversuches zu unterschiedlichen Zeitpunkten für das System Wasser-1-Decanol (*Systemgleichgewicht eingestellt durch erzwungene Konvektion am Versuchsende)

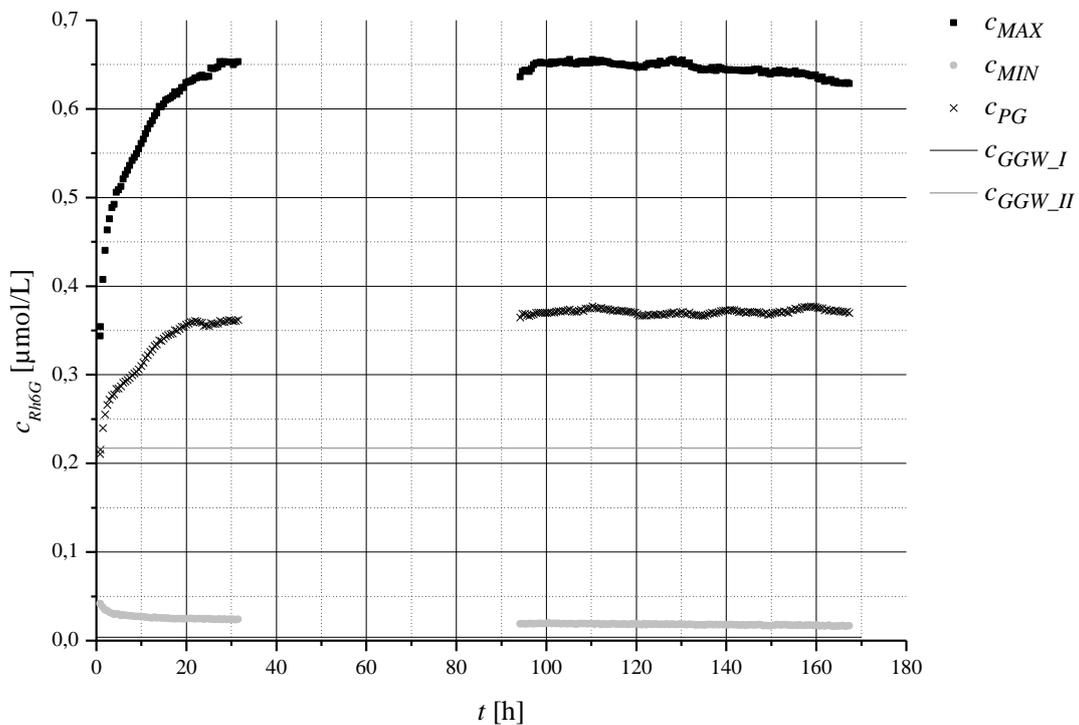


Abbildung 5.7: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Extrem- und Phasengrenzkonzentrationen $c_{MAX/MIN/PG}$ sowie der Systemgleichgewichtswerte $c_{GGW_{I/II}}$ des im Abbildung 5.4 dargestellten Stofftransportversuches

Die Maximum- und die Minimumkonzentration steigt bzw. sinkt zu Versuchsbeginn bis sie einen konstanten Wert annimmt. Die Phasengrenzkonzentration steigt zuerst und verhält sich dann ebenfalls konstant.

Hierbei liegt der auftretende Extremwert in der organischen Phase (Phase II) und in der wässrigen Phase (Phase I) zu jedem Zeitpunkt oberhalb des zu erwartenden Gleichgewichtswertes, der am Ende eines Versuches durch erzwungene Konvektion eingestellt wird (Abbildung 5.5).

Die Lage der Phasengrenze bleibt währenddessen unverändert. Der Abstand zwischen den Extremkonzentrationen vergrößert sich bis er nach längerer Versuchsdauer einen konstanten Wert annimmt (Abbildung 5.8).

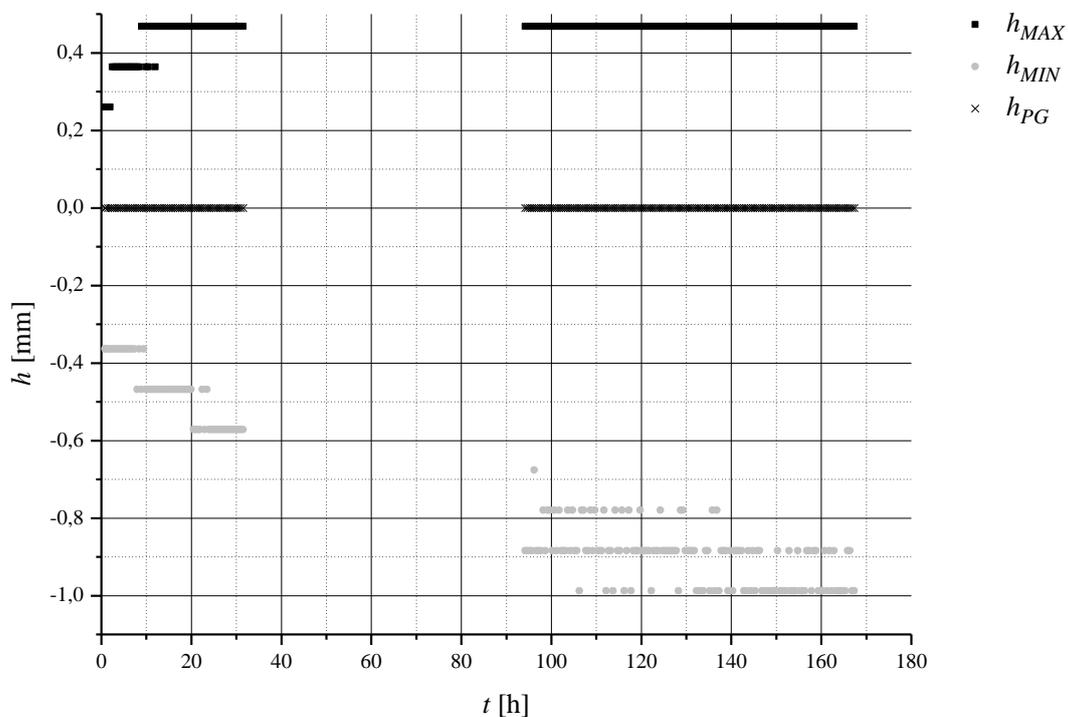


Abbildung 5.8: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Lage der Extremkonzentrationen und der Phasengrenze des im Abbildung 5.4 dargestellten Stofftransportversuches

Ferner wurde der zeitliche Verlauf der Größe des Phasengrenzgradienten analysiert. Das Verhalten erwies sich als stoffabhängig. Während beim System Wasser–1-Heptanol (Abbildung 5.9) der Gradient mit der Versuchszeit exponentiell abnimmt, steigt er bei den anderen beiden Stoffsystemen exponentiell an (Abbildung 5.10). Weiterhin wurde festgestellt, dass bei allen Stoffsystemen der Gradient im Gleichgewicht am flachsten ist.

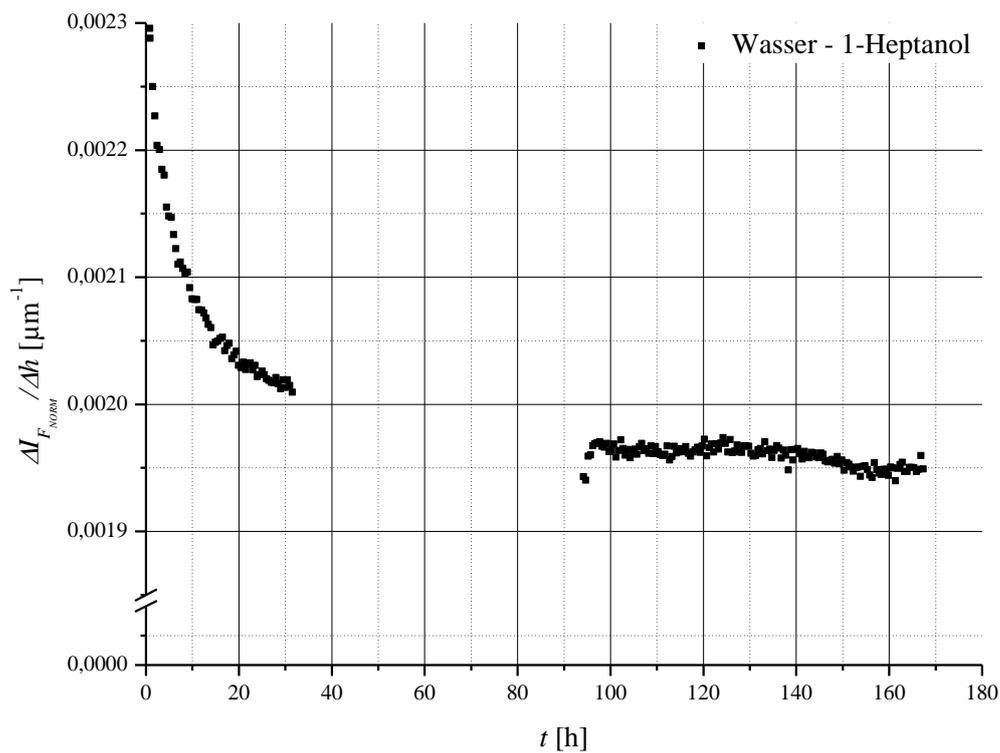


Abbildung 5.9: Darstellung des zeitlichen Verlaufs des Phasengrenzgradienten $\Delta I_{F,NORM} / \Delta h$ für das System Wasser-1-Heptanol

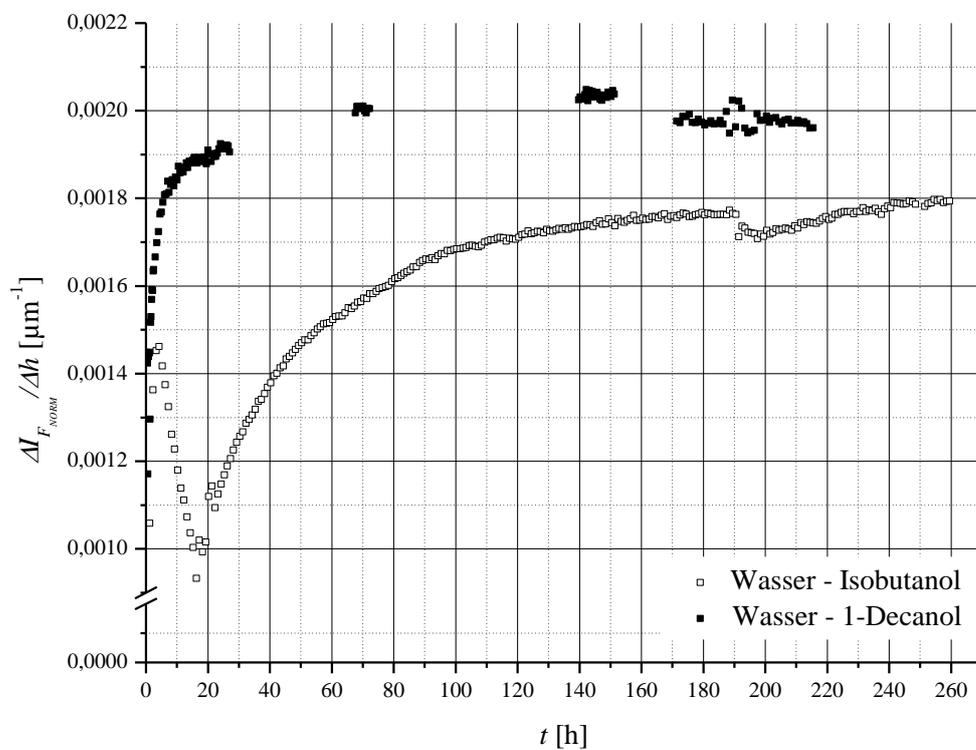


Abbildung 5.10: Darstellung des zeitlichen Verlaufs des Phasengrenzgradienten $\Delta I_{F,NORM} / \Delta h$ für das System Wasser-Isobutanol und Wasser-1-Decanol

Als letzte Kenngröße wurde die Stoffstromdichte berechnet. Ihr Verhalten ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Sie ist zu Versuchsbeginn sehr groß und nimmt mit der Versuchsdauer exponentiell ab bis sich ein annähernd konstanter Wert einstellt.

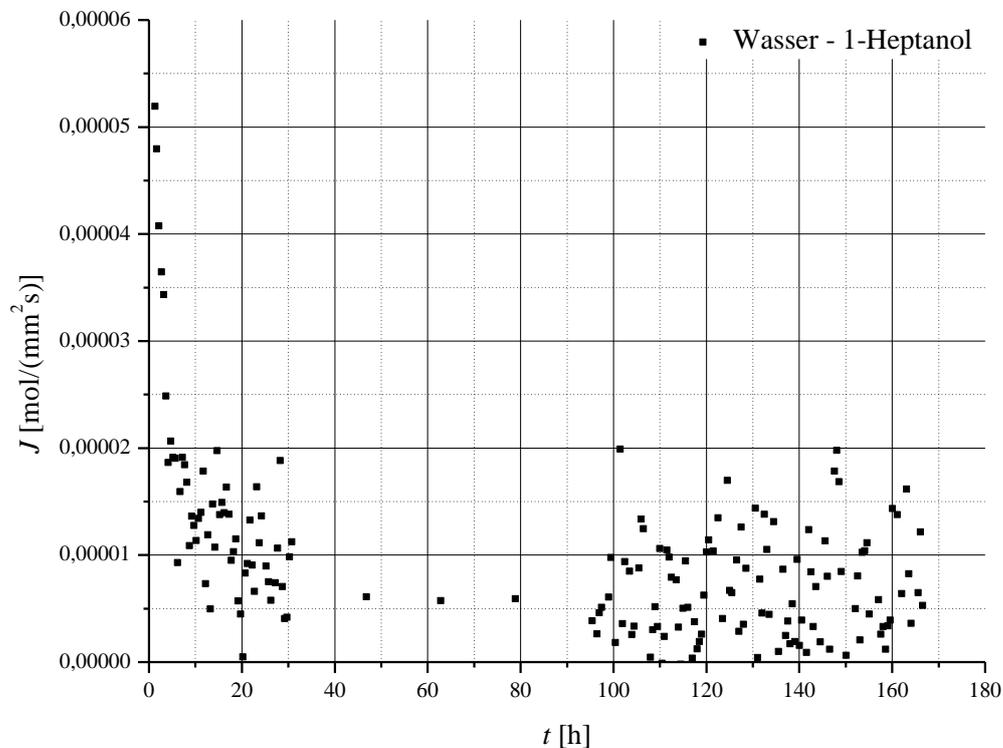


Abbildung 5.11: Darstellung der Stoffstromdichte J in Abhängigkeit der Zeit t

MÜHLFRIEDEL [MÜH03] fand heraus, dass diese konzentrationsabhängigen, charakteristischen Kenngrößen in einem linearen Zusammenhang zur Startkonzentration stehen. Diese Aussage kann mit den in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnissen bestätigt werden. Da die Abhängigkeit von der Startkonzentration bereits ausführlich von Mühlfriedel [MÜH03] diskutiert wurde, wird sie nicht weiterer Bestandteil dieser Arbeit sein. Es erfolgte deshalb eine Normierung aller Versuchsreihen bei unterschiedlichen Startkonzentrationen, indem sie durch die Startkonzentration dividiert wurden.

Alle ermittelten Kenngrößen für das jeweilige Stoffsystem sind im Anhang II - 14 aufgeführt.

Die angegebenen Werte für die Größe und die Lage der Extremkonzentrationen stellen Mittelwerte über den Versuchszeitraum dar, in dem nur noch geringfügige Änderungen auftraten. Das gleiche Prinzip wurde auch auf die Stoffstromdichte und die Phasengrenzkonzentration angewendet. Weiterhin wurde die Breite des Phasengrenzbereiches

Δh bestimmt. Der Mittelwert der Standardabweichung der Massenbilanz bezogen auf die Startkonzentration ist σ_{MB} .

Für den Phasengrenzgradienten sind drei verschiedene Werte angegeben. Einmal wurde der Gradient, welcher sich nach 2 h Versuchszeit einstellt, ermittelt. Dann wurde ein mittlerer Gradient für den Zeitraum, in welchem nur noch geringfügige Änderungen auftraten, bestimmt. Als Drittes erfolgte die Bestimmung des Gradienten, wenn sich das System im Gleichgewicht befindet.

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten sowohl für die wässrige als auch die organische Phase wird im nachstehenden Kapitel 5.2.3 extra erläutert.

5.2.3 Berechnung der Diffusionskoeffizienten

Aus den experimentellen Daten soll der Diffusionskoeffizient für die Übergangskomponente bestimmt werden. Die vorliegenden diffusiven Transportprozesse verlaufen instationär. Der Gleichgewichtszustand des Systems stellt sich hierbei erst nach unendlich langer Zeit ein.

Die Berechnung erfolgte über eine geeignete Variablendefinition mit dem 2. FICKSchen Gesetz. Da dieser Ansatz nicht in allen Fällen zu einer Lösung führte, erfolgte zusätzlich eine näherungsweise Bestimmung mit dem 1. FICKSchen Gesetz.

Die Lösungswege werden nachstehend erläutert und miteinander verglichen.

Bestimmung nach dem 2. FICKSchen Gesetz

Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nach dem 2. FICKSchen Gesetz erfolgte aus einem Konzentrationsfeld, welches Konzentrationen zu unterschiedlichen Zeiten und an verschiedenen Orten enthält.

Basis für diesen Lösungsansatz bildet das 2. FICKSche Gesetz, wie in Gleichung 2.1 dargestellt. Das Problem bei diesem Weg liegt in der Lösung der Differentialgleichung, die durch eine geeignete Kombination von Variablen erreicht werden kann.

Dafür wurde von BOLTZMANN [BOL94] eine neue Variable mit z ($z = h$) als Ortskoordinate definiert:

$$\xi = \frac{z}{\sqrt{4 \cdot D \cdot t}} \quad 5.2$$

und die partielle Differentialgleichung wie folgt umgeschrieben:

$$\frac{dc}{d\xi} \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right) = D \cdot \frac{d^2c}{d\xi^2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial z} \right) \quad 5.3$$

oder

$$\frac{d^2c}{d\xi^2} + 2 \cdot \xi \frac{dc}{d\xi} = 0 \quad 5.4$$

und dadurch auf eine gewöhnliche Differentialgleichung zurückgeführt. Entsprechend werden die Randbedingungen neu definiert:

$$\xi = 0, \quad c = c_0 \quad \text{und} \quad \xi = \infty, \quad c = c_\infty \quad \text{für} \quad t > 0$$

Nach zweifacher Integration wird unter Einbeziehung der Randbedingungen Gleichung 5.5 erhalten:

$$\frac{c - c_0}{c_\infty - c_0} = \operatorname{erf} \xi, \quad 5.5$$

wobei $\operatorname{erf} \xi$ die GAUßsche Fehlerfunktion:

$$\operatorname{erf} \xi = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-s^2} ds \quad 5.6$$

darstellt.

Die Gleichung 5.5 wurde für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten verwendet. Die Ermittlung erfolgte hierbei iterativ über die Fehlerquadratmethode unter Einbeziehung des ganzen Datenfeldes. Voraussetzung ist auch hier ein hinreichend steiler Gradient. Ferner wurden nur Datensätze, in denen die Randbedingungen als zeitlich konstant angesehen werden konnten, für die Berechnung herangezogen, d.h. c_0 stellt im Stoffübertragungsprofil den Extremwert und c_∞ die Bulkkonzentration dar. Beide Werte müssen unabhängig von der Zeit sein. Abbildung 5.12 zeigt einen Ausschnitt aus einem Profil mit Kennzeichnung der Randbedingungen sowie die mit diesem Lösungsweg erhaltenen Konzentrationsprofile in Abhängigkeit von Zeit und Ort.

