

Messen des Stofftransports durch die Phasengrenze zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Daniel Wothe

geboren am 31. Januar 1976 in Berlin

2006

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Dieter Mewes

2. Referentin: Prof. Dr.-Ing. Andrea Luke

Vorsitz der

Prüfungskommission: Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. mult. Dr. med. h.c. Heinz Haferkamp

Tag der Promotion: 26. Februar 2007

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mehrphasenprozesse (ehem. Verfahrenstechnik) der Leibniz Universität Hannover. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Dieter Mewes, für die großzügige Förderung der Arbeit und das damit verbundene Vertrauen, welches er mir entgegen brachte möglichst selbständig meine Ideen umsetzen zu können. Frau Prof. Dr.-Ing. Andrea Luke danke ich für die Übernahme des Koreferats und das freundliche Interesse, welches sie für die Arbeit zeigte. Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. mult. Dr. med. h.c. Heinz Haferkamp danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission und Frau Prof. Dr.-Ing. Birgit Glasmacher für die Teilnahme an der Prüfung.

Ein großer Dank gilt Prof. Dr. Boris Chichkov und seinem Team vom Laser Zentrum Hannover e.V. Insbesondere möchte ich hierbei Dr. Carsten Reinhardt für die zahlreichen Diskussionen und die hervorragende Zusammenarbeit bei der Durchführung der Experimente danken.

Meinen Kollegen danke ich für die anregenden Diskussionen und die Unterstützung während der Durchführung und der Fertigstellung der Arbeit. Ebenso gilt mein Dank den technischen Mitarbeitern, die mit großem Einsatz am Aufbau der Versuchsanlage mitgewirkt haben.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, sowie meiner Lebenspartnerin Alexandra Voß, die mir nicht nur während der Promotionszeit immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Hannover, im Februar 2007

Daniel Wothe

Für meinen Sohn David Luan

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Stofftransport des fluoreszierenden Farbstoffs Rhodamin 6G durch die gemeinsame Phasengrenze zwischen den nicht mischbaren flüssigen Phasen Toluol und Wasser bzw. 1-Butanol und Wasser untersucht. Dazu werden zunächst die Diffusionskoeffizienten des Rhodamin 6G mit Hilfe der Methode der Taylor-Dispersion in den jeweiligen Phasen gemessen. Anschließend werden die Phasen auf jeweils separatem Wege durch eine hierfür entwickelte Messzelle im Kreuzstrom gefördert. In der Messzelle ist die Größe und Lage der Phasengrenze durch die geometrische Anordnung zweier sich kreuzender Kanäle mit Querschnittsabmessungen von 0,5 mm festgelegt. Die Stoffstromdichte des Rhodamin 6G wird in der Phasengrenze auf fluoreszenzspektroskopischem Wege gemessen. Dabei können Randbedingungen mit örtlich und zeitlich konstanten Konzentrationsdifferenzen beiderseits der Phasengrenze eingestellt werden. Die gemessenen Stoffstromdichten steigen linear mit der Konzentration an Rhodamin 6G in der abgebenden Phase. Zusätzlich werden die Konzentrationsprofile im Bereich der Phasengrenze mit Hilfe einer konfokalen Zwei-Photonen-Fluoreszenztechnik unter Einsatz eines Femtosekundenlasers gemessen. Dazu wird der Laser auf jeweils eine Messposition, die räumliche Abmessungen von weniger als einem Mikrometer hat, im Bereich der Phasengrenze fokussiert. Der Laser besitzt die Eigenschaft, nur in seinem Fokus mittels eines Zwei-Photonen-Prozesses Fluoreszenz anzuregen. Der Fokus des Laserstrahls wird senkrecht zur Phasengrenze verfahren. Auf die Weise lassen sich die Konzentrationsprofile in beiden Phasen mit hoher Ortsauflösung für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts mit Hilfe einer Küvette und für den Fall des stationären Stofftransports mit Hilfe der Kreuzstrommesszelle messen. Die Konzentration des Rhodamin 6G ändert sich stetig beim Übergang von einer Phase in die andere. Dies gilt sowohl für das Gleichgewicht, als auch für den Fall des stationären Stofftransports. Das Volumen, in dem Konzentrationsprofile beiderseits der Phasengrenze beobachtet werden, besteht aus einer Schicht mit ca. 100 μm Ausdehnung in vertikaler Richtung zur Phasengrenze.

Stichworte: Stofftransport, Phasengrenze, konfokale Zwei-Photonen-Fluoreszenztechnik

Abstract

This work focuses on measuring the transfer of a component through the phase boundary of two immiscible liquids. Firstly the diffusion coefficients of the fluorescent dye Rhodamine 6G are measured with the Taylor dispersion method using a purpose-built equipment for water and toluene.

To measure the mass flux density through the phase boundary Water and toluene are delivered through a purpose-built cross current measuring cell. The dimensions and the position of the phase boundary in this cell is determined by the geometrical position of the two crossing channels, each with a diameter of 0.5 mm. The fluorescent dye Rhodamine 6G is used as a diffusing and transferring component. Its mass flux density is measured with a fluorescence spectroscope. The mass flux density is increasing linearly with the concentration of Rhodamine 6G in the donating phase.

In addition, the concentration profiles in the phase boundary area are measured with a femto-second laser microscope using a confocal two-photon fluorescence technique. For that the laser is focused on a phase boundary measurement position with spatial dimensions of less than one micron. With a two-photon process it excites fluorescence only in its focus. The concentration profiles in both phases are measured at high local resolution with the focus vertically aligned to the phase boundary. The equilibrium concentration profile is measured with a cuvet whereas the mass transport concentration profile is measured with a cross current measuring cell. In both cases (equilibrium and the mass transport) the Rhodamine 6G concentration is continuously changing from one phase into the other and the thickness of the concentration layer is about 100 μm .

Key words: mass transfer, phase boundary, confocal two-photon fluorescence technique

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	2
3	Stand der Forschung.....	4
3.1	Phasen	4
3.2	Phasengrenzen.....	4
3.3	Molstromdichte	10
3.4	Diffusion	10
3.5	Stofftransport durch Phasengrenzen nicht mischbarer Flüssigkeiten	11
3.6	Stoffübergang und Stoffdurchgang	11
3.7	Phasengrenze und ihre räumliche Ausdehnung	13
4	Messung von Diffusionskoeffizienten	18
4.1	Taylor Dispersion.....	18
4.2	Versuchsaufbau	20
4.3	Messtechnik	22
4.4	Ergebnisse	24
5	Messung des Stofftransports	28
5.1	Stoffsystem.....	28
5.2	Messtechnik	29
5.3	Kalibrierung	33
5.4	Messergebnisse	34
5.4.1	Stoffsystem Toluol / Wasser / Rhodamin 6G	35
5.4.2	Stoffsystem 1-Butanol / Wasser / Rhodamin 6G	36
5.4.3	Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Experimente	36
5.5	Berechnung der Stoffdurchgangskoeffizienten.....	38

6	Messung der Konzentrationsprofile	40
6.1	Physikalische Grundlagen.....	40
6.1.1	Rhodamin 6G	41
6.1.2	Konfokale Spektroskopie.....	42
6.1.3	Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF).....	43
6.1.4	Zwei-Photonen-Spektroskopie.....	44
6.1.5	Femtosekundenlaser	47
6.2	Aufbau des konfokalen zwei Photonen Fluoreszenz Messsystems	48
6.3	Gemessene Konzentrationsprofile für das thermodynamische Gleichgewicht	51
6.4	Kalibrierung des Messsystems.....	54
6.5	Konzentrationsprofile im thermodynamischen Gleichgewicht.....	56
6.5.1	Dicke der Konzentrationsgrenzschicht.....	58
6.6	Konzentrationsprofile für das thermodynamische Ungleichgewicht	60
6.6.1	Messung an ruhenden Phasen mit Hilfe einer Küvette	61
6.7	Messung mit Hilfe der Kreuzstrommesszelle.....	63
6.7.1	Stofftransport aus der toluolischen in die wässrige Phase.....	66
6.7.2	Stofftransport von der wässrigen in die toluolische Phase	67
7	Darstellung des chemischen Potentials	69
8	Zusammenfassung und Ausblick	74
9	Bildanhang	77
10	Tabellenanhang	96

Formelzeichen

Lateinische Symbole

a	mol/l	Strukturvektor
c	m/s	Lichtgeschwindigkeit
c	mol/m ³	Konzentration
\bar{c}	mol/m ³	mittlere Konzentration
D	m ² /s	Diffusionskoeffizient
d _z	m	Rayleigh-Länge
E _z	m ² / s	Dispersionskoeffizient
f	Hz	Frequenz
I	%	Intensität
k _{GGW}	m ³ /m ³	Verteilungskoeffizient
L	m	Länge der Kapillare
M	kg	Masse
M ²	-	Güte des Laserstrahls
\dot{n}	mol/m ² s	Molstromdichte
n	mol/m ³	Moldichte
T	m ² /s	Transportkoeffizient
T	K	Temperatur
p	Pa	Druck
r	m	Radius
S	J / K	Entropie
t	s	Zeit
V	m ³	Volumen
w	m	Durchmesser eines Laserstrahls
w, v, u, U ₀	m/s	massebezogene Geschwindigkeiten
x, y, z		Koordinaten

Griechische Symbole

δ	m	Dicke der Konzentrationsgrenzschicht
λ	m	Wellenlänge
Λ	$mol / (m^2 s)$	Strukturtransporttensor
μ	J / mol	Chemisches Potential
ρ	kg / m^3	Dichte
π	-	Kreiszahl

Hochgestellte Indizes

z	z - Komponente des Vektors z
zz	zz - Komponente des Tensors

Tiefgestellte Indizes

A	Komponente A
i	Komponente, Phase i
x, y, z	in Richtung der Koordinaten x, y, z

1 Einleitung

In vielen Apparaten der chemischen Technik, der Bio- und Medizintechnik erfolgt der Stofftransport einer Komponente durch die gemeinsame Phasengrenze von Gasen bzw. Dämpfen und Flüssigkeiten sowie zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten. Derartige Phasengrenzen spielen bei nahezu jeder Art von Stoffaustauschprozessen eine große Rolle. In der Natur ist dies bei der Verdunstung oder der Sauerstoffaufnahme lebender Organismen sowie der Versorgung der Zellen mit Energie und Nährstoffen der Fall. In der Technik sind Phasengrenzen u. a. bei der Extraktion, der Rektifikation, der Destillation oder der Absorption bedeutsam.

An Phasengrenzen ändern sich die physikalischen Eigenschaften der angrenzenden Flüssigkeiten, wie z. B. deren Dichten unstetig. Die Phasengrenze wird von *Gibbs* [1] als zwei-dimensionale Trennfläche verstanden. Weitergehende Überlegungen gehen von der dreidimensionalen Ausdehnung der Phasengrenze und somit von einer stetigen Veränderung der Transporteigenschaften beim Übergang von der einen in die andere Phase aus. Daraus resultiert ein Stofftransportwiderstand für die Phasengrenze, dessen Nachweis bislang nicht erbracht worden ist. Dies liegt an den geringen Längenskalen im Bereich der Phasengrenze, die letztendlich durch molekulare Wechselwirkungen zwischen den Phasen charakterisiert sind. Durch Zufügen einer diffundierenden Komponente zu einer der Phasen, wird ein im thermodynamischen Gleichgewicht befindliches Stoffsystem ins Ungleichgewicht gebracht.

Sollen Stofftransportvorgänge durch Flüssig-Flüssig-Phasengrenzen ablaufen, so sind Stoffsysteme mit mindestens drei Komponenten notwendig. Ursache des Stofftransports ist das unterschiedliche chemische Potenzial für die übertragene Komponente beiderseits der Phasengrenze. Der Stofftransport der diffundierenden Komponente erfolgt aus dem Kernbereich der einen Phase zur Phasengrenze, dem Stoffdurchgang durch die Phasengrenze und dem Abtransport von der Phasengrenze in den Kernbereich der anderen Phase. Für den An- und Abtransport außerhalb der Phasengrenze können sowohl molekulare als auch konvektive Transportvorgänge maßgeblich sein.

2 Zielsetzung

Um den Stofftransport durch die Phasengrenzen nicht mischbarer flüssiger Phasen zu untersuchen, werden im ersten Teil der Arbeit die Diffusionskoeffizienten der zu übertragenden Komponente, Rhodamin 6G, mit Hilfe der Methode der Taylor Dispersion gemessen. Rhodamin 6G ist ein fluoreszierender Farbstoff.

Im zweiten Teil erfolgen die Messungen zum Stofftransport. Dazu werden Versuche durchgeführt, in denen sich das System aus Wasser und Toluol zunächst im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Wird die zu übertragene Komponente mit einer der Phasen vermischt, so gelangt das System ins thermodynamische Ungleichgewicht. Es liegen unterschiedliche chemische Potentiale der diffundierenden Komponente in den Phasen vor, so dass der Stofftransport durch die Phasengrenze erfolgt.

Der verwendete Versuchsaufbau, eine speziell entwickelte Kreuzstrommesszelle, ermöglicht es, beiderseits der Phasengrenze zeitlich konstante Konzentrationsgradienten einzustellen. Auf diese Weise lässt sich der Stoffstrom infolge molekularen Transports durch die Phasengrenze in Abhängigkeit unterschiedlicher Konzentrationsdifferenzen der übertragenen Komponente messen. Die Messzelle besteht aus zwei übereinanderliegenden und sich rechtwinklig kreuzenden Kanälen mit quadratischen Querschnitten. Im unteren Kanal strömt die wässrige im oberen die toluolische Phase. Am Kreuzungspunkt stellt sich die Phasengrenze ein. Somit ist die Phasengrenze in ihrer Größe und Lage festgelegt. Die Kanalabmessungen betragen jeweils 0,5 mm. Die Konzentrationen der übertragenden Komponente werden auf fluoreszenzspektroskopischem Wege gemessen und zwar im Eintrittsquerschnitt der Messzelle in der abgebenden und im Austrittsquerschnitt in der aufnehmenden Phase.

Im dritten Teil der Arbeit werden die Konzentrationsprofile des Rhodamin 6G gemessen. Dies erfolgt beidseitig der Phasengrenze auf spektroskopischem Wege mit Hilfe einer konfokalen Zwei-Photonen-Fluoreszenztechnik. Dazu wird ein Femtosekundenlaser eingesetzt. Das emittierte Laserlicht wird über ein Schwarzschildobjektiv fokussiert. Es besitzt die Eigenschaft, nur im Fokus Fluoreszenz mittels eines Zwei-Photonen-Prozesses anzuregen. Die hohe Orts-auflösung wird dadurch erzielt, dass die selektive Fluoreszenzanregung genau

im fokussierten Volumenelement im Bereich der Phasengrenze erfolgt. Die Detektion des Fluoreszenzsignals wird durch einen Sekundärelektronenvervielfacher vorgenommen. Der Fokus wird in vertikaler Richtung zur Phasengrenze verfahren und das Konzentrationsprofil beidseits der Phasengrenze in Schritten von 1 μm Abstand gemessen. Es werden die Konzentrationsprofile für den Gleichgewichtsfall und für den Fall mit Stofftransport gemessen.

3 Stand der Forschung

Stofftransportvorgänge zwischen zwei nicht mischbaren flüssigen Phasen sind besonders für die Extraktion von Bedeutung. Im folgenden werden die für den Transport durch die sich dabei einstellenden Phasengrenzen bekannten Ergebnisse erläutert.

3.1 Phasen

Als Phase werden nach *J.W. Gibbs* [1] (1876) Teilvolumen gleicher physikalischer und chemischer Eigenschaften verstanden, die von anderen Volumen des Systems durch definierte Grenzen getrennt und mechanisch abtrennbar sind. Diese homogenen Teilvolumen, bestehend aus einem Stoff oder einem Stoffgemisch liegen in heterogenen Systemen räumlich beieinander oder räumlich getrennt als disperse Systeme vor. Ein oder mehrere Stoffe des Systems können dabei gleichzeitig in mehreren Phasen auftreten. An der Phasengrenze ändern sich physikalische und chemische Eigenschaften unstetig [2].

3.2 Phasengrenzen

Speziell an Phasengrenzen, die sich zwischen zwei nicht mischbaren flüssigen Phasen befinden, erfolgt wegen der thermischen Molekularbewegung ein Transport an Molekülen von der einen in die andere Phase. In einem derartigen System gibt es im molekularen Maßstab der Ortsskalen keine exakten Trennflächen zwischen beiden Phasen, es erfolgt vielmehr ein stetiger Übergang von der einen in die andere Phase.

Die statische Thermodynamik beschreibt die Wechselwirkungen zwischen Molekülen, beispielsweise diejenigen zwischen Toluol und Wasser. Diese Moleküle befinden sich in ständiger Bewegung. Infolge von Stößen ändern sie ihre Bewegungsrichtungen. In der Phasengrenze unterscheidet sich die Molekülbewegung von der in den homogenen Phasen infolge eines veränderten Molekülabstandes und infolge der anisotropen zwischenmolekularen Kräfte. Dadurch weicht die innere Energie der phasengrenznahen Volumenbereiche von der im Inneren einer Flüssigkeit oder eines Gases ab. Dies drückt sich als klassische Grenzflächenspannung aus [3].

Wirkungen der geänderten energetischen Verhältnisse in der Phasengrenze sind:

- Die Phasengrenze kann an verschiedenen Orten unterschiedliche Krümmungen aufweisen.
- Die Phasengrenze ist keine Ebene, sondern ein räumlich ausgedehntes Gebilde, innerhalb dessen die Eigenschaften der einen Phase kontinuierlich in die Eigenschaften der anderen Phase übergehen.
- Die räumliche Ausdehnung des Grenzbereichs kann für verschiedene Komponenten des Systems unterschiedlich groß sein, d. h. es existieren für sie unterschiedliche Eindringtiefen.
- Die Eigenschaften von Phasengrenzen können im Falle nicht kugelsymmetrischer Moleküle von der Orientierung der Moleküle in der Phasengrenze abhängig sein [4].
- Phasengrenzen oder Grenzbereiche sind durch die phänomenologischen Eigenschaftsdifferenzen, die sich in Partialdichtegradienten ausdrücken, definiert.

Während des Stofftransports ist zu beobachten, dass die Transportvorgänge in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze von denen in großer Entfernung wesentlich abweichen. Dabei sind für den An- und Abtransport der Komponenten Konvektions- und Diffusionsvorgänge maßgeblich. Für den Stoffdurchgang durch die Phasengrenze existieren noch keine physikalisch begründeten und experimentell bestätigten Modellvorstellungen, die die Vorhersage der Stoffstromdichte ermöglichen. Lediglich unter der Annahme, dass der Stofftransportwiderstand in der Phasengrenze gleich null ist und ein thermodynamisches Gleichgewicht beidseitig der Phasengrenze vorliegt, lässt sich die Dimensionierung von Trennapparaten durchführen.

Diese Annahme erweist sich als unzureichend, wenn von einer räumlich ausgedehnten Phasengrenze ausgegangen wird. In diesem Fall wird angenommen, dass die tatsächlich ablaufenden physikalischen Vorgänge innerhalb der räumlich ausgedehnten Phasengrenze nur durch einen endlichen Stofftransportwiderstand in der Phasengrenze erklärbar sind. Folglich sind unter diesen Voraussetzungen die derzeitigen Vorausberechnungen technischer Austauschprozesse nur eingeschränkt gültig [5].

Die Modelle zum Stofftransport durch Phasengrenzen basieren u. a. auf der Filmtheorie von *Lewis* und *Whitman* [6] und der Oberflächenerneuerungstheorie von *Higbie* [7]. Sie gehen

von der zweidimensionalen Ausdehnung der Phasengrenze aus, welche bereits von *Gibbs* [1] postuliert wird. Das Modell einer zweidimensionalen Phasengrenze ist in Bild 3.1 dargestellt.

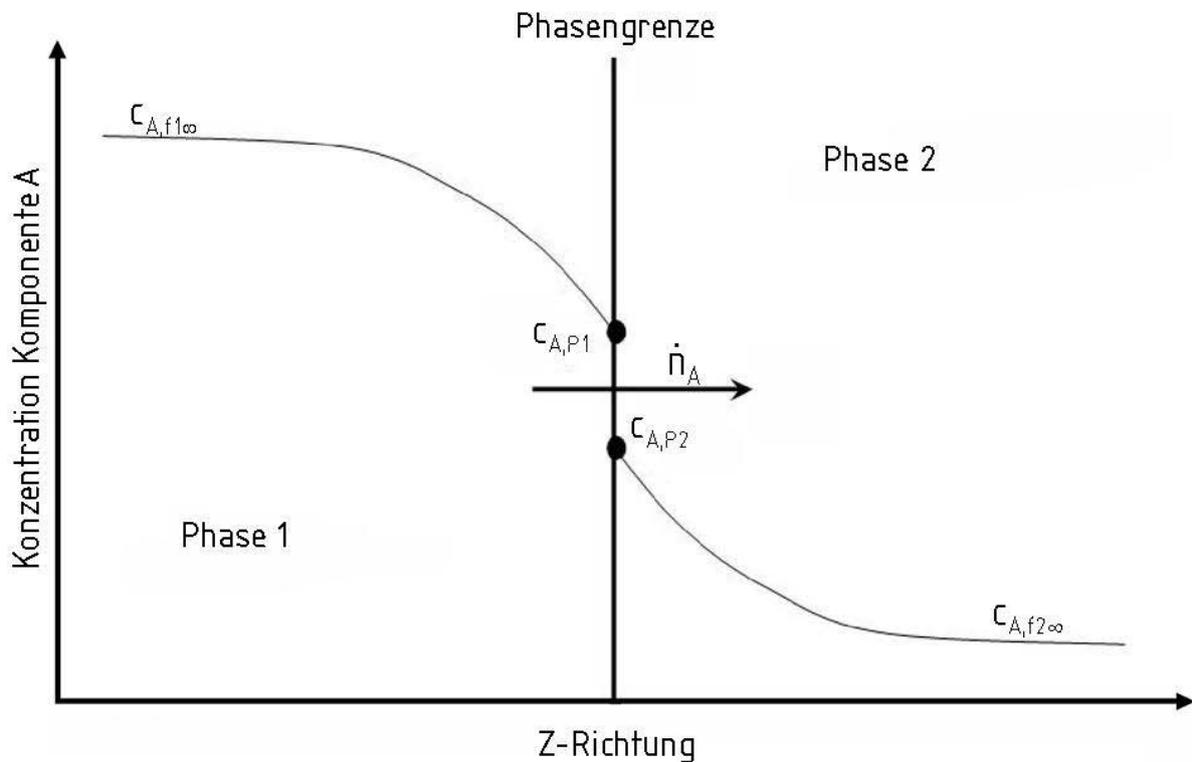


Bild 3.1: Konzentrationsprofil der diffundierenden Komponente A beim Stoffdurchgang

Hier bedeuten $c_{A,f1}$, die Konzentration der Komponente A in der Phase 1, entsprechend $c_{A,f2}$, die Konzentration der Komponente A in der Phase 2 in hinreichendem Abstand zur Phasengrenze. $c_{A,P1}$ und $c_{A,P2}$ bezeichnen die Konzentration der jeweiligen Phase in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze, \dot{n}_A stellt die Stoffstromdichte dar. Die Phasengrenze stellt eine mathematische Singularität dar.

Van der Waals [8] schlägt eine stetige Änderung aller Stoffeigenschaften der Phasen über die Phasengrenze vor. Diese besitzt folglich eine räumliche Ausdehnung. Der dreidimensionalen Phasengrenze ist ein Stofftransportwiderstand zugeordnet. Durch den Transport von Impuls und Masse aus den homogenen Phasen zur Phasengrenze werden in deren Umgebung die lokalen Zusammensetzungen und damit die Grenzflächenspannungen geändert. Dies führt zu konvektiven Transportvorgängen in den Volumenbereichen, die sich in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze befinden. Sie werden als *Marangoni*-Effekte [9] bezeichnet.

Nitsch und *von Imhoff* [10] ordnen der Phasengrenze eigene physikalische Eigenschaften zu. Analog zu *Guggenheim* und *Adam* [11] wird die Phasengrenze als dritte Phase zwischen den beiden nicht mischbaren Phasen angesehen. Der Transport durch die Phasengrenze wird mit Hilfe der Transportströme in beiden Phasen beschrieben. Neben dem Transport des Impulses und der Energie ist der Transport von Masse mit den beiden erstgenannten Transportströmen gekoppelt.

Einen kontinuierlichen Verlauf der Konzentrationsprofile über die Phasengrenze hinweg beobachten *Mühlfriedel* und *Baumann* [12]. Hierzu messen sie den Transport von Rhodamin B durch die Phasengrenze des Stoffsystems Wasser/Toluol mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz. Sie stellen fest, dass im Bereich der Phasengrenze ein stetiger Verlauf der Konzentrationsprofile und der thermodynamischen Eigenschaften von der einen in die andere Phase stattfindet. In weiteren Experimenten untersuchen *Grimm*, *Mühlfriedel* und *Baumann* [13] im Stoffsystem Wasser/Butanol den Transport von Essigsäure mit Rhodamin 6G als Tracer. Sie beobachten ebenfalls den kontinuierlichen Verlauf der Konzentrationsprofile. Die örtliche Auflösung beträgt ca. 30 μm . Sie schätzen die Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung $(2 - 4)10^{10} \text{ m}^2 / \text{s}$ ab [14-19].

Schermuly, *Pertler*, *Blaß* [20-25] und *Hampe* [26] messen lokal veränderliche Diffusionskoeffizienten in der Umgebung von Phasengrenzen im ternären Gemisch aus Glycerin, Aceton und Wasser. Die Konzentrationsgradienten werden mit Hilfe der holographischen Interferometrie gemessen.

Mörters und *Bart* [27] untersuchen den Stofftransport in dispergierten Tropfen mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz. Dabei verwenden sie sowohl reaktive Stoffsysteme als auch Rhodamin 6G als Transferkomponente in nicht reaktiven Systemen. Diese Methode wird eingesetzt, um die Diffusion in und um Tropfen während der reaktiven Extraktion zu visualisieren und die Diffusionskoeffizienten zu messen.

Lohner et al [28] untersuchen den Einfluss von Detergentien auf den Stofftransport in dispergierten Tropfen im Stoffsystem aus Toluol und Wasser mit Hilfe der sogenannten Regenbogen Refraktometrie (RBR). Als transportierte Komponente dient Aceton. Sie beobachten mit dieser Methode Marangoni-Effekte, welche sich verringern, wenn Detergentien zugesetzt werden.

Eine Übersicht zu den bekannten Ergebnissen experimenteller Arbeiten ist in Tabelle 3.1 dargestellt.

Zur Berechnung des Transports von Stoff und Impuls durch die Phasengrenze wird von *Hampe* [4] ein Strukturvektor eingeführt. Aus seiner Definition folgt die Kopplung der konventionellen Transportströme beiderseits der Phasengrenze. Der Strukturvektor beschreibt die sich örtlich im Bereich der Phasengrenze ändernden Konzentrationen. Der Transport wird durch einen Strukturtransporttensor beschrieben.

Tabelle 3.1: Übersicht der experimentellen Arbeiten

	Stoffsystem	Methode	Ergebnis
Mühlfriedel, Grimm, Baumann [12-19]	Wasser/Toluol/ Rhodamin B Wasser/1-Butanol/ Rhodamin 6G	Laserinduzierte Fluoreszenz an glatten Phasengrenzen	Messen von Konzentrationsprofilen im Bereich der Phasengrenze mit einer örtlichen Auflösung von 30µm.
Schermuly, Hampe, Pertler, Blaß [22-26]	Glycerin/ Aceton/ Wasser	Holographische Interferometrie	Messen von lokal veränderliche Diffusionskoeffizienten
MörTERS, Bart [27]	ZnSO ₄ -H ₂ SO ₄ / Di(2-ethylhexyl)- Phosphorsäure in Isododecan/ Rhodamin 6G	Laserinduzierte Fluoreszenz an dispergierten Tropfen	Messen von Diffusionskoeffizienten in und um Tropfen
Wolf, Stichlmair [29, 30]	Wasser/Toluol/ Aceton	Holographische Interferometrie an glatten Phasengrenzen	Messen den Einfluss des Marangoni-Effekts auf den Stofftransport
Tokarz, Millies, Mewes [34-38]	Wasser/Toluol/ Aceton	Holographische Interferometrie an glatten dilatierten Phasengrenzen	Kein Einfluss der Dilatation der Phasengrenzs auf den Stofftransport festgestellt

3.3 Molstromdichte

Mit n_A wird die Stoffmenge der Komponente A, gemessen in Mol (mol) in einem Gemisch bezeichnet. Die im Zeitabschnitt Δt durch ein offenes System hindurchtretende Stoffmenge der Komponente A wird Molstrom genannt [31]:

$$\dot{N}_A = \frac{\partial n_A}{\partial t}, \quad (3.1)$$

mit \dot{N}_A dem Molstrom der Komponente A und n_A der Stoffmenge der Komponente A

Bezieht man den Molstrom auf die Fläche A, durch die er in senkrechter Richtung hindurchtritt, dann erhält man die Molstromdichte:

$$\dot{n}_A = \frac{1}{A} \cdot \frac{\partial n_A}{\partial t}. \quad (3.2)$$

Mit \dot{n}_A wird die Molstromdichte bezeichnet.

3.4 Diffusion

Die Molstromdichte aufgrund des Konzentrationsgradienten dc_A / dz ist nach dem *Fick'schen* Gesetz die Relativgeschwindigkeit der Moleküle zur mittleren Molgeschwindigkeit des Gemisches. In einem Mehrkomponentensystem gilt [31, 32]:

$$\underline{\dot{n}} = -\underline{\underline{D}} \nabla \underline{c}. \quad (3.3)$$

$\underline{\dot{n}}$ ist der Vektor der Diffusionsstromdichte, $\underline{\underline{D}}$ die Diffusionkoeffizientenmatrix, \underline{c} dem Konzentrationsvektor.

Der molekulare Transportkoeffizientenmatrix der Komponenten wird als Diffusionskoeffizientenmatrix bezeichnet. Triebkraft der Diffusion ist ein Gradient des chemischen Potentials der Komponenten. In der homogenen Phase hat ein Gradient des chemischen Potentials der Komponente A auch immer einen Partialdichtegradienten der Komponente A

zur Folge. Bei Abwesenheit eines Temperaturgradienten liegt in homogenen Phasen folglich ein Konzentrationsgradient der Komponente A vor [32, 33]. Es besteht der Zusammenhang

$$\mu_A = \mu_{A0} - RT \ln \frac{c_A}{c_{A0}}, \quad (3.4)$$

mit μ_A dem chemischen Potential der Komponente A, R, der allgemeinen Gaskonstante und T, der Temperatur.

Das chemische Potential ist als partielle Ableitung der inneren Energie nach der Molzahl n für konstante Entropie definiert [33]:

$$\mu_A \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_A} \right)_{S, V, n_i}. \quad (3.5)$$

Es wird mit U die innere Energie, mit S die Entropie und mit V das Volumen bezeichnet.

3.5 Stofftransport durch Phasengrenzen nicht mischbarer Flüssigkeiten

Die physikalische Ursache für den Stofftransport durch die gemeinsame Phasengrenze zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten sind unterschiedliche chemische Potentiale der Komponenten in den angrenzenden flüssigen Phasen. In der Phasengrenze selbst wird thermodynamisches Gleichgewicht, d. h. beidseitig werden gleiche chemische Potentiale angenommen. Dies bedeutet, dass innerhalb einer phasengrenznahen Schicht mit Abmessungen in Skalenbereichen der Molekülgröße Konzentrationsdifferenzen auftreten, die einen Massetransport verursachen, obwohl die chemischen Potentiale gleich sind.

3.6 Stoffübergang und Stoffdurchgang

Unter Stoffübergang versteht man den Transport einer oder mehrerer Komponenten einer Phase zu deren Berandung. Den Stofftransport über die Phasengrenze hinweg bezeichnet man als Stoffdurchgang. Vom Stoffaustausch spricht man allgemein, wenn eine oder mehrere Komponenten von einer Phase in eine andere übergehen, wobei mindestens eine der Phasen ein Mehrstoffgemisch sein muss [3].

An der Phasengrenze stellt sich gemäß der Zweifilmtheorie von *Lewis* und *Whitman* [6] das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den angrenzenden Phasen ein. Stehen zwei fluide Gemische miteinander im Stoffaustausch, dann bilden sich beiderseits der gemeinsamen Phasengrenzflächen sog. Diffusionsgrenzschichten. In beiden erfolgt der Wärme- und Stofftransport durch Konduktion. Geschwindigkeitsbestimmend für den Stofftransport ist jeweils die Grenzschicht, die der Diffusion den größten Widerstand entgegensetzt. Daraus ergeben sich die Stoffübergangskoeffizienten für die jeweilige Grenzschicht der Phasen. In Bild 3.2 ist das Zweifilmmodell nach *Lewis* und *Whitman* [6] dargestellt.

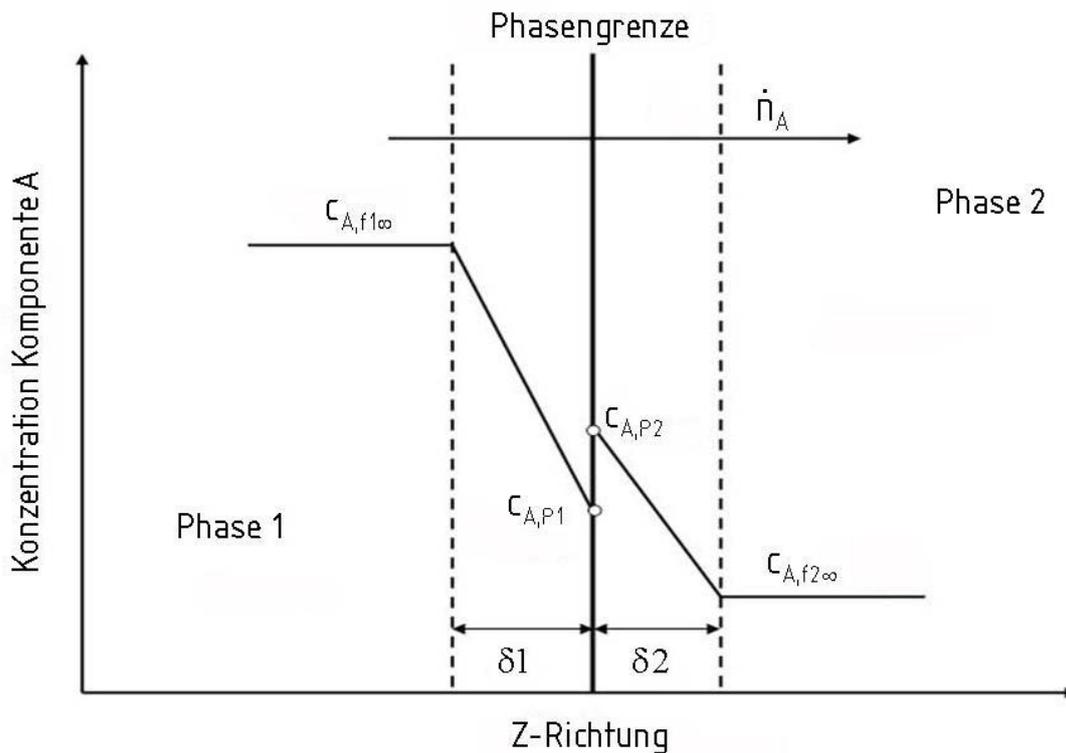


Bild 3.2: Zweifilmmodell nach Lewis und Whitman [6, 31]

$c_{A,f1}$ ist die Konzentration der Komponente A in der Phase 1 und $c_{A,f2}$ die in der Phase 2. $c_{A,P1}$ bezeichnet die Konzentration der Komponente A an der Phasengrenzseite der Phase 1 und $c_{A,P2}$ an der Phasengrenzseite der Phase 2. Die Dicken der jeweiligen Diffusionsschichten sind durch δ_1 und δ_2 gekennzeichnet.

Für die Molstromdichte der Komponente A gilt in ruhenden Medien bei geringen Konzentrationen:

$$\dot{n}_A = \frac{D_{A,f1}}{\delta_1} (c_{A,f1} - c_{A,P1}) = \frac{D_{A,f2}}{\delta_2} (c_{A,P2} - c_{A,f2}), \quad (3.6)$$

mit $D_{A,f1}$ und $D_{A,f2}$ den Diffusionskoeffizienten in den jeweiligen Phasen.

Für größere Konzentrationen lautet die Fick'sche Stoffstromdichte als Relativbewegung der Moleküle zur mittleren Massen- bzw. Molstromdichte:

$$\underline{\underline{n}}_i = \underline{\underline{D}}_{i,f1} \frac{\Delta c_{i,f1}}{\delta_1} = \underline{\underline{D}}_{i,f2} \frac{\Delta c_{i,f2}}{\delta_2}, \quad (3.7)$$

mit $\underline{\underline{D}}_{i,f1}$ und $\underline{\underline{D}}_{i,f2}$ den Tensoren der Diffusionskoeffizienten der Phase 1 und der Phase 2, $\Delta c_{i,f1}$ und $\Delta c_{i,f2}$ den Gradienten der Konzentrationsvektoren der Phase 1 und der Phase 2.

Der einseitige Stoffübergangskoeffizient ist definiert [33]:

$$\beta_{A,fj} \equiv \frac{D_{A,fj}}{\delta_j}, \quad (3.8)$$

mit $\beta_{A,fi}$ dem Stoffübergangskoeffizienten der Komponente A in der Phase i. Es folgt für die Molstromdichte:

$$\dot{n}_A = \beta_{A,f1} (c_{A,f1} - c_{A,P1}) = \beta_{A,f2} (c_{A,P2} - c_{A,f2}). \quad (3.9)$$

Im Falle des Stoffdurchgangs wird angenommen, dass der gesamte Diffusionswiderstand nur von einer der Phasen abhängt. Folglich ist nur der Konzentrationgradient dieser Phase relevant. Es folgt für die Molstromdichte [33]:

$$\dot{n}_A = \beta_{A,P1} (c_{A,f1} - c_{AP1}^*), \quad (3.10)$$

mit $\beta_{A,P1}$ dem Stoffdurchgangskoeffizienten und c_{AP1}^* der Konzentration an der Phasengrenze der Phase 1.

3.7 Phasengrenze und ihre räumliche Ausdehnung

Bereits *Van der Waals* [8] nimmt eine dreidimensionale Ausdehnung der Phasengrenze an. Hampe [4] führt ein dreidimensionales Modell für die Phasengrenze ein. Innerhalb der

Phasengrenze, die in alle drei Raumrichtungen ausgedehnt ist, verändern sich die Transportkoeffizienten und –ströme kontinuierlich. Die Stoffströme werden durch Vektoren, die Transportkoeffizienten durch Tensoren beschrieben, wodurch die Kopplung von Impuls- und Stofftransport ermöglicht wird [35]. Danach tritt ein Stofftransport auf, wenn ein thermodynamisches Ungleichgewicht zwischen den Phasen vorliegt.

Hampe [2], *Tokarz* [34], *Millies* und *Mewes* [35-38] gehen von der Vorstellung der dreidimensionalen Phasengrenze aus und stellen mit Hilfe der Thermodynamik irreversibler Prozesse dar, wie die Dilatation der Phasengrenze den Stoffstrom beeinflusst. *Tokarz* [34] untersucht diesen Einfluß mit Hilfe der holographischen Interferometrie. Er stellt zwar die Dehnung der Phasengrenze ein, kann jedoch keinen Einfluß auf den Stofftransport nachweisen.

In der vorliegenden Arbeit wird das Ungleichgewicht durch Konzentrationsgradienten eingestellt, die direkt an der Phasengrenze anliegen und das System ins Ungleichgewicht bringen.

In Bild 3.3 wird der Vorgang des Stofftransports einer Komponente i durch eine ebene Phasengrenze schematisch dargestellt.

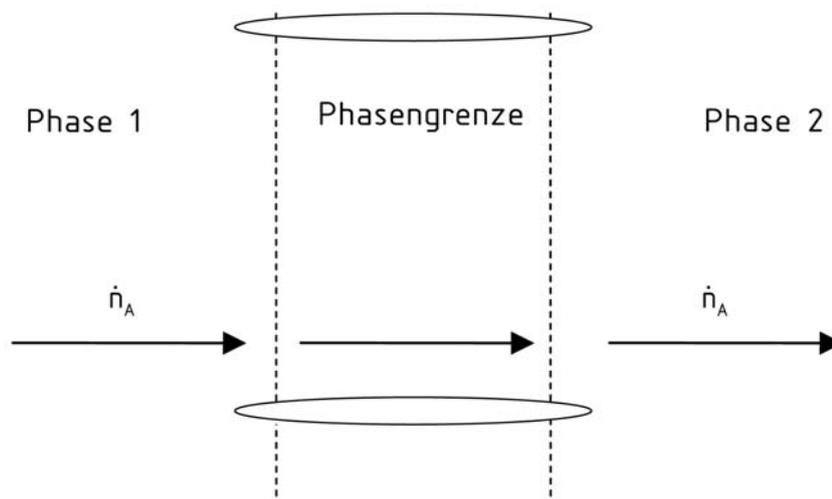


Bild 3.3: Schematische Darstellung der Phasengrenze nach *Millies*, *v. Bose*, *Tokarz* und *Mewes* [35]

Der Stoffstrom der Komponente A wird aus einer kontinuierlichen Phase durch die Phasengrenze in eine zweite Phase transportiert. Die Eigenschaften der jeweiligen kontinuierlichen Phasen werden durch die Konzentrationen der jeweils darin gelösten

Komponenten bestimmt. Die Stoffströme sind Funktionen der Gradienten der chemischen Potentiale aller Komponenten. Sie werden mit bekannten Gleichungen für die Mehrkomponentendiffusion beschrieben. Die Transporteigenschaften der Phasengrenze werden durch die Strukturvektoren a_A aller Komponenten A bestimmt. Diese sind Funktionen sowohl der Konzentrationen der Komponenten c_A als auch derer Gradienten. Die Strukturvektoren haben die folgende Form:

$$a_A = f\left(c_A, \left[\frac{\partial c_A}{\partial z}\right], \left[\frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2}\right], \dots\right), \text{ mit } A=1, \dots, n, \quad (3.11)$$

mit z , der Raumrichtung senkrecht zur Phasengrenze und n , der Anzahl der beteiligten Komponenten. In den kontinuierlichen Phasen, in denen die Konzentrationsgradienten gering sind, ist die Struktur identisch mit der Konzentration und es gelten die bekannten Transportgleichungen. Ein Vorteil der Einführung des Strukturvektors ist die Tatsache, dass Ort und Orientierungen der Phasengrenze mittels einer Variablen beschrieben werden, für die eine Erhaltungsgleichung formuliert werden kann. Es ist daher kein Wissen im Hinblick auf die Position der Phasengrenze und die Entstehung oder Vernichtung von Phasengrenzen notwendig. Die Erzeugung einer Phasengrenze kann durch einen Prozess beschrieben werden, bei dem Struktur produziert wird. Als Ergebnis dieser Modellvorstellung muss auch der Transport von Masse durch die Phasengrenze als Strukturtransport betrachtet werden [4, 35].

Millies et al. [35, 37, 38] leiten für die dreidimensionale Phasengrenze eine Gleichung für den Transport von Struktur her:

$$n_A^z = \Lambda_A^{zz} = -\sum_A T_{A,i} \frac{\partial a_A^z}{\partial z}. \quad (3.12)$$

Es bedeuten n_A^z , die Stoffstromdichte und Λ_A^{zz} die Strukturstromdichte senkrecht zur Phasengrenze, $T_{A,i}$ der Transportkoeffizient für die Struktur und a_A^z die z -Komponente des Strukturvektors der Komponente A .

Nach der Hypothese von *Hampe* [4] wird die Phasengrenze als dreidimensionales Gebilde behandelt. Innerhalb dessen wird der Stofftransport mit Hilfe eines Strukturvektors beschrieben. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist der Strukturvektor in der Nähe und in der Phasengrenze selbst konstant. Analog zum *Fick'schen* Diffusionsgesetz ist der Stofftransport an den Gradienten des Strukturvektors gebunden.

Eine Phasengrenze mit endlicher Ausdehnung ist in Bild 3.4 dargestellt.

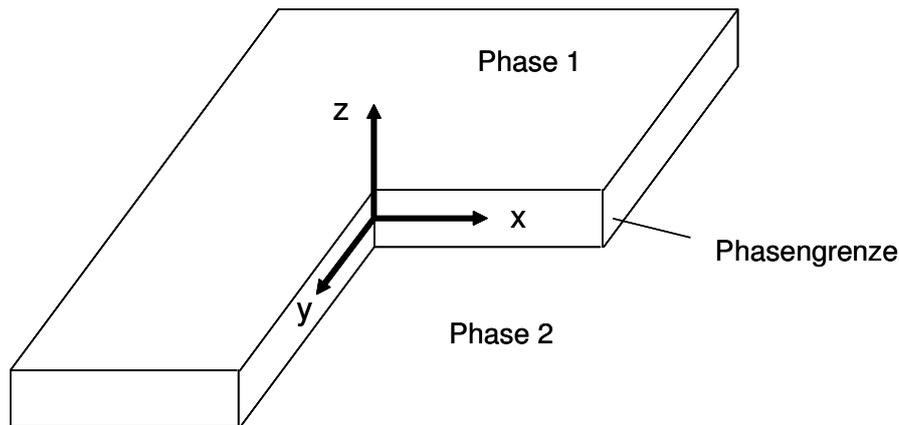


Bild 3.4: Schematische Darstellung der Lage des Koordinatensystems in der Phasengrenze

Die x - und y -Achsen spannen die Ebene auf, in der sich die Phasengrenze befindet. Die z -Achse steht senkrecht zur Phasengrenze. Die Änderung der Zustandsgrößen in x - und y -Richtung wird als vernachlässigbar klein angenommen. Nur die Änderung in z -Richtung wird berücksichtigt. Der Stofftransport durch die Phasengrenze verläuft in z -Richtung. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Konzentrationen der Komponente A in beiden Phasen verschieden. Der Strukturvektor hingegen ist in beiden Phasen und in der Phasengrenze gleich groß. Im thermodynamischen Ungleichgewicht wird der Strukturvektor entlang der z -Achse transportiert. Folglich ist nur die z -Komponente des Strukturtransporttensors von null verschieden.

In verallgemeinerter Form lassen sich jedoch mit Hilfe der Struktur die Konzentrationsprofile ausgehend von einer Phase durch die Phasengrenze hindurch in die zweite Phase mit Hilfe eines geschlossenen Gleichungssystems beschreiben. *Millies* und *Mewes* [39] zeigen dies für Gas-Flüssig-Stoffsysteme. Wenn sich diese Formulierung auch für Flüssig-Flüssig-Systeme als gültig erweist, so hat dies Konsequenzen für den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der Komponenten von im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeiten, an deren Phasengrenzen und den Transportvorgängen in den angrenzenden Phasen.

Es gibt eine Reihe von Verfahren, mit denen der Stofftransport durch Phasengrenzen beschrieben wird. Ein Berechnungsverfahren ist von *Millies*, *v.Bose*, *Tokarz* und *Mewes* [35] entwickelt. Es ist gefordert, dass im thermodynamischen Gleichgewicht die Struktur über den gesamten Bereich der Phasengrenze konstant ist. Folglich gilt:

$$\underline{a}(z) = \text{konst.}, \quad (3.13)$$

wobei z die Koordinate senkrecht zur Phasengrenze bezeichnet. In einem zweiphasigen System ist somit

$$\underline{a}' = \underline{a}'' = \underline{a}. \quad (3.14)$$

Es bezeichnen \underline{a}' die Struktur in der Phase I und \underline{a}'' die Struktur in der Phase II. In großer Entfernung zur Phasengrenze, wo die örtlichen Ableitungen der Konzentration zu Null werden, geht die Struktur in die Konzentration über.

Von Millies und Mewes [35] wird die mathematische Form der Konzentrationsprofile als Funktion der Koordinate senkrecht zur Phasengrenze dargestellt, welche mit der Formulierung der Struktur konsistent ist. Es wird gezeigt, dass unter der Annahme eines Konzentrationsprofiles in der Phasengrenze die Grenzflächenspannung von Gas-Flüssig-Systemen als Funktion der Temperatur berechnet werden kann [39]. Für Flüssig-Flüssig-Systeme ist dies bislang noch nicht möglich.

4 Messung von Diffusionskoeffizienten

Die Diffusionskoeffizienten von Rhodamin 6G werden in den Phasen Toluol und Wasser gemessen. Die Phasen selber befinden sich zueinander im thermodynamischen Gleichgewicht, d. h. sie sind mit der korrespondierenden Phase gesättigt. Da sich Rhodamin 6G schlecht in Toluol löst, wird Aceton als Lösungsvermittler beigelegt. Desweiteren wird das System Wasser/1-Butanol mit Rhodamin 6G als zu übertragene Komponente verwendet. Für beide Stoffsysteme sind bisher die Diffusionskoeffizienten des Rhodamin 6G nicht bekannt. Die Methode von Taylor dient dazu, die gesuchten Diffusionskoeffizienten in den jeweiligen quasibinären Systemen zu messen [32, 40-43].

4.1 Taylor Dispersion

Eine sog. Stoßmarkierung des Rhodamin 6G wird in das laminare Strömungsfeld einer Kapillare eingetragen. Bild 4.1a zeigt das zeit- und ortsveränderliche Konzentrationsfeld der Stoßmarkierung. Im Falle großer Volumenströme findet die axiale Dispersion des Rhodamin 6G aufgrund der großen Geschwindigkeitsdifferenzen der Strömungsfelder statt. Dies ist in Bild 4.1b dargestellt. Das Rhodamin 6G wird zu Beginn der Stoßmarkierung aus den Bereichen mit großen Geschwindigkeiten in Bereiche mit geringen Geschwindigkeiten in Rohrwandnähe diffundieren. Dabei wird die Stoßmarkierung radial ausgeglichen. Schließlich diffundiert Rhodamin 6G in Gebiete mit höherer Geschwindigkeit. Dadurch wird die Stoßmarkierung dort beschleunigt. Die Diffusion in radialer Richtung komprimiert die Mischzone, während der Mechanismus der axialen Konvektion die Mischzone verlängert. Dies ist in Bild 4.1b dargestellt. Für $t \rightarrow \infty$ stellt sich ein Quasi-Gleichgewicht ein. Es gleichen sich axiale Konvektion und radiale Diffusion aus. Es entsteht der Eindruck einer sich propfenförmig bewegenden Stoßmarkierung, obwohl ein parabolisches Strömungsprofil vorhanden ist, dargestellt in Bild 4.1c. Mit fortschreitender Zeit verbreitert sich die Stoßmarkierung in axialer Richtung [44, 45].

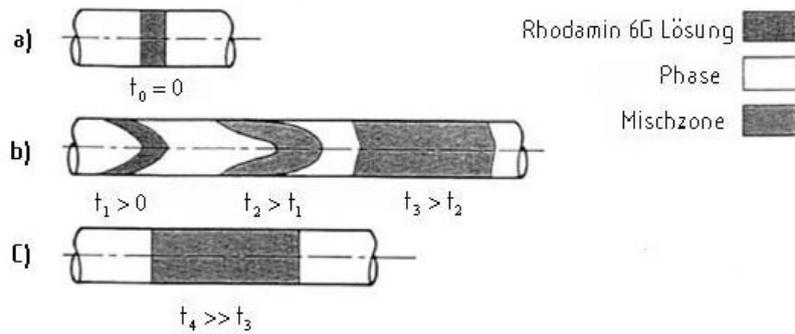


Bild 4.1: Rhodamin 6G Lösung wird in eine voll ausgebildete laminare Strömung der Phasen eingetragen, a) Zeit $t = 0$, b) $t_2 < t < t_3$, c) $t_4 \gg t_3$

Für die örtlich gemittelte Konzentration der Stoßmarkierung gilt nach Taylor und Aris [45-47]:

$$\bar{C} = \frac{N / \pi R_0^2}{\sqrt{4\pi \cdot E_z \cdot t}} \cdot e^{-(z-v_0 t)^2 / 4E_z \cdot t} \quad (4.1)$$

mit

$$E_z = \frac{(R_0 v_0)^2}{48 \cdot D} + D. \quad (4.2)$$

Hierbei wird mit N die Molzahl der Komponente Rhodamin 6G in der Stoßmarkierung, mit R_0 der Rohrradius, mit v_0 die Fluidgeschwindigkeit, mit z die Distanz entlang des Rohres, mit E_z der Dispersionskoeffizient und mit D der Diffusionskoeffizient bezeichnet.

Folgende Voraussetzungen bzw. Annahmen liegen vor:

1. Die Komponente A ist in sehr geringer Konzentration vorhanden.
2. Es liegt eine laminare Strömung vor.
3. Der Stofftransport erfolgt in axialer Richtung durch Konvektion und in radialer Richtung durch Diffusion.

Diese Voraussetzungen gelten für lange dünne Rohre (Kapillaren), wobei die Bedingung nach Taylor – Aris [45-52]

$$\left(\frac{Ez}{v_0 L} \right) \ll 0,01 \quad (4.3)$$

erfüllt sein muss.

4.2 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist in Bild 4.2 dargestellt. Die jeweiligen Phasen, d.h. mit Wasser gesättigtes Toluol bzw. mit Toluol gesättigtes Wasser werden in das Vorratsgefäß eingefüllt. Als Vorratsgefäß wird eine Boyle-Mariott'sche Flasche verwendet, um den Druck beim Ausfließen konstant zu halten. Die Phase strömt durch die Kapillare mit 0,5 mm Durchmesser. Die diffundierende Komponente (Rhodamin 6G) wird in einem Teilvolumen der jeweiligen Phase gelöst und dieses mit Hilfe einer Mikrospritze in die, durch die Kapillare strömende Phase als Stoß injiziert. Die axialen Konzentrationsprofile des Rhodamin 6G werden auf fluoreszenzspektroskopischem Wege an zwei Orten in 35 und 135 cm Abstand vom Einspritzort gemessen.

Es werden die Stoffsysteme Toluol/Wasser/Rhodamin 6G mit Aceton als Lösungsvermittler im Stoffmengenverhältnis Rhodamin 6G : Aceton von $1:13,6 \cdot 10^5$ und 1-Butanol/Wasser/Rhodamin 6G verwendet. Als Stoßmarkierung werden ca. 5 μl Rhodamin 6G Lösung der Konzentration $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l in die jeweilige Phase injiziert. Die Messungen erfolgen bei Raumtemperatur unter Annahme thermischen Gleichgewichts zwischen den Apparaten und der Umgebung, d. h. es liegen keine Einflüsse der Umgebung vor. Die Raumtemperatur liegt zwischen 295 K und 298 K.

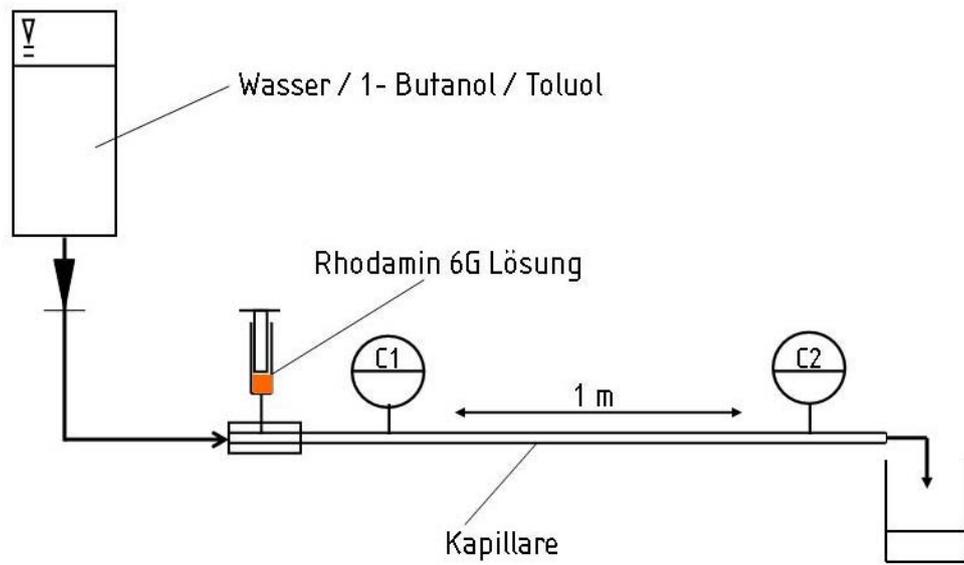


Bild 4.2: Versuchsaufbau zum Messen der Diffusionskoeffizienten in binären Systemen nach der Methode von Taylor

4.3 Messtechnik

Die Methode der Konzentrationsmessungen basiert auf dem Prinzip der laserinduzierten Fluoreszenz. Die physikalischen Grundlagen der laserinduzierten Fluoreszenz sind in Abschnitt 6.1 erläutert. Es wird das Laserfluoroskop Proline LF 402 der Firma IOM eingesetzt. Hierbei handelt es sich um ein faseroptisches Fluoreszenzspektrometer, das mit einem gepulsten Farbstofflaser mit der Anregungswellenlänge von 532 nm und einem Bandpass Detektionsfilter (550 nm) für Rhodamin 6G bestückt ist. Die Laserpulse haben eine Frequenz von 10 Hz und werden durch eine Sammellinse auf die Eintrittsfläche einer Lichtleitfaser fokussiert. Über diese wird die Laserstrahlung zur Durchflussmesszelle geführt und regt dort Fluoreszenz an. Nach der Anregung wird das erzeugte Fluoreszenzlicht über dieselbe Lichtleitfaser zum Gerät zurückgeführt und mit einem Sekundärelektronenvervielfacher detektiert, was in Bild 4.3 schematisch dargestellt ist. Das Laserfluoroskop Proline besitzt 3 Messbereiche unterschiedlicher Empfindlichkeit (low, medium, high). Es wird im Messbereich medium, dem Messbereich mit mittlerer Empfindlichkeit, gemessen. In diesem Messbereich wird das Gerät mit Hilfe von Standardkonzentrationen an Rhodamin 6G in der jeweiligen Phase kalibriert. Es werden absolute Werte für die Konzentrationen des Rhodamin 6G gemessen. Die Mittelung der Messwerte erfolgt über 8 Pulse.

Als Durchflussmesszelle dient die Kapillare, die aus Silikatglas gefertigt und optisch transparent ist. Es werden beide Messpunkte kalibriert. Jeder Messbereich hat eine Fluoreszenzskala von 0 bis 100. Im Bereich von 0 bis 90 liegt eine lineare Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Konzentration vor. Die Kalibrierkurven der toluolischen Phase an den Messpunkten C1 und C2 sind in Bild 4.4 dargestellt. Weitere Kalibrierkurven sind im Bildanhang in den Bildern BA 4.1 bis BA 4.3 dargestellt.