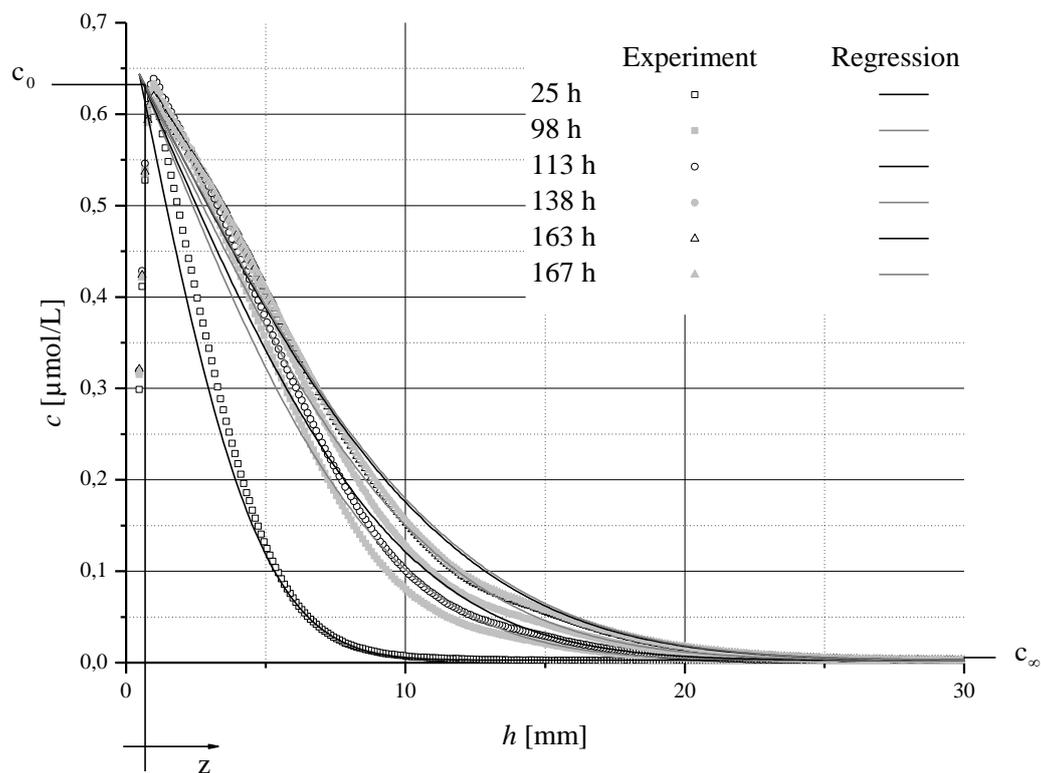


Abbildung 5.12: Darstellung der über das 2. FICKSche Gesetz berechneten Konzentrationsprofile im Vergleich zu den experimentellen Daten

Bestimmung nach dem 1. FICKSchen Gesetz

Für diesen Ansatz wird folgende Vereinfachung getroffen:

$$D \cdot \frac{d^2 c}{dh^2} = 0 \quad \text{bzw.} \quad D \cdot \frac{dc}{dh} = \text{konst.}, \quad 5.7$$

wodurch das 2. FICKSche Gesetz auf das 1. FICKSche Gesetz (Gleichung 2.2) zurückgeführt werden kann.

Dafür wird im Konzentrationsprofil außerhalb des Phasengrenzbereiches, aber innerhalb des Bereiches mit dem negativen Anstieg, beiderseits der Phasengrenze ein fester (fixer) Punkt, wie im Abbildung 5.13 dargestellt, festgelegt. Die Bestimmung des erforderlichen Gradienten

$\left. \frac{dc}{dh} \right|_{FIX}$ erfolgt für jedes Profil an diesem Ort.

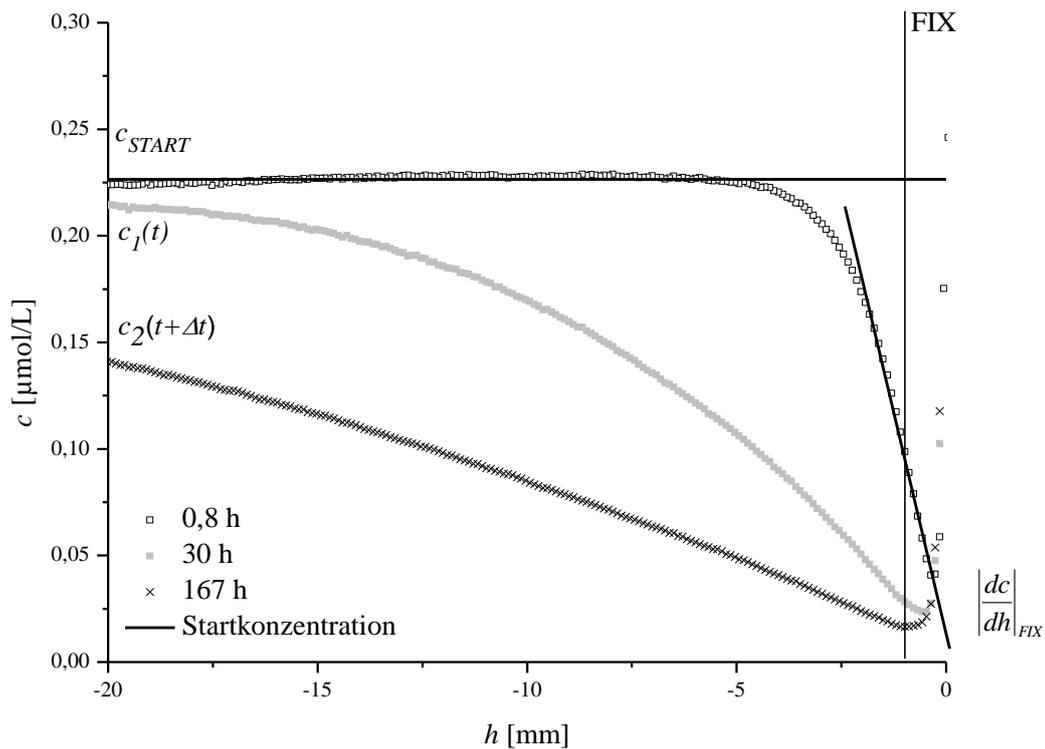


Abbildung 5.13: Darstellung des Gradienten $\left. \frac{dc}{dh} \right|_{FIX}$

Die Änderung der Stoffmenge wird für eine Phase innerhalb eines festgelegten Bereiches, welcher sich vom Rand des Messvolumens bis zum Fixpunkt (Siehe Abbildung 5.13.) erstreckt, betrachtet. Als Bezugspunkt wird der Zeitpunkt $t = 0$ herangezogen. Durch Integration des Konzentrationsprofils (Gleichung 5.8) zu verschiedenen Zeiten kann die Stoffmengenänderung als Funktion der Zeit bestimmt werden.

$$\Delta n = \int_{Rand}^{FIX} c \cdot dV \quad 5.8$$

Der funktionale Zusammenhang ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Er kann gut durch eine Exponentialfunktion wiedergegeben werden.

$$\Delta n = A_0 + A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{A_2}\right) \quad 5.9$$

Der Gradient $\frac{d(\Delta n)}{dt}$ kann demnach aus der Ableitung der obigen Gleichung nach t bestimmt werden (Gleichung 5.10). Die Parameter A_0 , A_1 , A_2 müssen für jeden Stoffübertragungsversuch neu bestimmt werden.

$$\left| \frac{d(\Delta n)}{dt} \right|_t = -\frac{A_1}{A_2} \cdot \exp\left(-\frac{t}{A_2}\right) \quad 5.10$$

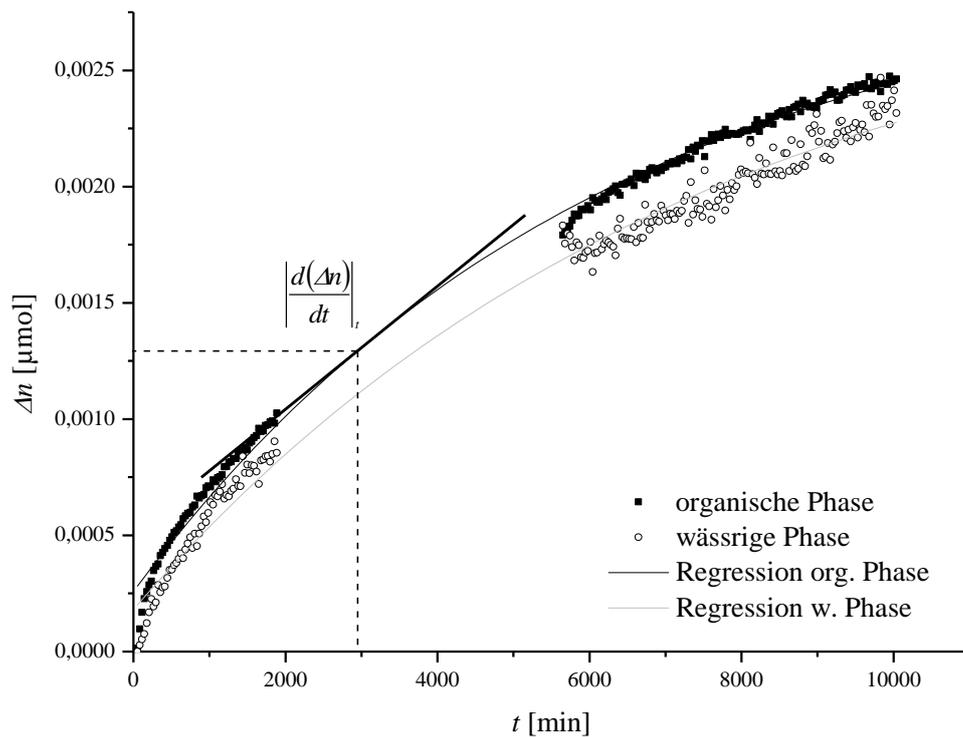


Abbildung 5.14: Darstellung des Gradienten $\left| \frac{d(\Delta n)}{dt} \right|_t$

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten kann dann durch Umstellung des 1. FICKSchen Gesetzes (Gleichung 2.2) mit Gleichung 5.11 erfolgen.

$$D = \frac{\left| \frac{d(\Delta n)}{dt} \right|_t}{A \cdot \left| \frac{dc}{dh} \right|_{FIX}} \quad 5.11$$

Die Genauigkeit des ermittelten Diffusionskoeffizienten sinkt mit abnehmendem Gradienten $\frac{dc}{dh}$. Es wurden deshalb für die Auswertung nur Profile mit einem hinreichend steilen

Gradienten im Fixpunkt herangezogen. Für $\frac{dc}{dh} = 0$ ist der Ansatz nicht definiert.

Auswertung

Die mit dem 1. und dem 2. FICKSchen Gesetz ermittelten Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3 dargestellt.

Für alle Stoffsysteme sind die Diffusionskoeffizienten in der wässrigen Phase (I) größer als in der organischen (II), liegen aber in gleicher Größenordnung.

Bei beiden Ansätzen war die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Übergangskomponente im System Wasser–1-Decanol sowohl in der wässrigen als auch in der organischen Phase teilweise nicht möglich. Die Ursache in der wässrigen Phase ist im Vergleich zu den anderen Stoffsystemen die schnelle Angleichung der Bulkkonzentration an das Minimum, was die Ausbildung eines sehr flachen Gradienten zur Folge hat. Geringe Anstiege sind mit wesentlich höheren Unsicherheiten behaftet, was auch deutlich in der ermittelten Standardabweichung zum Ausdruck kommt (Tabelle 5.2, Tabelle 5.3) In der organischen Phase stellt sich, wie in Kapitel 5.2.2 erläutert, im Laufe der Versuchszeit ein weiteres Maximum ein. Bei der Bestimmung nach dem 1. FICKSchen Gesetz wird dadurch der in Abbildung 5.13 dargestellte Gradient $\left. \frac{dc}{dh} \right|_{FIX}$ verfälscht. Deswegen konnten für die

Bestimmung der Diffusionskoeffizienten im System Wasser–1-Decanol nur sehr eingeschränkte Datenmengen zur Auswertung herangezogen werden. Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten für dieses Stoffsystem mit dem 2. FICKSchen Gesetz war nicht möglich.

Vergleicht man den nach dem 1. FICKSchen Gesetz erhaltenen Diffusionskoeffizienten in der 1-Decanolphase mit denen aus den anderen organischen Phasen, so ist dieser ca. 30% größer. Nach der STOKES-EINSTEIN-Beziehung (Gleichung 5.12) nimmt der Diffusionskoeffizient mit zunehmender Viskosität des Lösungsmittels ab [WEI81].

$$D_{ij} = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_j \cdot r_i} \quad 5.12$$

Von den untersuchten Stoffsystemen hat 1-Decanol die höchste Viskosität (Anhang II - 6). Dementsprechend sollte in der 1-Decanolphase ein Diffusionskoeffizient ermittelt werden, der ungefähr halb so groß ist wie der von 1-Heptanol.

Es ist anzunehmen, dass im Bulk der 1-Decanolphase nicht nur Diffusionsprozesse, sondern auch andere Transportprozesse auftreten. Dadurch ließe sich auch das qualitativ andersartige Konzentrationsprofil (Kapitel 6.1) für dieses Stoffsystem erklären.

In den Systemen Wasser–1-Heptanol und Wasser–Isobutanol kann die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Viskosität der organischen Phase entsprechend Gleichung 5.12 nachvollzogen werden.

Tabelle 5.2: Experimentell ermittelte Diffusionskoeffizienten aus dem 1. FICKschen Gesetz

	$D_{Rh6G_I} [m^2s^{-1}]$	$\sigma [\%]$	$D_{Rh6G_{II}} [m^2s^{-1}]$	$\sigma [\%]$
Wasser–Isobutanol	2,16E-10	15,05	7,95E-11	11,96
Wasser–1-Heptanol	3,97E-10	13,23	7,25E-11	19,89
Wasser–1-Decanol	4,66E-10	39,52	1,09E-10	30,94

Tabelle 5.3: Experimentell ermittelte Diffusionskoeffizienten aus dem 2. FICKschen Gesetz

	$D_{Rh6G_I} [m^2s^{-1}]$	$\sigma [\%]$	$D_{Rh6G_{II}} [m^2s^{-1}]$	$\sigma [\%]$
Wasser–Isobutanol	1,58E-10	101,86	9,56E-11	102,97
Wasser–1-Heptanol	2,04E-10	103,99	8,23E-11	102,03
Wasser–1-Decanol	nicht auswertbar			

In der Literatur konnten Daten für experimentell bestimmte Diffusionskoeffizienten von Rh 6G sowohl in Wasser als auch in Butanol gefunden werden (Tabelle 5.4). Die Größenordnung dieser Koeffizienten stimmt mit den in dieser Arbeit ermittelten gut überein.

Tabelle 5.4: Diffusionskoeffizienten für Rh 6G aus verschiedenen Literaturquellen

	$D_{Rh6G_{III}} [m^2s^{-1}]$	Literaturquelle
mit 1-Butanol gesättigtes Wasser	2.30E-10	MÜHLFRIEDEL [MÜH03]
mit Wasser gesättigtes 1-Butanol	1.40E-10	MÜHLFRIEDEL [MÜH03]
Wasser	1.20E-10	WALKER [WAL87]

6. Interpretation der Versuchsergebnisse

Die Durchführung der Stoffübertragungsversuche erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten von MÜHLFRIEDEL [MÜH03]. Im Wesentlichen konnten mit den neuen Stoffsystemen die von MÜHLFRIEDEL ermittelten Ergebnisse bestätigt werden und aufgrund der Stoffvielfalt noch weiterführende Resultate erhalten werden.

Einige grundlegende Aspekte wurden bereits in der Auswertung der Stoffübertragungsversuche (Kapitel 5.2.2) genannt. Nachfolgend werden die wesentlichen Resultate sowie der Einfluss des Stoffsystems auf den Stofftransportprozess sowohl diskutiert als auch interpretiert.

Die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse und ermittelten Parameter sollen als Ansatz für ein neues Berechnungsmodell dienen, welches den Stofftransport über die Phasengrenze unter Berücksichtigung der Stoffeigenschaften beschreibt.

6.1 Verlauf der Profile

Der Verlauf der Profile wurde bereits in der Versuchsauswertung im Kapitel 5.2.2 beschrieben. Im phasengrenzfernen Raum bildet sich ein negativer, zeitlich veränderlicher Konzentrationsgradient aus, welcher der allgemeinen Modellvorstellung einer FICKSchen Diffusion entspricht. Die Verläufe, die in der Nähe der Phasengrenze auftreten, weichen von der herkömmlichen Theorie eines diskontinuierlichen, zweidimensionalen Gebildes ab. Es bildet sich ein Konzentrationsgradient aus, der sich von einem Minimum bis zu einem Maximum über die Phasengrenze erstreckt. Dieser Bereich wird als Phasengrenzbereich bezeichnet und es wird davon ausgegangen, dass sich in diesem Gebiet alle Transport- und Stoffeigenschaften kontinuierlich ändern. Die Ergebnisse bestätigen die Annahmen einiger Autoren (HAMPE [HAM80], SLATTERY [SLA90]), die von einem dreidimensionalen Bereich für die Phasengrenze anstatt einer mathematischen Sprungfläche ausgehen. Allerdings erstreckt sich bei diesen Autoren der dreidimensionale Bereich nur über wenige Moleküldurchmesser. Anhand des in Abbildung 5.5 gezeigten Profils ist zu sehen, dass in den eigenen experimentellen Versuchen der Phasengrenzbereich mehrere 100 μm misst. Anhand der umfangreichen experimentellen Voruntersuchungen, welche in Kapitel 4.1 aufgeführt wurden, kann ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um einen Messfehler aufgrund der Versuchsanordnung und -bedingungen handelt.

Wie Abbildung 5.11 zeigt und im Kapitel 5.2.2 bereits beschrieben wurde, ist die Stoffstromdichte über die Phasengrenze zum Anfang des Versuches sehr hoch und nimmt mit zunehmender Versuchszeit exponentiell ab. Das weist darauf hin, dass zu Beginn eines Versuches Faktoren gegenwärtig sind, die den Stofftransport über die Phasengrenze beschleunigen und eine rasche Ausbildung der Extremwerte bewirken. Hierbei kann es sich um die anfänglich sehr großen Kräfte aufgrund der Potentialdifferenz und um Konvektionen, welche durch die Überschichtung der Phasen entstanden sind, handeln.

Im weitesten Sinne entspricht die Ausbildung des Maximums und des Minimums in den äußeren Gebieten des Phasengrenzbereiches der Vorstellung einer sofortigen Gleichgewichtseinstellung an einer Phasengrenze. Als Besonderheit ist aber aufzuzeigen, dass der Maximum- und der Minimumwert oberhalb der erzwungenen Gleichgewichtswerte des Systems liegen (Abbildung 5.5).

Für einen möglichen Erklärungsversuch muss das Phasendiagramm (Abbildung 5.3) aus Kapitel 5.1.3 zu Hilfe genommen werden. Dafür wurden in Abbildung 6.1 zu diesem Phasendiagramm zusätzlich der Verlauf eines Stoffübergangsversuches, die Mischungsgerade für die Startbedingungen und die Gleichgewichtskonode dargestellt.