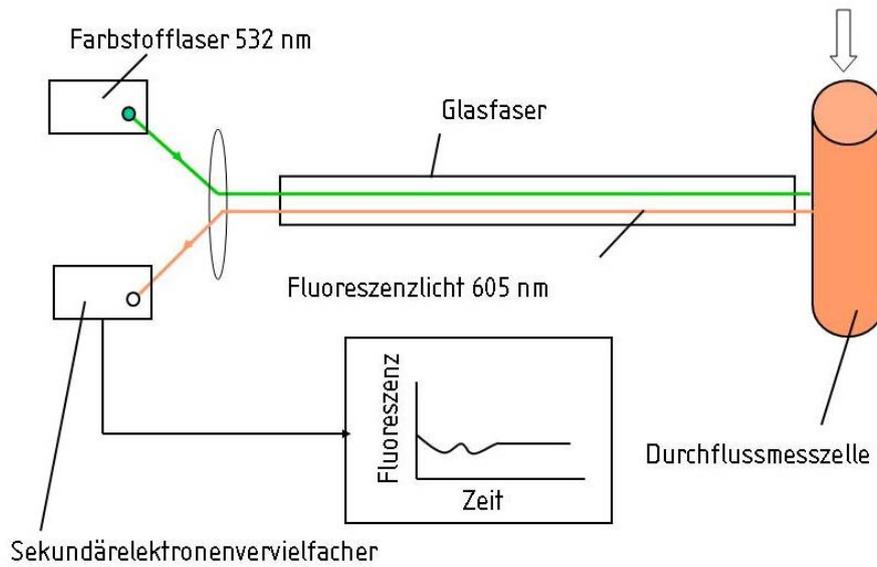


Bild 4.3: Schematische Darstellung der Glasfaser Fluoreszenz-Messtechnik

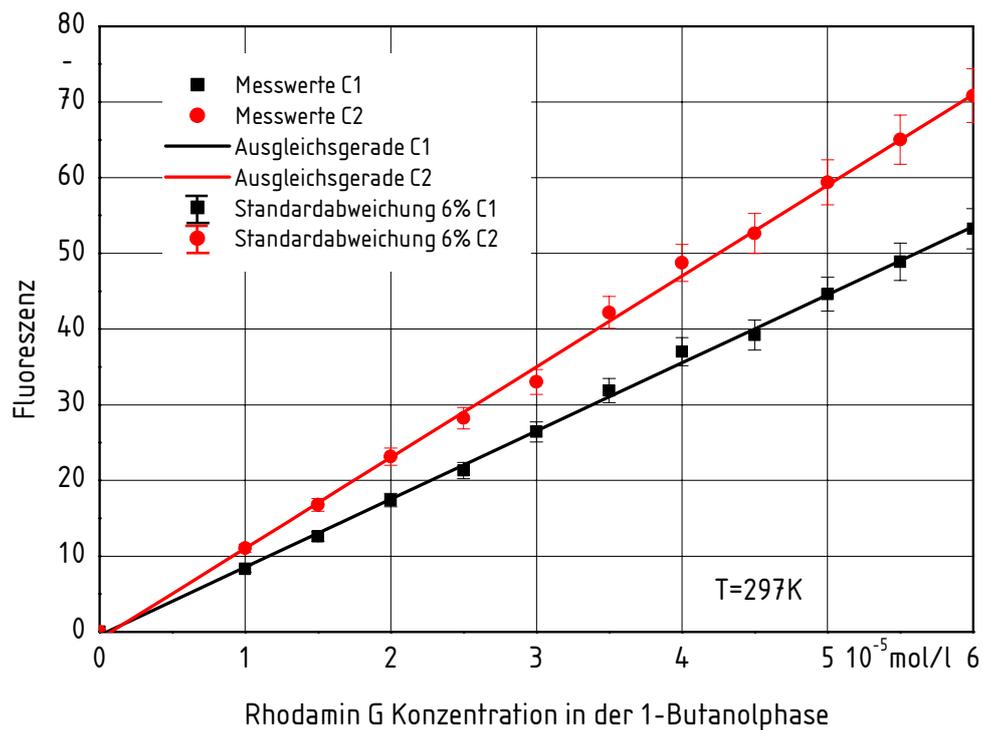


Bild 4.4: Kalibrierung mit Standardkonzentrationen an Rhodamin 6G in der toluolischen Phase (wassergesättigt) an den Messpunkten C1 und C2

4.4 Ergebnisse

Es wird die Konzentration an Rhodamin 6G in Abhängigkeit der Zeit an den beiden Messpunkten gemessen. Das gemessene axiale Konzentrationsprofil ist am Beispiel einer Einzelmessung der wässrigen Phase des Stoffsystems Wasser/Toluol/Rhodamin 6G/Aceton in Bild 4.4 dargestellt.

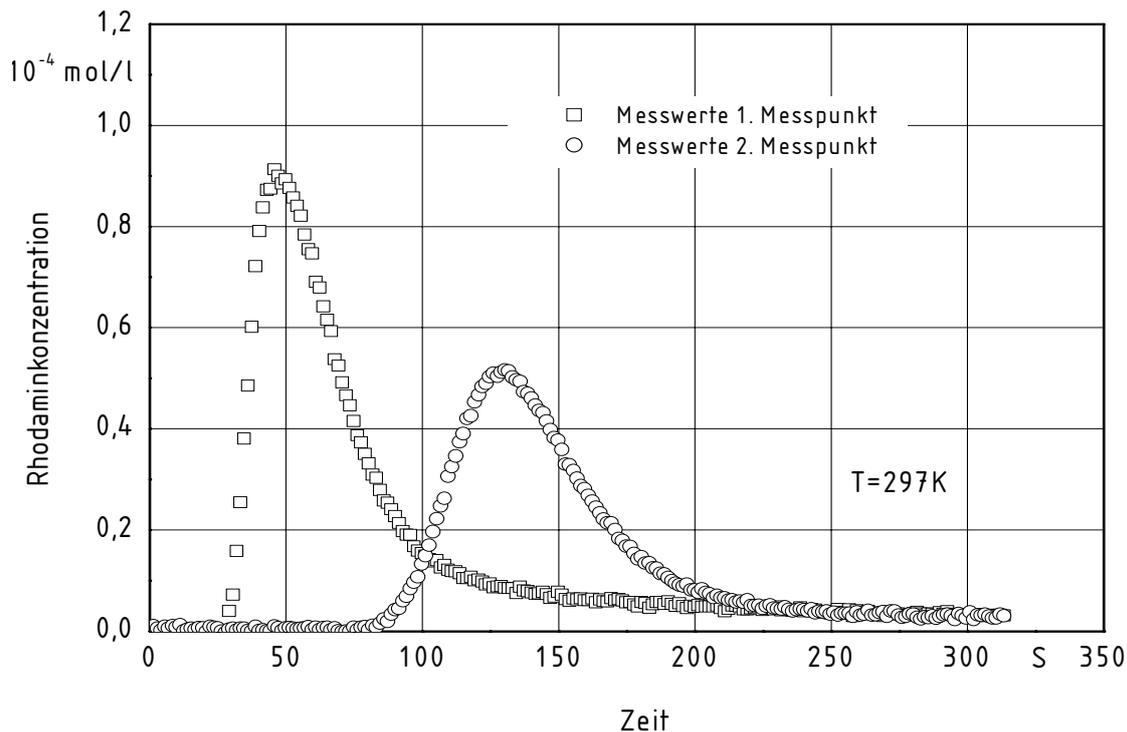


Bild 4.4: Axiale Konzentrationsprofile von Rhodamin 6G mit Aceton als Lösungsvermittler in Wasser (toluolgesättigt)

Am ersten Messpunkt ist das Konzentrationsprofil unsymmetrisch und durch die Ausbildung eines lang auslaufenden Konzentrationsabfalls (Long Tail) geprägt. Dies liegt an der kurzen Entfernung des Messpunktes vom Einspritzort der Stoßmarkierung. Am zweiten Messpunkt ist das Konzentrationsprofil symmetrischer. Die Konzentrationsverteilung verbreitert sich infolge der Dispersion.

Zur Vermeidung des Einflusses von Kalibrierfehlern werden die Konzentrationsprofile auf die jeweils maximal auftretende Konzentration bezogen. Aus den Konzentrations-Zeit Werten wird der Diffusionskoeffizient mit Hilfe der Gleichungen (4.4) bis (4.7) [40, 45-47] bestimmt. Zunächst wird die Varianz

$$\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 C_i}{\sum C_i} - \bar{t}^2, \text{ mit} \quad (4.4)$$

$$\bar{t}^2 = \frac{\sum t_i C_i}{\sum C_i} \quad (4.5)$$

berechnet. Mit σ^2 der Varianz und C_i der gemessenen normierten Konzentration und t_i der dazugehörigen Zeit. Aus der Varianz wird die dimensionslose Varianz mit

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} \quad (4.6)$$

berechnet. σ_θ^2 ist die dimensionslose Varianz. Der Dispersionskoeffizient wird berechnet mit

$$\sigma_\theta^2 = 2 \frac{Ez}{v_0 L} - 2 \left(\frac{Ez}{v_0 L} \right)^2 (1 - e^{-v_0 L / Ez}). \quad (4.7)$$

Zunächst wird der zweite Term der Gl. (5.7) vernachlässigt und der Dispersionskoeffizient mit

$$\sigma_\theta^2 = 2 \frac{Ez}{v_0 L}. \quad (4.8)$$

berechnet. Anschließend wird, ausgehend von dem in Gl. (4.8) berechneten Dispersionskoeffizienten, dieser variiert, so dass er Gl. (4.7) erfüllt. Mit dem auf diese Weise bestimmten Dispersionskoeffizienten wird eine Ausgleichsfunktion mit Hilfe der Gl. (4.1) an die gemessene normierte Konzentrationsverteilung angepasst. Dies wird für beide Messpunkte durchgeführt. In Bild 4.5 ist die normierte Konzentrationsverteilung an Rhodamin 6G in der wässrigen Phase dargestellt. Die Diffusionskoeffizienten werden mit Gl. (4.2) berechnet. Für Rhodamin 6G in toluolgesättigtem Wasser sind sie im Tabellenanhang, der Tabelle TA 4.1, zu entnehmen.

Für alle Messreihen beträgt die Genauigkeit der Anpassung der Gleichung von Taylor mindestens 95%. Die Ausgleichsfunktion hat die größte Ungenauigkeit am Ende des Profils,

Long-Tail Bildung. Durch die Verwendung einer längeren Kapillare hätte dieser Fehler verringert werden können. Allerdings wären die Messungen mit dem apparativen Aufwand dann nicht mehr durchführbar, da der Druckverlust in der Kapillare zu groß würde. Die Volumenströme betragen zwischen 0,04 und 0,2 ml / min. Die Reynoldszahlen liegen für alle Messungen unter 5.

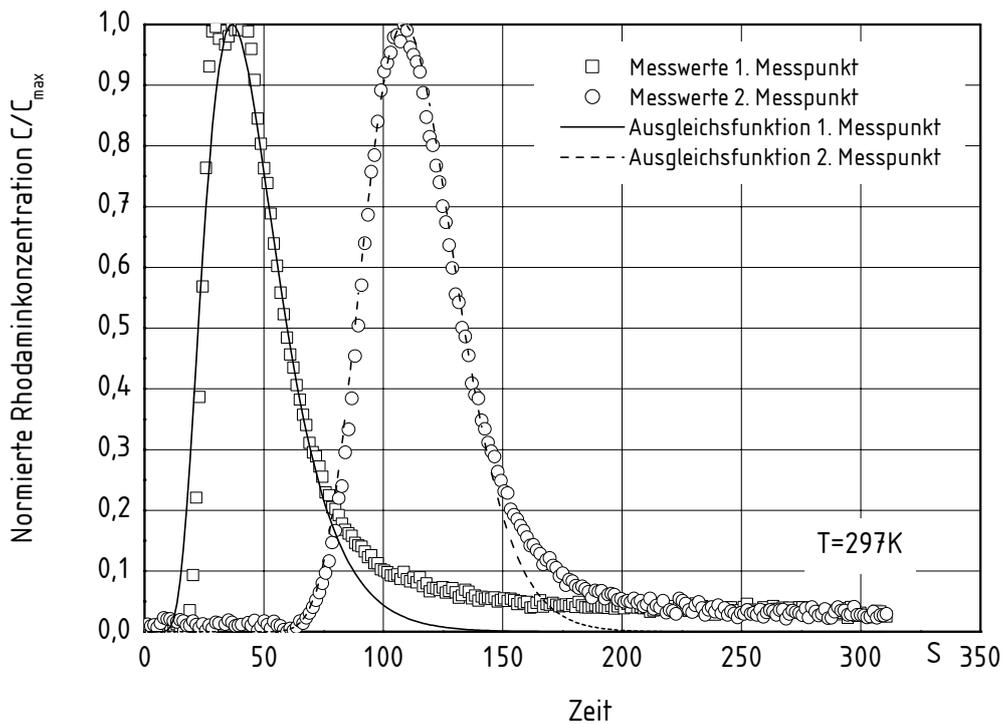


Bild 4.5: Normiertes axiales Konzentrationsprofil von Rhodamin 6G mit Aceton als Lösungsvermittler in Wasser (toluolgesättigt)

Die Ergebnisse der Messungen in der toluolischen Phase sind im Tabellenanhang in Tabelle TA 5.2 dargestellt. Das normierte axiale Konzentrationsprofil an Rhodamin 6G in der toluolischen Phase ist im Bildanhang in Bild BA 4.4 im Falle einer Einzelmessung dargestellt.

In den Bildern BA 4.5 und BA 4.6 im Bildanhang sind die axialen Konzentrationsprofile an Rhodamin 6G in wassergesättigtem 1-Butanol und in mit 1-Butanol gesättigtem Wasser im Falle von Einzelmessungen dargestellt; die Ergebnisse sind in den Tabellen TA 4.3 und TA 4.4 dargestellt.

Eine Übersicht der gemessenen Diffusionskoeffizienten ist in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1 Gemessene Diffusionskoeffizienten

Phase	Diffusionskoeffizient von Rhodamin 6G $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
Toluol (wassergesättigt)/Aceton	1,7±0,6
Wasser (toluolgesättigt)/Aceton	4,8±1,4
1-Butanol (wassergesättigt)	7,0±1,8
Wasser (butanolgesättigt)	3,2±1,3

5 Messung des Stofftransports

Die Stoffstromdichte von Rhodamin 6G durch die Phasengrenze zwischen Wasser und Toluol bzw. Wasser und 1-Butanol wird gemessen. Die Stoffsysteme werden mit Hilfe der verwendeten Experimentiertechnik direkt an der Phasengrenze stationär ins thermodynamische Ungleichgewicht gebracht. Die Stoffstromdichten werden in Abhängigkeit der Rhodamin 6G Konzentrationen in der abgebenden Phase gemessen.

5.1 Stoffsystem

Das Stoffsystem Wasser/Toluol zeichnet sich durch eine große Grenzflächenspannung aus. Rhodamin 6G ist die übergehende bzw. ausgetauschte Komponente. Sie wird mit Aceton als Lösungsvermittler im Stoffmengenverhältnis Rhodamin 6G : Aceton = $1 : 13,6 \cdot 10^5$ den Phasen zugesetzt.

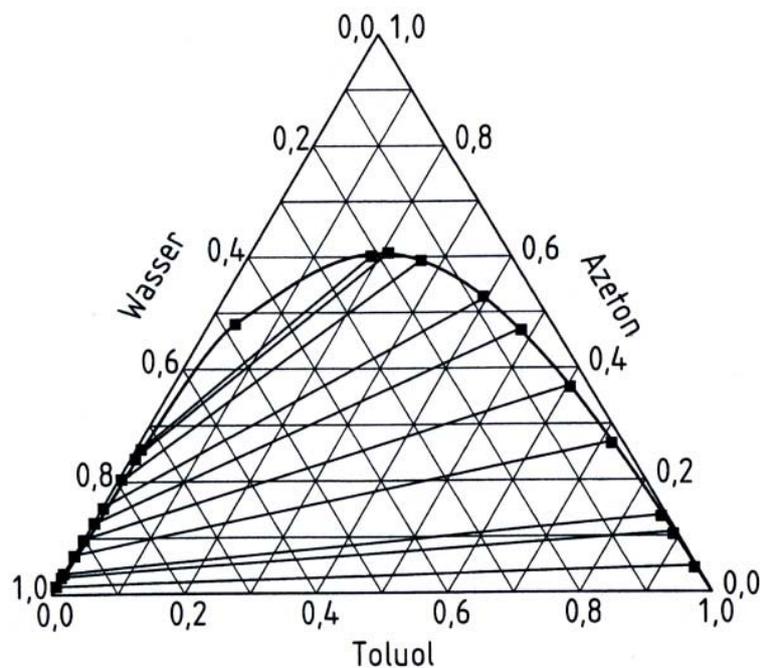


Bild 5.1: Thermodynamisches Gleichgewicht von Wasser/Toluol/Azeton [6]

Beide Phasen sind in der Lage Rhodamin 6G zu lösen. Die Löslichkeit von Rhodamin 6G in Toluol ist wesentlich geringer als in Wasser. Vor jeder Versuchsreihe werden die Phasen Toluol und Wasser ins thermodynamische Gleichgewicht gebracht, so dass zwischen ihnen kein Stofftransport stattfindet. Anschließend werden die Phasen getrennt.

Desweiteren wird das Stoffsystem 1-Butanol/Wasser verwendet. Rhodamin 6G löst sich in beiden Phasen. Auf einen Lösungsvermittler kann hier verzichtet werden. Es liegt eine geringe Oberflächenspannung zwischen 1-Butanol und Wasser vor, was die Erzeugung einer stationären Phasengrenze erschwert.

5.2 Messtechnik

Zum Messen des Stofftransports durch die Phasengrenze wird eine Experimentiertechnik eingesetzt, die es ermöglicht, ein zunächst im thermodynamischen Gleichgewicht befindliches Stoffsystem durch Konzentrationsänderung in nur einer Phase ins Ungleichgewicht zu bringen und dieses stationär einzustellen. Auf diese Weise werden zeitabhängige Einflüsse infolge zeitveränderlicher Konzentrationsgradienten beiderseits der Phasengrenze vermieden.

In der eingesetzten Messzelle sind Größe und Lage der Phasengrenze durch zwei übereinander liegende, sich kreuzende, Kanäle festgelegt. In einem Kanal strömt Toluol, im darunter angeordneten Wasser, was durch die spezifischen Gewichte der Phasen begründet ist. Am Kreuzungspunkt stellt sich die Phasengrenze ein. Liegt Druckgleichheit in beiden Kanälen vor, so ist die Lage der Phasengrenze zeitlich stabil. Die Phasen strömen durch beide Kanäle. Die Kanäle haben quadratische Querschnitte mit 0,5 mm Kantenlänge. Der Toleranzbereich liegt bei 0,01 mm. Daraus resultiert eine Phasengrenze mit der Ausdehnung von $(0,25 \pm 0,01) \text{ mm}^2$. Die Messzelle ist aus Silikaglas mit guter optischer Transparenz gefertigt, dargestellt in [Bild 5.2](#) und [Bild 5.3](#). Die optisch scharfe Trennung der Phasen entlang der gemeinsamen Phasengrenze ist in [Bild 5.4](#) gezeigt. Der Stofftransport des Rhodamin 6G findet hier aus der toluolischen in die wässrige Phase statt. Dies wird durch Zufügen der diffundierenden Komponente zur toluolischen Phase erreicht. Das chemische Potential des Rhodamin 6G ist auf der wässrigen Seite kleiner. Folglich verläuft der Stoffstrom von der toluolischen in die wässrige Phase.

Die Experimente werden mit einer weiteren Messzelle mit 1 mm Kantenlänge für den Stofftransport von der toluolischen in die wässrige Phase wiederholt, Abschnitt 5.4.3.

Die Experimente werden bei Raumtemperatur unter Annahme thermischen Gleichgewichts zwischen den gesamten Apparaten und der Umgebung durchgeführt. Die Raumtemperatur liegt zwischen 295 K und 298 K.

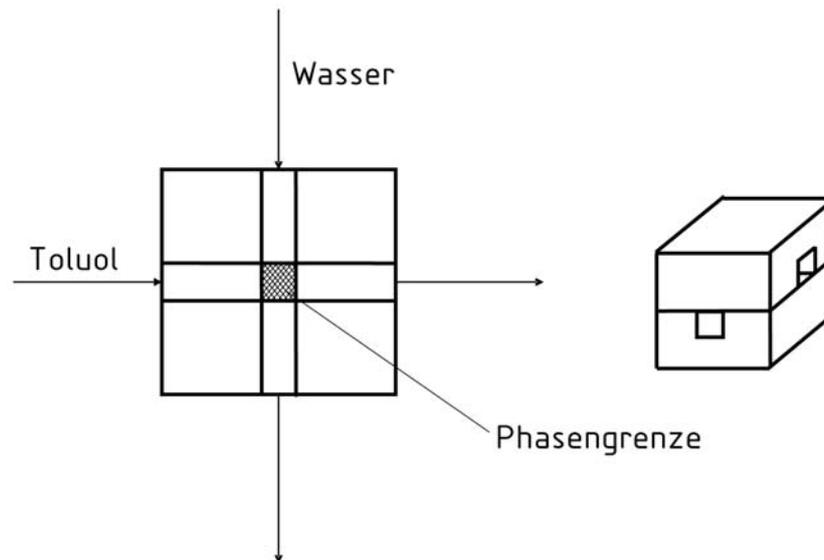


Bild 5.2: Schematische Darstellung der Kreuzstrommesszelle

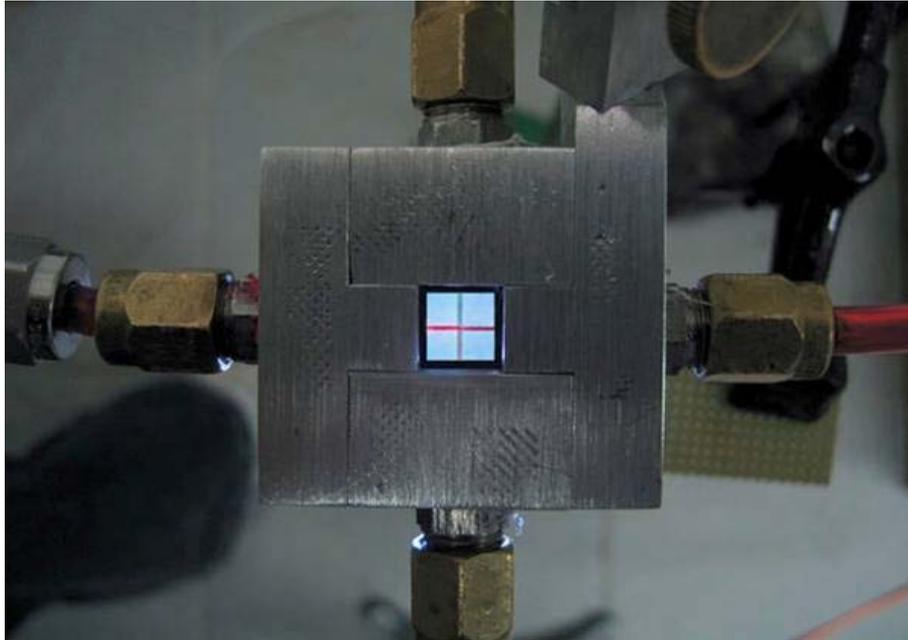


Bild 5.3: Fotografie der Kreuzstrommesszelle während des Transports von Rhodamin 6G von der toluolischen in die wässrige Phase

Das Fließbild der Versuchsanlage ist in Bild 5.5 dargestellt. Die Phasen werden mit Hilfe von vorgeschalteten gerührten Mischgefäßen ins thermodynamische Gleichgewicht gebracht. Anschließend werden die Phasen getrennt und in die jeweiligen Vorratsgefäße für Wasser und Toluol gegeben. Mit Hilfe der Vorratsgefäße werden die Vordrücke nach dem Prinzip Boyle-Mariott'sche Flasche auf konstante Werte eingestellt.

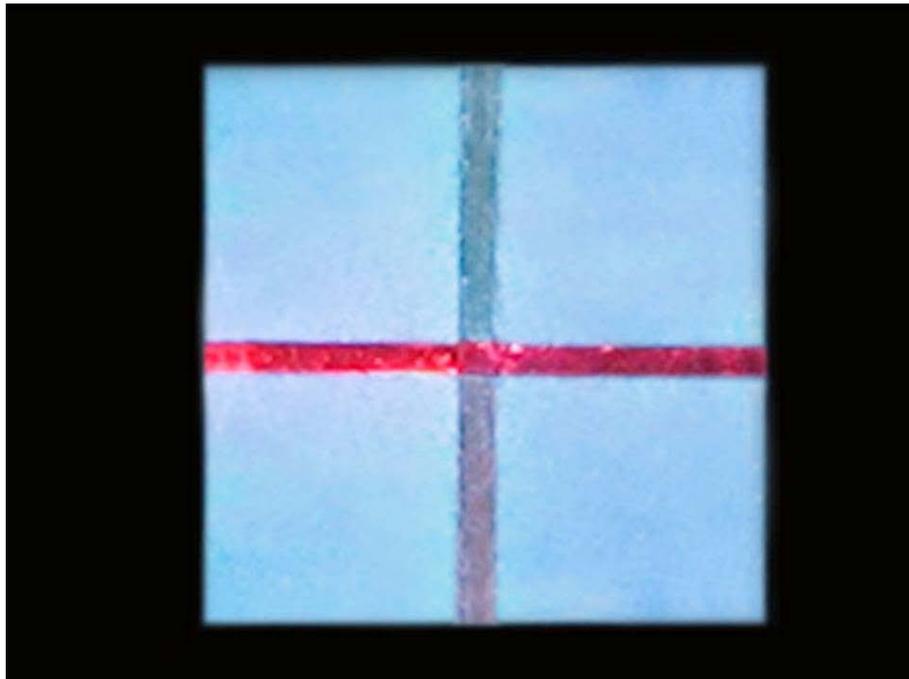


Bild 5.4: Fotografie der Kanäle während des Transports an Rhodamin 6G von der toluolischen in die wässrige Phase

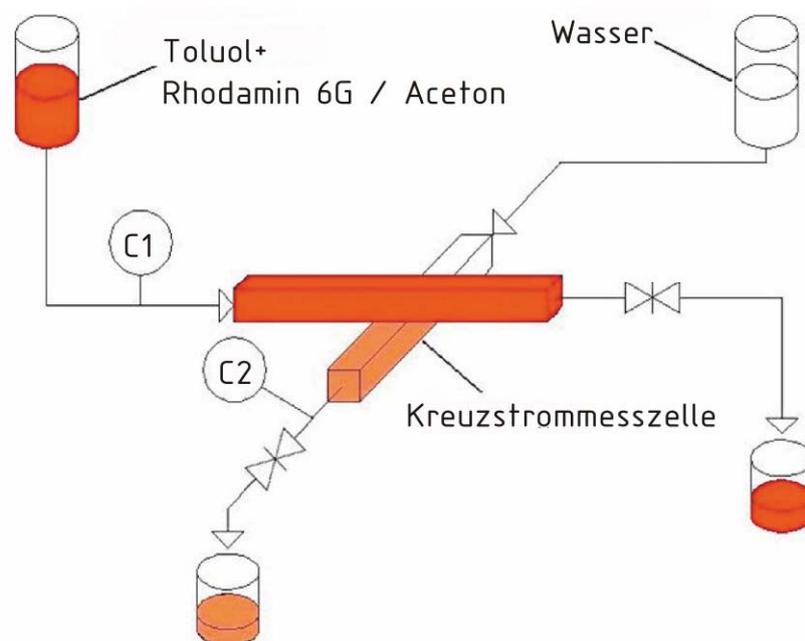


Bild 5.5: Fließbild der Versuchsanlage zum Messen des Stoffstroms an Rhodamin 6G durch die Phasengrenze aus der toluolischen in die wässrige Phase

Die Schlauchverbindungen bestehen aus Teflon und haben einen Innendurchmesser von 4 mm. An den Messstellen sind zylindrische Durchflussküvetten mit demselben Querschnitt eingesetzt. Das Rhodamin 6G wird in einer sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Phase gelöst. Im Fließbild erfolgt dies in der toluolischen Phase. Im Überschneidungsbereich der Kanäle kommen die Phasen entlang der gemeinsamen Grenze miteinander in Kontakt. Auf diese Weise wird das System beiderseits der Phasengrenze stationär im thermodynamischen Ungleichgewicht gehalten. Es stellt sich ein stationärer Stoffstrom durch die Phasengrenze ein. Die Rhodamin 6G Konzentrationen werden am Eintritt in die Messzelle in der abgebenden Phase (C1), hier der Toluolphase, und am Austritt in der aufnehmenden Phase (C2), hier der Wasserphase, gemessen. Bei gleichzeitiger Messung des Volumenstroms der abgebenden Phase lässt sich die Molstromdichte durch die Phasengrenze errechnen. Es gilt:

$$\dot{n}_{\text{Rh}} = \frac{1}{A_{\text{p}}} \dot{V}_{\text{w}} c_{\text{Rh,w}} \quad (5.1)$$

A_{p} ist die Fläche der Phasengrenze, \dot{n}_{Rh} die Stoffstromdichte des Rhodamin 6G, \dot{V}_{w} der Volumenstrom der wässrigen Phase und $c_{\text{Rh,w}}$ die Rhodamin 6G Konzentration in der wässrigen Phase. Die Volumenströme werden durch Auffangen der austretenden Phasen in kalibrierten Behältern gemessen. Auf diese Weise wird zusätzlich sichergestellt, dass keine konvektive Vermischung der Phasen stattfindet. Die Konzentrationsmessungen erfolgen auf fluoreszenzspektroskopischem Wege, mit Hilfe des in Abschnitt (4.3) erläuterten Laserfluoroskops Proline LF 402.

5.3 Kalibrierung

Das Laserfluoroskop wird mit Hilfe von Standardkonzentrationen an Rhodamin 6G in den jeweiligen Phasen kalibriert. Es lassen sich folglich direkt online Konzentrationen messen. Die Kalibrierung für Rhodamin 6G Konzentrationen in der mit Toluol gesättigten wässrigen Phase ist in [Bild 5.6](#) für den Messbereich mit mittlerer Sensitivität dargestellt. Im gesamten Konzentrationsbereich ist die Fluoreszenzintensität linear von der Konzentration des Fluorophors, Rhodamin 6G, abhängig. Das Messgerät verfügt über zwei Sekundärelektronen-

vervielfacher. Der eine Kanal wird für Messungen in der wässrigen Phase, der andere für Messungen in der jeweiligen organischen Phase kalibriert. Die Kalibrierung ist in den Bildern [BA 5.1](#) bis [BA 5.4](#) im Bildanhang für die jeweiligen Phasen und die verwendeten Messbereiche des Fluoroskops dargestellt. Die Anregungspulse haben eine Frequenz von 10 HZ. Jeder Messwert wird über 32 Laserpulse gemittelt.

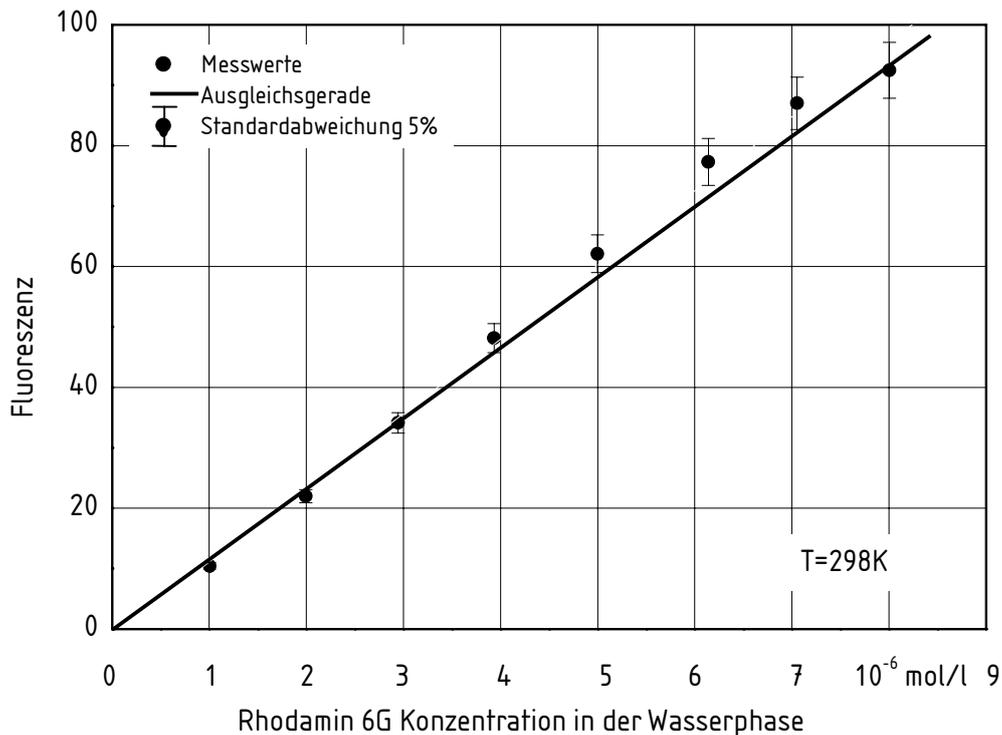


Bild 5.6: Kalibrierung mit Standardkonzentrationen an Rhodamin 6G in der wässrigen Phase (toluolgesättigt) im Messbereich mit mittlerer Empfindlichkeit (Medium)

5.4 Messergebnisse

Die gemessenen Konzentrationen des Rhodamin 6G und die gemessenen Volumenströme der aufnehmenden Phase werden in [Gl. \(5.1\)](#) eingesetzt. Die errechneten Molstromdichten werden als Funktion der Rhodamin 6G Konzentration in der abgebenden Phase in [Bild 5.7](#) dargestellt. Der Konzentrationsgradient an der Phasengrenze ist zeitlich konstant.

5.4.1 Stoffsystem Toluol / Wasser / Rhodamin 6G

Bild 5.7 zeigt die Molstromdichte des Rhodamin 6G durch die Phasengrenze zwischen Toluol und Wasser in Abhängigkeit unterschiedlicher in der toluolischen Phase eingestellter Konzentrationen an Rhodamin 6G. Die Messwerte sind in Tabelle TA 5.1 im Tabellenanhang dargestellt. Die Richtung des Stofftransports ist von der toluolischen in die wässrige Phase.

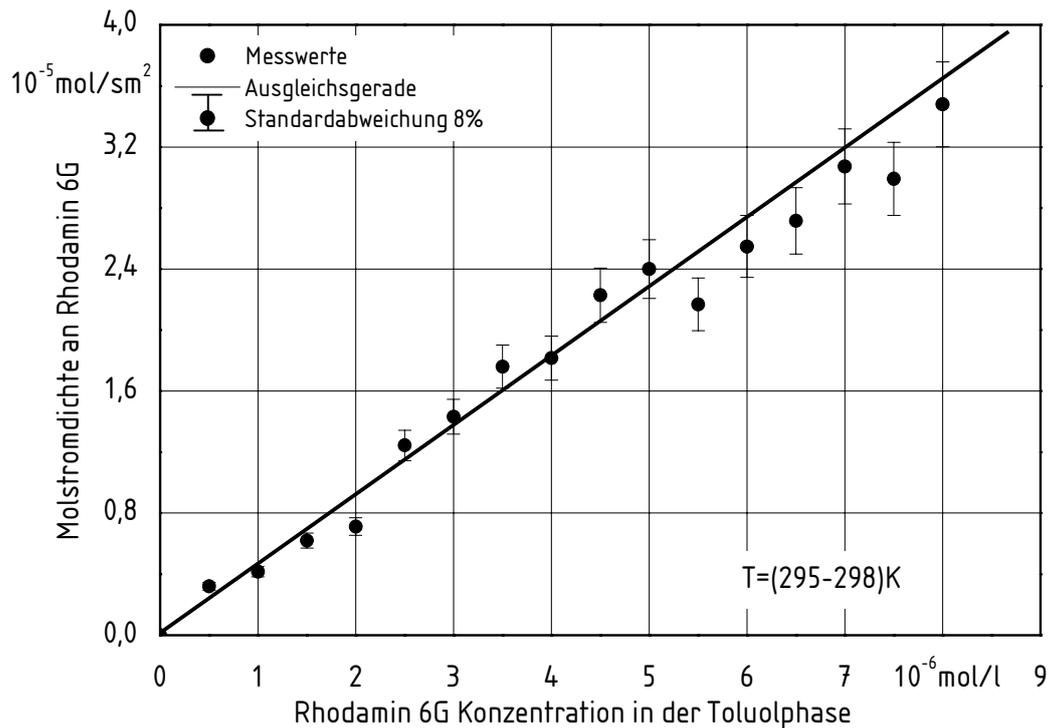


Bild 5.7: Molstromdichte an Rhodamin 6G durch die gemeinsame Phasengrenze der toluolischen und der wässrigen Phase

Die Molstromdichte steigt linear mit steigenden Konzentrationen in der toluolischen Phase.

Erfolgt der Transport von der wässrigen in die toluolische Phase, so wird Rhodamin 6G der wässrigen Phase zugefügt. Die Messstellen werden gewechselt, so dass die Rhodamin 6G Konzentration im Eintrittsquerschnitt der wässrigen und im Austrittsquerschnitt der toluolischen Phase gemessen wird. Die Ergebnisse sind im Bildanhang in Bild BA 5.5 und die Messwerte in Tabelle TA 5.2 im Tabellenanhang dargestellt. Die Molstromdichte steigt linear mit steigenden Konzentrationen an Rhodamin 6G in der wässrigen Phase.

5.4.2 Stoffsystem 1-Butanol / Wasser / Rhodamin 6G

Die Molstromdichte an Rhodamin 6G durch die Phasengrenze zwischen 1-Butanol und Wasser in Abhängigkeit verschiedener Rhodamin 6G Konzentrationen der Wasser- bzw. 1-Butanolphase ist in den Bildern [BA 5.6](#) und [BA 5.7](#) im Bildanhang dargestellt. Die Messwerte sind in den Tabellen [TA 5.3](#) und [TA 5.4](#) dargestellt.

Die Stofftransportrichtungen sind von der wässrigen in die 1-Butanol Phase bzw. von der 1-Butanol in die wässrige Phase. Die Molstromdichten steigen linear mit steigenden Konzentrationen in der wässrigen Phase.

Aufgrund der geringeren Oberflächenspannung zwischen Wasser und 1-Butanol ist es nicht möglich, derart große Konzentrationsdifferenzen wie im System Toluol/Wasser einzustellen. Daraus resultiert auch eine größere Streuung der Messwerte. Diese ist in den Bildern [BA 5.6](#) und [BA 5.7](#) eingetragen.

Durch den Stofftransport aus der 1-Butanol in die wässrige Phase, dargestellt in [Bild BA 5.7](#), wird nur wenig Rhodamin 6G transportiert. Dies liegt an der besseren Löslichkeit des Rhodamin 6G in 1-Butanol und der damit verbundenen kleinen Differenz der chemischen Potentiale.

5.4.3 Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Experimente

Die Wahl des Kanaldurchmessers bestimmt die Größe der Phasengrenze und somit die für den Stoffaustausch zur Verfügung stehende Fläche. Der Stoffstrom ist zu dieser proportional. Im Falle der Messzelle mit 1 mm Kantenlänge ergibt sich eine Phasengrenze von 1 mm^2 . Je größer diese Fläche wird, desto schwieriger ist es eine Phasengrenze zu erzeugen und stationär zu halten. Beide Messzellen sind auf dieselbe Weise und aus demselben Material gefertigt. Sie unterscheiden sich nur in ihren Kanalquerschnitten. Für das Stoffsystem 1-Butanol/Wasser lässt sich im Falle der Messzelle mit 1 mm Kantenlänge keine stationäre Phasengrenze erzeugen. Folglich lässt sich mit dieser Messzelle kein Stoffstromdichte messen. Im Falle des Stoffsystems Toluol/Wasser lassen sich reproduzierbar Stoffstrom-dichten messen. Die Streuung der Messwerte ist jedoch größer im Vergleich zur Messzelle mit 0,5 mm

Kantenlänge. In Bild 5.8 ist die Rhodamin 6G Stoffstromdichte von der toluolischen in die wässrige Phase dargestellt. Die Messwerte sind in Tabelle TA 5.5 im Tabellenanhang dargestellt. Es wird im Rahmen der Messgenauigkeit die gleiche Stoffstromdichte für den jeweils eingestellten Konzentrationsgradienten wie im Falle des Experiments mit 0,5 mm Kantenlänge gemessen. Dieser Vergleich zeigt, dass die gemessenen Stoffstromdichten nicht apparatabhängig sind, sondern in molekularen Transportvorgängen durch die Phasengrenze begründet sind.

Geringere Kanaldurchmesser würden die Phasengrenze besser stabilisieren. Jedoch wird dann der Druckverlust längs der Kanäle zu groß. Desweiteren würden die geringen Stoffströme die Messtechnik an ihre Nachweisgrenze führen, so dass die Messzelle mit 0,5 mm Kantenlänge die geeignete Wahl ist, Stoffströme zu messen. Folglich wird sie in Abschnitt (6.7) zur Messung von Konzentrationsprofilen während des Stofftransports eingesetzt.

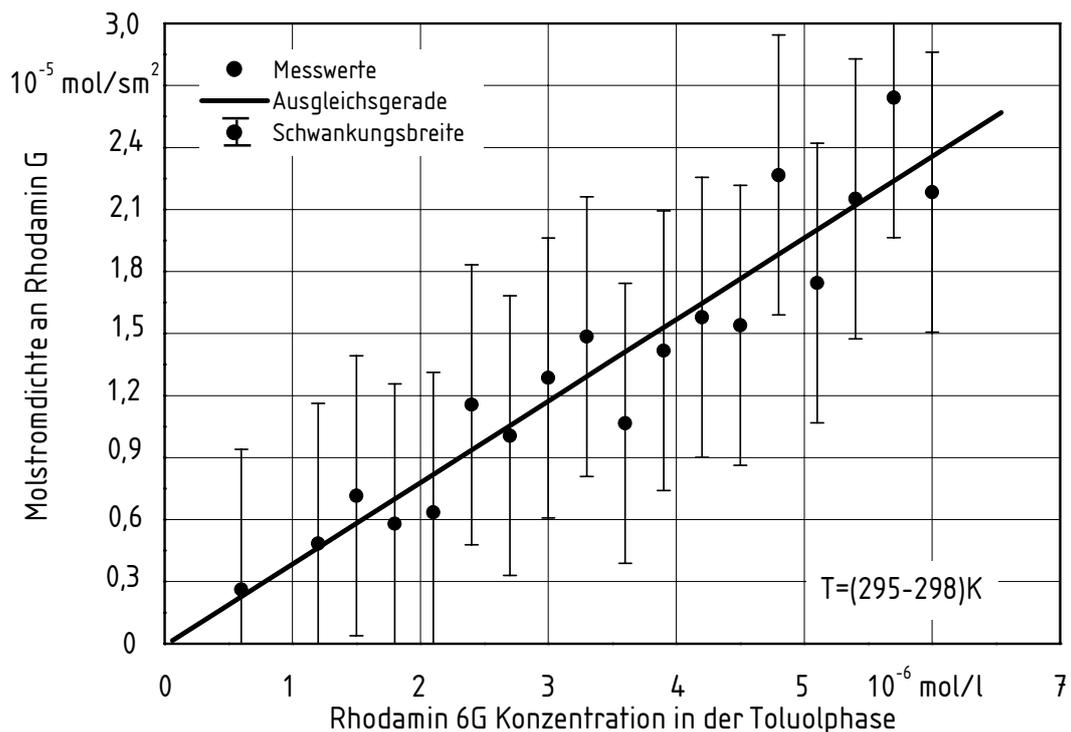


Bild 5.8: Gemessene Molstromdichte an Rhodamin 6G, die aus der toluolischen in die wässrige Phase übertragen werden, wenn die Phasengrenze 1 mm^2 beträgt

5.5 Berechnung der Stoffdurchgangskoeffizienten

Zur Berechnung der Stoffdurchgangskoeffizienten wird Gl. (3.10) verwendet. Die Konzentration der jeweils aufnehmenden Phase geht gegen null. Dies ist aus den Konzentrationsprofilen in Abschnitt 6.7 zu entnehmen. Im Falle des Stofftransports aus der toluolischen in die wässrige Phase folgt für die Stoffstromdichte an Rhodamin 6G:

$$\dot{n}_{\text{Rh}} = \beta_{\text{Rh},\text{T}} \left(c_{\text{Rh},\text{T}} - c_{\text{Rh},\text{PT}}^* \right), \quad (5.2)$$

mit \dot{n}_{Rh} der Stoffstromdichte an Rhodamin 6G, $\beta_{\text{Rh},\text{T}}$ dem toluolseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten, $c_{\text{Rh},\text{T}}$ der Rhodamin 6G Konzentration in der toluolischen Phase und $c_{\text{Rh},\text{PT}}$ der Rhodamin 6G Konzentration an der Phasengrenze.

Es folgt für die Stoffstromdichte während des Transports von der toluolischen in die wässrige Phase:

$$\dot{n}_{\text{Rh}} = \beta_{\text{Rh},\text{T}} c_{\text{Rh},\text{T}}. \quad (5.3)$$

Analog gilt für die Stoffstromdichte für den Transport von der wässrigen in die toluolische Phase:

$$\dot{n}_{\text{Rh}} = \beta_{\text{Rh},\text{W}} c_{\text{Rh},\text{W}}, \quad (5.4)$$

mit $\beta_{\text{Rh},\text{W}}$ dem wasserseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten, $c_{\text{Rh},\text{W}}$ der Rhodamin 6G Konzentration in der wässrigen Phase.

Für den Transport von der 1-Butanol in die wässrige Phase und von der wässrigen in die 1-Butanol Phase folgt:

$$\dot{n}_{\text{Rh}} = \beta_{\text{Rh},\text{B}} c_{\text{Rh},\text{B}}, \quad (5.5)$$

mit $\beta_{\text{Rh},\text{B}}$ dem butanolseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten, $c_{\text{Rh},\text{B}}$ der Rhodamin 6G Konzentration in der Butanolphase; bzw.

$$\dot{n}_{\text{Rh}} = \beta_{\text{Rh,W}} c_{\text{Rh,W}} \quad (5.6)$$

mit $\beta_{\text{Rh,W}}$ dem wasserseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten, $c_{\text{Rh,W}}$ der Rhodamin 6G Konzentration in der wässrigen Phase.

Der Stoffdurchgangskoeffizient ist der Proportionalitätsfaktor zwischen der Stoffstromdichte und der Konzentration an Rhodamin 6G in der jeweils abgebenden Phase. Die Steigung der Ausgleichsgeraden entspricht dem Stoffdurchgangskoeffizienten. Die Stoffdurchgangskoeffizienten sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tabelle 5.1: Stoffdurchgangskoeffizienten

Stofftransportrichtung		Stoffdurchgangskoeffizient 10^{-3} m/s
aus der	in die	
toluolischen	wässrige Phase	$4,5 \pm 0,4$
wässrigen	toluolische Phase	$1,0 \pm 0,1$
wässrigen	1-Butanolphase	$9,9 \pm 2,0$
1-Butanol	wässrige Phase	$0,2 \pm 0,05$

6 Messung der Konzentrationsprofile

Die Konzentrationsprofile von Rhodamin 6G werden mit Hilfe der konfokalen Zwei-Photonen-Fluoreszenztechnik beidseitig der Phasengrenze gemessen. Hierzu wird der senkrecht zur Phasengrenze einfallende Strahl eines Femtosekundenlasers so fokussiert, dass Fluoreszenz nur jeweils im Bereich von ca. $1\ \mu\text{m}$ senkrecht zur Phasengrenze angeregt wird. Das Fluoreszenzlicht wird mit einem Sekundärelektronenvervielfacher detektiert. Mit Hilfe eines Mikroverstelltriebs wird der Fokus senkrecht zur Phasengrenze verfahren. Die Konzentrationsfelder werden für die Gemische beiderseits der Phasengrenze gemessen, wenn sich diese im thermodynamischen Gleichgewicht befinden und wenn über die Phasengrenze ein Stofftransport infolge eines gewählten Ungleichgewichts erfolgt. Für die Messungen im Gleichgewichtsfall befindet sich das System in einer Küvette. Die Messungen während des Stofftransports werden mit Hilfe der Kreuzstrommesszelle durchgeführt.

6.1 Physikalische Grundlagen

In den folgenden Abschnitten wird die eingesetzte Messtechnik erläutert. Dabei werden die Vorgänge der Emission, der Absorption und der Fluoreszenz für die durch Zwei-Photonen induzierte Fluoreszenz behandelt. Der Ausdruck „Licht“ wird dabei als Kurzbezeichnung für elektromagnetische Wellen aller Spektralbereiche verwendet.

Wird einer optisch transparenten Flüssigkeit Energie in Form von Licht zugeführt, so können Wechselwirkungen zwischen den Photonen und den in der Flüssigkeit vorhandenen Molekülen auftreten. Die Photonen können gestreut, reflektiert oder absorbiert werden. Im Falle der Absorption werden Elektronen aus den Orbitalen eines Moleküls durch absorbierte Photonen des eingestrahlten Lichts aus dem energetischen Grundzustand auf ein höheres Energieniveau angehoben. Diese Energie wird innerhalb einer Zeitspanne von $10^{-8}\ \text{s}$ in Form eines Photons wieder abgegeben; das Elektron befindet sich danach erneut im Grundzustand. Die genannten Wechselwirkungen zwischen eingestrahltem Licht und der bestrahlten Materie werden für Messverfahren der optischen Spektroskopie genutzt [19].

6.1.1 Rhodamin 6G

Rhodamine sind fluoreszierende Farbstoffe, die chemisch ähnliche Strukturen besitzen, wie z.B. Rhodamin 6G, Rhodamin B Kation, Rhodamin B Lakton oder Rhodamin B Zwitterion, dargestellt in Bild 6.1.

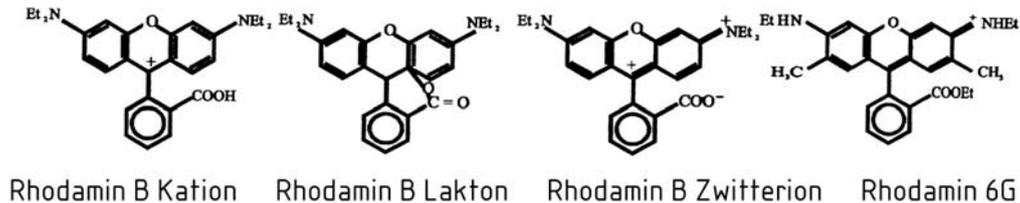


Bild 6.1: Strukturformeln ähnlicher Rhodamine [19]

Wird nur von Rhodamin gesprochen, so ist Rhodamin 6G gemeint. In Tabelle 6.1 sind die Eigenschaften des Rhodamin 6G zusammengestellt. Rhodamine fluoreszieren vom gelbgrünen bis in den orange-roten Spektralbereich. Rhodamine sind zur Verwendung in Farbstofflasern entwickelt worden, werden heute aber vielfältig eingesetzt, insbesondere in der Fluoreszenzmikroskopie, wo sie als Marker dienen. Rhodamine haben wie alle Laserfarbstoffe eine Quantenausbeute von nahezu 100 %. Die Quantenausbeute von Rhodamin 6G beträgt 95 %. Des Weiteren ist die Wahrscheinlichkeit eines Spinflips, Übergang vom Singulettzustand in den Triplettzustand, sehr gering, so dass Rhodamine sich nur selten im langlebigen Triplettzustand befinden und durch Zwischen-Phosphoreszierung die Messung stören [53].

Tabelle 6.1: Eigenschaften des verwendeten Fluorophors Rhodamin 6G

Rhodamin 6G	
Summenformel	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ CL
Molare Masse [g/mol]	479
Absorptionsmaximum ¹⁾ [nm]	530
Emissionsmaximum ¹⁾ [nm]	550

¹⁾ in wässriger Phase bei Raumtemperatur

6.1.2 Konfokale Spektroskopie

Zwei Kegelschnitte heißen konfokal, wenn sie die gleichen Brennpunkte besitzen. In der Optik nennt man zwei Linsen (bzw. gekrümmte Spiegel) konfokal zueinander, wenn ihre Brennpunkte übereinstimmen [53].

Beim konfokalen Mikroskop wird Licht, das nicht durch die Brennebene des Objektivs tritt, ausgeblendet. Der einfachste Strahlengang ist in Bild 6.2 gezeigt:

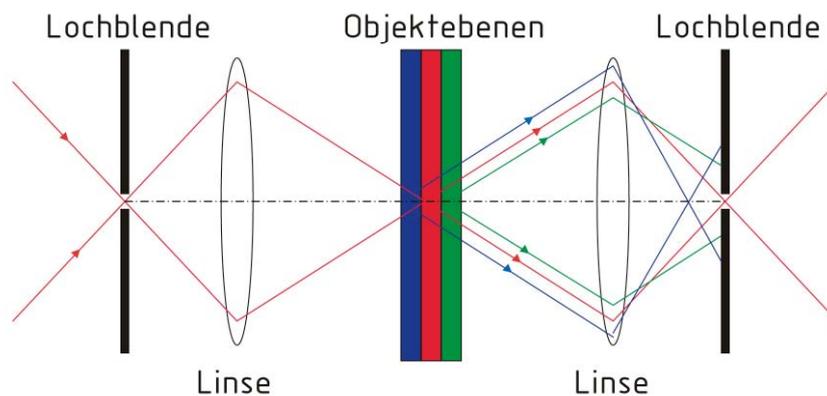


Bild 6.2: Grundprinzip der konfokalen Mikroskopie nach *Minsky*

Die Ausleuchtung des Objekts wird mit Hilfe der Lochblende beschränkt. Das Licht, das durch die Lochblende tritt wird mit Hilfe der Linse fokussiert und auf die Objektebene abgebildet. Eine zweite Lochblende beschränkt das Sichtfeld auf denselben Punkt. Durch den symmetrischen Aufbau dieses Systems sind beide Blenden zu einem Punkt in der Brennebene der Linsen konfokal angeordnet. Der Durchmesser der Blenden wird so klein gewählt, dass Licht aus Bereichen des Objekts, die nicht in der Brennebene liegen, nicht in die Apertur der Blende fallen und damit ausgeblendet wird (hier: grüne und blaue Strahlen) [54, 55].

Im Unterschied zum konventionellen Mikroskop erzeugt das konfokale Mikroskop zunächst nur einen Bildpunkt, der genau einen Punkt aus der Brennebene des Objektivs darstellt. Um ein vollständiges Bild des Objekts zu erhalten, muss der Fokus Punkt für Punkt über das Objekt verfahren (gescannt) werden. Bei der in Bild 6.2 gezeigten Anordnung geschieht dies durch Verfahren des Objektes. Die hierbei gesammelten Bildpunkte werden zu einem vollständigen Bild zusammengesetzt. In Konfokalmikroskopen wird nicht das Objekt, sondern ein Laserstrahl Punkt für Punkt über das Objekt verfahren [54].

Die in dieser Arbeit eingesetzte Versuchsanordnung arbeitet nach dem gleichen Prinzip. Die vorgenommene Weiterentwicklung des Aufbaus, besteht in der so genannten epiilluminanten konfokalen Anordnung. Das Anregungslicht wird über einen dichroitischen Spiegel und ein Schwarzschildobjektiv in die Probe gelenkt. Das Fluoreszenzlicht gelangt auf dem gleichen optischen Weg in dem Spiegel zurück, durchtritt diesen und wird auf den Detektor abgebildet.

6.1.3 Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)

Wird ein fluoreszierender Stoff durch einen Laserstrahl mit der dem Absorptionsbereich des Stoffes entsprechenden Wellenlänge angeregt, so emittiert dieser Lichtquanten. Die Intensität der Fluoreszenz hängt von der eingestrahnten Laserleistung ab. LIF Verfahren werden zur Messung von Konzentrationen in Gasen und Flüssigkeiten verwendet [53].

Zur Konzentrationsmessung mit LIF wird ein ausgewählter Elektronenübergang durch das eingestrahlte Laserlicht angeregt. Die Wellenlänge des Lasers wird dabei so gewählt, dass exakt ein Elektronenübergang der vermessenen Molekülsorte angeregt wird und die Wellenlänge des Lasers dem Energieniveau des entsprechenden Elektronenübergangs entspricht. Das Energieniveau hängt vom Molekül, dem Umgebungsdruck und der Temperatur ab. Nach der Anregung des Moleküls durch das eingestrahlte Licht verharrt das Molekül für ein kurzes Zeitintervall im angeregten Zustand. In dieser Zeit kann das Molekül seinen Energiezustand strahlungslos durch Stoßprozesse verändern. Der Rücksprung erfolgt durch spontane Emission auf ein niedrigeres Energieniveau im elektronischen Grundzustand. Erfolgt im angeregten Zustand keine Umverteilung auf andere Zustände und springt das Elektron wieder in den ursprünglichen Zustand zurück, so entspricht das emittierte Fluoreszenzlicht der Anregungswellenlänge des Lasers und man spricht von Resonanz-Fluoreszenz. Im Allgemeinen ist das Fluoreszenzlicht aufgrund des Franck-Condon-Prinzips [56-58] spektral verschoben. Die Emissionswellenlänge ist also größer als die des eingestrahnten Lichts. Sie lässt sich durch geeignete Filter separieren und mit einem Sekundärlektronenvervielfacher quantifizieren. Die Konzentration der fluoreszierenden Komponente ist eine Funktion der Fluoreszenzintensität [59].

6.1.4 Zwei-Photonen-Spektroskopie

Die erste detaillierte theoretische Beschreibung der Zwei-Photonen-Absorption wurde 1931 von *Göppert-Mayer* [60] gegeben, während die experimentelle Demonstration des Effektes erst 1961 mit einem gepulsten Laser gelang [61].

Zur Anregung muss das fluoreszierende Molekül Lichtenergie absorbieren.

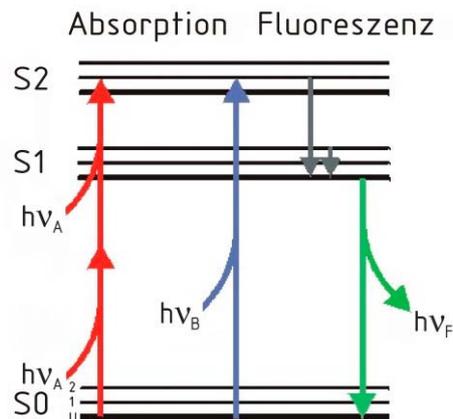


Bild 6.3: Prinzip der Zwei-Photonen-Anregung

Die für den elektronischen Übergang benötigte Energie kann entweder von einem einzelnen Photon oder von zwei Photonen mit halber Energie, also doppelter Wellenlänge, entnommen werden. Auf diese Weise kann ein fluoreszierender Farbstoff beispielsweise durch ein blaues Photon (350 nm) oder mit zwei roten Photonen (700 nm) angeregt werden [62]. Dies ist in Bild 6.3 dargestellt. Voraussetzung für die Summierung der Energie zweier Photonen ist jedoch, dass beide gleichzeitig (innerhalb von 10^{-15} s) absorbiert werden. Das kann nur bei sehr hoher Lichtintensität, also im Falle hoher Photonendichte (optische Dichte) geschehen und ist technisch nur mit gepulsten Laserblitzen lösbar. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Titan-Saphir-Laser verwendet, der Femtosekunden-Pulse von 30 fs Dauer mit einer Energie von 25 nJ erzeugt.