Nach dem anfänglichen Überschichten der wässrigen Phase mit einer eingestellten Startkonzentration an Rh 6G kommt es zu einem ersten Stoffaustausch über die Phasengrenze entlang der Mischungsgeraden. Das System gerät ins Nichtgleichgewicht, und es stellt sich eine Zusammensetzung innerhalb der Mischungslücke ein.

Das System ist bemüht durch Ausgleich des Chemischen Potentials den Gleichgewichtszustand wieder herzustellen, d.h. das System strebt beiderseits des Phasengrenzbereiches bzw. auf der Binodale komplementäre Gleichgewichtswerte einer Konode an, wie sie in Abbildung 6.1 dargestellt sind. Diese Gleichgewichtswerte können auch oberhalb der Werte liegen, die sich im System durch erzwungene Konvektion einstellen (Kapitel 5.2.2, Abbildung 5.5).

Zum Ausgleich ist ein Stofftransport innerhalb des Phasengrenzbereiches in Richtung der organischen Phase erforderlich. Anfänglich ist das treibende Potential im Phasengrenzbereich so groß, dass der Stofftransport über die Phasengrenze wesentlich höher ist als der Nachtransport aus der Bulkphase. Dadurch entsteht in der wässrigen Phase in der Nähe der Phasengrenze ein Konzentrationsminimum. Eine äquivalente Aussage kann für die organische Seite gemacht werden. Der Abtransport aus dem Phasengrenzbereich ist wesentlich geringer als der Stofftransport über die Phasengrenze, wodurch das Konzentrationsmaximum

begründet ist. Da die Transportprozesse in den Bulkphasen dem Aufbau der Konzentrationsextreme entgegenwirken, werden die komplementären Gleichgewichtswerte des Versuches nie erreicht.

Mit fortschreitender Versuchszeit verringert sich das treibende Potential innerhalb des Phasengrenzbereiches und gleicht sich dem Potential in den Bulkphasen an. Dadurch ergeben sich annähernd konstante Extremwerte bis der Stofftransport in den Bulkphasen größer ist als der im Phasengrenzbereich und einen Abbau der Extremwerte zur Folge hat. Wenn die Extremwerte nicht mehr vorhanden sind und die Konzentration in den Bulkphasen homogen ist und sich nicht mehr ändert, hat das System den Gleichgewichtszustand, der sich auch bei erzwungener Konvektion nach endlicher Zeit einstellen würde, erreicht. Aufgrund der geringeren Diffusionskoeffizienten der Transferkomponente in der organischen Phase verläuft hier der Angleichprozess wesentlich langsamer.

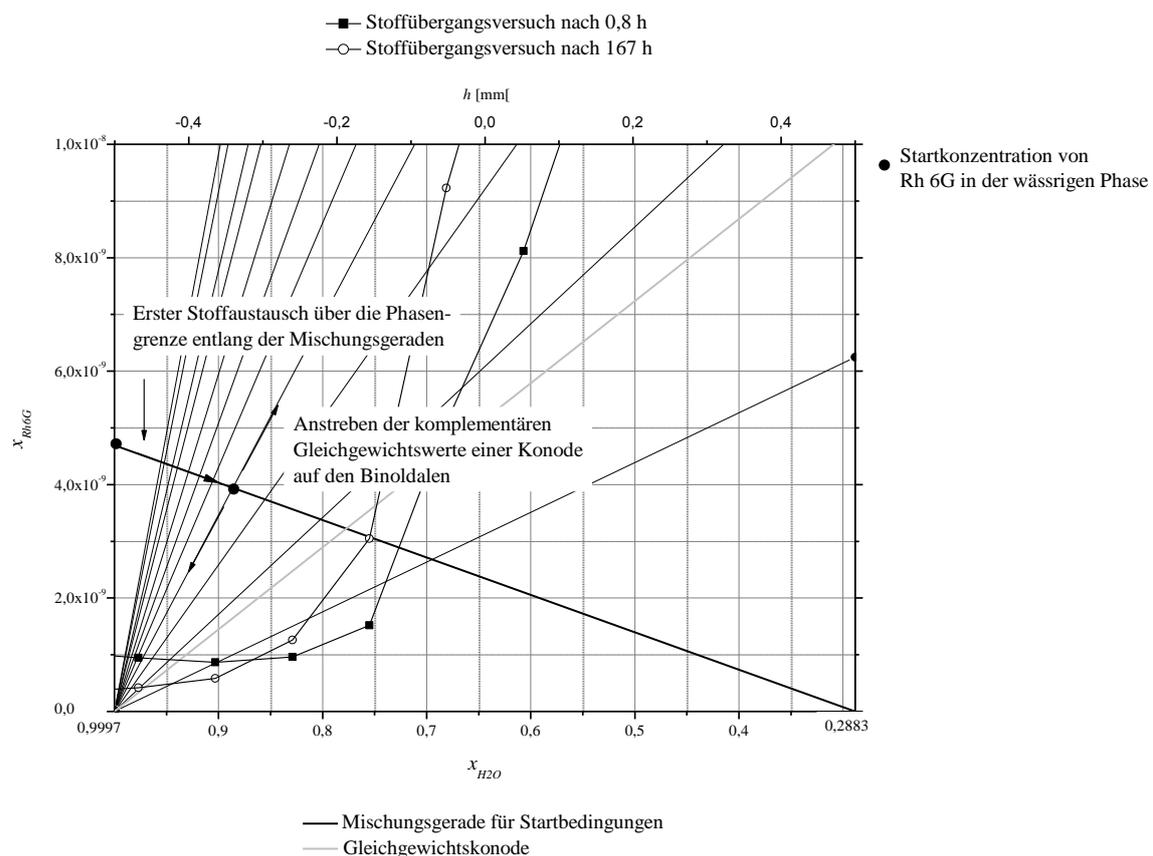


Abbildung 6.1: Gegenüberstellung des Phasendiagramms und eines Stoffübergangsversuch für das System Wasser–1-Heptanol–Rh 6G

Wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben, wurde bei dem System Wasser–1-Decanol ein abweichender Profilverlauf beobachtet (Abbildung 5.6). Mit der Versuchszeit bildet sich auf

Seiten der organischen Phase eine Stufe zwischen der Phasengrenze und dem Maximum aus. Gegenüber den anderen Stoffsystemen wird das Maximum zügig abgebaut. In der wässrigen Phase stellt sich noch während der Versuchszeit ein Ausgleich zwischen dem Konzentrationsminimum und der Bulkkonzentration ein.

Wie bei den anderen Stoffsystemen wird davon ausgegangen, dass am Anfang sehr hohe Kräfte aufgrund des Potentialunterschiedes und der Konvektionen durch Übersichtung der Phasen vorhanden sind und sich dadurch das Konzentrationsminimum und -maximum beiderseits der Phasengrenze ausbildet.

Mit der Versuchsdauer verliert das treibende Potential seine dominierende Wirkung und die durch das Übersichten eingetragenen Transportprozesse schwächen sich ab.

Da der Diffusionskoeffizient der Transferkomponente für dieses Stoffsystem in der wässrigen Phase sich nicht wesentlich von denen der anderen Stoffsysteme unterscheidet, wird der schnelle Konzentrationsausgleich in der wässrigen Phase darauf zurückgeführt, dass in der Nähe der Phasengrenze den Stofftransport beeinflussende Effekte auftreten. Dadurch werden in der wässrigen Phase die Transportmechanismen in der Bulkphase größer als im Phasengrenzbereich.

In der organischen Phase ist der ermittelte Diffusionskoeffizient ca. 30% größer als die Koeffizienten in der 1-Heptanol- und Isobutanolphase. Wegen der höheren Viskosität von 1-Decanol sollte dieser aber geringer sein (Kapitel 5.2.3). Wie bereits in Kapitel 5.2.3 erläutert, wird vermutet, dass in der organischen Phase neben den Diffusionsprozessen noch weitere Transportprozesse auftreten. Es wird angenommen, dass es sich bei diesen Transportprozessen um Konvektionen aufgrund der Übersichtung handelt und dass in der 1-Decanolphase die Konvektionen wegen der hohen Viskosität nicht so schnell abflauen wie in den anderen Phasen. Dadurch wird das Rh 6G zügig aus dem Phasengrenzbereich in den Bulk der organischen Phase transportiert und die Maximumkonzentration rasch abgebaut. Mit dem Abbau des Maximums sinkt der Unterschied des Chemischen Potentials über den Phasengrenzbereich und der Stofftransport über die Phasengrenze verringert sich. Dies erklärt, warum in der wässrigen Phase die Transportprozesse in der Bulkphase relativ zeitig im Vergleich zu den anderen Stoffsystemen die Prozesse im Phasengrenzbereich dominieren.

Das zusätzliche Maximum kann durch die Konvektionen erklärt werden. Durch Auftreten einer Wirbelstruktur durch das Übersichten wird das Rh 6G aus dem Maximum abtransportiert und zu einem anderen Ort bewegt.

6.2 Einfluss des Stoffsystems

Der Einfluss des Stoffsystems wurde anhand verschiedener Versuchsparameter diskutiert. Es wurde untersucht, ob und in welchem Maße das Gleichgewichtsverhalten bzw. der Verteilungskoeffizient des Stoffsystems einen Einfluss auf die ausgebildeten Konzentrationsextreme sowie den Phasengrenzgradienten ausübt und ob eine Abhängigkeit zwischen der Größe der Mischungslücke und dem Abstand zwischen den Extremen besteht.

Es soll untersucht werden, ob bzw. welche funktionellen Zusammenhänge zwischen den Stoffsystemeigenschaften und den oben aufgeführten Profilcharakteristika bestehen. Die Kenntnisse darüber, können später bei der Entwicklung eines stoffübergreifenden Modellansatzes von Bedeutung sein.

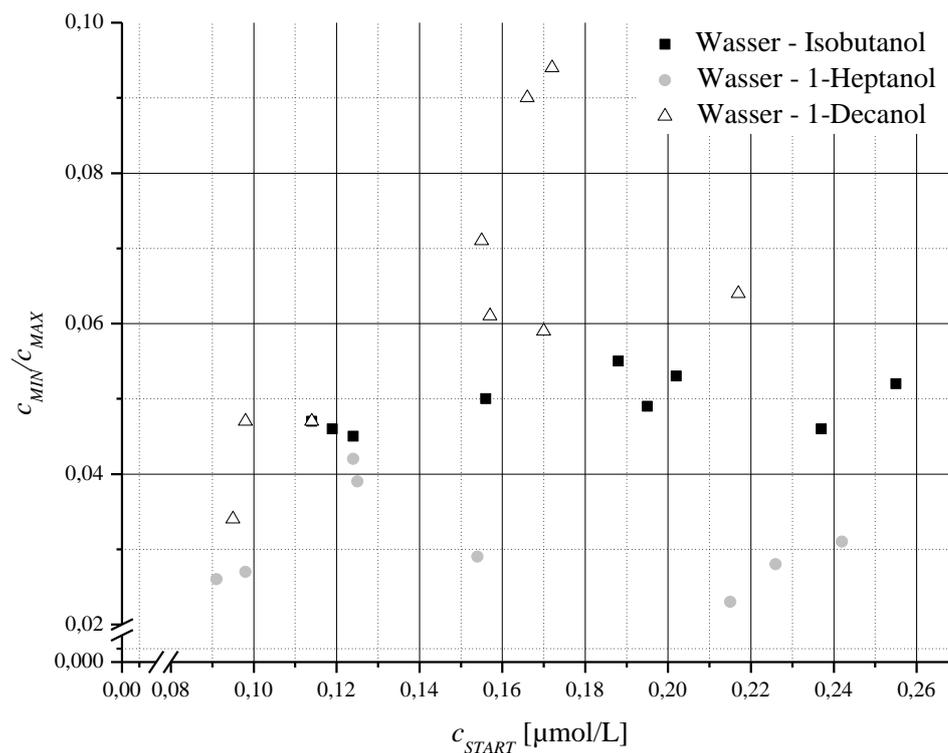
Wo es möglich war, wurden die Versuchsergebnisse von MÜHLFRIEDEL [MÜH03] für das System Wasser–1-Butanol–Rh 6G in die Betrachtungen einbezogen.

Die Übersicht über die charakteristischen, normierten Kenngrößen der Stoffübertragungsversuche für jedes Stoffsystem ist dem Anhang II - 14 zu entnehmen.

6.2.1 Extremkonzentrationen

Im Rahmen der Gleichgewichtsuntersuchungen (Kapitel 5.1) erfolgte eine Bestimmung des Verteilungskoeffizienten K (Tabelle 5.1) für Rh 6G in den untersuchten Stoffsystemen. Wie in Kapitel 5.2.2 erläutert, entsprechen die Extremkonzentrationen nicht den Gleichgewichtswerten der zugehörigen Phasen. Die Extremkonzentrationen nähern sich mit der Versuchszeit scheinbar konstanten Werten an (Abbildung 5.7), die aber nicht den Systemgleichgewichtswerten entsprechen.

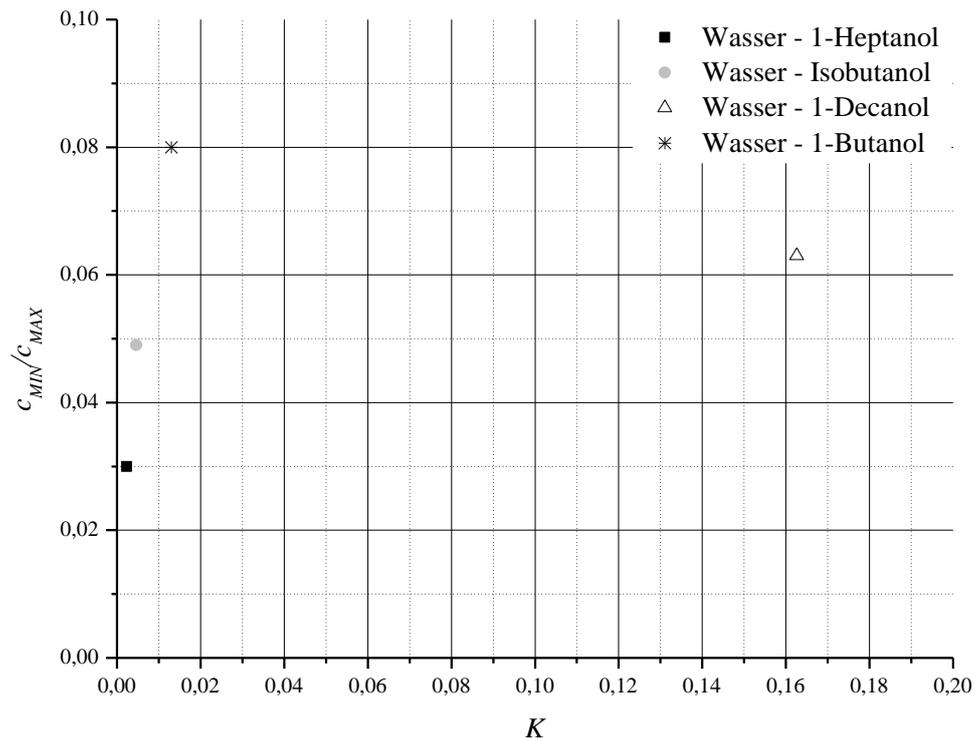
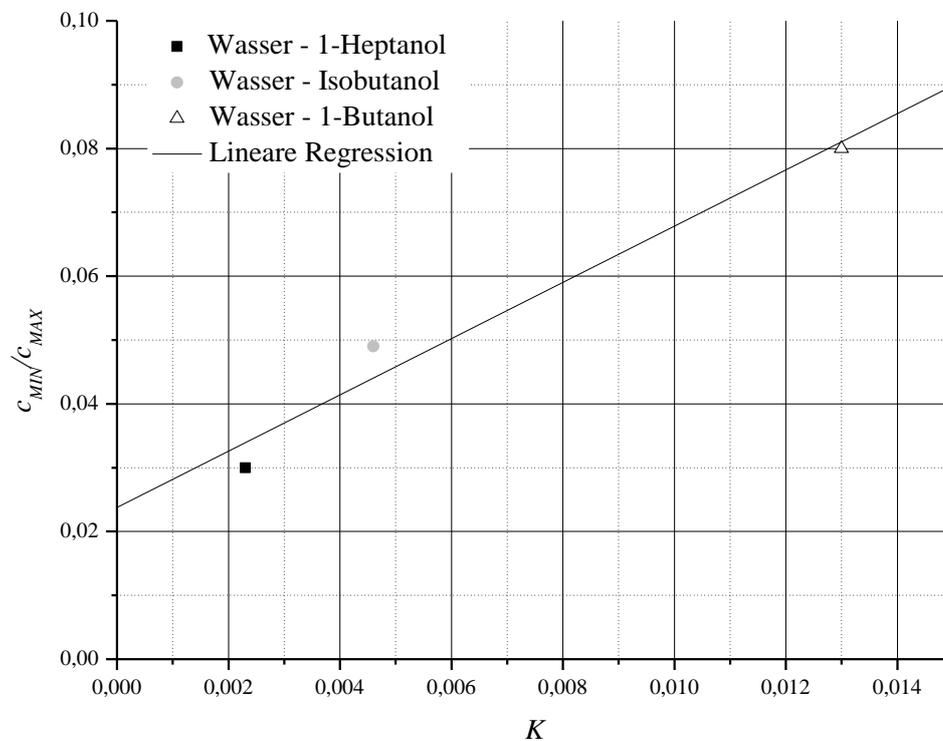
Abbildung 6.2 zeigt das Verhältnis von c_{MIN}/c_{MAX} . Es ist zu erkennen, dass das Verhältnis unabhängig von der Startkonzentration ist und damit für jedes Stoffsystem gemittelt werden kann (Tabelle 6.1).

Abbildung 6.2: Abhängigkeit des Verhältnisses c_{MIN}/c_{MAX} von der Startkonzentration c_{START} Tabelle 6.1: Gemittelte Verhältnisse der Konzentrationsextreme c_{MIN}/c_{MAX} für jedes Stoffsystem

Stoffsystem	c_{MIN}/c_{MAX}	σ [%]
Wasser-Isobutanol	0,0491	7,21
Wasser-1-Heptanol	0,0291	17,81
Wasser-1-Decanol	0,0630	31,08
Wasser-1-Butanol*	0,08	-

* Ergebnis übernommen von MÜHLFRIEDEL [MÜH03]

Das Verhältnis der Extremwerte nimmt mit größer werdendem Verteilungskoeffizienten zu, wobei das Verhalten des Systems Wasser-1-Decanol nicht den Erwartungen entspricht (Abbildung 6.3). Der Verteilungskoeffizient von Rh 6G ist in diesem System sehr groß, äquivalent dazu verhält sich aber nicht der Koeffizient c_{MIN}/c_{MAX} . In Kapitel 5.2.3 wurde bei der Ermittlung der Diffusionskoeffizienten festgestellt, dass in der organischen Phase neben den Diffusionsprozessen auch andere Transportprozesse eine Rolle spielen. Es ist anzunehmen, dass diese den Maximumwert beeinflussen. Deswegen wird bei den weiteren Betrachtungen das System Wasser-1-Decanol ausgeschlossen.

Abbildung 6.3: Abhängigkeit des Verhältnisses c_{MIN}/c_{MAX} vom Verteilungskoeffizienten K Abbildung 6.4: Darstellung der Abhängigkeit des Verhältnisses c_{MIN}/c_{MAX} vom Verteilungskoeffizienten K

Für die verbleibenden Stoffsysteme wird eine lineare Funktionalität zwischen dem Verteilungskoeffizienten und dem Verhältnis c_{MIN}/c_{MAX} (Abbildung 6.4) angenommen.