Ein Vergleich der Versuchsanordnung für laserinduzierte Fluoreszenz mit Hilfe der konfokalen ein und Zwei-Photonen-Fluoreszenz ist in Bild 6.4 dargestellt.

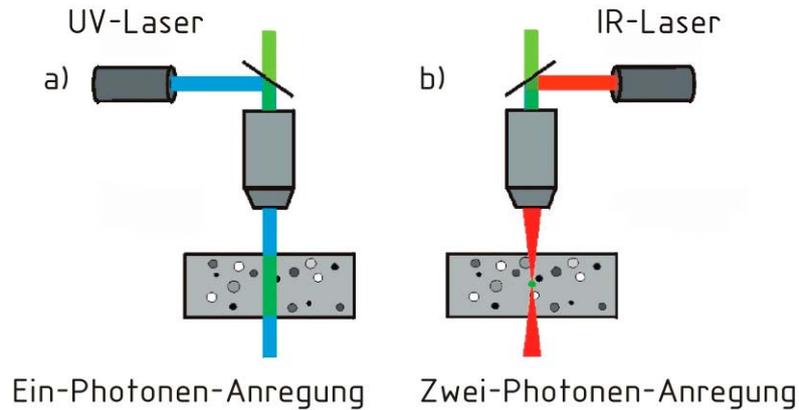


Bild 6.4: Vergleich von Ein- und Zwei-Photonen-Fluoreszenzanregung [62]

In Bild 6.4 a ist die Ein-Photonen-Fluoreszenzanregung dargestellt. Hier wird der Strahl eines UV-Lasers auf die Probe gerichtet. Grünes Licht wird vom gesamten beleuchteten Bereich emittiert. Die Nachteile entstehen beispielsweise durch eine starke Streuung des kurzwelligen Lichtes in der Probe. Zudem entsteht Fluoreszenzlicht auch außerhalb der Brennebene des Objektivs und überlagert das Licht aus der Brennebene. Für eine räumliche Auflösung ist es notwendig, das störende Licht mit einer konfokalen Optik auszublenden.

In Bild 6.4 b ist die Zwei-Photonen-Fluoreszenzanregung dargestellt. Hier wird das Licht eines gepulsten Infrarotlasers durch das Objektiv fokussiert. Nur im Fokus ist die Lichtintensität so hoch, dass zwei IR-Photonen gleichzeitig vom Fluoreszenzfarbstoff absorbiert werden. Daher entsteht nur im Fokus Fluoreszenz. Ein Vorteil dieser Methode ergibt sich durch die geringe Streuung des Lichts in der Probe. Dadurch ist es möglich in einem bestimmten Volumenelement Fluoreszenz anzuregen, ohne störende Signale aus der Umgebung zu erhalten.

Die Intensitätsverteilung des Lasers entspricht einer Gaußverteilung

$$I(r) = I_{\max} \cdot e^{-\frac{2r^2}{w^2}} \quad (6.1)$$

Der Strahlradius w beschreibt die Stelle, an der die Intensität I auf 13,5 % gefallen ist. In dieser Strahlfläche sind 86,5 % der gesamten Laserleistung enthalten. Bild 6.5 zeigt die Intensitätsverteilung.

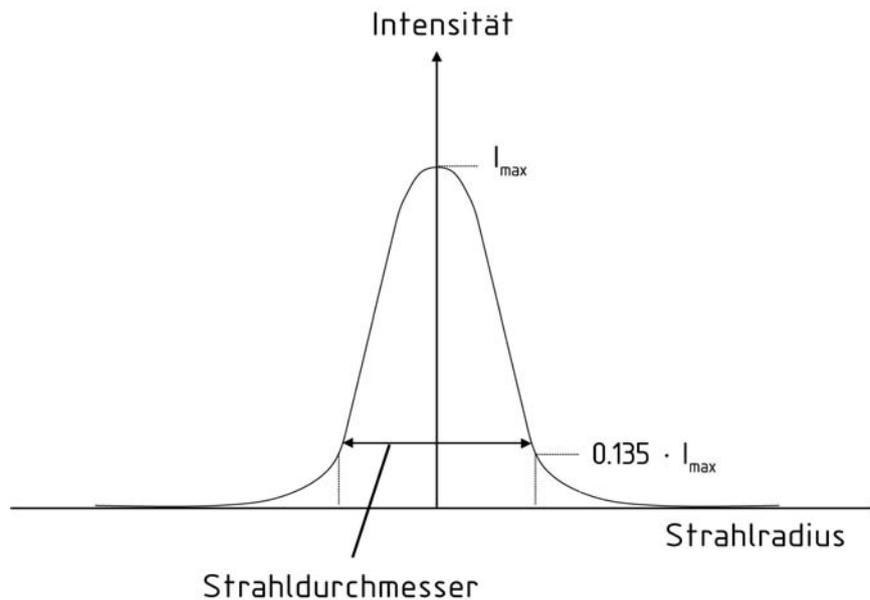


Bild 6.5: Intensitätsverteilung eines Gauß'schen Strahls

Für den Fokusbereich eines Laserstrahls mit Gauß'scher Intensitätsverteilung gilt der Zusammenhang

$$w_1 = \frac{f \cdot 2\lambda}{\pi \cdot w_0} \quad (6.2)$$

Mit λ wird die Wellenlänge, mit w_0 der Strahldurchmesser, mit f die Brennweite und mit w_1 der Fokusbereich des Lasers bezeichnet. Je größer der Strahldurchmesser vor der Linse gewählt wird, desto größer wird die Brennweite und desto kleiner der Fokusbereich, die so genannte Strahltaile, siehe **Bild 6.6**.

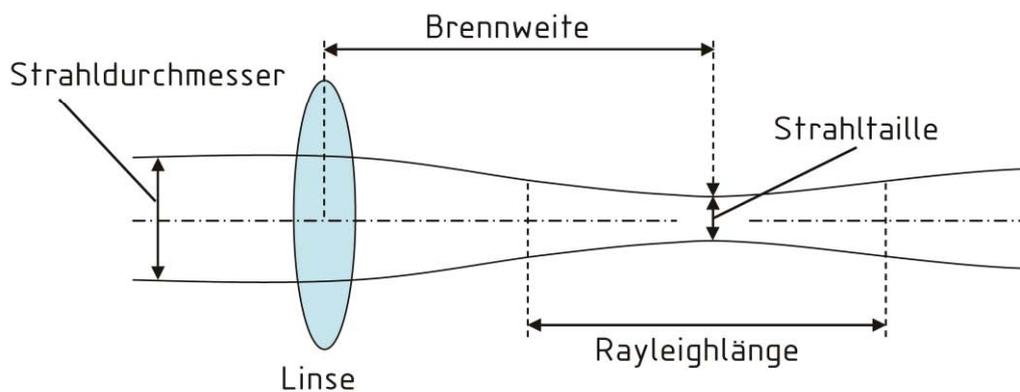


Bild 6.6: Gauß'scher Strahl

Der Toleranzbereich, in dem allgemein vom „Fokus“ gesprochen wird, befindet sich innerhalb der sog. Rayleigh-Länge. Diese ist gegeben durch:

$$dz = \frac{\pi \cdot w_1}{\lambda}. \quad (6.3)$$

Die Rayleigh-Länge wird mit dz und der Fokusbereich mit w_1 bezeichnet. Die Rayleigh-Länge beschreibt den Bereich des Strahls beidseitig der Strahltaile, an dem der Strahldurchmesser doppelt so groß wie an der Strahltaile ist, dargestellt in Bild 6.6.

Die Zwei-Photonen-Spektroskopie ist im Gegensatz zur LIF nicht durch den Dopplereffekt beeinflusst. Im Falle der LIF wird der Laserstrahl nach dem Durchgang durch die Probe reflektiert. Die Moleküle werden von einem einfallenden und einem reflektierten Laserstrahl angeregt. Wird der Laser so abgestimmt, dass die Frequenz des Laserlichts gerade der halben Energiedifferenz eines Zwei-Photonen-Übergangs der Moleküle entspricht, kann ein Molekül aus dem einfallenden wie auch aus dem reflektierten Strahl jeweils ein Photon absorbieren. Ist das Molekül in translatorischer Bewegung, so ist einer der Strahlen aufgrund des Dopplereffekts in den roten, der andere in den blauen Spektralbereich verschoben. Für die Zwei-Photonenübergänge ist der Dopplereffekt kompensiert, und die Spektroskopie mit örtlichen Auflösungen unterhalb der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts sind möglich [62-65].

6.1.5 Femtosekundenlaser

Die ersten Prototypen derartiger Laser sind seit der Mitte der sechziger Jahre bekannt. Der verwendete Werkstoff für den Lichtleiter ist mit Titan dotierter Saphir (Al_2O_3). Er verstärkt Wellenlängen von 700 nm bis 1100 nm und generiert Pulse von weniger als vier Femtosekunden Dauer [66]. Der verwendete Laser hat eine Wellenlänge von 800 nm. Diese selbsttätige Modenkopplung beruht auf dem sog. optischen Kerr-Effekt. Der elektrooptische Kerr-Effekt ist ein Effekt der nichtlinearen Optik. Das Anlegen eines elektrischen Feldes an ein Medium verändert unter anderem seine optischen Eigenschaften, da dieses eine nichtlineare Neuausrichtung bzw. Neuorientierung der verschiedenen Ladungsträger im Material verursacht. Dieser Prozess zieht auch eine Veränderung der Brechzahl des Materials nach sich.

Der Kerr-Effekt wird dadurch ausgelöst, dass sich in einem transparenten Material, wie Glas oder Titan-Saphir, Licht sehr hoher Intensität langsamer fortbewegt als Licht mit geringerer Intensität. Ein Laserstrahl hat eine Intensitätsverteilung nach Gauß. Im Zentrum liegt folglich die höchste Intensität vor. Das Licht pflanzt sich an den Randgebieten des Laserstrahls schneller fort als im Zentrum. Der Kerr-Effekt wirkt auf den Laserstrahl wie eine Konvexlinse. Diese Selbstfokussierung bewirkt eine passive Modenkopplung des Lasers, indem eine einfache Lochblende im Resonator dafür sorgt, dass ein kontinuierlicher Strahl in geringerem Maße verstärkt wird als ein mehrfach reflektierter Lichtpuls. Da der geschwächte kontinuierliche Strahl sich über die gesamte Länge des Resonators verteilt, ist seine mittlere Intensität zu gering um eine Kerr-Fokussierung zu bewirken.

Ein Puls entwickelt sich, wenn durch das optische Rauschen im Resonator eine momentane Intensitätsschwankung erzeugt, durch den Kerr-Effekt fokussiert und somit verstärkt wird. Der resultierende Puls verbraucht die gesamte zur Verstärkung verfügbare Energie. Das Resonator Rauschen wird durch Absorptionsspiegel aus Halbleitern gesteuert. Bei geringer Lichtintensität ist deren Reflexionsvermögen gemindert, so dass nur Licht mit hoher Intensität infolge optischer Sättigung der Absorberspiegel reflektiert wird [66].

6.2 Aufbau des konfokalen zwei Photonen Fluoreszenz Messsystems

Der Aufbau des Messsystems ist in Bild 6.7 dargestellt. Um ein Zerstoren der Phasengrenze, bzw. ein Verdampfen der Phase zu verhindern, wird vor Eintritt des Strahls in das Messsystem der Primärstrahl durch einen Filter derart geschwächt, dass er gerade noch genügend Intensität besitzt, um in der Fokussierung Fluoreszenz anzuregen. Es wird mit Laserimpulsen mit einer Dauer von 30 fs und mit einer Energie von 25 nJ gearbeitet. Der Laser hat eine Repititionsrate von 1 kHz. Der Primärstrahl des Titan-Saphir Femtosekundenlasers hat die Wellenlänge 800 nm und trifft auf einen dichroitischen Spiegel.

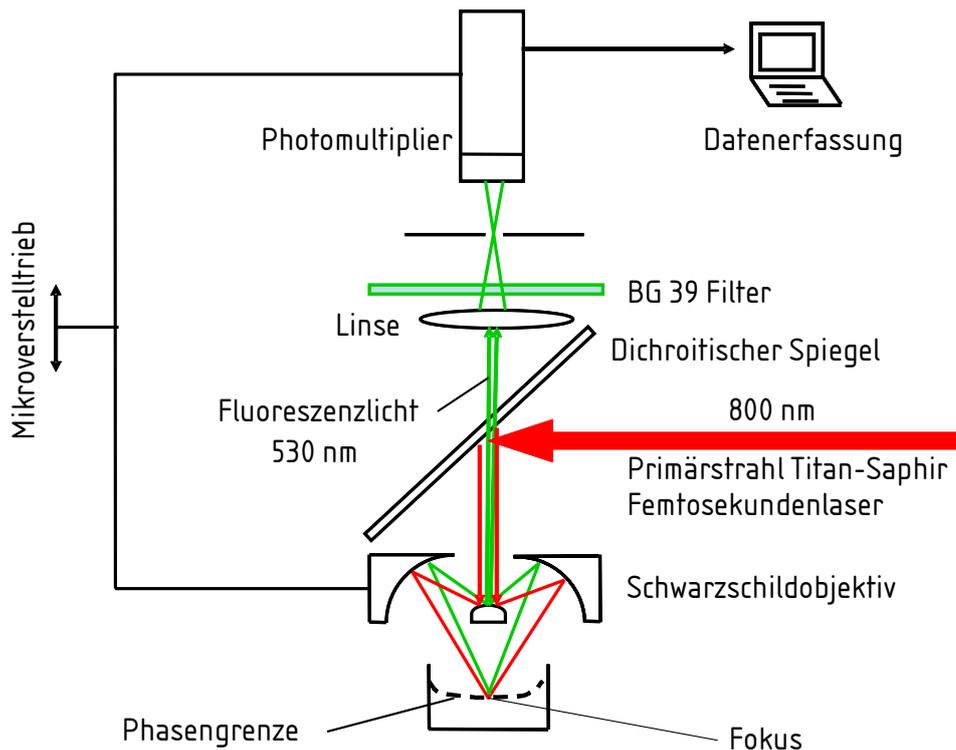


Bild 6.7: Schematische Darstellung des Messsystems zur Durchführung der Messung im Gleichgewicht

Als dichroitisch wird ein Spiegel bezeichnet, der Licht nur in einem bestimmten Teil des Spektrums reflektiert und für den restlichen Bereich durchlässig ist. Licht der Wellenlänge 800 nm wird von ihm reflektiert. Für das Fluoreszenzlicht der Wellenlänge 530 nm ist der Spiegel durchlässig. Der Primärstrahl wird folglich reflektiert und über ein Schwarzschildobjektiv punktgenau auf die Phasengrenze fokussiert. Mit Hilfe des Schwarzschildobjektivs ist es möglich, den Kerr-Effekt zu vermeiden. Das Schwarzschildobjektiv ist schematisch in [Bild 6.8](#) dargestellt. Es liegt folglich kein intensitätsabhängiger Brechungsindex vor.

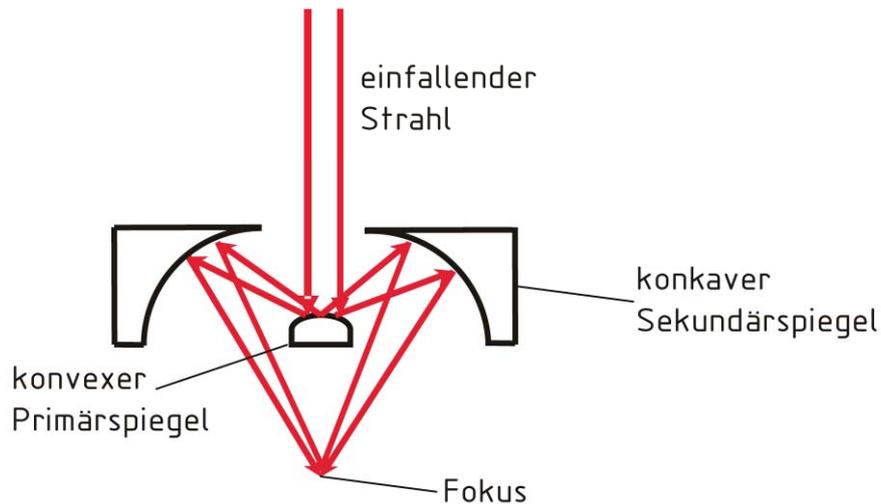


Bild 6.8: Prinzipskizze eines Schwarzschildobjektivs

Das verwendete Schwarzschildobjektiv mit der Brennweite von 8 mm ist ein Long-Distance-Objektiv (LD - Objektiv). Dieses ermöglicht, den Abstand zwischen Probe und Messapparatur so weit zu vergrößern, dass die vollständige Abtastung des erforderlichen Phasengrenzbereichs erreicht wird.

Der Laserstrahl regt im Fokus Fluoreszenz an. Das entstehende Fluoreszenzlicht wird konfokal über das Schwarzschildobjektiv zurückgeführt. Es durchstrahlt den dichroitischen Spiegel und einen BG 39 Filter, um Reste von Streulicht auszublenden, und wird über eine Blende auf einem Sekundärelektronenvervielfacher abgebildet. Der Sekundärelektronenvervielfacher wird mit der Spannung von 1000 V betrieben. Das Signal wird mit einem Oszilloskop aufgenommen und mittels einer A / D – Karte und einem PC mit der Frequenz von 20 Hz ausgelesen.

Die Strahlführung und somit der Fokus wird mit Hilfe eines Mikroverstelltriebes senkrecht zur Phasengrenze verfahren und rastert so den zu untersuchenden Bereich Punkt für Punkt ab. Der Mikroverstelltrieb positioniert die Strahlführung und somit den Laserfokus in Mikrometerschritten. Die Positioniergenauigkeit beträgt $\pm 1\mu\text{m}$.

Rhodamin 6G wird in dem Volumenbereich, der sich im Intensitätsmaximum des Fokus befindet zur Fluoreszenz angeregt. Im Gegensatz zur laserinduzierten Fluoreszenz entspricht die Wellenlänge des anregenden Lichts nicht der der Anregungswellenlänge. Die Wellenlänge des anregenden Lichts ist deutlich größer, als die des emittierten Lichts. Im Falle des hier verwendeten Versuchsaufbaus beträgt die Wellenlänge des Anregungslichts 800 nm, die des

emittierenden Fluoreszenzlichts 530 nm. Die Emissionswellenlänge bei herkömmlicher Anregung beträgt 550 nm.

Treffen mehrere Photonen gleichzeitig an einem Ort auf, so kann sich ihre Anregungsenergie addieren. Rhodamin 6G wird durch diese Energiesumme zur Abgabe eines Fluoreszenzphotons angeregt. Die Intensität für das gleichzeitige Auftreffen der Photonen ist jedoch nur in einem eng begrenzten Volumen in der fokalen Ebene ausreichend für einen Zwei-Photonen-Übergang. Durch diese Technik wird die Ortsauflösung von 1 μm erzielt. Nur der Bereich des Fokus, also seine Intensitätsspitze, regt Fluoreszenz an. Bei einer Wellenlänge von 800 nm und einem Strahldurchmesser von 8 mm wird die Strahltaile mit Hilfe von Gl. (6.2) berechnet. Sie beträgt 0,51 μm . Daraus folgt, mit Gl. (6.3), die Ausdehnung des Fokus in z-Richtung, die sog. Rayleigh-Länge von 2 μm . Für die Rayleighlänge ist die Güte des Lasers M^2 notwendig, d. h. wie weit der Laser vom idealen Gauß'schen Strahl abweicht. Ein idealer Gauß'scher Strahl hat für M^2 einen Wert von 1. Für den verwendeten Laser hat M^2 den Wert 1,3. Gl. (6.3) muss noch durch M^2 dividiert werden. Es folgt für die Rayleigh Länge

$$dz = \frac{\pi \cdot w_1}{\lambda M^2}. \quad (6.4)$$

Die Rayleigh-Länge, also die Ausdehnung des Fokus in z-Richtung beträgt 1,53 μm . Allerdings sind nur ca. 40-85% des Fokusbereichs in der Lage Fluoreszenz anzuregen. Daraus resultiert eine Fluoreszenzanregung über eine Strecke in z Richtung zwischen 0,6 und 1,4 μm . Die effektive Rayleigh-Länge beträgt [67]:

$$dz_{\text{eff}} = (1,0 \pm 0,4)\mu\text{m} \quad (6.5)$$

Die Fokusgröße liegt unterhalb der Positioniergenauigkeit des Mikroverstelltriebes.

6.3 Gemessene Konzentrationsprofile für das thermodynamische Gleichgewicht

Der Titan-Saphir-Femtosekundenlaser ist in der Lage, Laserimpulse von 30 Femtosekunden Dauer zu erzeugen. Auf diese Weise werden ausreichend hohe Leistungen zur Fluoreszenzanregung erzielt, ohne dass ein nennenswerter Energieeintrag in Form von Wärme vorliegt. Der Laser emittiert infrarotes Licht der Wellenlänge 800 nm. Licht dieser Wellenlänge ist nicht in der Lage, im Falle des verwendeten Farbstoffs Rhodamin 6G, Fluoreszenz anzuregen. Im Intensitätsmaximum des Laserfokus wird die optische Dichte groß

genug, um Fluoreszenz über einen Zwei-Photonen-Prozess anzuregen. Das Fluoreszenzsignal wird aus dem Volumenelement emittiert, das dem Fokus des Femtosekundenlasers ausgesetzt ist. Das mit dem Schwarzschildobjektiv (Long-Distance-Objektiv, Brennweite 8 mm), fokussierte Laserlicht ermöglicht es, den Abstand zwischen Probe und Messapparatur so weit zu vergrößern, dass ein Verfahren des Fokus entlang des erforderlichen Phasengrenzbereichs erreicht wird. Die Strahlführung wird mit Hilfe des Mikroverstelltriebes in Mikrometerschritten entlang der Messtrecke verfahren. Auf diese Weise wird der Fokus auf einer Geraden senkrecht zur Phasengrenze bewegt.

Um das Konzentrationsprofil der diffundierenden Komponente, Rhodamin 6G, entlang dieser Geraden zu vermessen, wird das System zunächst mit Standardkonzentrationen an Rhodamin 6G kalibriert. Anschließend werden für die Messungen im Gleichgewichtsfall Lösungen aus Rhodamin 6G in Wasser verwendet. Diese werden zu gleichen Teilen mit Toluol versetzt und die Einstellung des Gleichgewichts wird abgewartet. Das Gleichgewicht ist eingestellt, wenn die Rhodamin 6G Konzentrationen in den Phasen konstant sind. Die Überprüfung wird mit dem Laserfluoroskop durchgeführt.

Zur Messung werden die Phasen in einer zylindrischen Küvette überschichtet, so dass sich eine Phasengrenze ausbildet. Es wird eine Küvette mit 20 mm Durchmesser und 4 mm Füllhöhe verwendet. Diese wird zu $\frac{3}{4}$ mit der wässrigen Phase und zu $\frac{1}{4}$ mit der toluolischen Phase befüllt, dargestellt in Bild 6.9. Die Küvette wird mit einem Deckplättchen aus Glas verschlossen, um den Verdunstungsvorgang zu verhindern. Ein Foto, dargestellt in Bild 6.10, zeigt die Küvette mit den zwei Phasen. Darüber befindet sich das Schwarzschildobjektiv.

Es wird bei Raumtemperatur unter der Annahme thermischen Gleichgewichts zwischen den gesamten Apparaten und der Umgebung gemessen. Die Raumtemperatur liegt zwischen 293 K und 297 K.

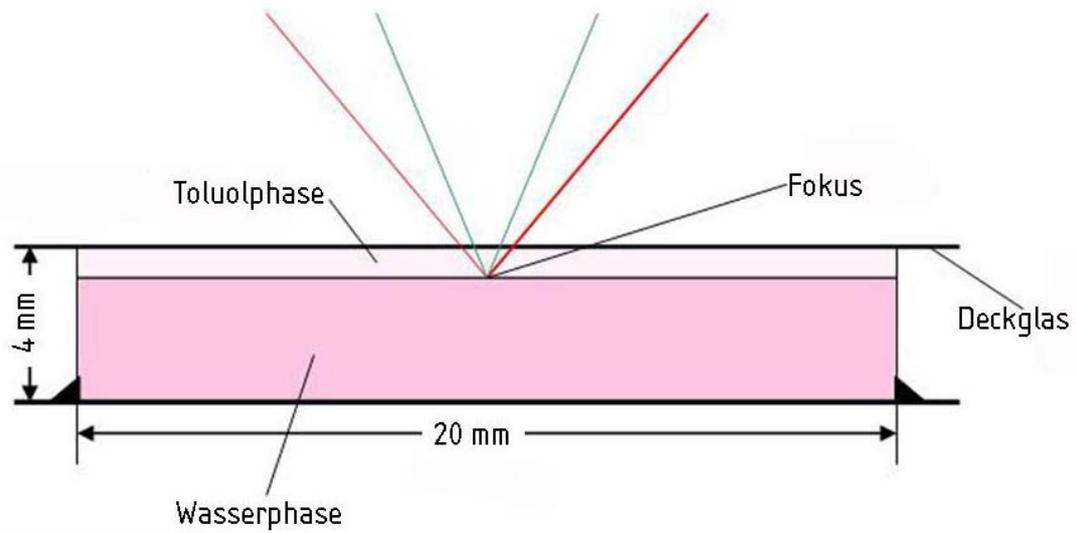


Bild 6.9: Darstellung des Messsystems zur Durchführung der Messung im GGW

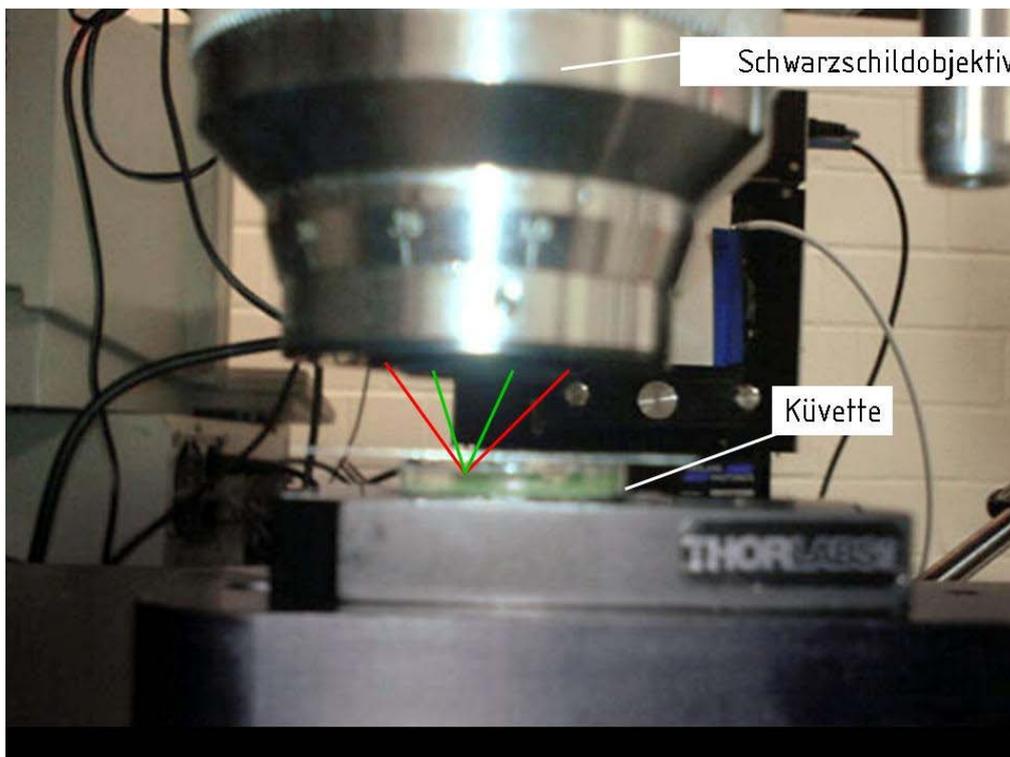


Bild 6.10: Messsystems zur Durchführung der Messung im GGW, Fokussierung auf die Phasengrenze mit Hilfe des Schwarzschildobjektivs

Mit dem in Bild 6.7 dargestellten experimentellen Aufbau, wird der Fokus auf die Phasengrenze projiziert und senkrecht zu dieser verfahren.

Das resultierende Fluoreszenzsignal wird mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers detektiert. Das Signal wird mittels einer speziellen Software mit 20 Hz Auslesefrequenz aufgenommen und zeitabhängig für die Verfahrensgeschwindigkeit von $0,5 \mu\text{m/s}$ gemessen. Dies ermöglicht eine präzise Aufnahme der resultierenden Konzentrationsprofile. Die Ortskoordinate wird über die Geschwindigkeit / Zeit Relation berechnet. Das Konzentrationsprofil der diffundierenden Komponente, Rhodamin 6G, wird in beiden Phasen gemessen. In Bild 6.11 ist ein Foto des Versuchsaufbaus dargestellt.