6.2.2 Phasengrenzgradient

An dieser Stelle wurde überprüft, ob und inwieweit die Größe der Mischungslücke zwischen Wasser und dem Alkohol einen Einfluss auf die Ausdehnung des Phasengrenzgradienten ausübt. Allen Stoffsystemen ist gemeinsam, dass sich der Alkohol nur sehr geringfügig im Wasser löst. Umgekehrt besteht eine wesentlich höhere Löslichkeit, welche für die verschiedenen Stoffsysteme zwischen 25 bis 51 Mol% variiert (Anhang II - 7). In Abbildung 6.5 ist die Breite des Phasengrenzbereiches Δh (Anhang II - 14) der Löslichkeit des Wassers im Alkohol gegenübergestellt. Der Einfluss der Löslichkeit des Alkohols in Wasser wurde nicht berücksichtigt, da dieser, wie bereits erwähnt, sehr gering ist. Die Ergebnisse für das System Wasser–1-Decanol wurden in die Betrachtungen einbezogen. Es wird davon ausgegangen, dass nur die Größe der Konzentrationsextreme durch die Konvektionen (Kapitel 5.2.3), aber nicht deren Abstand, beeinflusst wird.

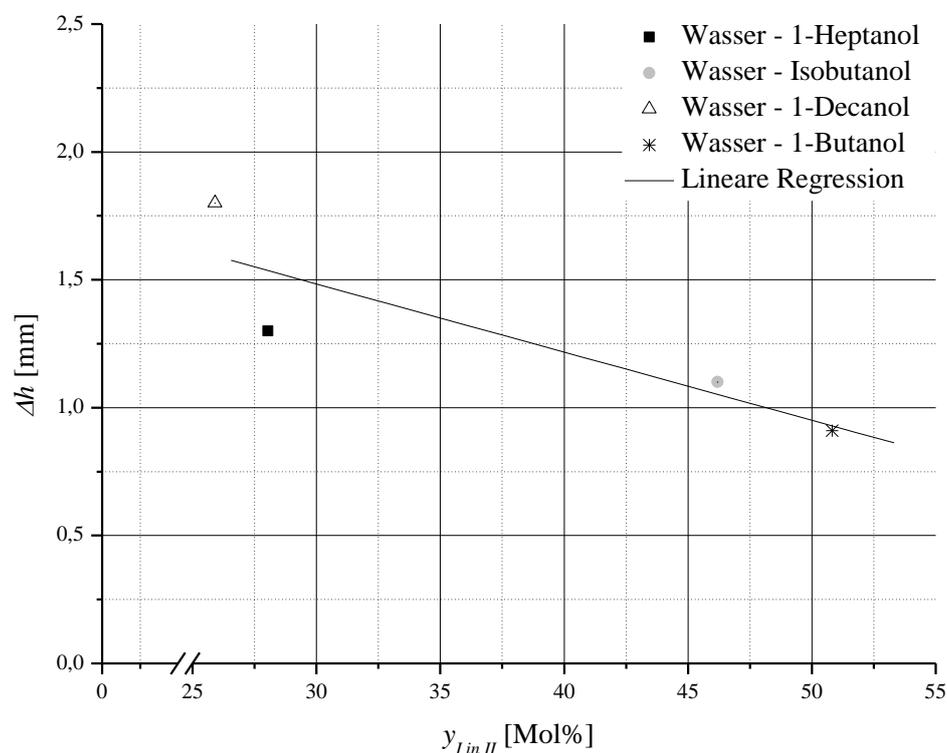


Abbildung 6.5: Darstellung der Breite des Phasengrenzbereiches Δh in Abhängigkeit der Größe der Mischungslücke $y_{I \text{ in } II}$ (Δh für System Wasser–1-Butanol von MÜHLFRIEDEL [MÜH03] übernommen.)

Es ergibt sich wieder ein linearer Zusammenhang.

Ferner wurde die Größe des Phasengrenzgradienten betrachtet. Es wird angenommen, dass er nicht nur eine Funktion der Mischungslücke ist, sondern auch vom Gleichgewichtsverhalten bzw. vom Verteilungskoeffizienten abhängt.

In erster Linie wurde ein sehr einfacher, multiplikativer Zusammenhang zwischen dem Verteilungskoeffizienten und der Löslichkeit der Hauptkomponenten ineinander gewählt und dieser dem normierten Phasengrenzgradienten (Anhang II - 14) gegenübergestellt (Abbildung 6.6). Die Ergebnisse des Systems Wasser-1-Decanol wurden bei diesen Betrachtungen wieder ausgeklammert.

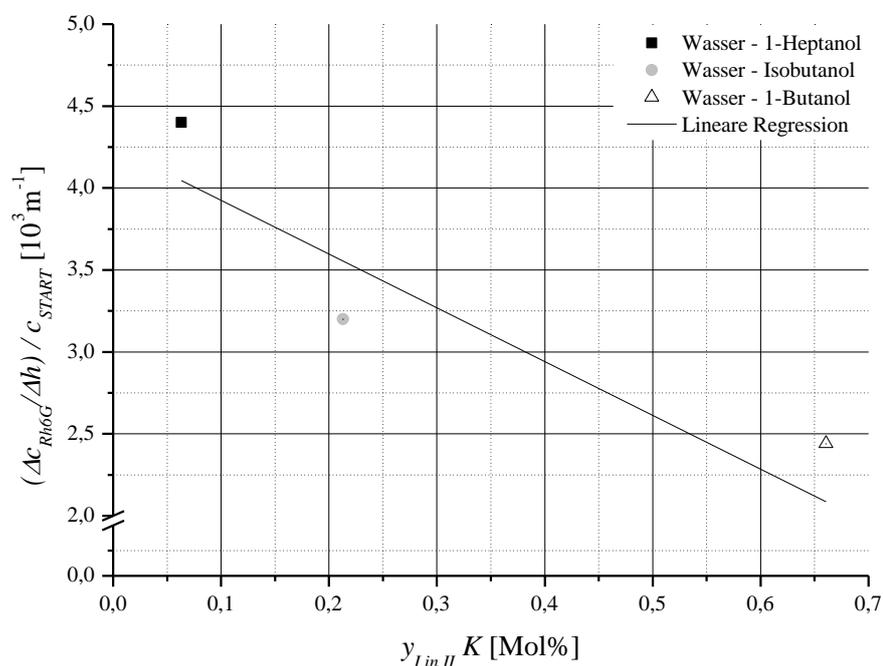


Abbildung 6.6: Darstellung der Größe des normierten Phasengrenzgradienten $(\Delta c_{Rh6G}/\Delta h)/c_{START}$ in Abhängigkeit der Größe der Mischungslücke $y_{I \text{ in } II}$

Wie bei den anderen charakteristischen Zusammenhängen, wird ebenfalls eine lineare Abhängigkeit angenommen. Für eine bessere Bewertung der funktionalen Beziehung sind Daten weiterer Stoffsysteme erforderlich, die im Rahmen weiterführender Forschungsarbeiten gesammelt werden müssen.

7. Modellansatz für den Stoffdurchgang

7.1 MAXWELL-STEFAN-Gleichung

Für die Erstellung eines geeigneten physikalisch begründeten Ansatzes ist es notwendig, sowohl die qualitativen als auch die quantitativen Interpretationen aus Kapitel 6 der experimentell ermittelten Konzentrationsprofile mit heranzuziehen. In der Diskussion wurden bereits einige Vorschläge gemacht, was die Gründe für diese derart gestalteten Profile sein können.

Basierend auf den experimentellen Untersuchungen und deren Diskussion wird davon ausgegangen, dass es nicht möglich ist, den Stofftransport zwischen zwei Phasen durch simple Kopplung von zwei Diffusionsansätzen mit einer Nebenbedingung an der Phasengrenze zu beschreiben. Nur für den Bereich in einiger Entfernung von der Phasengrenze besitzen die bekannten Stofftransportvorgänge Gültigkeit und können mittels eines einfachen instationären Diffusionsansatzes nach FICK oder MAXWELL-STEFAN berechnet werden. Als geeigneter Ansatz für die Modellierung des Stofftransports außerhalb des Phasengrenzbereiches wurde das 2. FICKsche Gesetz (Gleichung 2.1) gewählt (z. B. in [CUS97]).

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial s} \left(D \cdot \frac{\partial x_i}{\partial s} \right) \quad 7.1$$

Für den Phasengrenzbereich soll die von GIBBS [GIB06] aufgestellte Bedingung, dass im Gleichgewicht das Chemische Potential an der Phasengrenze zwischen den beiden sich berührenden Substanzen gleich sein muss, die Basis für einen neuen Ansatz bilden. D.h. im Phasengrenzbereich erfolgt der Stofftransport aufgrund der Potentialdifferenz, wie bereits in Kapitel 6.1 beschrieben. Der Stofftransport im Phasengrenzbereich kann, wie folgt, durch die MAXWELL-STEFAN-Gleichung (z. B. in [TAY93]) dargestellt werden.

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{x_i}{R \cdot T} \cdot D^{MS} \cdot \sum_{j=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial x_j}{\partial s} \right) \right) \quad 7.2$$

Ein Stofftransport bzw. Konzentrationsausgleich der Lösungsmittel wird vernachlässigt, weil die wässrige sowie die organische Phase im gesättigten Zustand vorliegen. Gleichung 7.2 kann wie folgt vereinfacht und umgeschrieben werden:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{c_i}{R \cdot T} \cdot D^{MS} \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial s} \right) \quad 7.3$$

mit

$$d_i = \frac{c_i}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial s} \quad 7.4$$

als treibendes Potential.

Im Folgenden wird ein gemessenes Konzentrationsprofil auf die MAXWELL-STEFAN-Gleichung zurückgeführt und der Verlauf des Chemischen Potentials betrachtet, um die Gültigkeit des gewählten Ansatzes zu beurteilen.

7.2 Das Chemische Potential

Bevor der Nachweis für die Gültigkeit der MAXWELL-STEFAN-Gleichung in Verbindung mit dem Chemischen Potential als treibendes Potential erbracht wird, ist es notwendig kurz auf das Chemische Potential und seine Gesetzmäßigkeiten einzugehen.

Das Chemische Potential einer Komponente wird durch dessen partielle molare freie Enthalpie beschrieben (z. B. in [NÄS60]).

$$\left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \mu_i \quad 7.5$$

Die Herleitung der Gleichung für das Chemische Potential von Flüssigkeiten erfolgt aus der Bedingung, dass im thermodynamischen Gleichgewicht das Chemische Potential der Gasphase dem Potential der Flüssigphase entsprechen muss und der Partialdruck der Komponente in einer idealen binären Mischung proportional dem Molenbruch der Komponente ist, also dem RAOULTschen Gesetz folgt (z. B. in [NÄS60]).

$$\mu_i = \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln x_i \quad 7.6$$

μ_i^* umschreibt den Standardzustand des reinen Lösungsmittels.

Beim Abweichen des Verhaltens der Lösung vom RAOULTschen Gesetz – Betrachtung des realen Verhaltens – wird ein „effektiver Molenbruch“, die Aktivität, eingeführt, welche die Abweichung vom Idealverhalten ausdrückt (z. B. in [NÄS60]):

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i, \quad 7.7$$

wobei γ_i den Aktivitätskoeffizienten darstellt.

Unter Zusammenführung von Gleichung 7.6 und Gleichung 7.7 ergibt sich das Chemische Potential für reale Lösungen (z. B. in [NÄS60]):

$$\mu_i = \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln(x_i \cdot \gamma_i) \quad 7.8$$

mit folgender Bedingung

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad 7.9$$

Bei ideal verdünnten Lösungen ist das Verhalten der gelösten Substanz ideal im Sinne des HENRYschen Gesetzes, aber weit entfernt vom Zustand der reinen gelösten Substanz. Es muss eine neue Definition für das Chemische Potential aufgestellt werden, welche das HENRYsche Gesetz erfüllt. Die Abweichung vom Idealverhalten wird wieder durch die Aktivität bzw. den Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt. Das Standardpotential μ_i^+ stellt in diesem Fall den Zustand der reinen gelösten Substanz dar:

$$\mu_i = \mu_i^+ + R \cdot T \cdot \ln(x_i \cdot \gamma_i). \quad 7.10$$

Im Gegensatz zum Chemischen Potential in Lösungen verhält sich die gelöste Substanz nun für sehr kleine Konzentrationen ideal. Damit ergibt sich:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad 7.11$$

7.3 Analyse des Modellansatzes

Wie bereits erwähnt, liegt die Zusammensetzung des Phasengrenzbereiches innerhalb der Mischungslücke. Das System ist in diesem Bereich instabil und strebt Zusammensetzungen auf der Binodalen an (Abbildung 5.3, Abbildung 6.1). Die gewöhnlichen Gleichungen für den Aktivitätskoeffizienten bzw. das Chemische Potential sind für diesen Bereich nicht gültig. Folgende Randbedingungen müssen aber erfüllt werden.

1. Im Systemgleichgewicht muss sich über den gesamten Phasengrenzbereich das gleiche Chemische Potential einstellen. Der Wert des Chemischen Potentials entspricht dem Gleichgewichtswert μ_{i_GGW} , der sich für Zusammensetzungen auf der Binodalen

einstellen würde. x_{i_G} bzw. c_{i_G} ist die zugehörige Gleichgewichtskonzentration, welche sich entlang der zugehörigen Konode im Phasengrenzbereich einstellt.

$$\lim_{x_i \rightarrow x_{i_G}} \mu_i = \mu_{i_GGW}, \text{ daraus folgt } \lim_{x_i \rightarrow x_{i_G}} \gamma_i = \gamma_{i_GGW} \quad 7.12$$

2. Die gelöste Substanz, die Übergangskomponente, verhält sich bei sehr geringen Konzentrationen ideal. Gleichung 7.11 muss erfüllt werden.

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1, \text{ daraus folgt } \lim_{x_i \rightarrow 0} \mu_i = -\infty, \quad 7.13$$

Mit Hilfe des Differenzenverfahrens und numerischer Integration wird mit der MAXWELL-STEFAN-Gleichung (Gleichung 7.3) aus einem Konzentrationsprofil der Verlauf des Chemischen Potentials berechnet. D.h.:

$$\frac{dc_i}{dt} = D^{MS} \frac{d}{ds}(d_i) \text{ bzw. } d_i = \frac{1}{D^{MS}} \int \frac{dc_i}{dt} ds \quad 7.14$$

mit

$$d_i = \frac{c_i}{R \cdot T} \cdot \frac{d\mu_i}{dc_i} \cdot \frac{dc_i}{ds} \text{ bzw. } \frac{d\mu_i}{dc_i} = \frac{d_i \cdot R \cdot T}{c_i \cdot \frac{dc_i}{ds}} \quad 7.15$$

und

$$\mu_i = \int \frac{d\mu_i}{dc_i} dc_i. \quad 7.16$$

Die Analyse erfolgt zuerst rein qualitativ. Auf Grundlage des berechneten Thermodynamischen Faktors (Anhang III - 2) wurde angenommen, dass der MAXWELL-STEFAN-Diffusionskoeffizient annähernd dem experimentell bestimmten FICKSchen Diffusionskoeffizienten entspricht.

Der Funktionsverlauf in Abbildung 7.1 zeigt, dass das treibende Potential mit zunehmender Zeit gegen Null läuft, d.h., dass mit Annäherung an das Systemgleichgewicht die Stoffströme im Phasengrenzbereich sinken bis kein Stofftransport mehr stattfindet. Dieser Verlauf entspricht der erwarteten Vorstellung.

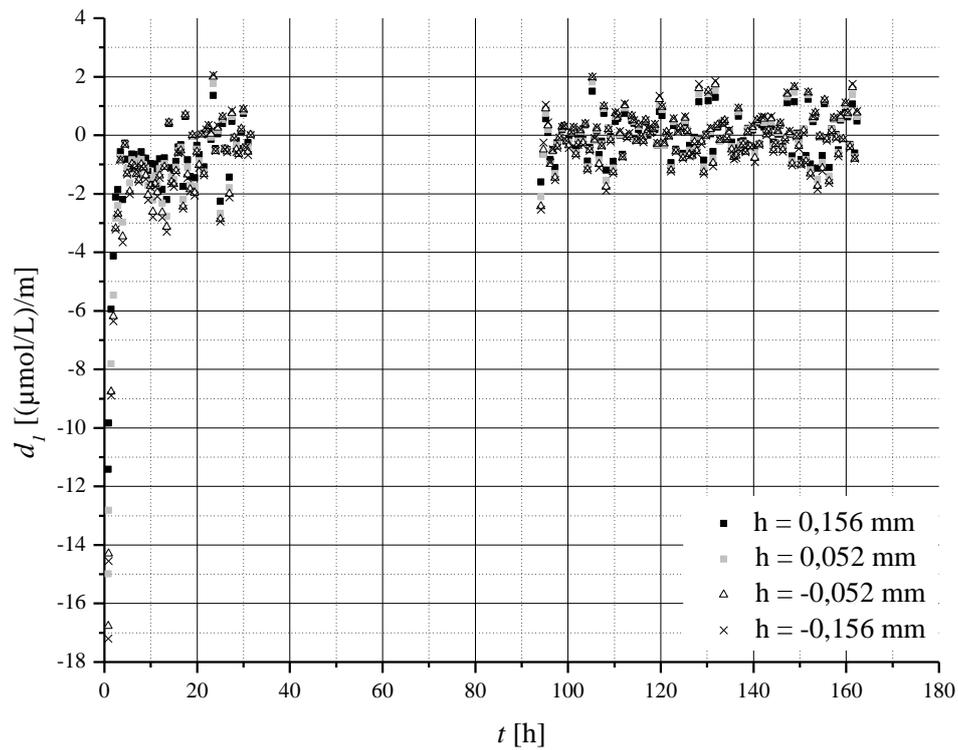


Abbildung 7.1: Darstellung des treibenden Potentials d_I für verschiedene Orte im Phasengrenzbereich in Abhängigkeit von der Zeit t

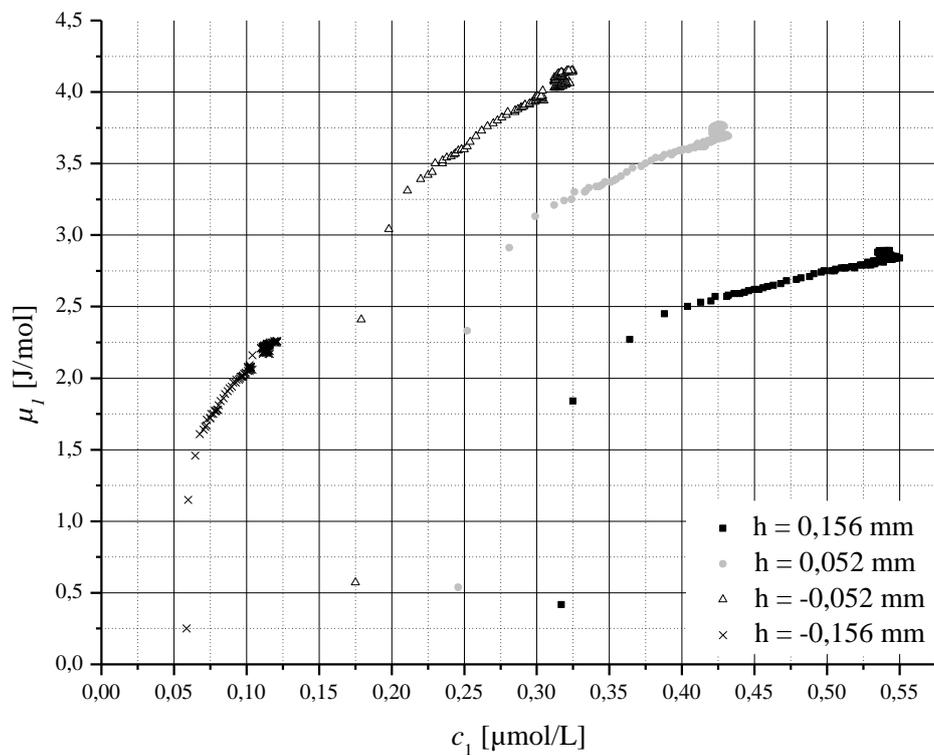


Abbildung 7.2: Darstellung des Chemischen Potentials μ_I in Abhängigkeit der Konzentration c_I

Mit Hilfe des treibenden Potentials d_I lässt sich mit den Gleichungen 7.15 und 7.16 das Chemische Potential orts- und zeitaufgelöst ermitteln. In Abbildung 7.2 ist das Chemische Potential in Abhängigkeit der Konzentration für ausgewählte Orte im Phasengrenzbereich dargestellt.

An allen Orten im Phasengrenzbereich zeigt das Chemische Potential in Abhängigkeit der Konzentration einen exponentiellen Verlauf mit dem gleichen Wachstumsverhalten.

Bei der Betrachtung ist zwischen wässriger ($h < 0$ mm) und organischer Phase ($h > 0$ mm) zu unterscheiden. In der wässrigen Phase wird die Transferkomponente vorgelegt, d.h. die Konzentration an einem Ort sinkt von der Startkonzentration auf den Gleichgewichtswert bzw. den Extremwert (Konzentrationsprofil Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5). Entsprechend Bedingung (Gleichung 7.12) sollte sich währenddessen das Chemische Potential μ_1 exponentiell einem konstanten Wert, dem Gleichgewichtswert μ_{1_GGW} , annähern. Dies wird in den Verläufen in der wässrigen Phase nicht wiedergegeben, mit Annäherung an den Gleichgewichtswert steigt das Chemische Potential exponentiell an.

In der organischen Phase hingegen ist die Konzentration der Transferkomponente anfänglich Null, d.h. die Konzentration steigt, bis sie den Gleichgewichtswert erreicht hat, während μ_1 sich einem konstanten Wert annähert. Im Fall der organischen Phase wird dieses Verhalten in Abbildung 7.2 richtig widerspiegelt. Die Gleichgewichtswerte, denen sich das Chemische Potential annähert, sind dabei ortsabhängig. Die Bedingung (Gleichung 7.12), dass im Systemgleichgewicht das Chemische Potential im Phasengrenzbereich ortsunabhängig ist und dem Chemischen Potential der Bulkphasen entspricht, wird nicht erfüllt.

Daraus folgt, dass der Konzentrationsverlauf im Phasengrenzbereich, wie er in dieser Arbeit gemessen wurde, nicht allein mit dem Chemischen Potential als treibendes Potential und mit Hilfe der MAXWELL-STEFAN-Gleichung beschrieben werden kann, wenn die Randbedingungen für das Chemische Potential bzw. den Aktivitätskoeffizienten, wie in Kapitel 7.2 beschrieben, berücksichtigt werden.

8. Ergebnisdiskussion

Die vorliegende Arbeit basiert auf den Forschungen von MÜHLFRIEDEL & BAUMANN [MÜH00, BAU01, MÜH03]. Sie untersuchten Stoffaustauschprozesse an Flüssig-Flüssig-Phasengrenzen. Als Messverfahren setzten sie die Laserinduzierte Fluoreszenz ein. Dabei handelt es sich um eine hochauflösende, non-invasive Methode zur Bestimmung von Grauwertfeldern, die mittels geeigneter Kalibrierungen in Konzentrationsfelder umgerechnet werden können.

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurde das Messverfahren von MÜHLFRIEDEL & BAUMANN [MÜH00, BAU01, MÜH03] weiterentwickelt und fortführende Untersuchungen und Betrachtungen hinsichtlich des Auflösungsvermögens und der Darstellung des Phasengrenzgradienten wurden durchgeführt. Drei weitere Wasser-Alkohol-Systeme wurden untersucht. Rh 6G als Transferkomponente wurde beibehalten. Es wurde der Einfluss der Systemeigenschaften auf den Diffusionskoeffizienten der Transferkomponente in der jeweiligen Phase und den ausgebildeten Phasengrenzgradienten sowohl im Systemgleichgewicht als auch während des Stofftransportprozesses untersucht. Es folgte ein Erklärungsansatz für die Konzentrationsverläufe im Phasengrenzbereich auf Basis dessen ein Modellansatz geprüft wurde.

Für die Untersuchung der Auflösung der Messeinrichtung wurden in dieser Arbeit neben den von MÜHLFRIEDEL & BAUMANN [MÜH03] eingesetzten Objektiven, weitere höher auflösende Objektive für die Untersuchungen herangezogen. Die experimentelle Systemauflösung für alle Objektive wurde bestimmt. Mit deren Kenntnis wurde der Gradient an einer Flüssig-Flüssig-Phasengrenze eines Systems im Gleichgewicht und im Nichtgleichgewicht untersucht. Die Untersuchungen zeigten, dass sich ab einer Systemauflösung von 20 μm die Größe des Phasengrenzgradienten nicht mehr ändert. D.h. dass es mit den realisierbaren Systemauflösungen möglich ist, den Phasengrenzgradienten unverfälscht wiederzugeben, und dass der über einen Bereich von 0,5 bis 2 mm gemessene Phasengrenzgradient der Realität entspricht.

Ein weiteres wesentliches optisches Problem stellt der Meniskus, der sich zwischen den beiden Phasen und der Glaswand der Messküvette ausbildet, dar. Der Meniskus wird zwar durch ein geeignetes Silanisierungsverfahren minimiert, kann aber nicht vollständig unterdrückt werden. Anhand eines realen konkaven und konvexen Meniskus wurde das Brechungsverhalten des Fluoreszenzlichtes am Meniskus berechnet. Die Berechnungen

zeigen, dass der Meniskus unabhängig von dessen Ausprägung das gemessene Grauwertprofil nur unwesentlich beeinflusst.

Damit wurde gezeigt, dass die Messanordnung durchaus geeignet ist, Konzentrationsverläufe auch im Phasengrenzbereich zu erfassen bzw. dass die gemessenen Phasengrenzgradienten nicht das Ergebnis einer zu geringen Systemauflösung oder anderer optischer Effekte sind.

Die Stoffübertragungsversuche erfolgten mit den Stoffsystemen Wasser–Isobutanol, Wasser-1-Heptanol und Wasser–1-Decanol bei einer Versuchstemperatur von 20°C unter Variation der Startkonzentration. Ausgenommen ist das System Wasser–1-Decanol, denn aufgrund einer verhältnismäßig langen Versuchszeit wurden für dieses System die Versuche nur für eine Startkonzentration durchgeführt. In allen Versuchen waren die Lösungsmittel wechselseitig gesättigt, um zusätzliche Diffusionsprozesse zu minimieren. Die Transferkomponente wurde aufgrund des besseren Lösungsverhaltens im Alkohol in der wässrigen Phase vorgegeben.

Die Ergebnisse werden in Form zweidimensionaler Grauwertbilder repräsentiert. Diese werden durch eine geeignete Mittelwertbildung und Kalibrierfunktion in eindimensionale Konzentrationsprofile umgerechnet.

Alle ermittelten Konzentrationsprofile weisen bestimmte Charakteristika auf. In der abgebenden, wässrigen Phase stellt sich relativ schnell ein negativer Konzentrationsgradient ein, der in einem Minimum endet. Über die Phasengrenze steigt die Konzentration stark an, bis sie ein Maximum in der organischen oder aufnehmenden Phase erreicht hat. Das Maximum liegt dabei weit über dem Systemgleichgewichtswert. An das Maximum schließt sich wieder ein negativer Konzentrationsgradient an, welcher in die Bulkkonzentration mündet. Die Ausdehnung des Phasengrenzbereiches, der Bereich zwischen Maximum und Minimum, beträgt 0,5 – 2 mm.

Das Maximum und Minimum bei den Systemen Wasser–Isobutanol und Wasser-1-Heptanol bleiben während der Versuchszeit bestehen und nähern sich einem konstanten Wert an. Beim System Wasser–1-Decanol hingegen entsteht in der aufnehmenden Phase ein zweites Maximum und in der abgebenden Phase gleichen sich die Bulkkonzentration und das Minimum noch während der Versuchszeit an.

Diese Profile bestätigen die Annahme eines dreidimensionalen Bereiches für eine Phasengrenze anstatt einer Sprungfläche. Auch die Ausbildung des Maximums und des Minimums in den äußeren Gebieten des Phasengrenzbereiches entsprechen der Vorstellung einer sofortigen Gleichgewichtseinstellung an einer Phasengrenze. Als Besonderheit ist aber

aufzuzeigen, dass der Maximum- und der Minimumwert oberhalb der erzwungenen Gleichgewichtswerte des Systems liegen.

Für jedes Stoffsystem wurden die Diffusionskoeffizienten berechnet. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten stimmen in ihrer Größenordnung mit den in der Literatur gefundenen Daten sehr gut überein. Auch der Einfluss der Viskosität, definiert in der STOKES-EINSTEIN-Beziehung, spiegelt sich in den berechneten Koeffizienten wider. Eine Ausnahme stellt der Diffusionskoeffizient im Wasser-1-Decanol-System sowohl in der wässrigen als auch organischen Phase dar. Der Koeffizient ist in der organischen Phase zwar kleiner als in der wässrigen Phase, aber die STOKES-EINSTEIN-Beziehung in Bezug auf die anderen Stoffsysteme wird nicht erfüllt. Es wurde angenommen, dass im Stoffsystem Wasser-1-Decanol noch andere Transportprozesse eine Rolle spielen. Dies würde auch die andersartigen Profile für dieses Stoffsystem erklären.

Ein möglicher Erklärungsansatz für den prinzipiellen Profilverlauf im Phasengrenzbereich erfolgte anhand des Phasendiagramms und mit Hilfe des Chemischen Potentials als treibende Kraft. Das System gerät durch den ersten Stoffaustausch nach dem Überschreiten ins Nichtgleichgewicht. Es stellt sich eine Zusammensetzung innerhalb der Mischungslücke ein. Durch den Ausgleich des Chemischen Potentials versucht das System den Gleichgewichtszustand wieder herzustellen, d.h. das System strebt beiderseits des Phasengrenzbereiches bzw. auf der Binodalen komplementäre Gleichgewichtswerte einer Konode an, welche auch oberhalb der Systemgleichgewichtswerte liegen können.

In dieser Arbeit wurde besonderer Wert auf eine Stoffsystemvielfalt gelegt. Es wurden insgesamt drei Wasser-Alkohol-Systeme untersucht. Die Alkohole weisen stark unterschiedliche Viskositäten und Mischungslücken zu Wasser auf. Der Einfluss der Stoffsystemeigenschaften auf die Profilcharakteristika wurde auf funktionelle Zusammenhänge untersucht. In die Betrachtungen wurden die Versuchsergebnisse von MÜHLFRIEDEL [MÜH03] einbezogen. Es zeigte sich, dass das Verhältnis der Extremkonzentrationen unabhängig von der Startkonzentration ist und sich linear zum Verteilungskoeffizienten verhält. Das System Wasser-1-Decanol wurde vernachlässigt, da, wie bereits beschrieben, in diesem System zusätzliche Transportprozesse auftraten. Die Ausdehnung des Phasengrenzgradienten erwies sich ebenfalls als linear abhängig von der Größe der Mischungslücke Wasser-Alkohol. Die Kenntnis über diese Stoffsystemabhängigkeiten kann später für die Entwicklung eines stoffübergreifenden Modellansatzes von Bedeutung sein.

Die Transportprozesse in den Bulkphasen können sehr einfach durch das 2. FICKSche Gesetz beschrieben werden. Bei den Prozessen innerhalb des Phasengrenzbereiches ist dies nicht so einfach, da neben den diffusiven Prozessen noch andere treibende Potentiale auftreten. Der Profilverlauf wurde in diesem Bereich mit Hilfe des Chemischen Potentials erklärt. Auf Basis dessen wurde ein Modellansatz entwickelt und geprüft. Zugrunde gelegt wurde die MAXWELL-STEFAN-Gleichung. Zur Eignung des Ansatzes wurde ein gemessenes Konzentrationsprofil auf den Verlauf des Chemischen Potentials in Abhängigkeit der Konzentration an verschiedenen Orten im Phasengrenzbereich zurückgeführt. Das Chemische Potential muss bestimmte Randbedingungen erfüllen. So muss einerseits im Systemgleichgewicht der Wert des Chemischen Potentials ortsunabhängig sein. Andererseits muss sich das Chemische Potential an jedem Ort im Phasengrenzbereich exponentiell dem Systemgleichgewichtswert annähern. Die Rückführung zeigte, dass zwar mit zunehmender Versuchszeit das treibende Potential in seiner Gesamtheit gegen Null geht, aber der reine Verlauf des Chemischen Potentials die Randbedingungen nicht erfüllt. Die Beschreibung der Transportvorgänge im Phasengrenzbereich mit Hilfe der MAXWELL-STEFAN-Gleichung und des Chemischen Potentials ist auf diese Weise unter Einhaltung der Randbedingungen nicht möglich.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Für eine bessere Beschreibung der Transportkinetik bei Stoffübertragungsprozessen in Mehrkomponentensystemen ist vor allem die Kenntnis über die Vorgänge im Phasengrenzbereich erforderlich. Dieser ist aber aufgrund der messtechnischen Möglichkeiten nur sehr schwer zugänglich, da viele Messverfahren entweder nicht berührungslos oder nur mit zu geringer Auflösung funktionieren. Eine vollständige Beschreibung der Stoffübertragung bzw. des Stoffaustausches zwischen zwei Flüssigphasen ist deshalb bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht möglich. Dies ist aber von besonderem Interesse, da die gängigen Modellvorstellungen von einer zweidimensionalen Grenzfläche ausgehen, die keinen Einfluss auf den Stofftransportprozess ausübt und an der sich alle Eigenschaften sprunghaft ändern. Die Komponenten des Systems befinden sich an der Grenzfläche im thermodynamischen Gleichgewicht. Erst seit den letzten Jahrzehnten existiert die Modellvorstellung, dass die Grenzfläche ein Übergangsbereich ist, in dem sich alle Eigenschaften kontinuierlich ändern und stark von Druck und Temperatur abhängig sind.

MÜHLFRIEDEL & BAUMANN [MÜH00, BAU01, MÜH03] untersuchten mit Laserinduzierter Fluoreszenz eine ruhende Flüssig-Flüssig-Phasengrenze, die sie mit hinreichender Genauigkeit auflösen konnten. Ihre gemessenen Konzentrationsprofile zeigten im Phasengrenzbereich einen Gradienten mit einer Ausdehnung, die weit über dem Auflösungsvermögen der entsprechenden Messanordnung lag.

Die vorliegende Arbeit führt die Forschungen von MÜHLFRIEDEL & BAUMANN weiter. Die Versuchsanordnung wurde weiterentwickelt und ihre Fähigkeit, den Phasengrenzgradienten ausreichend optisch aufzulösen und unverfälscht widerzugeben, qualitativ und quantitativ bewertet.

Stofftransportuntersuchungen mit drei weiteren Wasser-Alkohol-Systemen (Isobutanol, 1-Heptanol, 1-Decanol) über eine ruhende Flüssig-Flüssig-Phasengrenze wurden durchgeführt. Rh 6G als Transferkomponente wurde beibehalten. Es wurde der Einfluss der Systemeigenschaften auf den Diffusionskoeffizienten der Transferkomponente in der jeweiligen Phase und den ausgebildeten Phasengrenzgradienten sowohl im Systemgleichgewicht als auch während des Stofftransportprozesses untersucht.

Die erhaltenen Konzentrationsprofile sind durch einen positiven Konzentrationsgradienten über die Phasengrenze charakterisiert. Der Gradient beginnt in der wässrigen Phase mit einem Minimum und endet in der organischen Phase in einem Maximum. Das Minimum und

Maximum entsprechen nicht den Systemgleichgewichtswerten sondern liegen oberhalb von ihnen. Erklärt wird dieses Verhalten anhand des Phasendiagramms und mit Hilfe des Chemischen Potentials als treibende Kraft.

Auf Basis dessen wurde ein Modellansatz geprüft, indem das Chemische Potential in die MAXWELL-STEFAN-Gleichung eingebunden wurde. Aus dieser Gleichung wurde das Chemische Potential aus den experimentellen Daten berechnet. Es zeigte sich, dass dieser Ansatz nicht geeignet ist, den Konzentrationsverlauf im Phasengrenzbereich zu beschreiben.

Ein abweichendes Verhalten im Konzentrationsverlauf und bei den Profilcharakteristika wurde für das System Wasser–1-Decanol festgestellt. Begründet wurde dies durch zusätzliche Transportprozesse, die durch das Überschichten in das System eingebracht werden und aufgrund der hohen Viskosität des 1-Decanols nur sehr langsam abklingen. Die Daten dieses Stoffsystems konnten für die Gesamtauswertung nicht herangezogen werden. Dafür war es möglich, Ergebnisse von MÜHLFRIEDEL [MÜH03] in die Betrachtung einzubeziehen.

MÜHLFRIEDEL [MÜH03] formulierte in ihrer Arbeit mehrere Vorschläge für weiterführende Untersuchungen, wie z. B. Erhöhung der Stoffsystemvielfalt durch Einsatz höherer, einwertiger Alkohole als 1-Butanol, weitere Experimente mit strömungsbeaufschlagten Phasengrenzen bei einer verbesserten optischen Auflösung und Untersuchungen an Vierkomponentensystemen, in denen der Fluorophor die Transferkomponente lediglich markiert.

In dieser Arbeit lag der Schwerpunkt auf der Stoffsystemvielfalt. Es wird trotzdem empfohlen, noch weitere Wasser-Alkohol-Systeme zu untersuchen, um die Stoffabhängigkeiten der Profilcharakteristika besser interpretieren zu können.

Weiterhin sollte nach einer Möglichkeit gesucht werden, wie man die auftretenden Konvektionen beim Überschichten der Phasen minimieren kann, um auch höherviskose Systeme untersuchen zu können.

Es wurde nach einem neuen Modellansatz gesucht, der aber nicht das erwartete Ergebnis erzielte. Es wird vorgeschlagen, auf Basis des Ansatzes von MÜHLFRIEDEL [MÜH03] weiterzuarbeiten und die Stoffabhängigkeiten zu integrieren.

Die sonstigen von MÜHLFRIEDEL [MÜH03] vorgeschlagenen weiterführenden Arbeiten werden befürwortet.