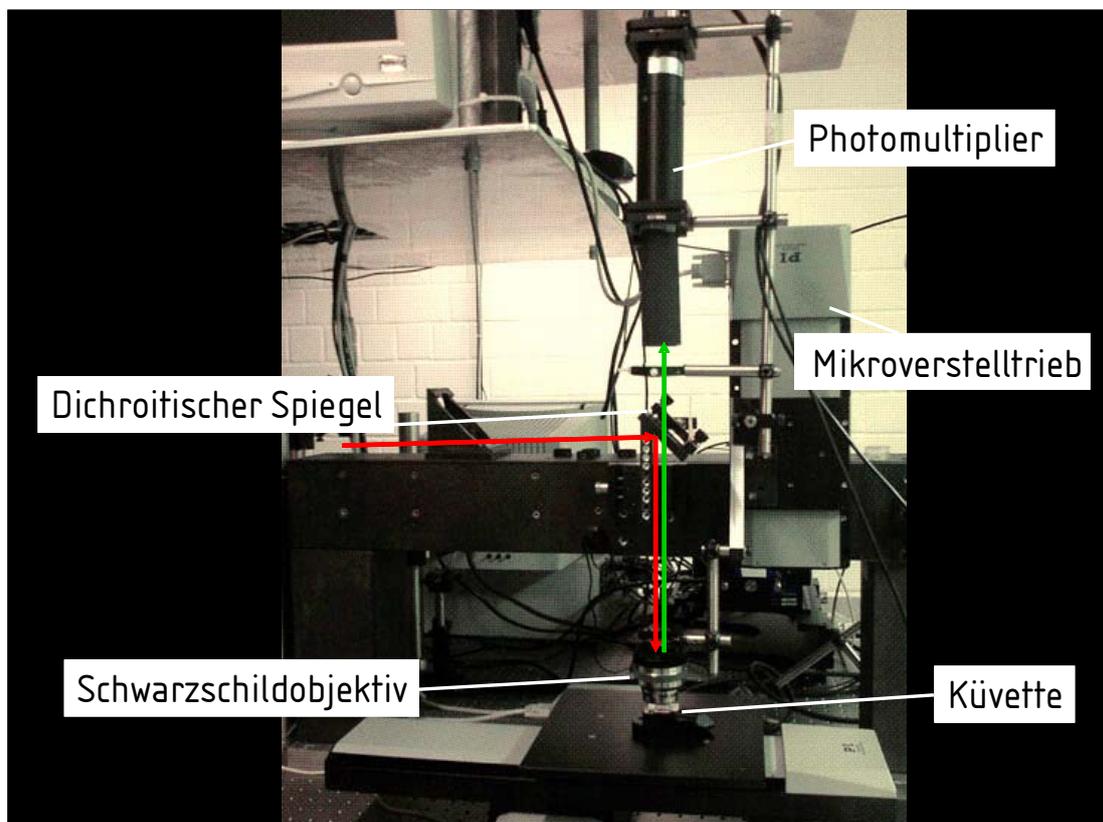


Bild 6.11: Messsystem zur Durchführung der Messung im Gleichgewicht

6.4 Kalibrierung des Messsystems

Das Meßsystem ist mit definierten Konzentrationen an Rhodamin 6G in wässriger Lösung kalibriert. Ein Lösungsmiteleinfluss wie im Fall der LIF ist bei der Zwei-Photonen-Anregung mit den verwendeten Intensitäten (Pulsenergie 25 nJ, Pulsdauer 30 fs) und in dem beleuchteten Volumenelement nicht festzustellen. Ein Einfluss der Eindringtiefe des Fokus ist

im Rahmen des Verfahrensweges von 500 μm ebenfalls nicht feststellbar. In Bild 6.12 ist die Kalibrierung des Sekundärelektronenvervielfachers dargestellt. Die Spannung steigt linear mit der Konzentration. Aufgrund der Repetitionsrate des Femtosekundenlasers im Kilohertzbereich geht der Fehler bei der Mittlung der gemessenen Spannung gegen null. Der Fehler resultiert aus der Genauigkeit, mit der die Konzentrationen in den Lösungen einzustellen sind. Er beträgt ca. 6%. Die Steigung der Ausgleichsgeraden stellt den Proportionalitätsfaktor zwischen der gemessenen Spannung und der entsprechenden Rhodamin 6G Konzentration dar.

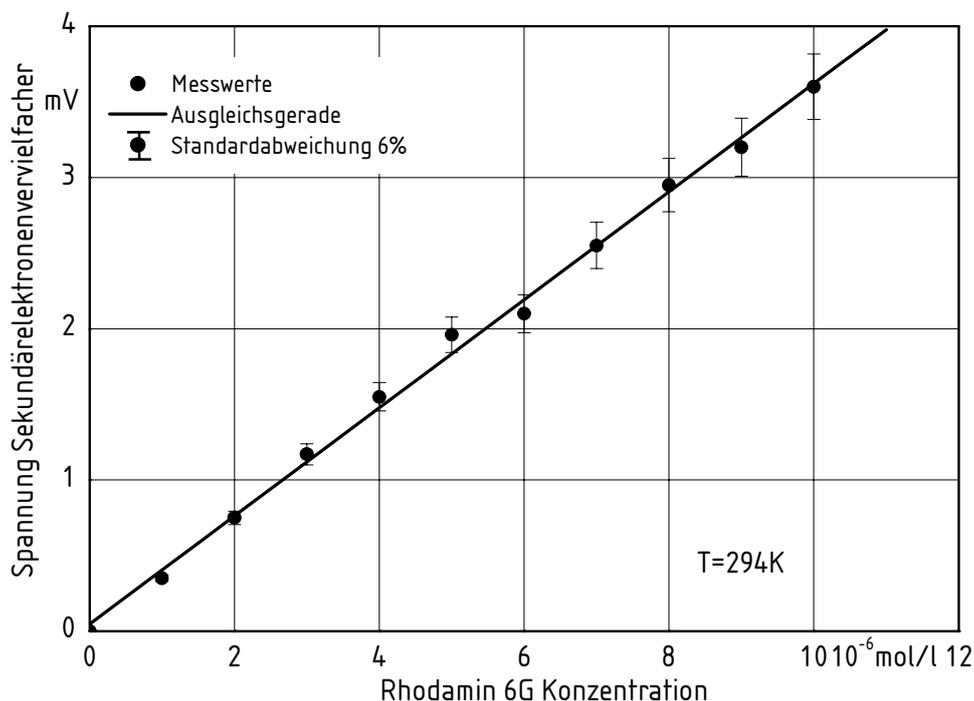


Bild 6.12: Kalibrierung des Sekundärelektronenvervielfachers für verschiedene Rhodamin 6G Konzentrationen in der wässrigen Phase in der Küvette

6.5 Konzentrationsprofile im thermodynamischen Gleichgewicht

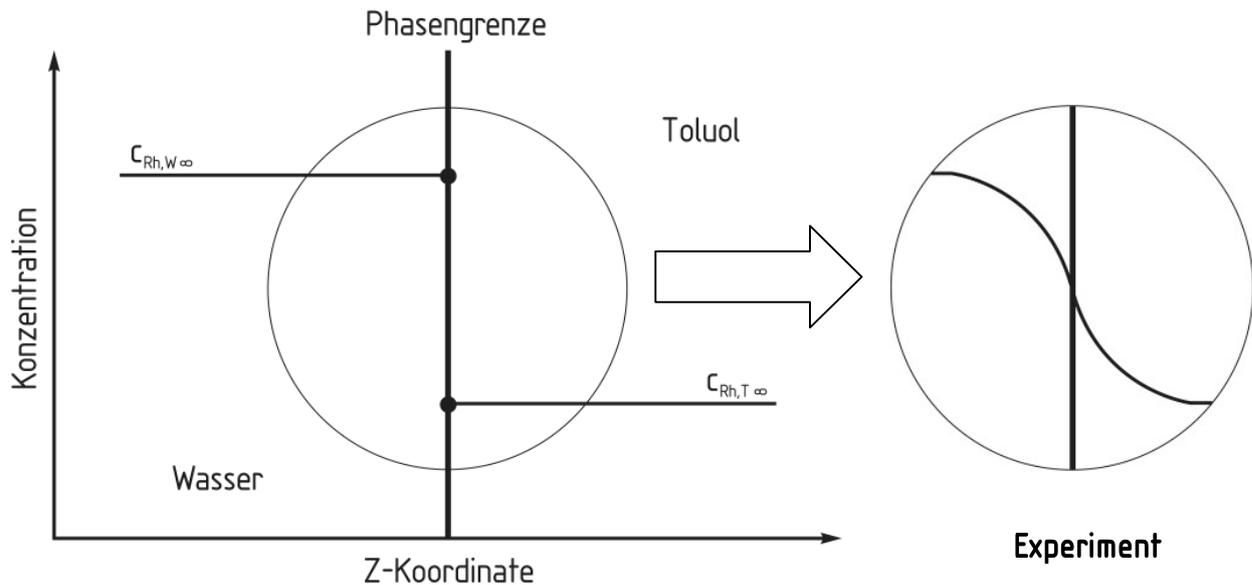


Bild 6.13: Dargestellt ist ein Vergleich des erwarteten Konzentrationsprofils für das thermodynamische Gleichgewicht und dem gemessenen Konzentrationsprofil

Aus der Gleichgewichtsthermodynamik folgt, dass sich im Gleichgewicht kein Konzentrationsgradient an Rhodamin 6G von der Phasengrenze in den Kernbereich der Phasen einstellt. Das chemische Potential ist an jedem Ort der Phasen über die Phasengrenze hinweg konstant. An der Phasengrenze liegt ein Konzentrationsprung aufgrund der sich ändernden thermodynamischen Eigenschaften des Systems vor. Dies ist in [Bild 6.13](#) dargestellt.

Aus den Messungen folgt eine kontinuierliche Änderung der Rhodamin 6G Konzentration von einer Phase über die Phasengrenze hinweg in die andere Phase. Es ist bei einer örtlichen Auflösung von $1\ \mu\text{m}$ keine diskrete Trennung der Phasen durch ein unstetiges Verhalten der Rhodamin 6G Konzentration zu beobachten. Es werden mit der verwendeten Messtechnik die in einem Volumenbereich von $1\ \mu\text{m}$ Ausdehnung senkrecht zur Phasengrenze enthaltenen Rhodamin 6G Moleküle zur Fluoreszenz angeregt. Durch die vorherige Kalibration wird das gemessene Fluoreszenzsignal einer definierten Konzentration zugeordnet. Es werden also Stoffmengen pro Volumenelement gemessen. Dabei ist es für die Messtechnik unter den eingestellten Versuchsparametern unerheblich in welchem Medium sich die Rhodamin 6G Moleküle befinden. Aufgrund der Tatsache, dass keine exakte Trennung der Phasen in diesen Skalenbereichen weder visuell noch messtechnisch wahrnehmbar ist wird die Stoffmengen-

konzentration über die Phasengrenze hinweg aufs Volumen bezogen. Es wird beim Volumen nicht zwischen den Phasen unterschieden. Aufgrund der Lichtbrechung und des Meniskus am Rand der Küvette kann die Lage der Phasengrenze visuell auf ca. 0,5 mm abgeschätzt werden.

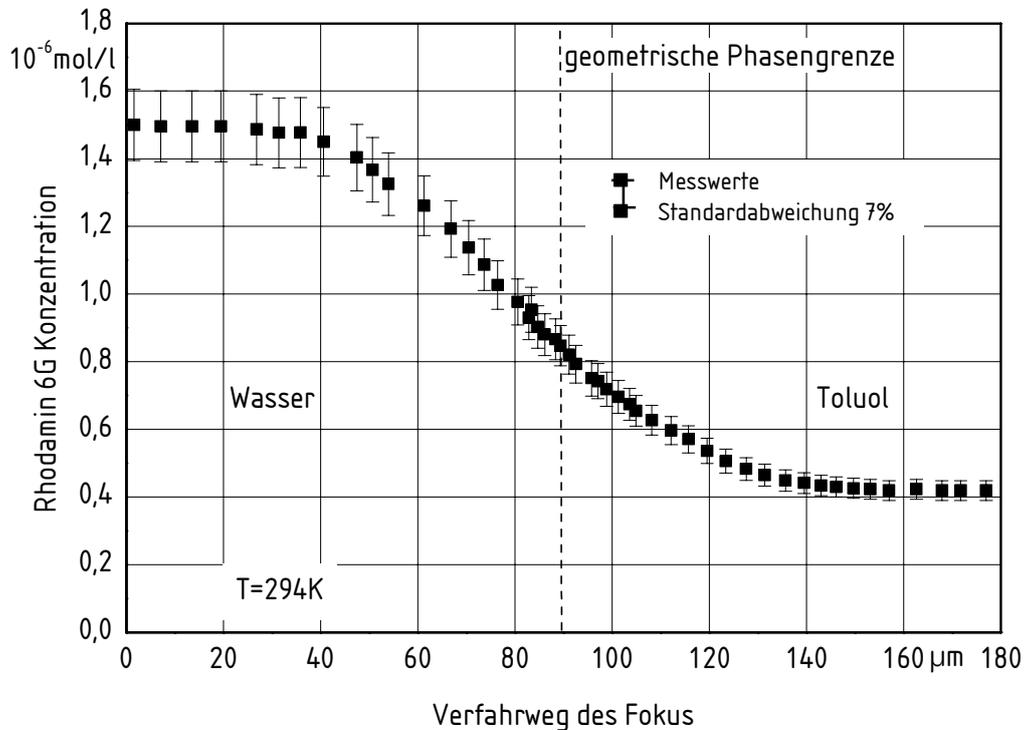
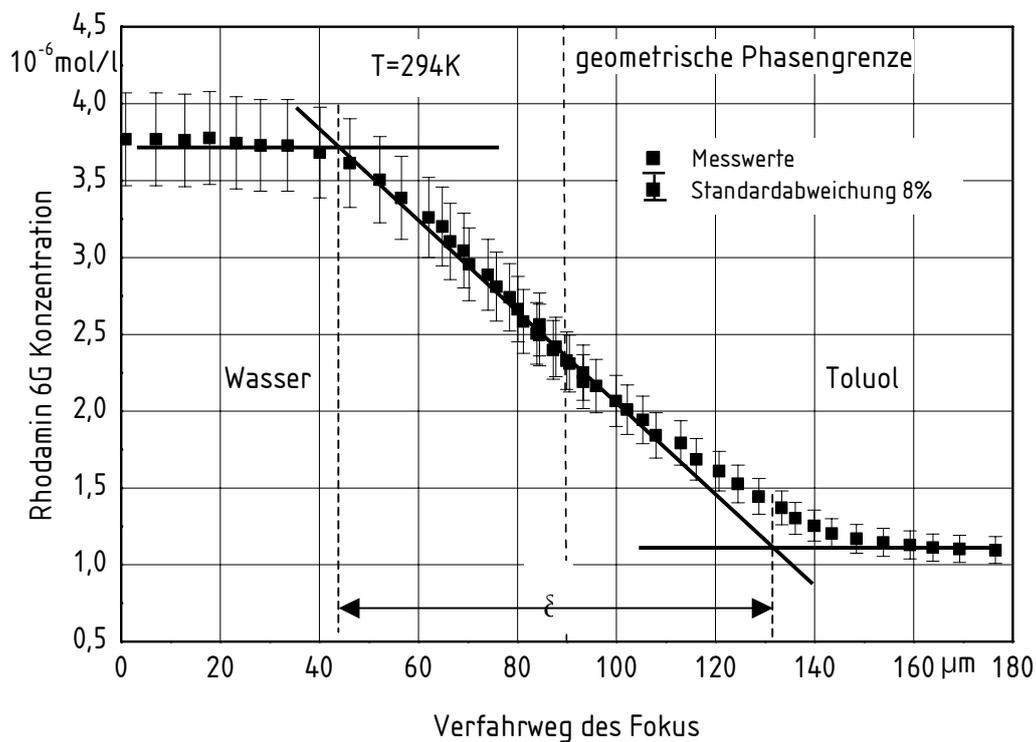


Bild 6.14: Rhodamin 6G Konzentrationsprofil im Bereich der Phasengrenze im Gleichgewicht, Rhodamin 6G Ausgangskonzentration $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ in der wässrigen Phase

Das Konzentrationsprofil von Rhodamin 6G ist beidseitig der Phasengrenze für das thermodynamische Gleichgewicht in **Bild 6.14** dargestellt. Die Ausgangskonzentration beträgt in der wässrigen Phase $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$. Die Werte sind in **Tabelle TA 6.1** im Tabellenanhang gezeigt. Die Auflösung senkrecht zur Phasengrenze beträgt $1 \mu\text{m}$. Im Bildanhang in den Bildern **BA 6.1** bis **BA 6.4** sind weitere Konzentrationsprofile für den Gleichgewichtsfall gezeigt. Die Messwerte sind in den Tabellen **TA 6.2** bis **TA 6.5** dargestellt. Die Ausgangskonzentrationen sind im jeweiligen Diagramm angegeben. Die Messungen erfolgen in beiden Richtungen, von der wässrigen in die toluolische Phase und umgekehrt. Die Konzentrationen der diffundierenden Komponente (Rhodamin 6G) nehmen über die Phasengrenze hinweg kontinuierlich von der wässrigen in die toluolische Phase ab. Obwohl sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, d. h. kein Gradient des chemischen Potentials vorliegt und sich somit auch kein Stofftransport einstellt, ist ein Konzentrationsprofil zu beobachten.

6.5.1 Dicke der Konzentrationsgrenzschicht

Die Dicke der Phasengrenze wird aus den Konzentrationsprofilen an Rhodamin 6G im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt. Hierzu wird eine Tangente an die Konzentration an der geometrischen Phasengrenze angelegt. Der Abstand der Schnittpunkte mit den konstanten Konzentrationen mit der Tangente wird als Dicke der Phasengrenze bezeichnet. Dies ist an einem Beispiel in [Bild 6.15](#) gezeigt. Die Werte sind in [Tabelle TA 6.6](#) im Tabellenanhang dargestellt.



[Bild 6.15](#): Konzentrationsprofil von Rhodamin 6G im Gleichgewicht. Rhodamin 6G Ausgangskonzentration $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l in der wässrigen Phase. Bestimmt wird die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht.

Die Konzentrationsgrenzschicht hat eine Ausdehnung von

$$\delta = (88 \pm 3) \mu\text{m}. \quad (6.6)$$

Werden die gemessenen Konzentrationen auf die eingestellten Konzentrationen in den Phasen bezogen, so ergeben sich die in [Bild 6.16](#) dargestellten Konzentrationsprofile. Die

Profile sind im Rahmen der Messgenauigkeit deckungsgleich. Folglich ist die Dicke der Phasengrenze konstant und konzentrationsunabhängig.

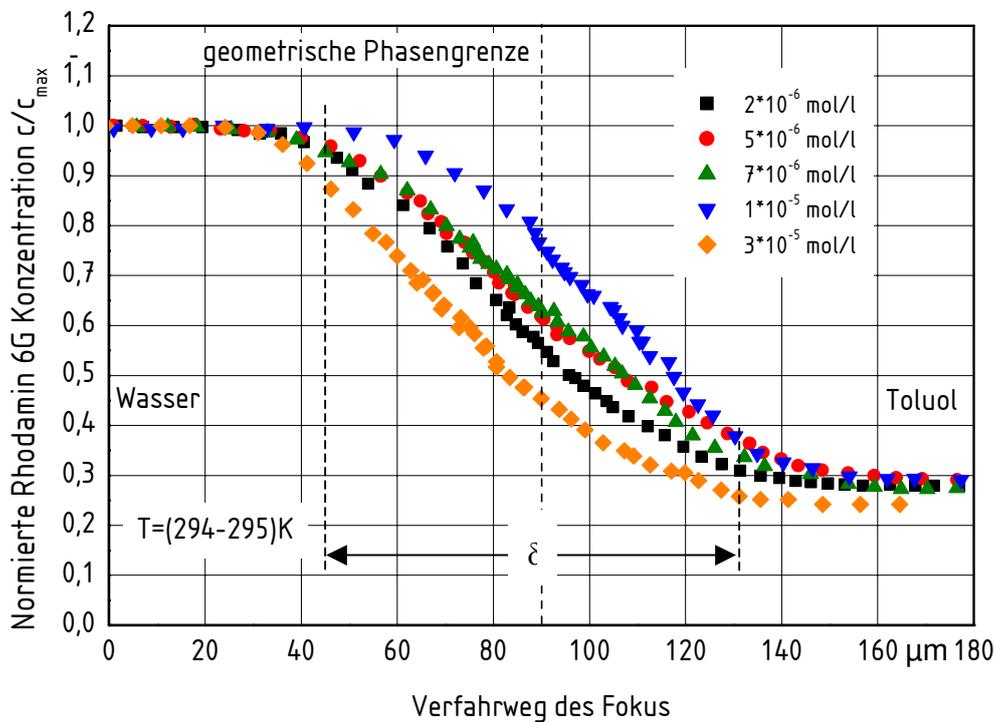


Bild 6.16: Normierte Rhodamin 6G Konzentrationsprofile im Gleichgewicht

Im Gleichgewicht ist die Verteilung der Konzentrationen in beiden Phasen konstant. Sie beträgt:

$$k_{\text{GGW}} = \left(\frac{c_{\text{Rh,W}}}{c_{\text{Rh,T}}} \right)_{\text{GGW}} = (3,5 \pm 0,2) \frac{m_{\text{T}}^3}{m_{\text{W}}^3}, \quad (6.7)$$

mit k_{GGW} dem Verteilungskoeffizienten von Rhodamin 6G im Stoffsystem Wasser/Toluol.

Die Ursache für ein Konzentrationsprofil im Gleichgewicht liegt in der Mehrkomponentendiffusion begründet. Im Falle des verwendeten Stoffsystems folgt aus Gl. (3.3):

$$\dot{n}_{\text{Rh}} = -D_{\text{Rh}} \frac{\partial c_{\text{Rh}}}{\partial z} - D_{\text{Ac}} \frac{\partial c_{\text{Ac}}}{\partial z} - D_{\text{T}} \frac{\partial c_{\text{T}}}{\partial z} - D_{\text{W}} \frac{\partial c_{\text{W}}}{\partial z} = 0 \quad (\text{I})$$

$$\dot{n}_{Ac} = -D_{Rh} \frac{\partial c_{Rh}}{\partial z} - D_{Ac} \frac{\partial c_{Ac}}{\partial z} - D_T \frac{\partial c_T}{\partial z} - D_W \frac{\partial c_W}{\partial z} = 0 \quad (II)$$

$$\dot{n}_T = -D_{Rh} \frac{\partial c_{Rh}}{\partial z} - D_{Ac} \frac{\partial c_{Ac}}{\partial z} - D_T \frac{\partial c_T}{\partial z} - D_W \frac{\partial c_W}{\partial z} = 0 \quad (III)$$

$$\dot{n}_W = -D_{Rh} \frac{\partial c_{Rh}}{\partial z} - D_{Ac} \frac{\partial c_{Ac}}{\partial z} - D_T \frac{\partial c_T}{\partial z} - D_W \frac{\partial c_W}{\partial z} = 0 \quad (IV) \quad (6.8)$$

mit \dot{n}_{Rh} , \dot{n}_{Ac} , \dot{n}_T , \dot{n}_W den Stoffstromdichten an Rhodamin 6G, Aceton, Toluol und Wasser, D_{Rh} , D_{Ac} , D_T , D_W den Diffusionskoeffizienten von Rhodamin 6G, Aceton, Toluol und Wasser, c_{Rh} , c_{Ac} , c_T , c_W den Konzentrationen von Rhodamin 6G, Aceton, Toluol und Wasser.

Das Gleichungssystem (6.8) kann aus den gemessenen Diffusionskoeffizienten und Konzentrationsgradienten nicht gelöst werden, da diese nur für Rhodamin 6G mit der verwendeten Versuchstechnik messbar sind. Das Gleichungssystem erklärt aber, dass es einen Konzentrationsgradient an Rhodamin 6G gibt, obwohl die Stoffstromdichten aller beteiligten Komponenten null sind, da die Stoffstromdichte von allen Gradienten der beteiligten Komponenten abhängig ist.

6.6 Konzentrationsprofile für das thermodynamische Ungleichgewicht

Im thermodynamischen Ungleichgewicht liegt ein Gradient des chemischen Potentials des Rhodamin 6G in den Phasen vor. Hierzu wird nur zu einer der Phasen Rhodamin 6G zugegeben. Aufgrund des Ungleichgewichts findet ein Stofftransport an Rhodamin 6G durch die Phasengrenze statt. In Bild 6.17 ist das nach dem Modell von Lewis und Whitman [6] erwartete Konzentrationsprofil und das aus den Messungen erhaltene Konzentrationsprofil dargestellt. Die Messergebnisse zeigen eine kontinuierliche Änderung der Rhodamin 6G Konzentration von einer Phase über die Phasengrenze hinweg in die andere Phase, analog zu den Messungen im Gleichgewichtsfall. Es ist bei einer örtlichen Auflösung von 1 μm keine diskrete Trennung der Phasen durch ein unstetiges Verhalten der Rhodamin 6G Konzentration zu beobachten. Analog zu den Messungen im Gleichgewicht wird die im Volumenelement der

Phasen enthaltene Stoffmenge an Rhodamin 6G gemessen und die Stoffmengenkonzentration aufs Flüssigkeitsvolumen bezogen.

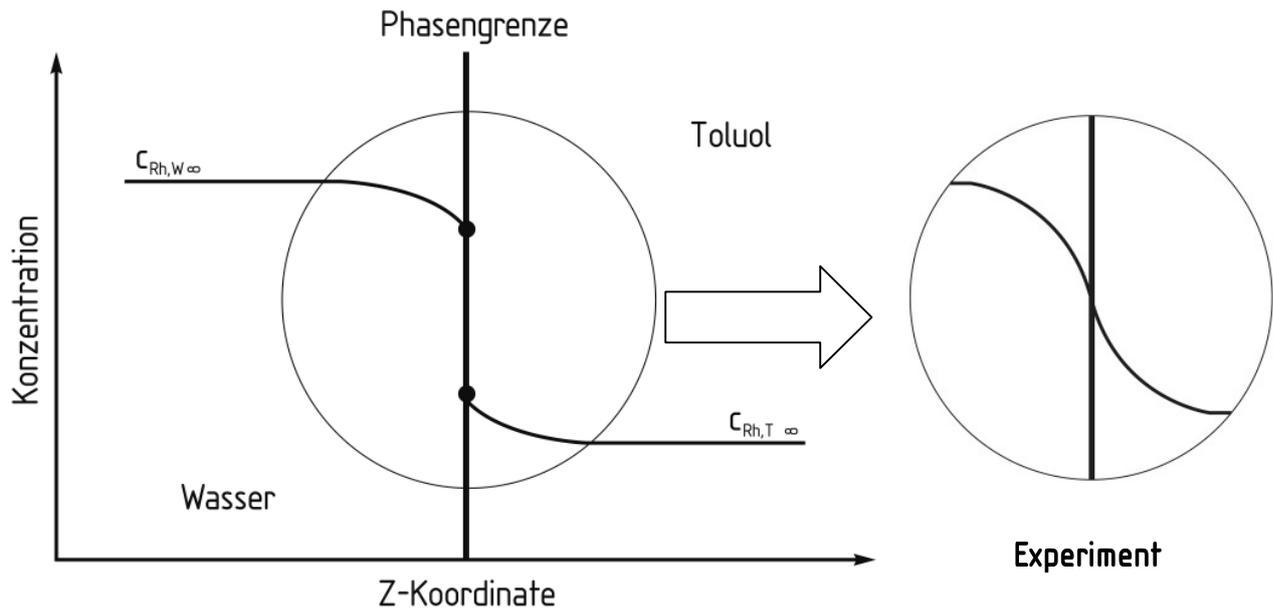
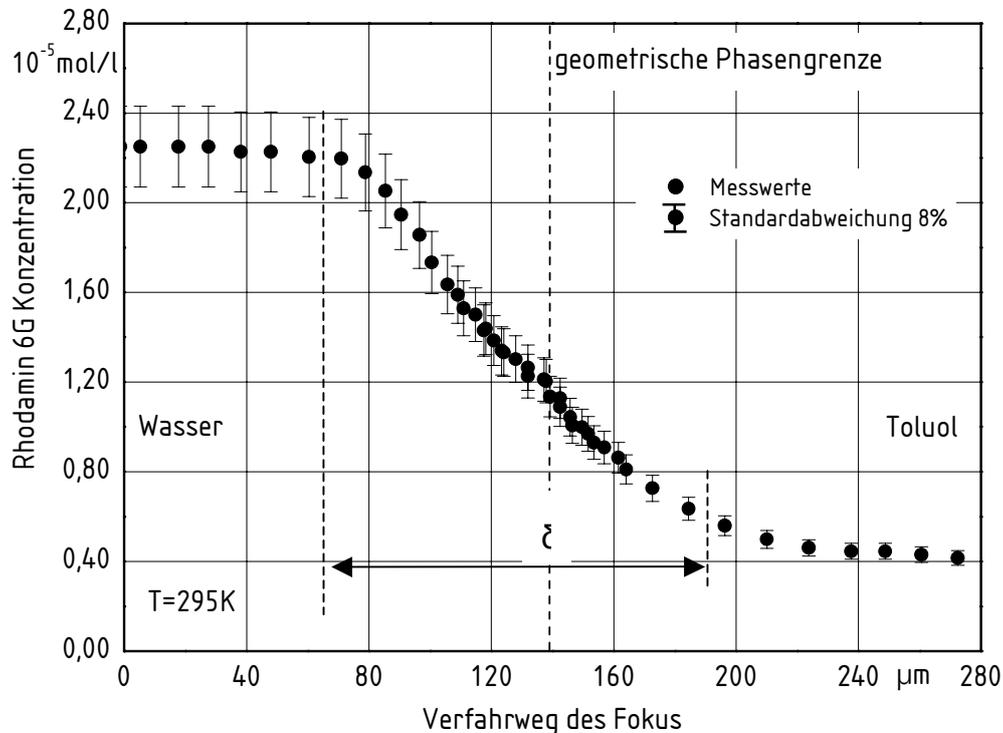


Bild 6.17: Vergleich des erwarteten Konzentrationsprofils für das thermodynamische Gleichgewicht und des gemessenen Konzentrationsprofils

6.6.1 Messung an ruhenden Phasen mit Hilfe einer Küvette

Das Stoffsystem aus den miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten Wasser und Toluol mit Rhodamin 6G als diffundierender Komponente wird ins thermodynamische Ungleichgewicht gebracht. Analog zu den für den Gleichgewichtsfall gültigen Messungen werden die Phasen in einer Küvette überschichtet. Die wässrige Phase hat die Rhodamin 6G Konzentration von $2,25 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Die toluolische Phase enthält kein Rhodamin 6G. Folglich liegt ein Gradient des chemischen Potentials an Rhodamin 6G zwischen der wässrigen und der toluolischen Phase vor, da die Konzentration in der toluolischen Phase unter der Gleichgewichtskonzentration liegt. Die Messungen finden 2 Minuten nach der Überschichtung statt, sodass sich noch kein Gleichgewicht einstellen kann. Aufgrund des Konzentrationsausgleichs findet instationärer Stofftransport statt.

Die Rhodamin 6G Konzentrationsdifferenz ist größer als im Falle der Gleichgewichtsverteilung. In [Bild 6.18](#) ist das Konzentrationsprofil von Rhodamin 6G im Bereich der Phasengrenze für den Fall, dass thermodynamisches Ungleichgewicht vorliegt, dargestellt.



[Bild 6.18](#): Rhodamin 6G Konzentrationsprofil im Bereich der Phasengrenze im Ungleichgewicht für die Ausgangskonzentration von $2,25 \cdot 10^{-5}$ mol/l in der wässrigen Phase

Die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht wird analog der Darstellung in [Bild 6.15](#) mit

$$\delta = (124 \pm 5) \mu\text{m} \quad (6.9)$$

berechnet.

Während des Transports verbreitert sich die Konzentrationsgrenzschicht. Rhodamin 6G wird nicht so schnell zur Phasengrenze an- und abtransportiert wie es der Transport durch die Phasengrenze erfordert. Daraus folgt, dass der Transport durch die Phasengrenze diffusionslimitiert ist. Die Stoffstromdichte hängt vom An- und Abtransport zur bzw. von der Phasengrenze ab und ist demnach vom Diffusionskoeffizienten der Komponente und vom örtlichen Konzentrationsgradienten in den Phasen abhängig.

Um die Diffusionslimitierung zu vermeiden wird die Kreuzstrommesszelle eingesetzt. Mit ihr lassen sich die Konzentrationsdifferenzen an der Phasengrenze einstellen und die resultierenden Stoffströme messen. Im nächsten Abschnitt werden die mit der Kreuzstrommesszelle gemessenen Konzentrationsprofile des Rhodamin 6G während des Stofftransports ohne diffusionsbedingte Limitierung und mit zeitlich konstantem Konzentrationsgradienten erläutert.

6.7 Messung mit Hilfe der Kreuzstrommesszelle

Das thermodynamische Ungleichgewicht wird an der Phasengrenze mit Hilfe der in Abschnitt (5.2) beschriebenen Kreuzstrommesszelle eingestellt. Für die Messungen wird der in Bild 6.19 dargestellte Versuchsaufbau verwendet, der ähnlich dem für die Messungen im thermodynamischen Gleichgewicht eingesetztem ist. An Stelle der Küvette wird die Kreuzstrommesszelle eingesetzt. Die sich am Kreuzungspunkt der Kanäle ausbildende Phasengrenze befindet sich in der konfokalen Ebene des Schwarzschildobjektivs.

Es werden verschiedene Konzentrationsgradienten beiderseits der Phasengrenze wie in Abschnitt (5.2) beschrieben eingestellt. Die Konzentrationsprofile werden gemessen. Hierzu wird der Fokus des Femtosekundenlasers senkrecht zur Phasengrenze verfahren. Die Verfahrensgeschwindigkeit beträgt $10 \mu\text{m/s}$. Mit der Auslesefrequenz von 20 Hz wird eine örtliche Auflösung der Fokuspositionierung von $0,5 \mu\text{m}$ erreicht. Die Reproduzierbarkeit der Positionierung beträgt $\pm 1 \mu\text{m}$. Aufgrund des längeren Weges durch das Glas der Messzelle und den oberen Kanal ist der Fokus größer als im Falle der Messungen in der Küvette. Die effektive Rayleighlänge beträgt in dieser Anordnung $(2 \pm 1) \mu\text{m}$, was der tatsächlichen Auflösung entspricht. In Bild 6.20 wird ein Foto der Kreuzstrommesszelle während der Messung gezeigt. Die Kalibrierkurve ist in Bild 6.21 dargestellt.

Die Konzentrationsprofile während des Transports von der toluolischen in die wässrige Phase sind für verschiedene Konzentrationen an Rhodamin 6G in der toluolischen Phase im Bildanhang in Bild BA 6.5 bis Bild BA 6.8 dargestellt. Für den Transport von der wässrigen in die toluolische Phase sind die Konzentrationsprofile für verschiedene Konzentrationen an Rhodamin 6G in der wässrigen Phase in den Bildern BA 6.9 und BA 6.10 dargestellt. Es wird die Rhodamin 6G Konzentration über dem Verfahrensweg des Fokus gemessen. Die auf die eingestellten Konzentrationen in den Phasen bezogenen Profile sind in Bild 6.22 und

Bild 6.23 dargestellt. Die entsprechenden Messwerte sind im Tabellenanhang in den Tabellen TA 6.8 bis TA 6.15 angegeben.

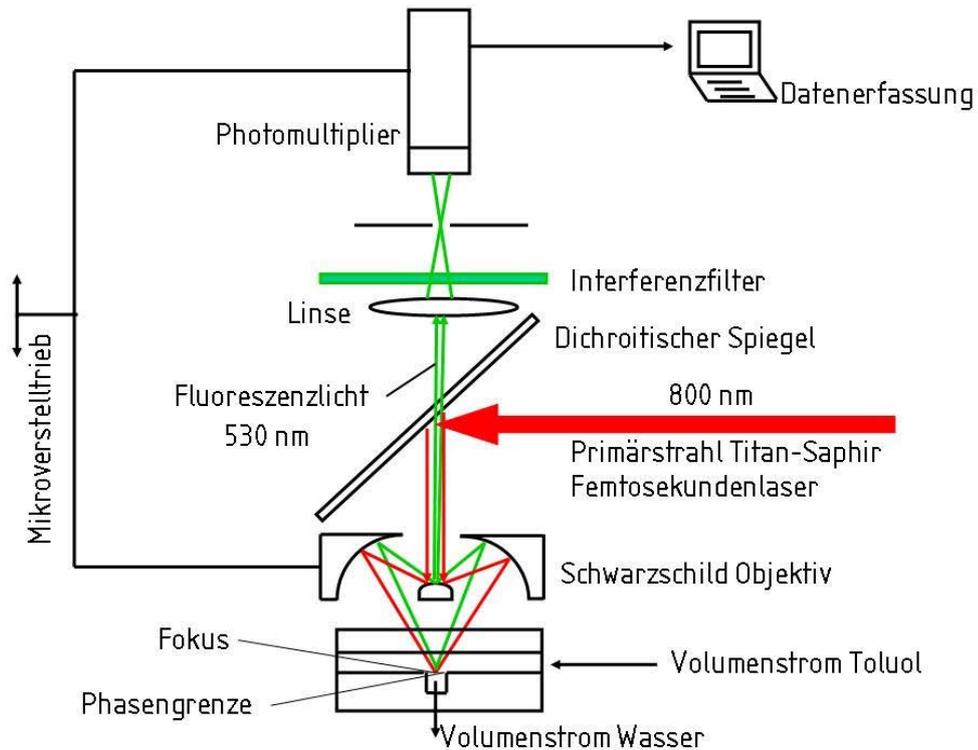


Bild 6.19: Schematische Darstellung des Messsystems zur Messung des Konzentrationsprofils beidseitig der Phasengrenze während des Stofftransports.

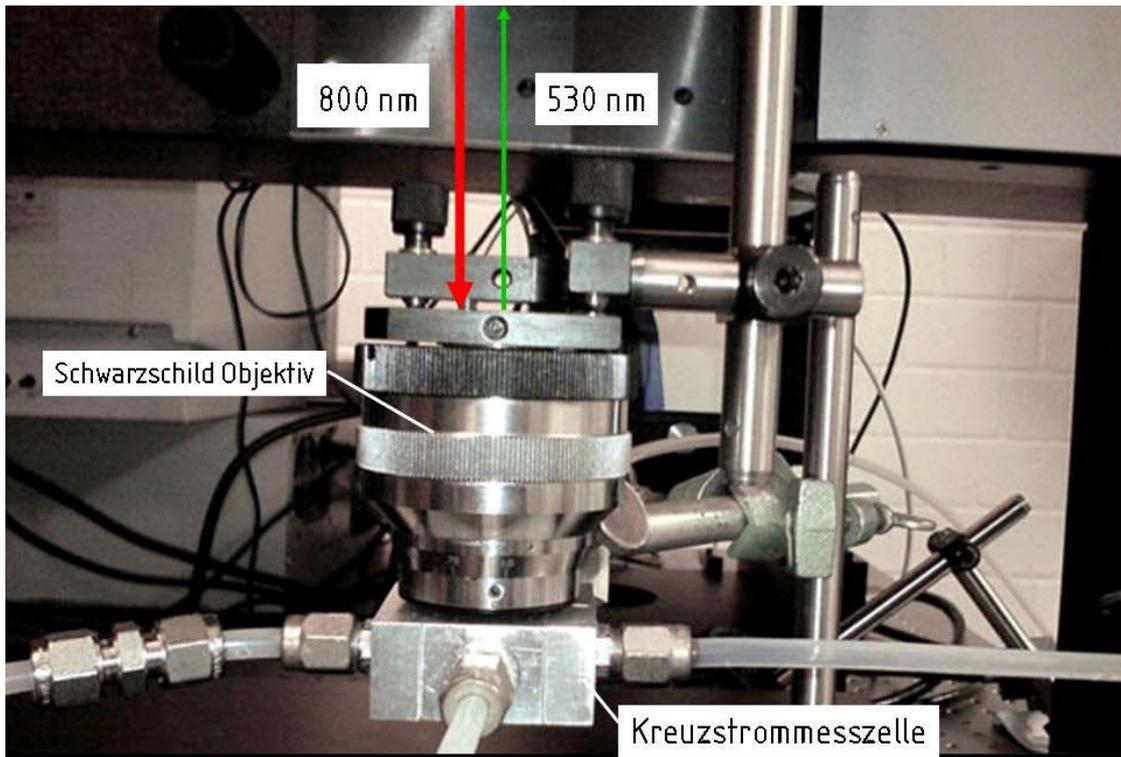


Bild 6.20: Kreuzstrommesszelle mit Schwarzschildobjektiv

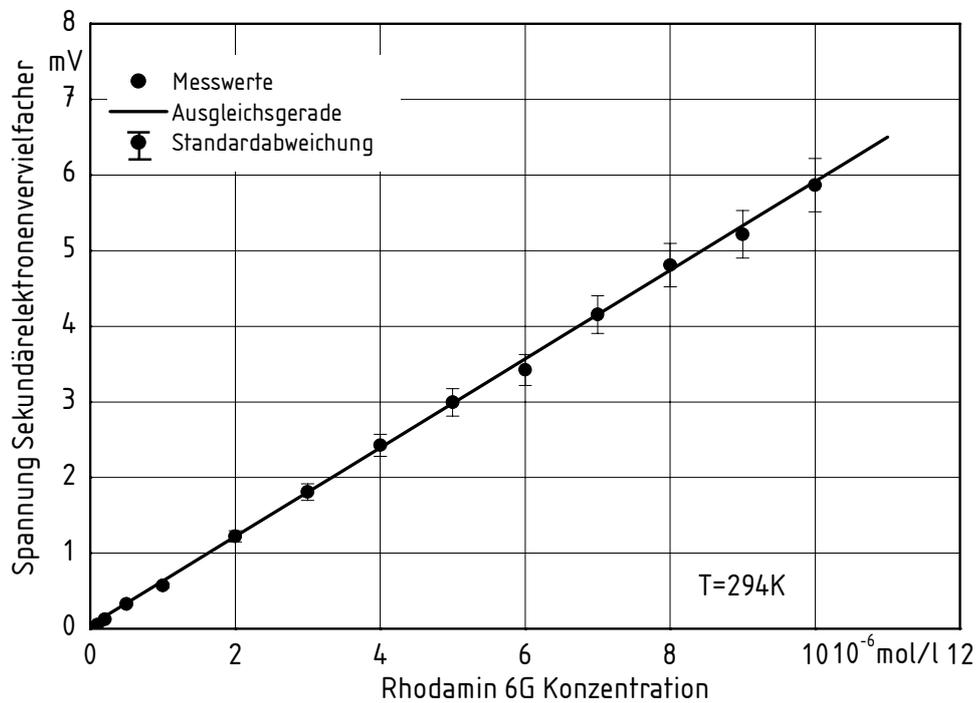


Bild 6.21: Kalibrierung des Sekundärelektronenvervielfachers für verschiedene Rhodamin 6G Konzentrationen in der wässrigen Phase in der Kreuzstrommesszelle

6.7.1 Stofftransport aus der toluolischen in die wässrige Phase

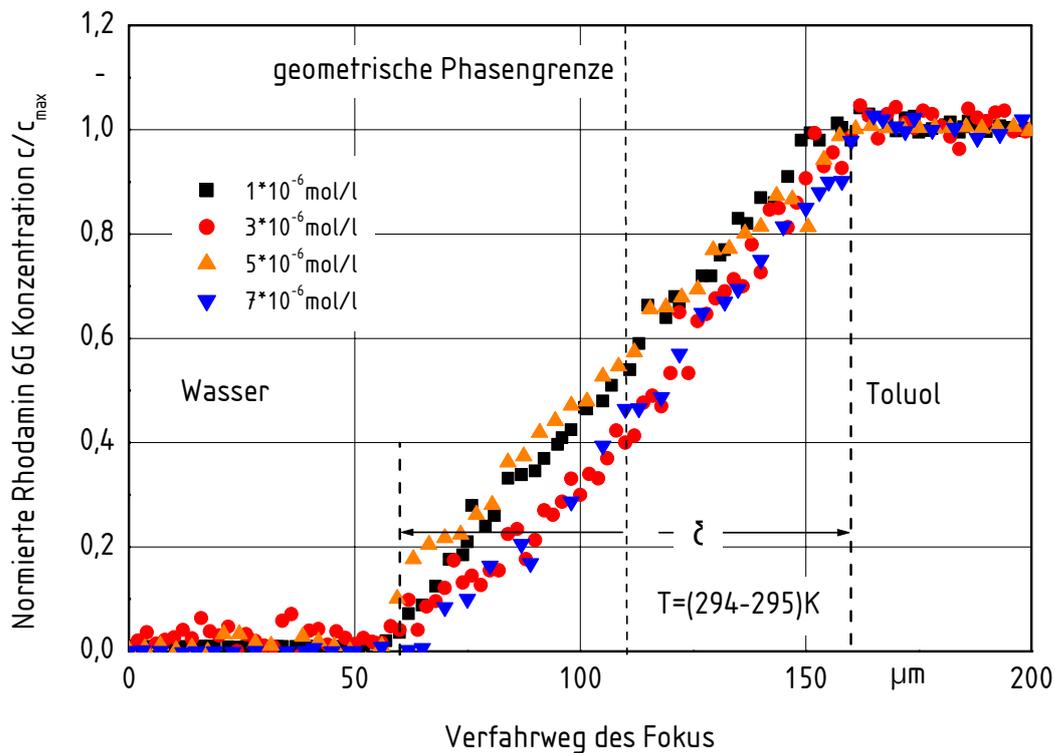


Bild 6.22: Normierte Konzentrationsprofile von Rhodamin 6G während des Stofftransports von der der toluolischen in die wässrige Phase

Die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht wird analog Bild 6.14 zu

$$\delta = (100 \pm 7) \mu\text{m} \quad (6.10)$$

bestimmt. Die Werte sind im Tabellenanhang in Tabelle TA 6.12 dargestellt.

Aus Bild 6.22 geht hervor, dass die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht unabhängig von den Konzentrationen der diffundierenden Komponente in den Phasen und somit unabhängig von der Stoffstromdichte ist.

6.7.2 Stofftransport von der wässrigen in die toluolische Phase

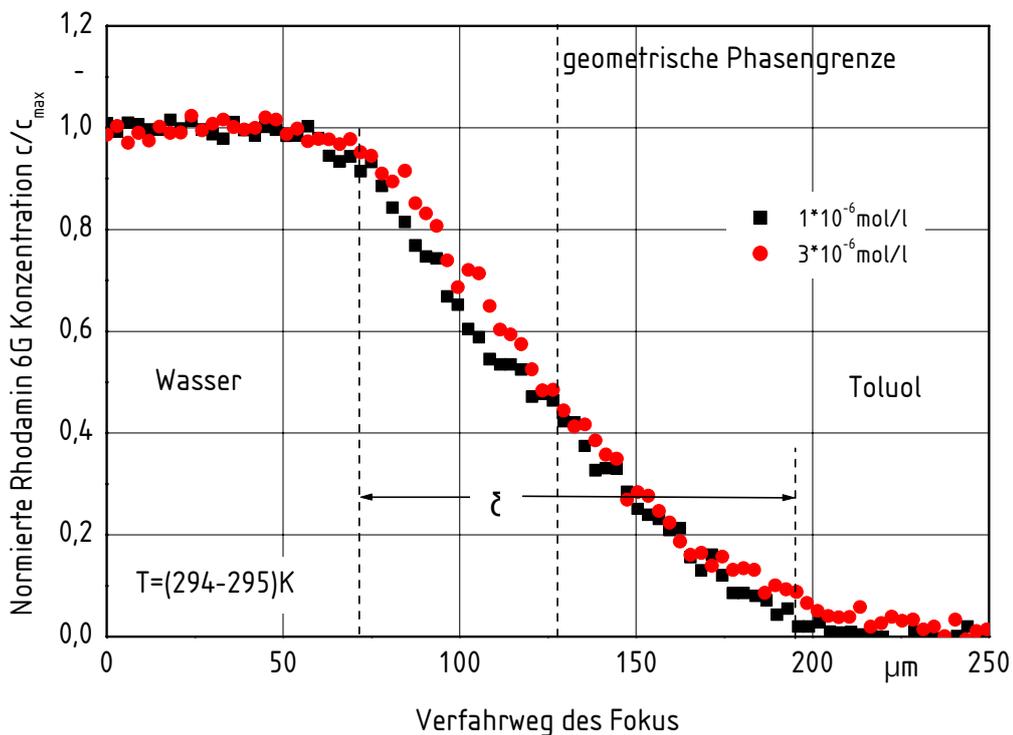


Bild 6.23: Normierte Konzentrationsprofile von Rhodamin 6G während des Stofftransports von der wässrigen in die toluolische Phase

Für die Stofftransportrichtung von der wässrigen in die toluolische Phase hat die Konzentrationsgrenzschicht, bestimmt analog [Bild 6.15](#), eine Ausdehnung von

$$\delta = (117 \pm 10) \mu\text{m} . \quad (6.11)$$

Die Werte sind in [Tabelle TA 6.13](#) angegeben. Sie ist dicker als bei den vorigen Messungen, entspricht aber im Rahmen der Messgenauigkeit und angesichts der nur zwei untersuchten Konzentrationsdifferenzen ungefähr dem Ergebnis aus [Gl. 6.6](#) und [Gl. 6.9](#). Eine signifikante Verbreiterung im Transportfall und im Strömungsfeld wird folglich nicht festgestellt.

Die Konzentrationsprofile der diffundierenden Komponente verlaufen kontinuierlich von einer Phase über die Phasengrenze hinweg in die andere Phase. Für die transportierte Komponente wird keine Konzentrationsunstetigkeit an der visuell wahrnehmbaren geometrischen Phasengrenze zwischen Wasser und Toluol beobachtet. Die geometrische

Phasengrenze des Systems hat, legt man die molekularen Abmessungen und koordinativen Wechselwirkungen zu Grunde, eine Dicke von unter 1 μm [5, 12-14, 24, 31, 32].

7 Darstellung des chemischen Potentials

Während des Stofftransports, also bei Vorliegen thermodynamischen Ungleichgewichts, ändert sich das chemische Potential von Rhodamin 6G beiderseits der Phasengrenze. Es nimmt in Stofftransportrichtung ab. Die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht bleibt konstant. Die Konzentrationsgradienten nehmen zu, d. h. in der aufnehmenden Phase liegen die lokalen Konzentrationen an jeder Stelle unter den Gleichgewichtskonzentrationen. Da die verwendete Versuchstechnik die Diffusionslimitierung ausschließt und sich somit keine verbreiterte Konzentrationsgrenzschicht einstellt, lässt sich die Änderung des chemischen Potentials beiderseits der Phasengrenze aus den lokalen Differenzen der Rhodamin 6G Konzentrationen zwischen dem Gleichgewichtsfall und dem Fall mit Stofftransport berechnen. Aus Gl. (3.2) folgt unter der Annahme idealen Stoffverhaltens, d. h. für

$$f_{\text{Rh}} = 1 \quad (7.1)$$

$$\text{und } a_{\text{Rh}} = c_{\text{Rh}} \quad (7.2)$$

$$\text{die Beziehung } \Delta\mu_{\text{Rh},z} = RT \ln \left(\frac{c_{\text{Rh},\text{N-GGW}}}{c_{\text{Rh},\text{GGW}}} \right)_z. \quad (7.3)$$

Mit f_{Rh} wird der Aktivitätskoeffizient von Rhodamin 6G, mit a_{Rh} die Aktivität von Rhodamin 6G, mit $\Delta\mu_{\text{Rh},z}$ die Differenz der chemischen Potentiale vom Gleichgewichtszustand, mit $c_{\text{Rh},\text{GGW}}$ die lokale Konzentration von Rhodamin 6G an der Koordinate z im Gleichgewicht und mit $c_{\text{Rh},\text{N-GGW}}$ die lokale Konzentration von Rhodamin 6G an der Koordinate z im Nicht-Gleichgewicht bezeichnet. Da die Rhodamin 6G Konzentration gering ist, wird ideales Verhalten der Rhodamin 6G Konzentration angenommen.

Bild 7.1 stellt den Vergleich der Konzentrationsprofile des Rhodamin 6G beiderseits der Phasengrenze für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts und für den des größten thermodynamischen Ungleichgewichts dar. In Fall des thermodynamischen Ungleichgewicht

ist die Rhodamin 6G Konzentration in der aufnehmenden Phase, hier der toluolischen Phase, null. Die Ausgangskonzentration in der wässrigen Phase beträgt 3 mol/l .

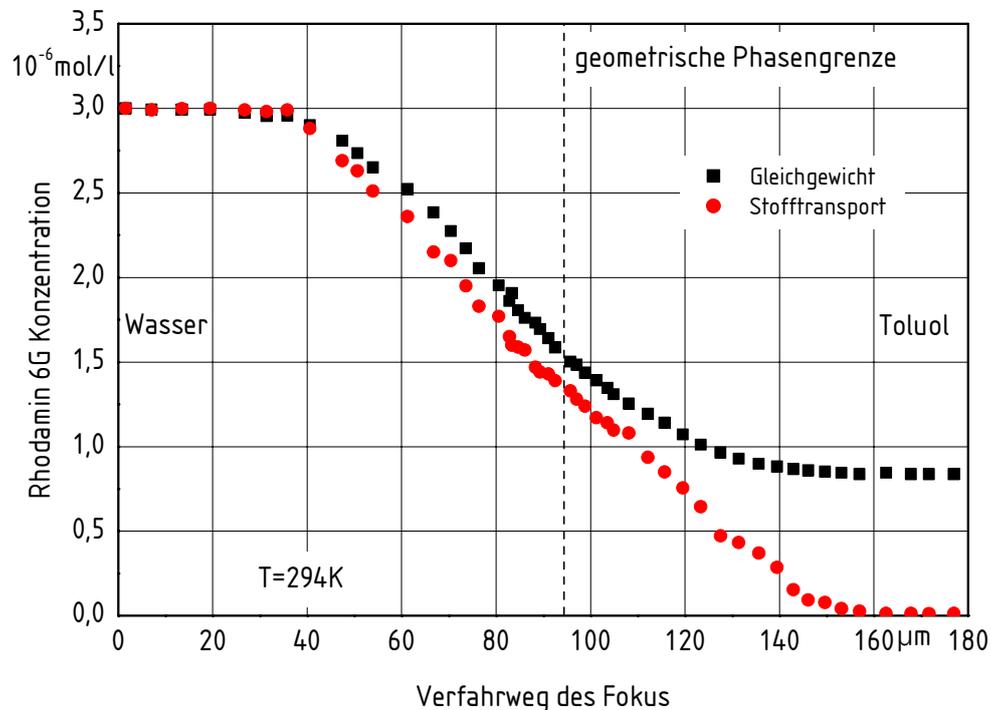


Bild 7.1: Rhodamin 6G Konzentrationprofile im Bereich der Phasengrenze für den Gleichgewichtszustand und während des Stofftransports von Rhodamin 6G von der wässrigen in die toluolische Phase. Die Konzentration von Rhodamin 6G in der wässrigen Phase beträgt $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$

Im thermodynamischen Gleichgewicht liegt kein Gradient des chemischen Potentials vor. Entlang des Konzentrationsprofils ändert sich das chemische Potential nicht und hat an jedem Messpunkt denselben Wert. Im Ungleichgewicht liegen die Konzentrationen für jeden Messpunkt unter denen des Gleichgewichts. In **Bild 7.2** ist das mit Hilfe der Gl. (7.3) Das berechnete Profil des relativen chemischen Potentials dargestellt. Die Konzentrationsdifferenz beträgt $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$.

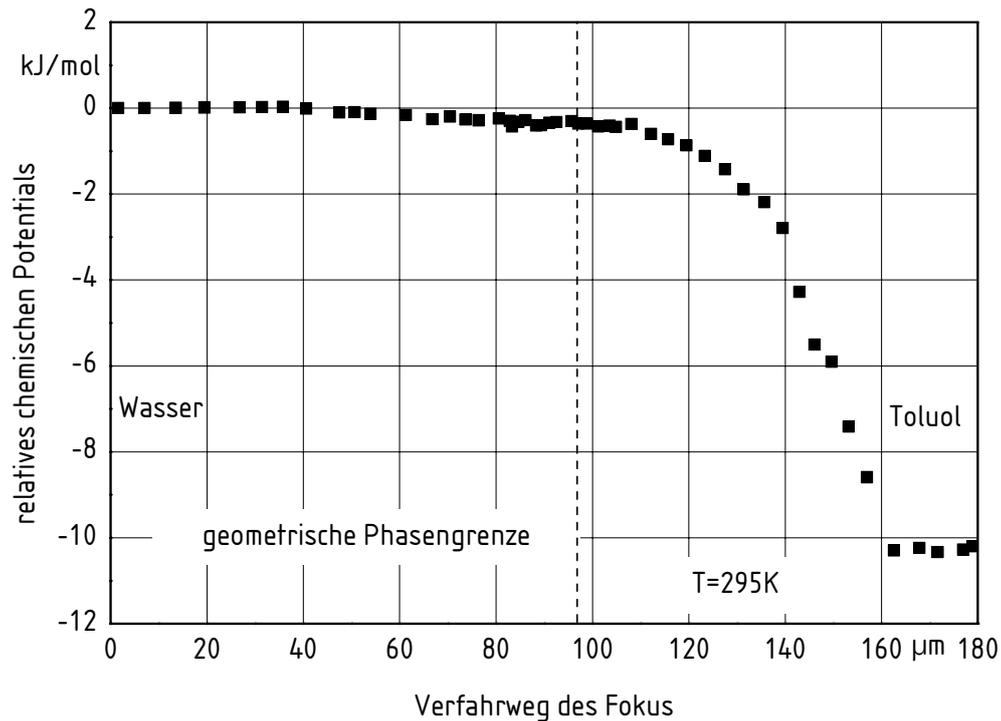


Bild 7.2: Relatives chemisches Potential von Rhodamin 6G im Bereich der Phasengrenze während des Stofftransports von der wässrigen in die toluolische Phase.

Die gemessenen Profile der Rhodamin 6G Konzentrationen liegen im Gleichgewichtsfall und im Fall des Nicht-Gleichgewichts auf der Seite der wässrigen Phase sehr nahe beieinander. Auf der toluolischen Seite der Phasengrenze geht das Konzentrationsprofil für den Gleichgewichtsfall in die sich eingestellte Gleichgewichtskonzentration über, während das Profil für das Nicht-Gleichgewicht sich dem Wert Null nähert. Entfernt von der geometrischen Phasengrenze fällt das chemische Potential in der toluolischen Phase und erreicht erst am Rande des Phasengrenzbereichs den für die toluolische Phase vorgegebenen Wert.

In den Bildern [BA 7.1](#) und [BA 7.2](#) im Bildanhang sind die Konzentrationsprofile und die relativen chemischen Potentiale dargestellt, die sich für das Gleichgewicht und den Stofftransport mit der in der wässrigen Phase eingestellten Rhodamin 6G Konzentration von $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l ergeben.

Die auf den Wertebereich zwischen 0 und 1 normierten relativen chemischen Potentiale sind in [Bild 7.3](#) für $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l und $3 \cdot 10^{-6}$ mol/l dargestellt. Unabhängig vom Konzentrations-

gradienten liegt phänomenologisch der gleiche Verlauf des normierten Potentials beiderseits der geometrischen Phasengrenze vor.