10. Nomenklatur

10.1 Lateinische Buchstaben

Symbol	Bezeichnung	Einheit
<i>A</i>	Kalibrierparameter	GW
<i>a</i>	Kalibrierparameter	GW
<i>a</i>	Aktivität	-
<i>a₁</i>	Kalibrierparameter	GW/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}$)
<i>A</i>	Fläche	m^2
<i>B</i>	Kalibrierparameter	1/mm
<i>b</i>	Kalibrierparameter	1/mm
<i>b₁</i>	Kalibrierparameter	1/mm
<i>b₂</i>	Kalibrierparameter	1/($\text{mm}\cdot\mu\text{mol/L}$)
<i>C_i</i>	Modellparameter (NRTL-Modell)	-
<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum [$2,9979245\cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$]	m/s
<i>c</i>	Konzentration	mol/L
<i>c_{MIN}</i>	Minimumkonzentration in der wässrigen Phase	$\mu\text{mol/L}$
<i>c_{MAX}</i>	Maximumkonzentration in der organischen Phase	$\mu\text{mol/L}$
<i>d_i</i>	Triebkraft	m^{-1} bzw. ($\mu\text{mol/L}$)/m
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient	m^2/s
<i>E</i>	Energie	J
<i>F</i>	Fläche unterhalb des korrigierten Fluoreszenzspektrums	m^2
<i>G_{ij}</i>	Modellparameter (NRTL-Modell)	-
<i>g_{ij}</i>	Stoffsystemabhängiger Modellparameter (NRTL-Modell)	-

h	PLANCKsches Wirkungsquantum [$6,626179 \cdot 10^{-34}$ J s]	J·s
h	Höhe	m
I	Lichtintensität	W/cm ²
I_F	Fluoreszenzintensität	W/cm ²
I_0	Anregungsintensität	W/cm ²
I	Lichtintensität (Angabe in Grauwerten)	GW
J	Stoffstromdichte	mol/(mm ² ·s)
K	NERNSTscher Verteilungskoeffizient	-
M	Molare Masse	g/cm ³
m	Masse	g
n	Stoffmenge	mol
n	Brechungsindex	-
Q_{ij}	Dimensionslose molare freie Exzessenthalpie	-
R	Allgemeine Gaskonstante [8,314 J/(K·mol)]	J/(K·mol)
r	Radius	m
S_i	Modellparameter (NRTL-Modell)	-
S_n	Singulett-Zustand n-ter Ordnung	-
S_n^*	Angeregter Singulett-Zustand n-ter Ordnung	-
S_0	Grundzustand	-
s	Oberflächenerneuerungsrate	1/s
s	Weg	m
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
T_n	Triplet-Zustand n-ter Ordnung	-
TR	Transmissionsgrad	

V_b	Molvolumen der gesättigten Flüssigkeit am Siedepunkt bei Normaldruck	cm^3/mol
V_c	kritisches Volumen	cm^3/mol
V_{SVD}	Verhältnis Strahlverteilungsdichte	-
x	Stoffmengenanteil	-
y	Molanteil	Mol%

10.2 Griechische Buchstaben

Symbol	Bezeichnung	Einheit
α	Extinktionskoeffizient	$1/(\text{mol}\cdot\text{cm})$
α_{ij}	Stoffsystemabhängiger Modellparameter (NRTL-Modell)	-
β	Stoffübergangskoeffizient	m/s
Γ	Thermodynamischer Faktor	-
γ	Frequenz	1/s
γ	Aktivitätskoeffizient	-
δ	Standardabweichung	%
δ_{ij}	Kronecker-Delta der Komponente i in Mischung j	-
δ_c	Konzentrationsgrenzschicht	m
ε_{ij}	Modellparameter (NRTL-Modell)	-
η	dynamische Viskosität	Pa·s
λ	Wellenlänge	nm
λ_{em}	Wellenlänge des Maximums im Absorptionsspektrum	nm
λ_{ex}	Wellenlänge des Maximums im Emissionsspektrum	nm
μ	Chemisches Potential	J/mol
τ	Kontaktzeit	s

τ_{ij}	Modellparameter (NRTL-Modell)	-
Φ	Fluoreszenzquantenausbeute	-
Φ	Verweilzeitverteilung	1/s
Φ	Assoziationsfaktor	-

10.3 Tiefgestellte Indizes

Bulk	Bulk- bzw. Kernphase
F	Fluoreszenz
exp	experimentell
G	Gleichgewicht im Phasengrenzbereich
GGW	Gleichgewicht in der Bulkphase
i	Komponente i
MAX	Maximum
MB	Massenbilanz
MIN	Minimum
MW	Mittelwert
PG	Phasengrenze
START	Zeitpunkt t=0
I	wässrige Phase
II	organische Phase

10.4 Hochgestellte Indizes

MS	MAXWELL-STEFAN
o	stark verdünnte Lösung

11. Literaturverzeichnis

- [BAE96] BAEHR, H.D., STEPHAN, K.
Wärme- und Stoffübertragung.
Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2004
- [BAU01] BAUMANN, K.-H., MÜHLFRIEDEL, K.
Mass transfer and concentration profiles near phase boundaries.
Int. J. Therm. Sci. 40 (2001), 425-436
- [BEC91] BECKER, H.G.O.
Einführung in die Photochemie.
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1991
- [BOL94] BOLTZMANN, L.
Zur Integration der Diffusionsgleichung bei variabln Diffusionskoeffizienten.
Wied. Ann. D. Phys. 53 (1894) 13, 955-964
- [BÜN87] VON BÜNAU, G., WOLFF, T.
Photochemie. Grundlagen, Methoden, Anwendungen.
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1987
- [BOR01] BORG, A., BOLINDER, J., FUCHS, L.
Simultaneous velocity and concentration measurement in the near field of a
turbulent low-pressure jet by digital particle image velocimetry–planar laser-
induced fluorescence.
Exp. In Fluids 31 (2001), 140-152
- [CUS97] CUSSLER, E.L.
Diffusion, mass transfer in fluid systems.
Cambridge University Press, New York, 1997
- [DAN51] DANCKWERTS, P.V.
Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption.
Ind. Eng. Chem. 43 (1951) 6, 1460-1467
- [DIA86] DIALER, K., ONKEN, U., LESCHONSKI, K.
Grundzüge der Verfahrenstechnik und Reaktionstechnik.
Carl Hanser Verlag, München Wien, 1986

- [EGG99] EGGELING, C., WIDENGREN, J., RIGLER, R., SEIDEL, C. A. M.
Photostability of fluorescent dyes for single-molecule spectroscopy.
in: Rettig et al. (HRSG.): Applied fluorescence in chemistry, biology and
medicine.
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1999
- [GIB06] GIBBS, J.W.
On the Equilibrium of Heterogeneous Substances.
in: The Scientific Papers of J. Willard Gibbs.
Longmans, Green, and Co., New York, 1906
- [GNE04] GNEIST, G., SCHOLLENBERGER, S., BART, H.-J.
Stoffaustauschmessungen an Einzeltropfen mittels Laser induzierter
Fluoreszenz (LIF).
Chem. Ing. Techn. 76 (2004) 5, 1072-1077
- [GUG33] GUGGENHEIM, E. A., ADAM, N. K.
The Thermodynamics of Adsorption at the Surface of Solutions.
Proc. R. Soc. Lond. A139 (1933), 218-225, doi: 10.1098/rspa.1933.0015
- [GUI90] GUILBAULT, G.G.
Practical Fluorescence.
Marcel Dekker, Inc., New York, 1990
- [HAM80] HAMPE, M.J.
Zur Thermodynamik der Transportprozesse in Grenzflächensystemen.
Dissertation, Technische Universität München, 1980
- [HAM91] HAMPE, M.J., SCHERMULY, W., BLAß, E.
Decrease of diffusion coefficients near bimodal states of liquid-liquid
systems.
Chem. Eng. Technol. 14 (1991), 219-225
- [HAR62] HARRIOT, P.
Mass transfer to particles: Part I. Suspended in agitated tanks.
AIChE Journal 8 (1962) 1, 93-101
- [HEC94] HECHT, E.
Optik.
Addison-Wesley Deutschland GmbH, Bonn, 1994

- [HIG35] HIGBIE, R.
The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure.
American Inst. of Chem. Eng. (1935), 365-389
- [HJE03] HJERTAGER, L. K., HJERTAGER, B. H., DEEN, N.G., SOLBERG, T.
Measurement of turbulent mixing in a confined wake flow using combined PIV and PLIF.
Canad. J. Chem. Eng. 81 (2003), 1149-1158
- [IMA55] IMAMURA, M., KOIZUMI, M.
Irreversible photobleaching of the solution of fluorescent dyes.
I. Kinetic studies on the primary process.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 28 (1955), 117-124
- [JOE02] JOERIS, K., SCHEPER, T.
Ortsaufgelöste Untersuchung von Stofftransportprozessen an Flüssig/Flüssig-Phasengrenzen.
Chem. Ing. Techn. 74 (2002) 1-2, 56-59
- [KIN66] KING, C.J.
Turbulent liquid phase mass transfer at a free gas-liquid interface
Ind. Eng. Chem. Fundamen. 5 (1966) 1, 1-8
- [KIS63] KISHINEVSKII, L.M.
Cross sections for inelastic atomic collisions.
Engl. transl. Bull. Akad. Sci. USSR Phys. Ser. 20 (1963), 1433-1438
- [KOL65] KOLAR, V.
Heat transfer in turbulent flow of fluids through smooth and rough tubes.
Int. J. Heat and Mass Transfer 8 (1965) 4, 639-653
- [KRA04] KRAUME, MATTHIAS
Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik – Grundlagen und apparative Umsetzungen.
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004
- [LAM09] LAMBERT, J.
Untersuchung von Flüssig-flüssig-Phasengrenzen mit ortsauflösender NMR-Spektroskopie.
Angew. Chem., 121 (2009), 6461-6463

- [LEV62] LEVICH, V. G.
Physicochemical Hydrodynamics.
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962
- [LEW24] LEWIS, W.K., WHITMAN, W.G.
Principles of gas absorption.
Ind. and Eng. Chem. 16 (1924) 12, 1215-1220
- [LOH01] LOHNER, H., CZISCH, C., LEHMANN, P., BAUCKHAGE, K.
Mass transfer processes in liquid-liquid systems with surfactants.
Chem. Eng. Technol. 24 (2001), 1157-1163
- [MER86] MERSMANN, A.
Thermische Trenntechnik.
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986
- [MIL94] MILLIES, M., VON BOSE, ST., MEWES, D.
Einfluß der Dilatation einer ebenen Phasengrenzfläche auf den
Stoffdurchgang.
Wärme –und Stoffübertragung 30 (1994), 17-26
- [MÖR00] MÖRTERS, M., BART, H.-J.
Fluorescence-indicated mass transfer in reactive extraction.
Chem. Eng. Technol. 23 (2000) 4, 353-359
- [MÜH00] MÜHLFRIEDEL, K., BAUMANN, K.-H.
Concentration measurement during mass transfer across liquid-phase
boundaries using planar induced fluorescence (PLIF).
Exp. in Fluids 28 (2000), 279-281
- [MÜH03] MÜHLFRIEDEL, K.
Stoffaustauschprozesse an Flüssig-flüssig-Phasengrenzen.
Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003
- [MÜN96] MÜNSTERER, T.
LIF investigation of the mechanism controlling air-water mass transfer at a
free interface.
Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1996

- [NÄS60] NÄSER, K.-H., LEMPE, D., REGEN, O.
Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure.
VEB Deutscher Verlag Für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1960
- [NER04] NERNST, W.
Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen.
Zeitschrift für physikalische Chemie 47 (1904), 52-55
- [PAR68] PARKER, C.A.
Photoluminescence of Solutions.
Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1968
- [PER96a] PERTLER, M.
Die Mehrkomponenten-Diffusion in nicht vollständig mischbaren
Flüssigkeiten.
Dissertation, Technische Universität München, 1996
- [PER92] PERTLER, M., BLAß, E.
Ficksche Diffusion in der Nähe von Binodalzuständen.
Chem. Ing. Techn. 64 (1992), 794-795
- [PER96b] PERTLER, M., BLAß, E., STEVENS, G.W.
Fickian diffusion in binary mixtures that form two liquid phases.
AIChE Journal 42 (1996) 4, 910-920
- [RUC58] RUCKENSTEIN, E.
A note concerning turbulent exchange of heat or mass with a boundary.
Chem. Eng. Sci. 7 (1958) 4, 265-268
- [SAR12] SARATHI, P., GURKA, R., KOPP, G.A.
A calibration scheme for quantitative concentration measurements using
simultaneous PIV and PLIF.
Exp. in Fluids 52 (2012), 247-259
- [SCH00] SCHMIDT, W.
Optische Spektroskopie. Eine Einführung.
WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000

- [SCH97] SCHOMBACHER, E.H., BAUCKHAGE, K.
Bestimmung von Konzentrationen und Konzentrationsgradienten an Tropfen in ternären Flüssig/Flüssig-Systemen mittels der Regenbogenrefraktometrie.
Chem. Technik 49 (1997) 3, 125 – 131
- [SLA90] SLATTERY, J.C.
Interfacial transport phenomena.
Springer-Verlag, New York, 1990
- [TAY93] TAYLOR, R., KRISHNA, R.
Multicomponent mass transfer.
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1993
- [TOK98] TOKARZ, A.
Stofftransport durch getrennte Phasengrenzflächen.
Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Fortschr.-Ber., VDI Reihe 3, Nr. 552, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 1998
- [TOK99a] TOKARZ, A., MILLIES, M., MEWES, D.
Zur Kopplung von Impuls- und Stofftransport an fluiden Phasengrenzen – Teil 1: Theorie.
Chem. Ing. Techn. 71 (1999), 472-477
- [TOK99b] TOKARZ, A., MILLIES, M., MEWES, D.
Zur Kopplung von Impuls- und Stofftransport an fluiden Phasengrenzen – Teil 2: Experimentelle Ergebnisse.
Chem. Ing. Techn. 71 (1999), 590-593
- [TOK01] TOKARZ, A., MILLIES, M., MEWES, D.
Mass transfer across dilated interfaces.
AIChE Journal 47(2001) 4, 799-812
- [TOO58] TOOR, H. L., MARCHELLO, J. M.
Film-penetration Model for Mass and Heat Transfer.
AIChE Journal 4 (1958) 1, 97-101
- [WAA94] VAN DER WAALS, J.D.
Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderungen.
Z. PHYS. CHEM. 13 (1894), 657-665

- [WAL87] WALKER, D.A.
A fluorescence technique for measurement of concentration in mixing liquids
J. Phys. E: Sci. Instrum. 20 (1987), 217-224
- [WEG07] WEGENER, M., PASCHEDAG, A.R., KRAUME, M.
Experimentelle Untersuchungen sowie 2D- und 3D-Simulationen zum
Stofftransport an Einzeltropfen mit Marangoni-Konvektion.
Chem. Ing. Techn. 79 (2007) 1-2, 73-81
- [WEG10] WEGENER, M., KRAUME, M., PASCHEDAG, A.R.
Der Einfluss grenzflächenaktiver Substanzen auf den Stofftransport an
sphärischen und deformierbaren Einzeltropfen in marangonidominierten
Flüssig/Flüssig-Systemen.
Chem. Ing. Techn. 82 (2010) 9, 2356
- [WEI81] WEIB, S.
Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden / Teil 7 – Stoffwerte.
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981
- [WOL99] WOLF, S.
Phasengrenzkonvektionen beim Stoffübergang in Flüssig-flüssig-Systemen.
Dissertation, Technische Universität München, 1998, Fortschr.-Ber., VDI
Reihe 3, Nr. 584, VDI Verlag, Düsseldorf, 1999
- [WOL93] WOLFBEIS, O.S.
Fluorescence Spectroscopy. New Methods and Applications.
Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1993
- [WOT06] WOTHE, D.
Messen des Stofftransportes durch die Phasengrenze nicht mischbarer
Flüssigkeiten.
Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover 2006,
<http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01dh07/526302291.pdf>
- [YOU05] YOUNG, T.
An Essay on the Cohesion of Fluids.
Phil. Trans. R. Soc. Lond. 95 (1805), 65-87, doi: 10.1098/rstl.1805.0005

12. Anhang

12.1 Anhang I: Abbildungen/Erläuterungen

Anhang I - 1: STOKES-Fluoreszenz

Die meisten Moleküle befinden sich bei Raumtemperatur im niedrigsten Schwingungsniveau des Grundzustandes. Bei Absorption von entsprechenden Lichtquanten gehen sie in einen höheren Zustand, den Singulett-Zustand (S-Zustand), über. Zur Verdeutlichung ist im Anhang I - 3 das JABLONSKI-Diagramm abgebildet, das eine schematische Darstellung der Energieniveaus zeigt. Bei mehreren Zusammenstößen können die Elektronen auch in Singulett-Zustände höherer Ordnung S_n übergehen. Die Emission von Licht erfolgt aber nur aus dem ersten Singulett-Zustand S_1 . Eine Ausnahme bildet Azulen, das aus dem zweiten Singulett-Zustand S_2 fluoresziert. Deshalb findet zunächst eine strahlungslose Relaxation des Elektrons in den S_1 -Zustand statt. Zur Herstellung eines thermischen Gleichgewichtes wird Energie dissipiert, und das Elektron gelangt in das niedrigste Schwingungsniveau des S_1 -Zustandes ($S_{1(0)}$). Von dem $S_{1(0)}$ -Zustand geht das Elektron unter Emission von Licht in ein höheres Schwingungsniveau des Grundzustandes $S_{0(n)}$ über. Um wieder das thermische Gleichgewicht herzustellen, wird abermals überschüssige Energie dissipiert, bis sich das Elektron im untersten Schwingungsniveau des S_0 -Zustandes befindet. Aufgrund der Dissipation der überschüssigen Energie hat das emittierte Licht eine längere Wellenlänge als das absorbierte und ist somit energieärmer. Diese bathochrome Verschiebung (Verschiebung zu größeren Wellenlängen) ist charakteristisch für jedes individuelle Fluoreszenzmolekül und wird nach ihrem Entdecker als STOKES-Verschiebung bezeichnet. Die Berechnung erfolgt über eine Zahlenwertgleichung [GUI90]:

$$\text{Stokes-Verschiebung} = 10^7 \cdot \left(\frac{1}{\lambda_{ex}} - \frac{1}{\lambda_{em}} \right). \quad 12.1$$

Die Parameter λ_{ex} und λ_{em} stellen die Wellenlängen der Maxima im Absorptions- und Emissionsspektrum dar und sind in der Einheit Nanometer einzusetzen.

Nicht immer wird beim Übergang eines angeregten Moleküls in den elektronischen Grundzustand Licht emittiert. Die Energie kann auch auf andere Moleküle übertragen werden. Dieser Prozess wird als Fluoreszenzlöschung oder -quenching bezeichnet. Weiterhin kann ein strahlungsloser Energieübergang durch (photo-)chemische Reaktionen oder „interne

Energieübertragung“ innerhalb eines Moleküls hervorgerufen werden. Die „internen Energieübertragungen“ werden in zwei Typen unterteilt [BEC91]:

1. „Internal conversion“ sind strahlungslose Übergänge **innerhalb von Singulett- oder Triplet-Zuständen**.
2. Beim „intersystem crossing“ erfolgt der strahlungslose Übergang **zwischen Singulett- und Triplet-Zustand**.

Der Unterschied zwischen Singulett- und Triplet-Zuständen besteht in der Spinnultiplizität [GUI90]. In Triplet-Zuständen besitzen die Drehimpulse der entsprechenden Elektronen gleiche Vorzeichen und sind damit unpaarig. Die Singulett-Zustände, zu welchen auch der Grundzustand gehört, zeichnen sich durch paarige Elektronen aus. Der Übergang vom Singulett- zum Triplet-Zustand setzt eine Änderung der Spinnultiplizität voraus. Dieser Vorgang tritt im Vergleich zu anderen Übergängen im gleichen System sehr selten auf und wird als „spinverboten“ bezeichnet. Deswegen hat der Triplet-Zustand auch eine größere Lebensdauer, weil der umgekehrte Übergang (vom Triplet- zum Singulett-Zustand) aufgrund der Änderung des Spins ebenso selten auftritt. Bekanntes Beispiel dafür ist die Phosphoreszenz. Handelt es sich nicht um spinverbotene Vorgänge, erfolgen die Prozesse in relativ kurzer Zeit ($< 10^{-9}$ s). Die Verweilzeiten der verschiedenen Übergänge sind ebenfalls im JABLONSKI-Diagramm (Anhang I - 3) dargestellt.

Anhang I - 2: Einfluss der Lösungsumgebung

Die Quenchingprozesse werden in dynamisches und statisches Quenching unterschieden. Der dynamische Prozess ist dadurch gekennzeichnet, dass der Fluorophor im angeregten Zustand mit einem Quencher kollidiert und dadurch strahlungslos wieder in den Grundzustand übergeht. Im statischen Prozess bildet sich aus dem Fluorophor und dem Quencher ein nicht-fluoreszierender Komplex. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist das Sauerstoffquenching [WOL93].

Nachstehend sollen nur einige Prozesse, die die Fluoreszenz beeinflussen können, kurz erläutert werden.

Photochemische Zersetzung

Die Anregung von Fluoreszenzstoffen mit sehr energiereichem, ultraviolettem Licht kann photochemische Veränderungen oder sogar eine Zerstörung der Fluoreszenzkomponente hervorrufen, wodurch ein allmählicher Rückgang der Fluoreszenzintensität zu verzeichnen ist.

Einfluss der Temperatur

Bei Erhöhung der Temperatur nehmen die Molekularbewegungen und somit auch die Anzahl der Kollisionen im System stark zu. Die angeregten Moleküle werden daraufhin strahlungslos deaktiviert (internal conversion, intersystem crossing). Die messanalytische Bedeutung dieses Prozesses ist aber vernachlässigbar. Treten jedoch temperaturabhängige chemische Phänomene auf, wie Komplexbildung im Grundzustand, Bildung von Wasserstoffbrücken und Kollisionsquenching, kann dies zu einer deutlichen Beeinflussung der Fluoreszenzeigenschaften führen. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass durch thermische Energie ein Molekül in einen höheren angeregten Zustand befördert wird, wenn die verschiedenen elektronisch angeregten Zustände sehr nah beieinander liegen. Aus diesem höheren angeregten Zustand geht es wieder strahlungslos in den niedrigeren angeregten Zustand über, um dann unter Abgabe von Fluoreszenzlicht den Grundzustand zu erreichen. Dieser Vorgang bewirkt eine Verzögerung der Fluoreszenz.

Einfluss der Viskosität

Mit zunehmender Viskosität des umgebenden Lösungsmittels erfolgt eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität, weil der strahlungslose Energietransport aufgrund einer geringeren Anzahl von Molekülkollisionen reduziert wird.

Einfluss der Konzentration

Bei Betrachtung eines einzigen Fluoreszenzmoleküls herrscht normalerweise eine lineare Beziehung zwischen Fluoreszenzintensität und Fluorophorkonzentration vor. Diese Annahme kann auch bei geringen Konzentrationen für Fluoreszenzmoleküle in einem Messvolumen getroffen werden. Aufgrund der geringen Absorption bleibt die Energie des anregenden Lichtes bei Durchquerung des Messvolumens konstant. Bei höheren Konzentrationen hingegen wird so viel Anregungslicht absorbiert, dass sich ein Konzentrationsgradient angeregter Moleküle entlang des Lichtpfades einstellt [BÜN87]. Dies bedeutet für einen Punkt im Messvolumen, dass die Fluoreszenzintensität mit der Konzentration bis zu einem bestimmten Punkt steigt und dann wieder sinkt. Dieser Effekt wird als "Innerer Filtereffekt" bezeichnet und verhindert eine eindeutige Zuordnung der Konzentration zur Fluoreszenzintensität. Lediglich Oberflächenmessungen bleiben unbeeinflusst von diesem Phänomen.

Weiterhin nimmt mit einer Erhöhung der Fluorophorkonzentration die Anzahl der Energieübertragungen zwischen den Molekülen zu und damit auch die Wahrscheinlichkeit

einer strahlungslosen Deaktivierung. Dieser Einfluss erreicht aber erst ab Konzentrationen größer als 10^{-3} mol/l an Bedeutung [GUI90].

Eine andere Erscheinung, die bei hohen Konzentrationen auftritt, ist die Bildung von Dimeren, welche in drei unterschiedlichen Formen auftreten können. Bei dem gewöhnlichen Dimer handelt es sich um eine reversible Verbindung zweier nicht angeregter Monomermoleküle. Solche Verbindungen sind im Grundzustand stabil und weisen ein verändertes Absorptionsspektrum (bathochrome oder hypsochrome Verschiebung) auf, können aber meistens nicht fluoreszieren. Reagiert ein Molekül im Grundzustand mit einem angeregten Molekül, entsteht ein Excimer im angeregten Zustand. Diese angeregten Komplexe haben keinen Grundzustand, und die Absorption gleicht demzufolge der der unbeeinflussten Komplexmoleküle. Das Fluoreszenzspektrum entspricht dem eines komplett neuen Moleküls und ist überwiegend in den längerwelligen Bereich verschoben [BEC91]. Ebenso ist die Bildung von Photodimeren möglich. Hier reagieren ebenfalls ein angeregtes und ein Molekül im Grundzustand miteinander, bilden aber eine irreversible, chemische Bindung, die sich im Grundzustand befindet [PAR68].

Einfluss des pH-Wertes

Die Fluoreszenzspektren von Molekülen mit sauren und basischen funktionellen Gruppen sind pH-Wert-abhängig, weil eine Säure und ihre konjugierte Base unterschiedliche spektroskopische Eigenschaften aufweisen. Die Fluoreszenz- und Absorptionsspektren ändern sich aber nicht gleichermaßen, weil durch die Anregung die Elektronenladung des Moleküls neu angeordnet und dadurch die Basizität und Acidität des angeregten Moleküls stark beeinflusst wird [GUI90].

Einfluss der Polarität des Lösungsmittels

Betrachtet man ein nicht-polares Fluoreszenzmolekül in einem nicht-polaren Lösungsmittel, ist das Fluoreszenzspektrum nur gering vom Lösungsmittel abhängig. Handelt es sich allerdings um ein polares Molekül in einem polaren Lösungsmittel, treten sehr starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf, die durch die elektronische Anregung noch verstärkt werden können. Dadurch werden mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels die Absorption ($S_0 \rightarrow S_1^*$) und die Fluoreszenz ($S_1^* \rightarrow S_0$) zu längeren Wellenlängen verschoben. Die Größe der Rotverschiebung ist abhängig von der Differenz der Dipolmomente im angeregten Zustand und auch im Grundzustand. Weiterhin erhöht sich mit der Zunahme der Lösungsmittelpolarität die Intensität der Schwingungsbänder.

Einfluss von Sauerstoff

Durch den Einfluss von Sauerstoff kann einerseits die Fluoreszenzquantenausbeute reduziert werden, weil vom angeregten Fluoreszenzmolekül Energie zum molekularen Sauerstoff übertragen wird. Andererseits können irreversible Quenchingprozesse auftreten, wenn z. B. der Sauerstoff mit dem Fluoreszenzmolekül reagiert oder einwertige Oxidations- oder Reduktionsprozesse auftreten [IMA55].

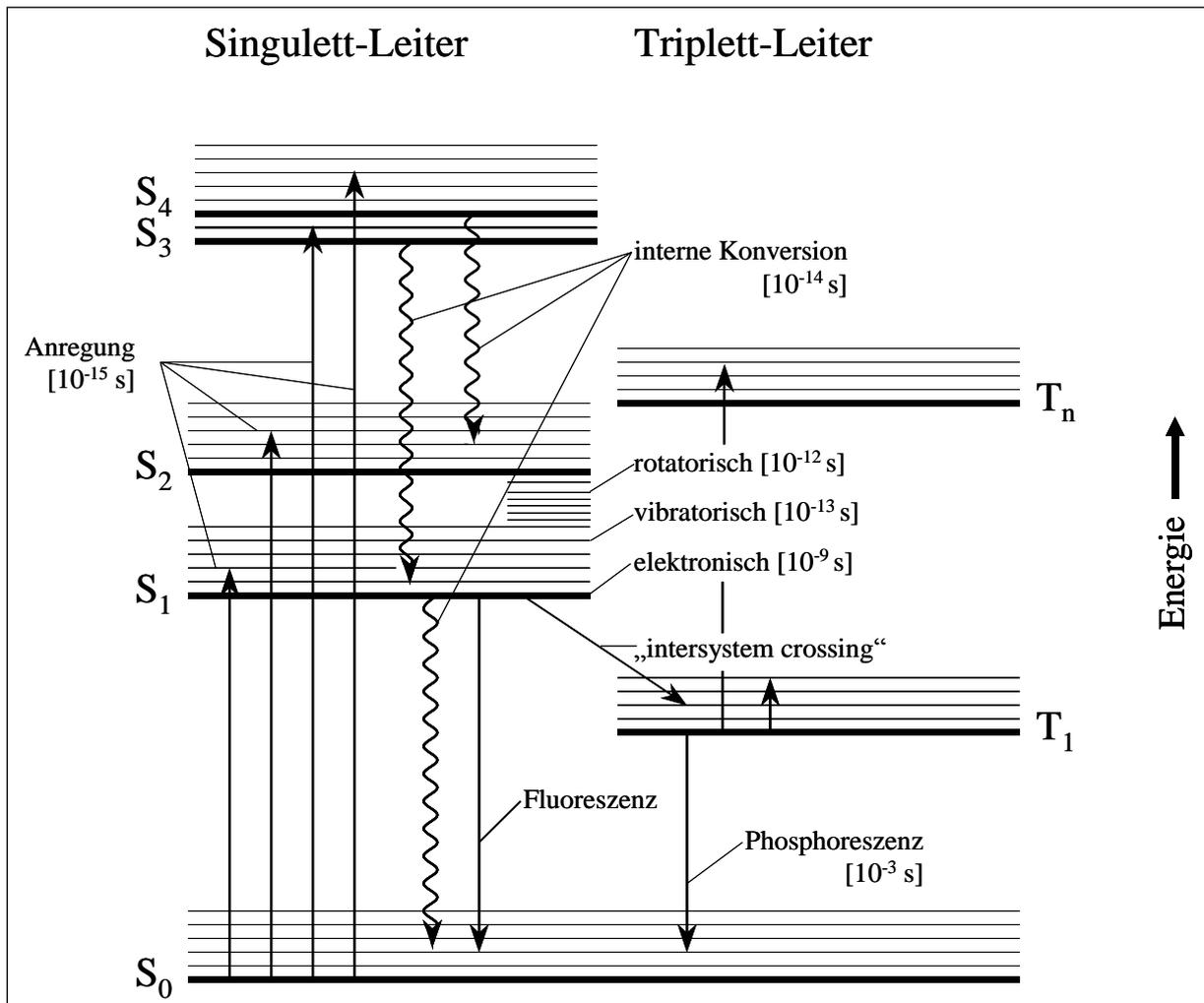
Einfluss von Schweratomen

Durch das Vorhandensein von Schweratomen in der Lösungsumgebung finden vermehrt $S_1^* \rightarrow T_1^*$ -Übergänge (Intersystem crossing) statt. Gleichfalls nimmt die Anzahl der spinverbotenen Prozesse ($S_0 \rightarrow T_1^*$ -Absorption, $T_1^* \rightarrow S_0$ -Phosphoreszenz) zu.

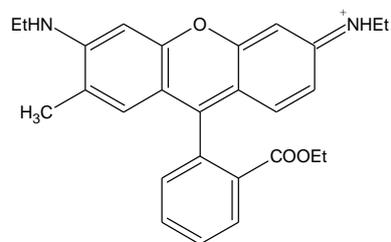
Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen

Moleküle sind sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand in der Lage, mit dem umgebendem Lösungsmittel oder anderen gelösten Komponenten Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Dies kann zu signifikanten Änderungen bei den spektralen Eigenschaften führen. So zum Beispiel ist es möglich, dass bei Molekülen mit nah gelegenen, angeregten Zuständen sich die Anordnung der Zustände verändert. Weiterhin können sich stöchiometrische Wasserstoffbrückenkomplexe ausbilden, die eine eigenständige neue Einheit bilden mit vollständig anderen spektralen Eigenschaften. Ebenfalls wurde eine starke Zunahme des strahlungslosen Zerfalls des angeregten Zustandes bei der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet [GUI90].

Anhang I - 3: Jablonski-Diagramm



Anhang I - 4: Struktur von Rh 6G



Rhodamin 6G

12.2 Anhang II: Tabellen

Anhang II - 1: Laserspezifikation

Firma:	LEXEL LASER, INC.
Typ:	Argon-Ionen-Laser 95-5
max. Leistung Multiline:	5 W
max. Leistung Singleline (514,5 nm):	2100 mW
Laserstrahldurchmesser:	1,3 mm
Laserstrahldivergenz:	< 0,6 mrad

Anhang II - 2: Einfluss einer Linse auf die Strahlungsflussdichte

		α_{links} [°]	α_{rechts} [°]	Δs_{links} [mm]	Δs_{rechts} [mm]	Δf^* [%]
mit Linse	Wasser	-0,23	-0,96	-0,32	-1,33	3,17
	1-Heptanol	0,16	-0,54	0,21	-0,75	3,02
ohne Linse	Wasser	5,08	-4,70	7,03	-6,51	42,56
	1-Heptanol	4,28	-2,20	5,92	-3,04	28,16

* Δf – Abweichung der Strahlungsflussdichte am untersten Punkt des Messvolumens gegenüber dem obersten Punkt

Anhang II - 3: Kameraspezifikation

Firma:	HAMAMATSU
Typ:	CCD-Kamera ORCA C4742-95-12NRB
Anzahl der Pixel:	1280 (H) x 1024 (V)
Größe der Pixel:	6,7 x 6,7 μm
Sensitive Fläche:	8,58 x 6,86 mm (2/3")
A/D Konverterauflösung:	12 bit (4096 Grauwerte)
Kühlmethode	Elektro- und Luftkühlung

Anhang II - 4: Spezifikation der eingesetzten Objektive, Firma Rodenstock

Bezeichnung	TL 15-120-705	TL 2-28-280
max. Bildkreis [mm]	120	28
Abbildungsmaßstab am Sensor	0,066	0,500
freier Arbeitsabstand [mm]	290	115
Übertragungslänge [mm]	705	280
Telezentriebereich ^{*1} [mm]	± 10	± 1.5
Schärfentiefebereich ^{*2} [mm]	100	6
numerische Aperatur, objektseitig	0,007	0,050
max. Verzeichnung [%]	0,15	0,20

^{*1} bez. auf eine maximale Bildgrößenänderung von 1 µm

^{*2} bez. auf einen Unschärfekreisdurchmesser von 50 µm

Anhang II - 5: Spezifikation der höherauflösenden Objektive, Firma: Vision & Control Vicotar

Bezeichnung	T10/9.7L	T45/2.0L	T80/1.0L	T100/ 0.48
Objektfeld für 2/3 "-Sensor [mm ²]	0.86 x 0.66	4.15 x 3.2	8.3 x 6.4	17.2 x 13.3
Abbildungsmaßstab am Sensor [mm]	9,7	2	1	0,48
freier Arbeitsabstand [mm]	48	77	115	105
Telezentriebereich ^{*1} [mm]	0,15	0,75	2	5
Schärfentiefebereich ^{*2} [mm]	0,006	80	0,67	
numerische Aperatur, objektseitig	0,200	0,100	0,03	
max. Verzeichnung ^{*3} [%]	< 0.1	< 0.05	< 0.1	< 0.1

^{*1} bez. auf eine Bildgrößenänderung von 0,5 Pixeln

^{*2} bez. auf einen Unschärfekreisdurchmesser von 10 µm

^{*3} bez. auf 1/3"-Sensor

Anhang II - 6: Stoffeigenschaften der reinen Lösungsmittel bei 20°C (Literaturdaten)

	Wasser	1-Butanol	Isobutanol	1-Heptanol	1-Decanol
ρ [kg/m ³] * ¹	997,6	809	800,5	824,3	830
η [mPas] * ¹	1,0016	2,95	3,93	7,06	13,8
M [g/mol] * ¹	18,02	74,12	74,12	116,2	158,28
Φ * ²	2,26	1	1	1	1
V_c [cm ³ /mol] * ²	57,2	274	268	435	605
V_b * ³	19,08	102,2	99,9	166	234,5

*¹ VDI-Wärmeatlas (Die Daten für 1-Decanol wurden der MERCK Chemie Datenbank ChemDAT entnommen.)

*² [WEI81]

*³ Berechnungsvorschrift in Anhang III - 2

Anhang II - 7: Mischungslücken der verschiedenen Stoffsysteme für 20°C (Daten von verschiedenen Autoren)

I - II	y [Mol%]	
	II in I	I in II
Wasser-Isobutanol	2,2426	46,2007
Wasser-1-Heptanol	0,0351	28,0386
Wasser-1-Decanol*	0,0004	25,9000
Wasser-1-Butanol	2,0465	50,8233

* 25°C

Anhang II - 8: Einwaage der Stammlösungen

	m_{Rh6G} [g]	m_{LM} [g]	$C_{Rh6G_Stlsg.}$ [µmol/L]
Wasser	0,0278	892,83	64,87
1-Heptanol	0,0279	714,10	67,05
1-Decanol	0,022	694,02	54,92
Isobutanol	0,0261	577,37	75,70

Anhang II - 9: Kalibrierdaten für die verschiedenen Stoffsysteme (Versuchstemperatur 20°C)

Stoffsystem	Phase	a_I [GW/($\mu\text{mol/L}$)]		b_I [1/mm]		b_2 [1/(mm $\mu\text{mol/L}$)]	
		a_{I_MW}	σ / %	b_{I_MW}	σ / %	b_{2_MW}	σ / %
Wasser- Isobutanol	I	2894	3,860	2,4E-05	297,106	9,1E-04	7,816
	II	2755	4,041	-1,4E-05	59,195	9,3E-04	4,599
Wasser- 1-Heptanol	I	3843	1,030	1,2E-04	17,910	9,3E-04	2,386
	II	2779	2,347	-7,0E-05	54,750	9,0E-04	4,270
Wasser- 1-Decanol	I	3676	4,257	1,0E-04	12,395	9,5E-04	1,332
	II	2683	2,271	3,8E-05	138,526	7,6E-04	6,990

Anhang II - 10: Mittlere und maximale Standardabweichung aller Kalibrierreihen (Versuchstemperatur 20°C)

Stoffsystem	Phase	Versuchsreihe	1	2	3	4	5
Wasser- Isobutanol	I	c_{Rh6G} [$\mu\text{mol/L}$]	0,13	0,26	0,39	0,52	0,65
		σ_{MW} [%]	5,58	4,90	4,28	4,73	3,78
		σ_{MAX} [%]	14,27	9,23	7,79	8,75	7,37
	II	c_{Rh6G} [$\mu\text{mol/L}$]	0,15	0,30	0,45	0,61	0,76
		σ_{MW} [%]	9,09	5,92	5,29	4,45	4,51
		σ_{MAX} [%]	15,39	9,75	10,35	7,41	10,16
Wasser- 1-Heptanol	I	c_{Rh6G} [$\mu\text{mol/L}$]	0,13	0,26	0,39	0,52	0,65
		σ_{MW} [%]	2,92	2,26	1,75	1,45	1,95
		σ_{MAX} [%]	4,42	3,85	3,33	3,04	3,26
	II	c_{Rh6G} [$\mu\text{mol/L}$]	0,13	0,27	0,40	0,54	0,67
		σ_{MW} [%]	5,34	5,89	3,99	3,40	3,07
		σ_{MAX} [%]	7,67	8,44	5,69	5,30	5,33
Wasser- 1-Decanol	I	c_{Rh6G} [$\mu\text{mol/L}$]	0,13	0,26	0,39	0,52	0,65
		σ_{MW} [%]	3,52	5,51	4,56	5,31	3,13
		σ_{MAX} [%]	6,17	6,13	5,93	8,63	4,80
	II	c_{Rh6G} [$\mu\text{mol/L}$]	0,11	0,22	0,33	0,44	0,55
		σ_{MW} [%]	4,48	3,85	3,79	3,48	2,78
		σ_{MAX} [%]	8,50	7,88	6,27	6,42	5,50

Anhang II - 11: Experimentell ermittelte Gleichgewichtskonzentrationen von Rh 6G im System Wasser–1-Heptanol

x_{Rh6G}^*	x_{Rh6G_I}	$x_{Rh6G_{II}}$	K	σ [%]
1,170E-09	5,209E-12	6,246E-09	8,340E-04	61,06
2,340E-09	8,321E-12	1,215E-08	6,846E-04	6,80
3,510E-09	7,038E-12	1,841E-08	3,823E-04	29,47
4,680E-09	9,077E-12	2,466E-08	3,680E-04	9,99
5,850E-09	9,270E-12	3,066E-08	3,023E-04	14,92
7,020E-09	1,058E-11	3,619E-08	2,924E-04	7,60
8,190E-09	1,200E-11	4,235E-08	2,832E-04	1,26
9,360E-09	1,258E-11	5,056E-08	2,488E-04	4,22
1,053E-08	1,517E-11	5,545E-08	2,736E-04	6,16
1,170E-08	1,792E-11	6,520E-08	2,749E-04	8,50
1,287E-08	1,979E-11	6,999E-08	2,827E-04	1,27

*Start- bzw. Vorgabekonzentration von Rh 6G in der wässrigen Phase

Anhang II - 12: Experimentell ermittelte Gleichgewichtskonzentrationen von Rh 6G im System Wasser–1-Decanol

x_{Rh6G}^*	x_{Rh6G_I}	$x_{Rh6G_{II}}$	K	σ [%]
1,172E-09	9,049E-11	8,069E-09	1,121E-02	14,25
2,344E-09	1,742E-10	1,480E-08	1,177E-02	11,16
3,516E-09	2,209E-10	2,412E-08	9,158E-03	30,53
4,688E-09	5,730E-10	3,220E-08	1,780E-02	59,21
5,860E-09	8,072E-10	3,735E-08	2,161E-02	61,98
7,033E-09	1,030E-09	4,576E-08	2,251E-02	87,15
8,205E-09	1,305E-09	5,150E-08	2,534E-02	16,84
9,377E-09	1,692E-09	5,379E-08	3,146E-02	53,45

*Start- bzw. Vorgabekonzentration von Rh 6G in der wässrigen Phase

Anhang II - 13: Experimentell ermittelte Gleichgewichtskonzentrationen von Rh 6G im System Wasser–Isobutanol

x_{Rh6G}^*	x_{Rh6G_I}	$x_{Rh6G_{II}}$	K	σ [%]
1,419E-09	1,219E-12	3,987E-09	3,058E-04	4,86
2,839E-09	1,193E-11	7,549E-09	1,580E-03	98,92
4,258E-09	1,847E-11	1,217E-08	1,517E-03	98,24
5,677E-09	2,758E-11	1,590E-08	1,735E-03	102,51
7,097E-09	3,799E-11	2,173E-08	1,749E-03	101,41
8,516E-09	4,987E-11	2,720E-08	1,834E-03	102,58
9,935E-09	4,483E-11	3,104E-08	1,444E-03	23,27
1,135E-08	4,755E-11	3,482E-08	1,365E-03	17,67

* Start- bzw. Vorgabekonzentration von Rh 6G in der wässrigen Phase

Anhang II - 14: Normierte charakteristische Kenngrößen der Stoffübertragungsversuche

Stoffsystem	Isobutanol	σ [%]	1-Heptanol	σ [%]	1-Decanol	σ [%]
c_{MAX}/c_{START}	1,6	6,9	2,6	17,7	3,2	15,0
h_{MAX} [mm]	0,9	10,9	0,5	43,5	0,9	11,1
c_{MIN}/c_{START}	0,1	4,3	0,1	24,5	0,2	32,1
h_{MIN} [mm]	-0,3	-23,8	-0,8	-27,7	-0,9	-8,0
Δh [mm]	1,1	7,9	1,3	6,0	1,8	6,6
c_{PG}/c_{START}	0,4	19,1	1,5	33,8	1,9	40,2
J/c_{START} [10^9 m/s]	3,1E-05	11,0	1,6E-05	31,7	2,8E-05	70,4
σ_{MB} [%]	5,8		6,4		9,1	
$\Delta c_{NORM}/\Delta h/c_{START}$ [$10^3 m^{-1}$]*	1,4	13,2	3,8	35,4	3,0	19,0
$\Delta c_{NORM}/\Delta h/c_{START}$ [$10^3 m^{-1}$]* ¹	2,0	14,6	1,6	19,3	2,1	10,4
$\Delta c_{NORM}/\Delta h/c_{START}$ [$10^3 m^{-1}$]* ²	3,2	80,8	4,4	27,1	4,6	14,2

* nach 2 h, *¹ Systemgleichgewicht, *² Mittelwert

12.3 Anhang III: Berechnungen

Anhang III - 1: Berechnung des Verhältnisses der Strahlverteilungsdichte V_{SVD} und des Transmissionsgrades TR

- Verhältnis Strahlverteilungsdichte

$$V_{SVD} = \frac{\Delta h_A}{\Delta h_E}, \quad \Delta h_A - \text{Abstand zwischen den austretenden Strahlen}$$

Δh_E – Abstand zwischen den eintretenden, äquivalenten Strahlen

- Transmissionsgrad [HEC94]

$$TR = 1 - 0.5 \left(\frac{\tan^2(\alpha_E - \alpha_A)}{\tan^2(\alpha_E + \alpha_A)} + \frac{\sin^2(\alpha_E - \alpha_A)}{\sin^2(\alpha_E + \alpha_A)} \right)$$

α_E – Winkel zwischen Lot und eintretendem Strahl

α_A – Winkel zwischen Lot und austretendem Strahl

Anhang III - 2: Berechnung des MAXWELL-STEFAN-Diffusionskoeffizienten

Entsprechend TAYLOR & KRISHNA [TAY93] wird der Thermodynamische Faktor aus der dimensionslosen molaren freien Exzessenthalpie berechnet:

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \cdot (Q_{ij} - Q_m) \quad 12.2$$

mit

$$Q_{ij} = \varepsilon_{ij} + \varepsilon_{ji} - \sum_{k=1}^n x_k \cdot \frac{G_{ik} \cdot \varepsilon_{jk} + G_{jk} \cdot \varepsilon_{ik}}{S_k}, \quad 12.3$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{G_{ij} \cdot \left(\tau_{ij} - \frac{C_j}{S_j} \right)}{S_j} \quad 12.4$$

$$G_{ij} = e^{-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}} \quad 12.5$$

$$G_{ii} = 1 \quad 12.6$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{R \cdot T} \quad 12.7$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad 12.8$$

$$C_i = \sum_{j=1}^n x_j \cdot G_{ji} \cdot \tau_{ji} \quad 12.9$$

$$S_i = \sum_{j=1}^n x_j \cdot G_{ji} \quad 12.10$$

Die Parameter zur Berechnung des Thermodynamischen Faktors wurden über die NRTL-Methode auf Grundlage der Gleichgewichtsuntersuchungen bestimmt. Die Parameteranpassung erfolgte mit dem Computerprogramm FithMO[®], das von der Arbeitsgruppe Mischphasenthermodynamik des Fachbereiches Ingenieurwissenschaften der MLU Halle-Wittenberg entwickelt wurde. Die berechneten Parameter sind Tabelle 12.1 bis Tabelle 12.3 zu entnehmen. In Abbildung 12.1 bis Abbildung 12.3 sind die experimentell ermittelten und die aus den Parametern berechneten Gleichgewichtsdaten für Rh 6G vergleichend dargestellt. Die daraus berechneten Thermodynamischen Faktoren für jedes System sind in Tabelle 12.4 enthalten.

Tabelle 12.1: Empirisch ermittelte Parameter des NRTL-Modells für das Stoffsystem Wasser-Isobutanol-Rh 6G (Index 1: Rh 6G, Index 2: Wasser, Index 3: Isobutanol)

i	j	g_{ij}	g_{ji}	α_{ij}
2	1	7,4675E+02	1,4627E+03	0,3
2	3	2,0577E+03	-3,3674E+02	0,2
1	3	-3,0500E+02	-6,2250E+01	0,3

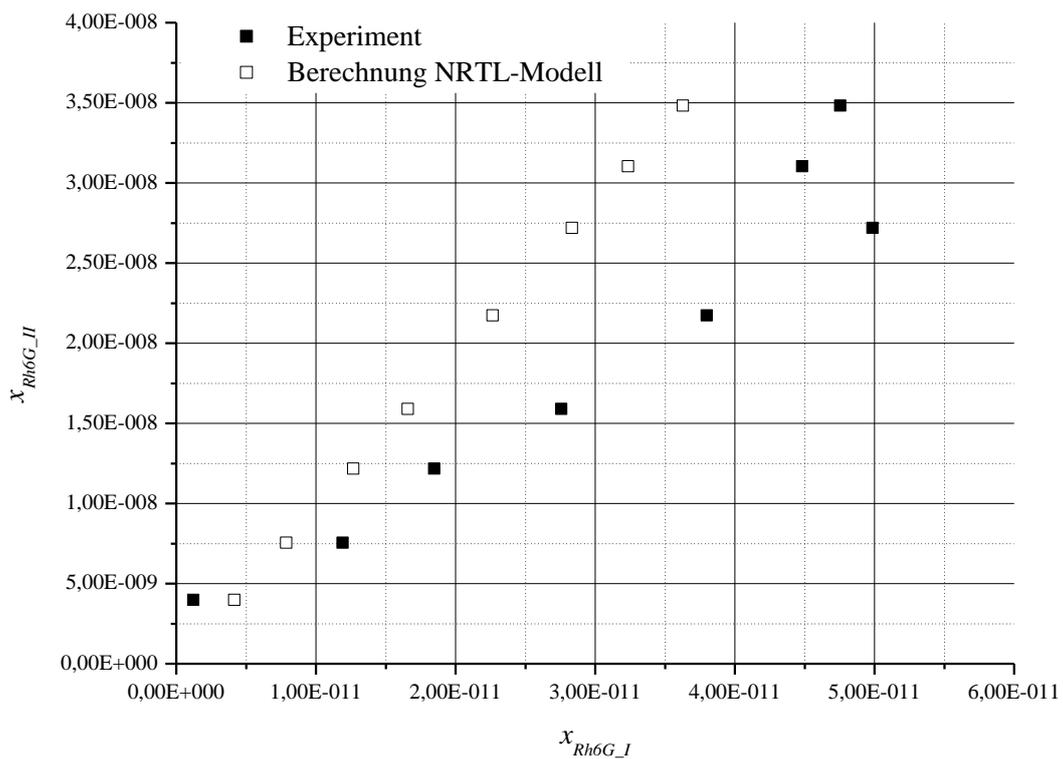


Abbildung 12.1: Grafische Gegenüberstellung der experimentell und mit dem NRTL-Modell ermittelten Gleichgewichtswerte für Rh 6G im Stoffsystem Wasser-Isobutanol

Tabelle 12.2: Empirisch ermittelte Parameter des NRTL-Modells für das Stoffsystem Wasser-1-Heptanol-Rh 6G (Index 1: Rh 6G, Index 2: Wasser, Index 3: 1-Heptanol)

i	j	g_{ij}	g_{ji}	α_{ij}
2	1	4,9110E+03	-6,8101E+02	0,3
2	3	2,3700E+03	-7,5000E+01	0,2
1	3	1,9010E+03	1,1775E+03	0,3

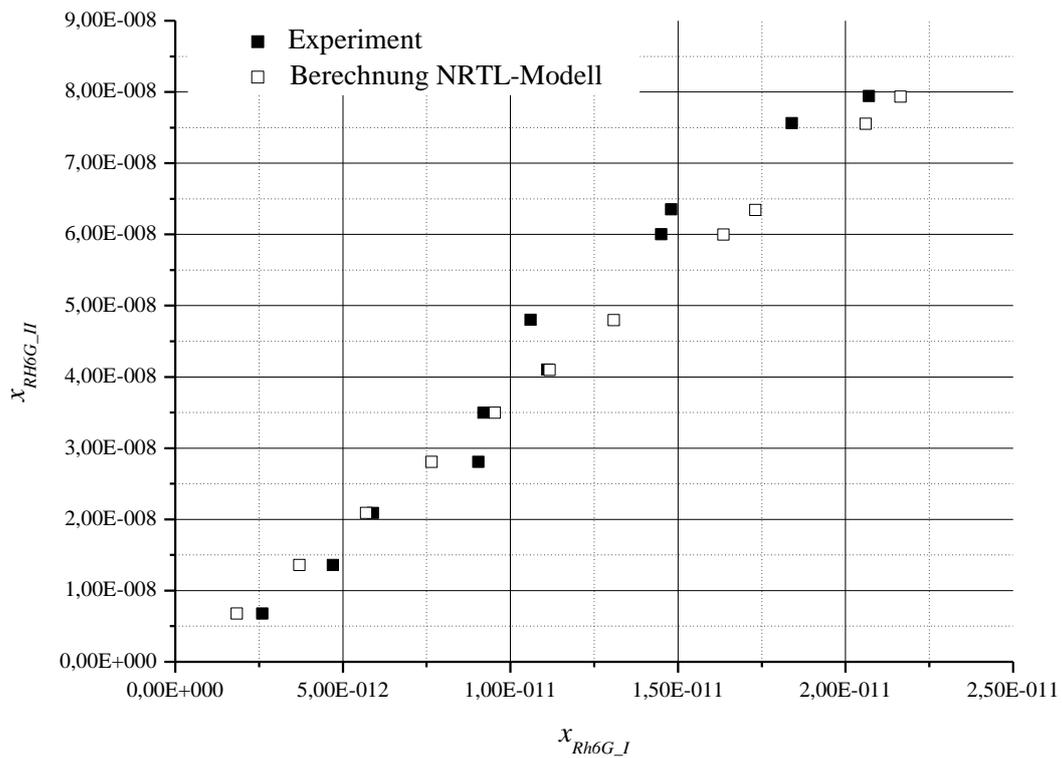


Abbildung 12.2: Grafische Gegenüberstellung der experimentell und mit dem NRTL-Modell ermittelten Gleichgewichtswerte für Rh 6G im Stoffsystem Wasser-1-Heptanol

Tabelle 12.3: Empirisch ermittelte Parameter des NRTL-Modells für das Stoffsystem Wasser-1-Decanol-Rh 6G (Index 1: Rh 6G, Index 2: Wasser, Index 3: 1-Decanol)

i	j	g_{ij}	g_{ji}	α_{ij}
2	1	-4,4876E+02	1,0597E+03	0,3
2	3	3,4232E+03	1,6670E+02	0,2
1	3	7,9144E+03	-1,2982E+03	0,3

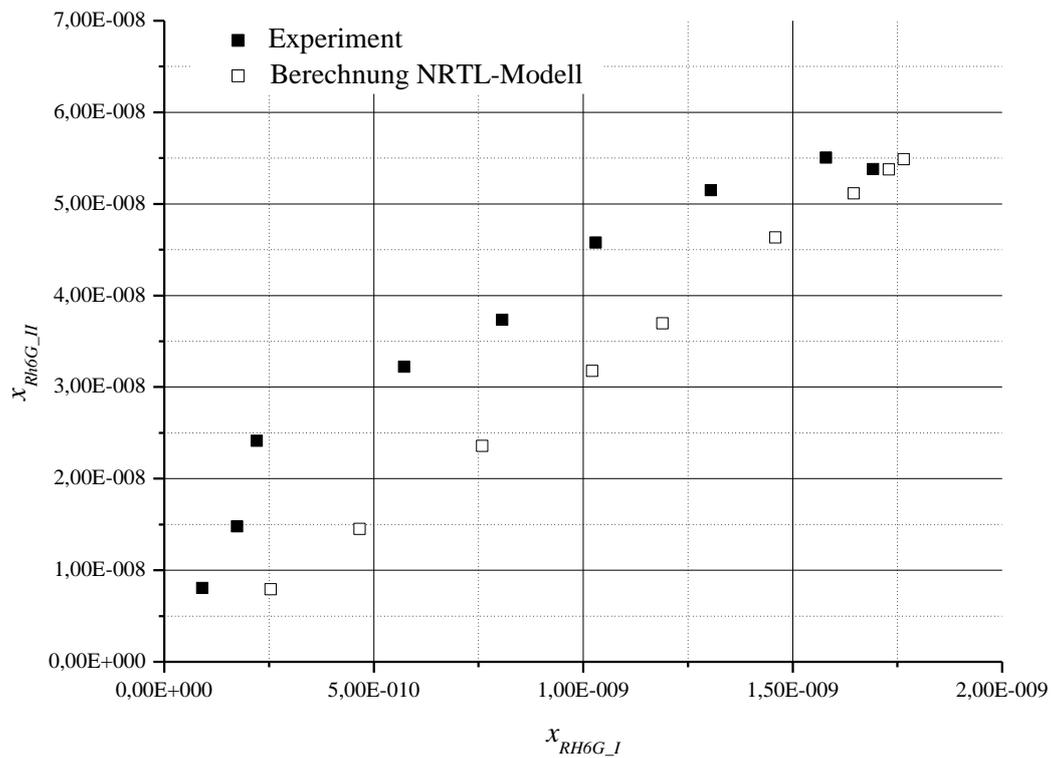


Abbildung 12.3: Grafische Gegenüberstellung der experimentell und mit dem NRTL-Modell ermittelten Gleichgewichtswerte für Rh 6G im Stoffsystem Wasser-1-Decanol

Tabelle 12.4: Thermodynamische Faktoren für die wässrige und organische Phase für Betrachtung des binären Systems Wasser–Alkohol (Index 1: Rh 6G, Index 2: Wasser, Index 3: 1-Alkohol)

Stoffsystem	Phase	Γ_{11}	Γ_{12}	Γ_{21}	Γ_{22}	Γ_{13}
Isobutanol	I	1	0	-0,0030	0,8829	0
	II	1	0	0,1198	0,9053	0
1-Heptanol	I	1	0	0,1448	0,9757	0
	II	1	0	-1,2056	0,5300	0
1-Decanol	I	1	0	-0,0009	0,9990	0
	II	1	0	1,4630	1,6757	0

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe verfasst habe, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Leipzig, den 11.11.2014

Andrea Hunger

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name	Andrea Hunger, geb. Grimm
Geburtsdatum/-ort	16.10.1976/ Lutherstadt Wittenberg
Familienstand	verheiratet, 2 Kinder
Staatsangehörigkeit	deutsch

BERUFLICHER WERDEGANG

Seit 06/2005	John Brown Voest GmbH, Leipzig / Dipl.-Ing. für Verfahrenstechnik
02/2001 – 05/2005	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg / Arbeitsgruppe für Stoff- und Wärmeübertragung

AUSBILDUNG

05/2000 – 08/2000	Studienaufenthalt in Malta
10/1995 – 01/2001	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg/ Zweigstelle Merseburg Studium der Verfahrenstechnik Abschluss als Diplomingenieur (Dipl.-Ing.)
09/1991 – 06/1995	Lucas-Cranach-Gymnasium, Wittenberg-Piesteritz Abschluss mit Allgemeiner Hochschulreife
09/1983 – 09/1991	Polytechnische Oberschule Johann Wolfgang Goethe, Wittenberg-Piesteritz