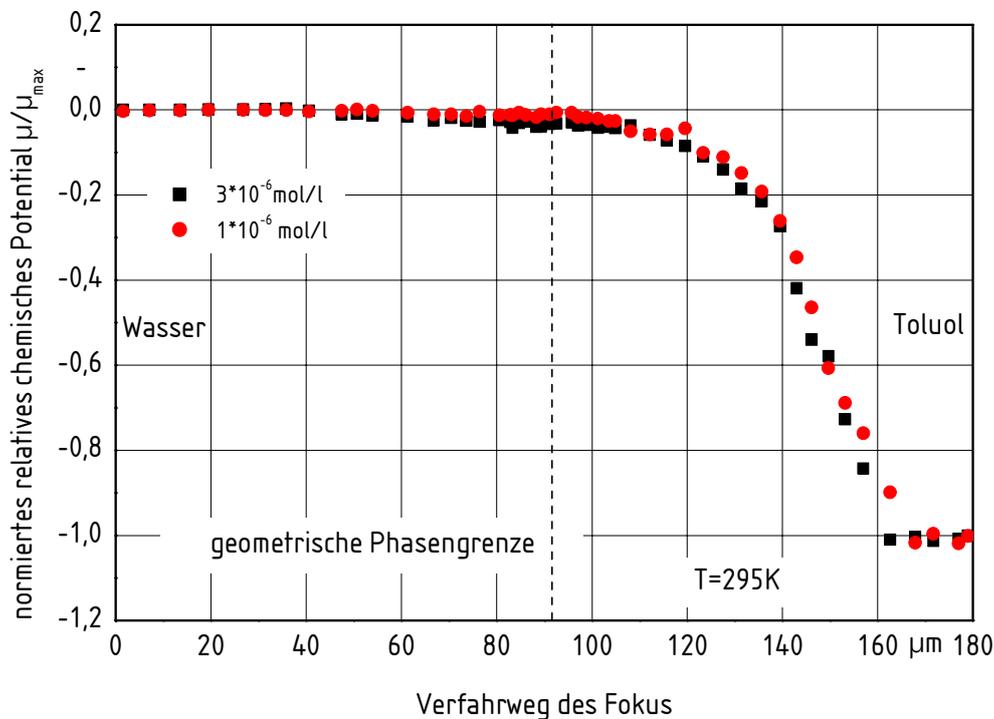


Bild 7.3: Normiertes relatives chemische Potential von Rhodamin 6G im Bereich der Phasengrenze während des Stofftransports von der wässrigen in die toluolische Phase.

Für den Stofftransport von der toluolischen in die wässrige Phase (Bildanhang, [Bild BA 7.3](#)) werden die Konzentrationen des Rhodamin 6G in der toluolischen Phase zu $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l und in der wässrigen Phase zu Null gewählt. In [Bild BA 7.4](#) ist das relative chemische Potential des Rhodamin 6G im Bereich der Phasengrenze dargestellt. Im Falle gleicher Konzentrationsdifferenzen ist der Gradient des chemischen Potentials von Rhodamin 6G beim Übergang von der toluolischen in die wässrige Phase größer als beim Übergang von der wässrigen in die toluolische Phase. Dies erklärt die größere Stoffstromdichte an Rhodamin 6G, welche für die Stofftransportrichtung von der toluolischen in die wässrige Phase gemessen wird, relativ zur eingestellten Konzentrationsdifferenz. Desweiteren sind die Konzentrationsprofile und das relative chemische Potential für die Konzentration von $3 \cdot 10^{-6}$ mol/l in der Toluolphase im Bildanhang in den Bildern [BA 7.5](#) und [BA 7.6](#) dargestellt. Die Normierung der Potentialkurven, dargestellt in [Bild 7.4](#) zeigt phänomenologisch den gleichen Verlauf des Potentials, unabhängig von der Ausgangskonzentration. Im Falle derart großer Potential-

differenzen liegt eine signifikante Abweichung vom Gleichgewicht bereits auf der Seite der Phasengrenze der abgebenden Phase, hier der toluolischen Phase, vor.

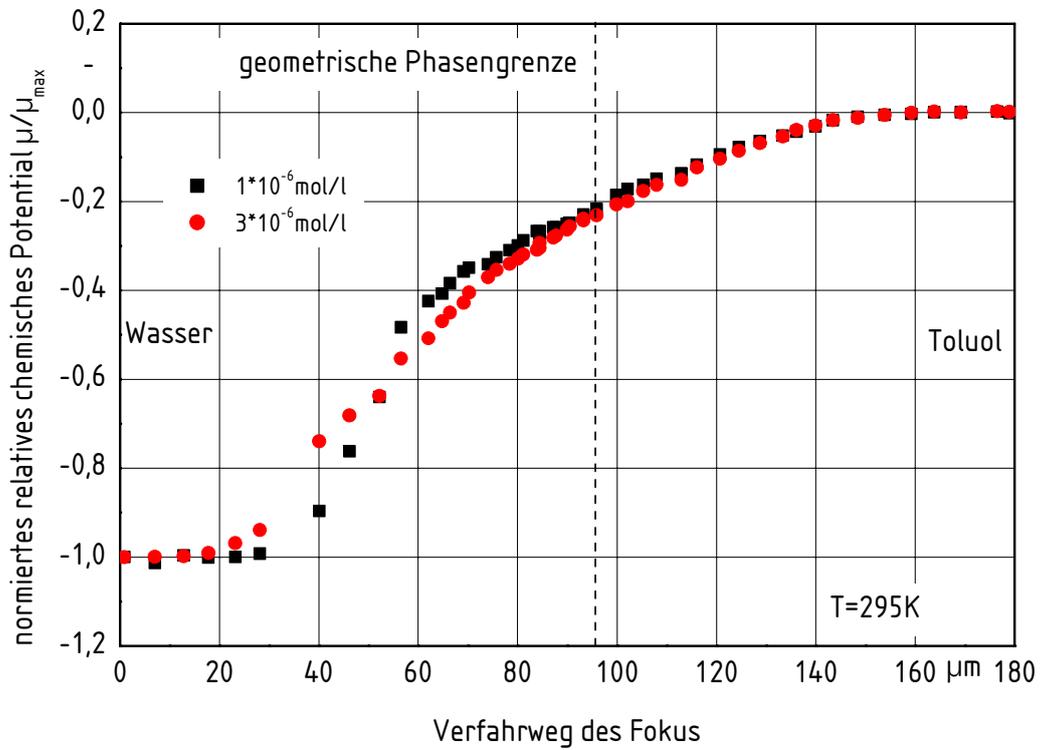


Bild 7.4: Normiertes relatives chemisches Potential von Rhodamin 6G im Bereich der Phasengrenze während des Stofftransports von der toluolischen in die wässrige Phase.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Der Stofftransport einer Komponente durch die gemeinsame Phasengrenze zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten, wie er in vielen Apparaten der Extraktions-, der Bio- und der Medizintechnik stattfindet, wird in der vorliegenden Arbeit gemessen. Ursache des Stofftransports ist ein Gradient des chemischen Potentials der diffundierenden Komponente in den Phasen.

Der Stofftransport besteht aus dem An- und Abtransport der diffundierenden Komponente sowie dem Stoffdurchgang durch die Phasengrenze. Er wird mit Hilfe einer speziell entwickelten Kreuzstrommesszelle gemessen. In der Messzelle ist die Größe und Lage der Phasengrenze durch die geometrische Anordnung zweier übereinander liegender sich kreuzender Kanäle festgelegt. Im unteren Kanal strömt die spezifisch schwerere, im oberen die leichtere Phase. Am Kreuzungspunkt befindet sich die Phasengrenze. Die Kanäle haben einen quadratischen Querschnitt mit der Kantenlänge 0,5 mm. Daraus folgt eine Phasengrenzfläche von $0,25 \text{ mm}^2$. Als diffundierende Komponente wird Rhodamin 6G, ein fluoreszierender Farbstoff, verwendet. Das Stoffsystem besteht aus Wasser und Toluol. Als Lösungsvermittler wird dem System Aceton beigelegt. Die Phasen befinden sich nach gegenseitiger Sättigung im thermodynamischen Gleichgewicht. Mit Hilfe dieser Experimentiertechnik lässt sich beiderseits der Phasengrenze sowohl ein thermodynamisches Gleichgewicht wie auch ein beliebiges Ungleichgewicht beliebig lange aufrecht erhalten. Im Falle des Ungleichgewichts stellt sich ein Stofftransport durch die Phasengrenze ein. Dies geschieht, indem in einer der Phasen eine definierte Konzentration an Rhodamin 6G eingestellt wird. Daraus ergeben sich ein zeitlich unveränderlicher Konzentrationsgradient und eine stationäre Stoffstromdichte durch die Phasengrenze. Die Konzentrationsmessungen am Eintritt der Messzelle in der abgebenden Phase und am Austritt in der aufnehmenden Phase erfolgen auf fluoreszenzspektroskopischem Wege. Die Stoffstromdichten steigen linear mit dem Konzentrationsgradienten. Das System Wasser/1-Butanol/Rhodamin 6G wird ebenfalls untersucht. Auch hier wird eine lineare Abhängigkeit der Stoffstromdichten von den eingestellten Konzentrationsdifferenzen festgestellt.

In Messungen mit einer Kreuzstrommesszelle mit verdoppelten Kanalabmessungen, d. h. einer Kantenlänge von 1 mm, werden die Molstromdichten im Rahmen der Messgenauigkeit bestätigt. Das System Wasser/1-Butanol lässt sich mit der größeren Messzelle aufgrund der geringeren Oberflächenspannung nicht stabilisieren und somit nicht vermessen. Desweiteren ist die Phasengrenze zwischen Wasser und 1-Butanol optisch verschwommen, so dass dieses System für die Messungen der Konzentrationsprofile ungeeignet ist. Die Messgenauigkeit der Messzelle mit 0,5 mm Kantenlänge ist größer, da Lageänderungen der Phasengrenze über der Messdauer vermieden werden.

Die Diffusionskoeffizienten von Rhodamin 6G sind in den gesättigten Phasen aus der Literatur nicht zugänglich. Sie werden daher nach der Methode der Taylor Dispersion gemessen.

Die Konzentrationsprofile werden beidseitig der Phasengrenze mit Hilfe der konfokalen Zwei-Photonen-Fluoreszenztechnik gemessen. Hierzu wird der Primärstrahl eines Femtosekundenlasers mit der Wellenlänge 800 nm durch ein Schwarzschildobjektiv auf die Phasengrenze fokussiert und mit Hilfe eines Mikroverstelltriebes vertikal zur Phasengrenze verfahren. Licht dieser Wellenlänge ist nicht in der Lage im Falle von Rhodamin 6G Fluoreszenz zu erzeugen. Im Fokus ist die optische Dichte groß genug, dass durch einen Zwei-Photonen-Übergang Fluoreszenz angeregt wird. Das Fluoreszenzlicht wird mit einem Sekundärelektronenvervielfacher detektiert und seine Intensität positionsabhängig gemessen. Auf diese Weise lassen sich Konzentrationen mit der örtlichen Auflösung von 1 μm messen.

Die Konzentrationsprofile sind im Gleichgewicht und während des Stofftransports gemessen. Obwohl im Gleichgewicht der Gradient des chemischen Potentials null ist, stellen sich stetig verlaufende Konzentrationsprofile zwischen den Phasen ein. Dies ist durch die Anwesenheit mehrerer Komponenten mit der Mehrkomponentendiffusion erklärbar. Die Dicke der Konzentrationsgrenzsicht beträgt im Gleichgewichtsfall $(88 \pm 3) \mu\text{m}$ sowie für den Stofftransport $(100 \pm 7) \mu\text{m}$. Aus der Differenz der örtlichen Konzentrationen für das Gleichgewicht und für den Stofftransport wird der Verlauf des chemischen Potentials von der einen in die andere Phase berechnet. Das chemische Potential nimmt in Richtung des Stofftransports ab.

In nachfolgenden Untersuchungen wäre es notwendig, die absoluten chemischen Potentiale auf empirischem Wege in den Phasen zu berechnen, um somit die tatsächlichen Potentialwerte in der Phasengrenze zu erhalten. Daraus könnte ein Gleichungssystem abgeleitet werden, das mit Hilfe der chemischen Potentiale die Stoffstromdichten berechnet. Dies würde ein komplettes theoretisches Modell ergeben auf dessen Grundlage weitere experimentelle Untersuchungen aufbauen.

9 Bildanhang

Abschnitt 4

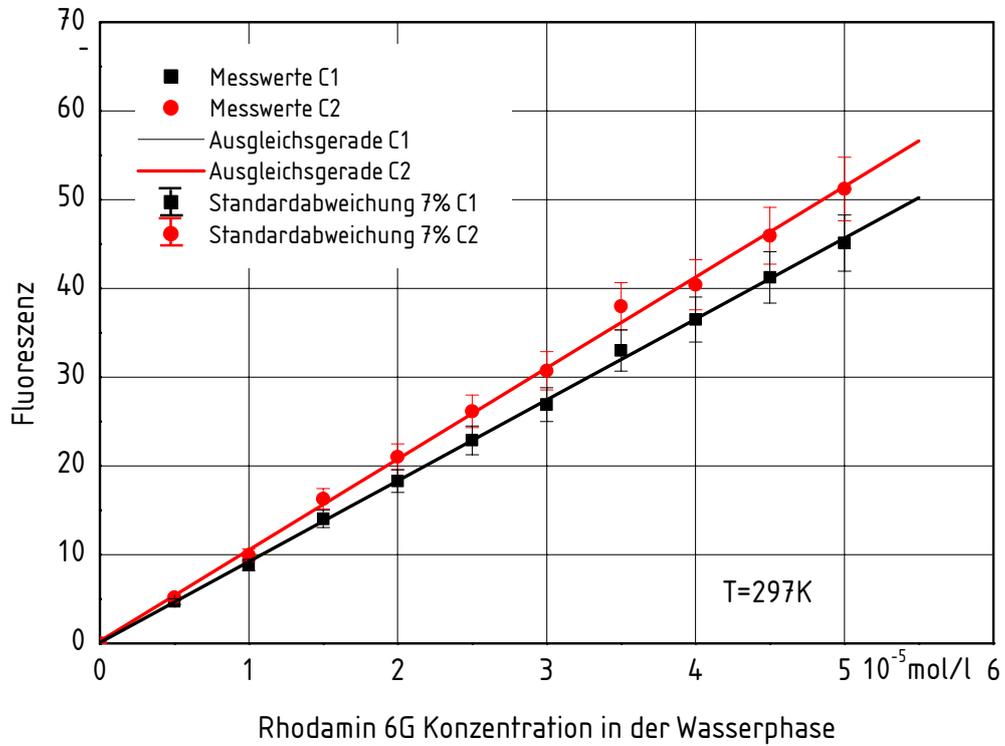


Bild BA 4.1: Kalibrierung mit Standardkonzentrationen an Rhodamin 6G in der wässrigen Phase (toluolgesättigt)

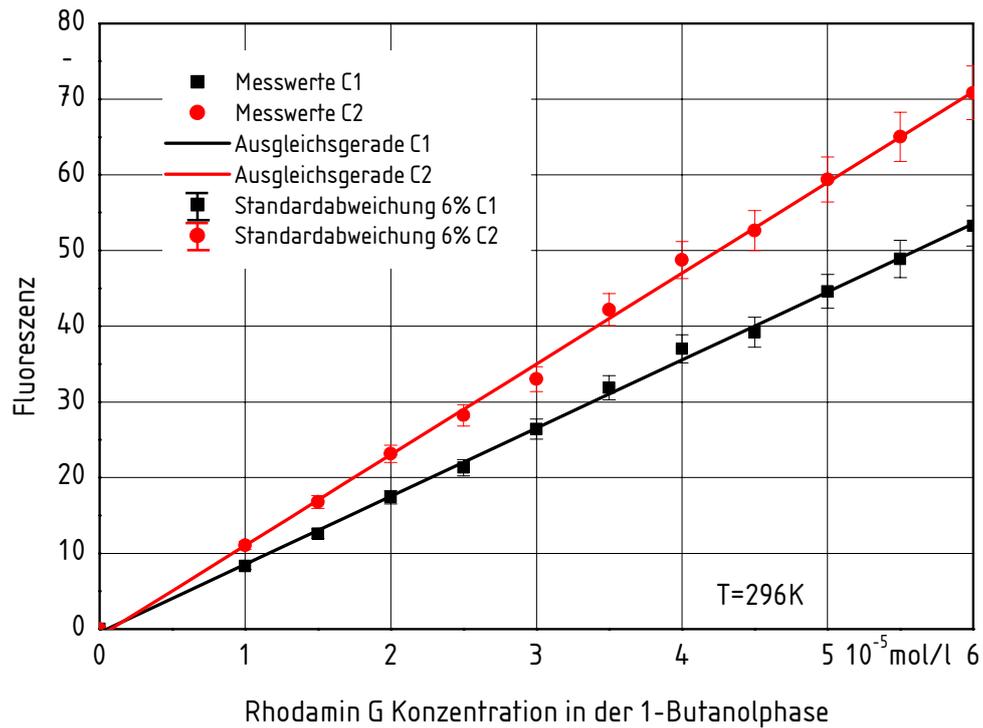


Bild BA 4.2: Kalibrierung mit Standardkonzentrationen an Rhodamin 6G in der 1-Butanolphase (wassergesättigt)

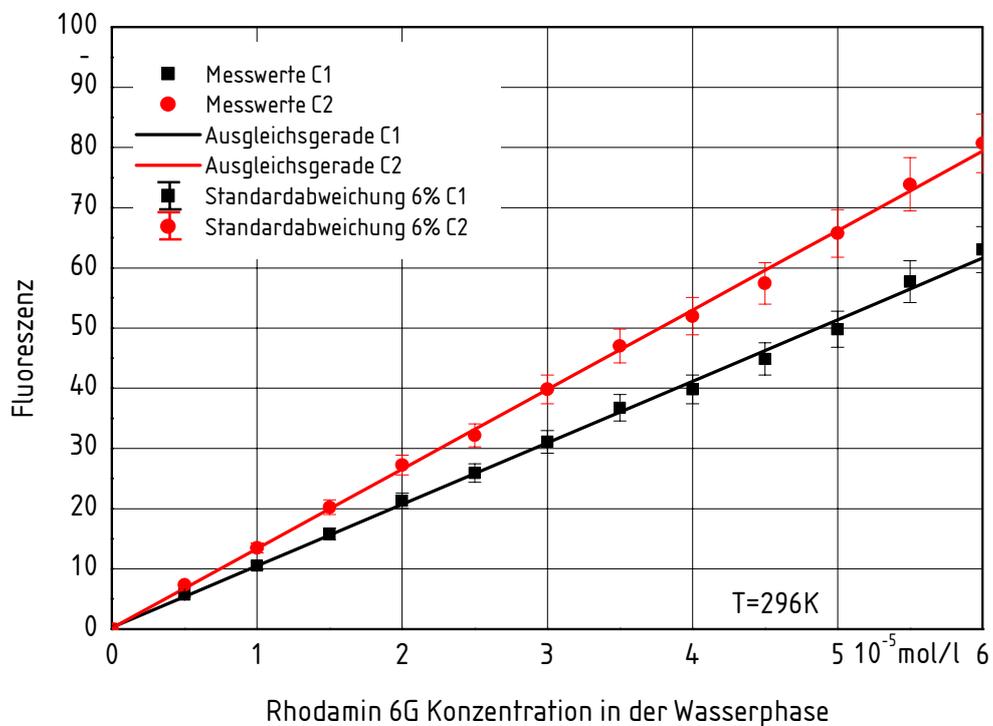


Bild BA 4.3: Kalibrierung mit Standardkonzentrationen an Rhodamin 6G in der wässrigen Phase (butanolgesättigt)

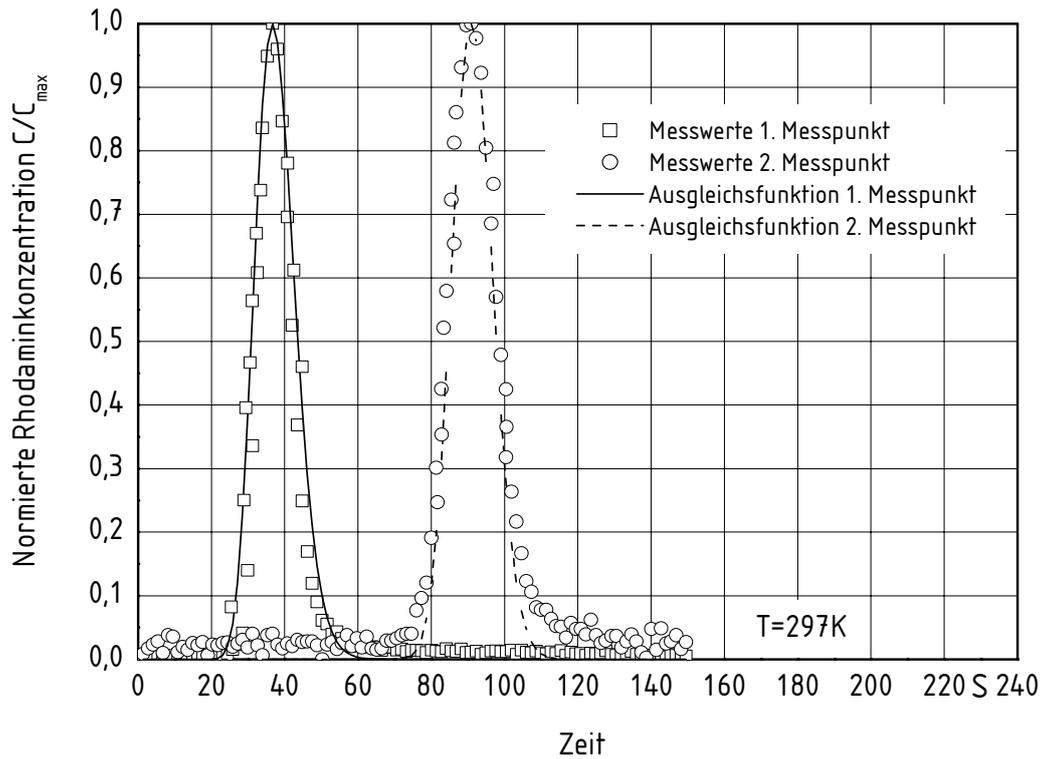


Bild BA 4.4: Normiertes axiales Konzentrationsprofil von Rhodamin 6G mit Aceton als Lösungsvermittler in Toluol (wassergesättigt), (Messung 6)

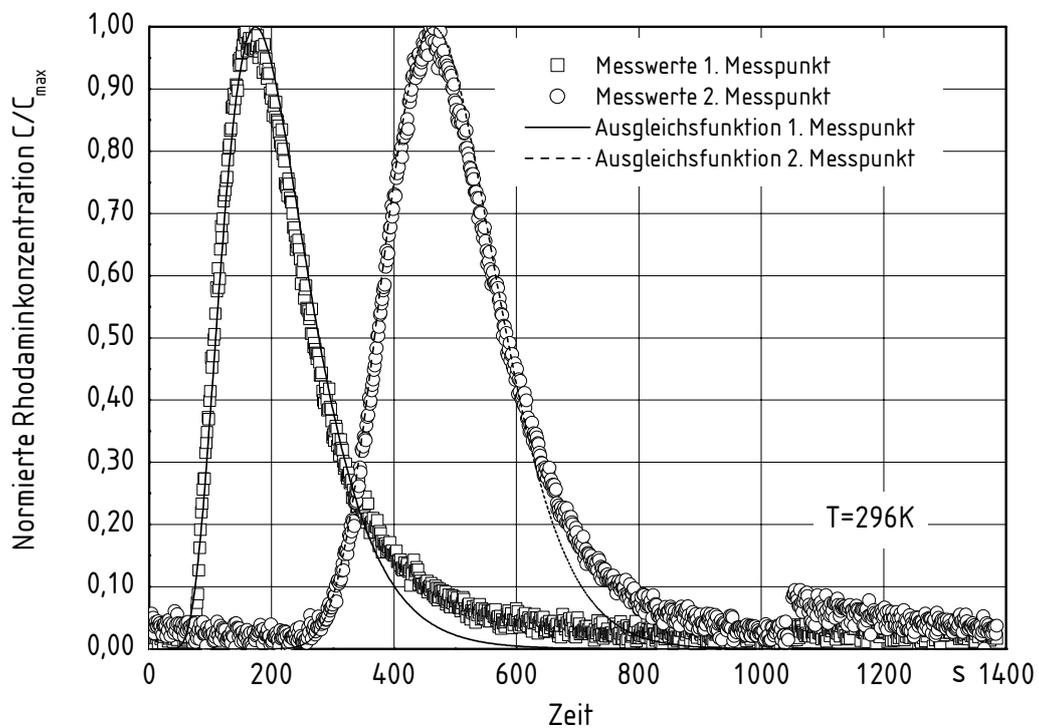


Bild BA 4.5: Normiertes axiales Konzentrationsprofil von Rhodamin 6G in 1-Butanol (wassergesättigt), (Messung 9)

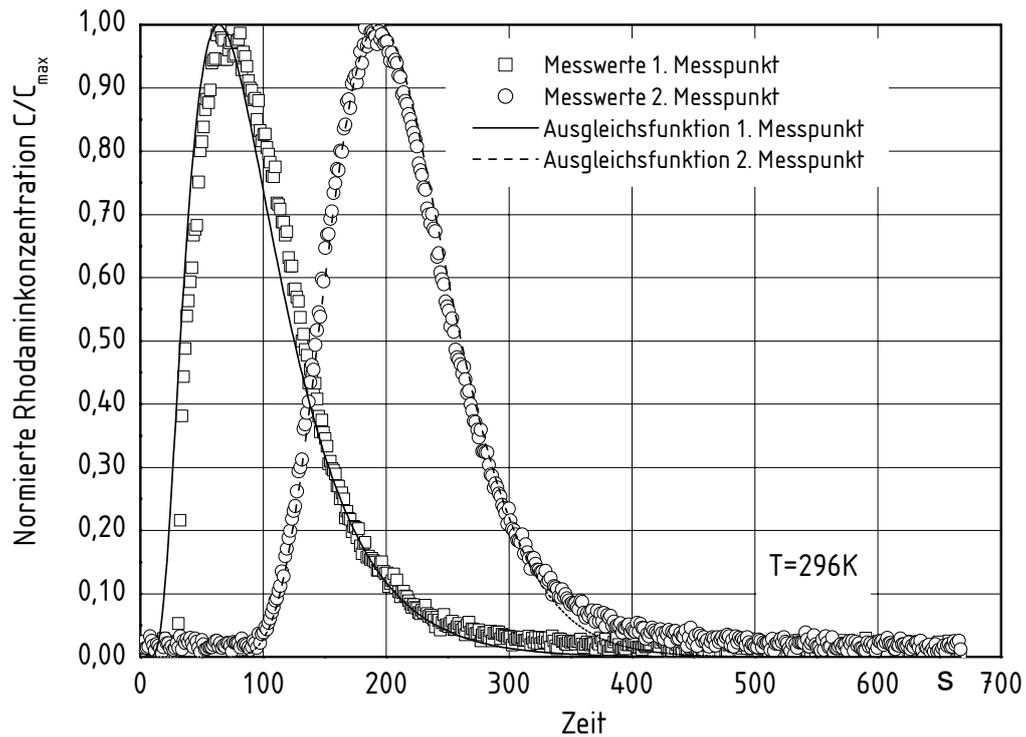


Bild BA 4.6: Normiertes axiales Konzentrationsprofil von Rhodamin 6G in Wasser (1-Butanol gesättigt) an den jeweiligen Messpunkten und die entsprechenden Ausgleichsfunktionen (Messung 1), $T = 296\text{ K}$

Abschnitt 5

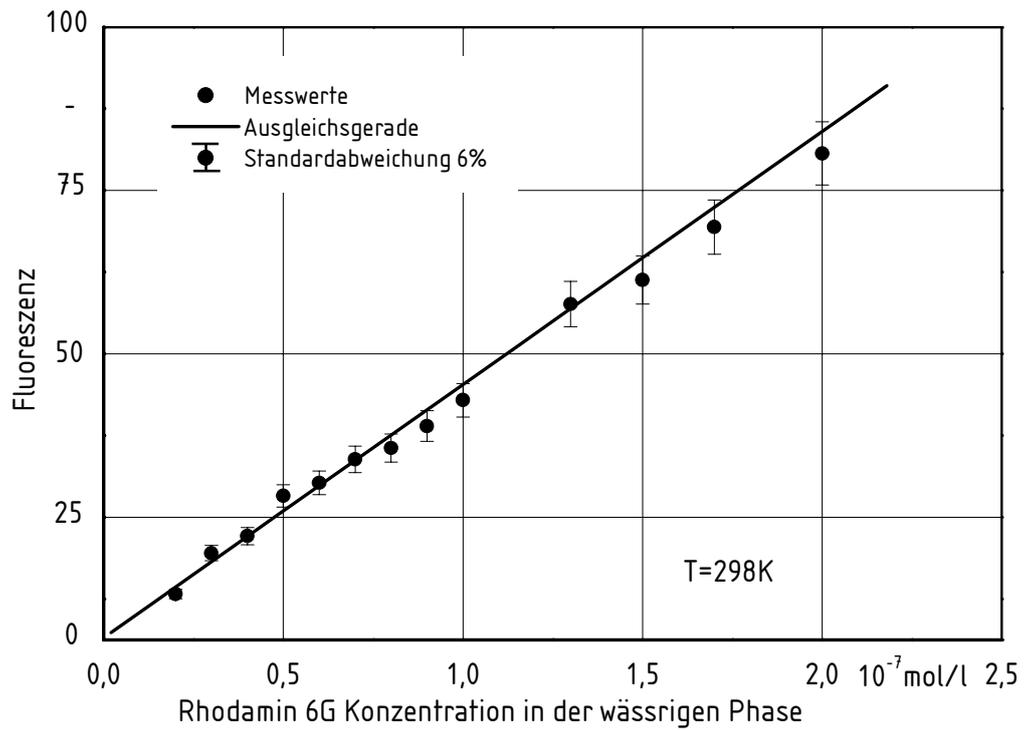


Bild BA 5.1: Kalibration mit Standardkonzentrationen an Rhodamin 6G in der wässrigen Phase (toluolgesättigt) im Messbereich mit hoher Empfindlichkeit (High), T = 298 K

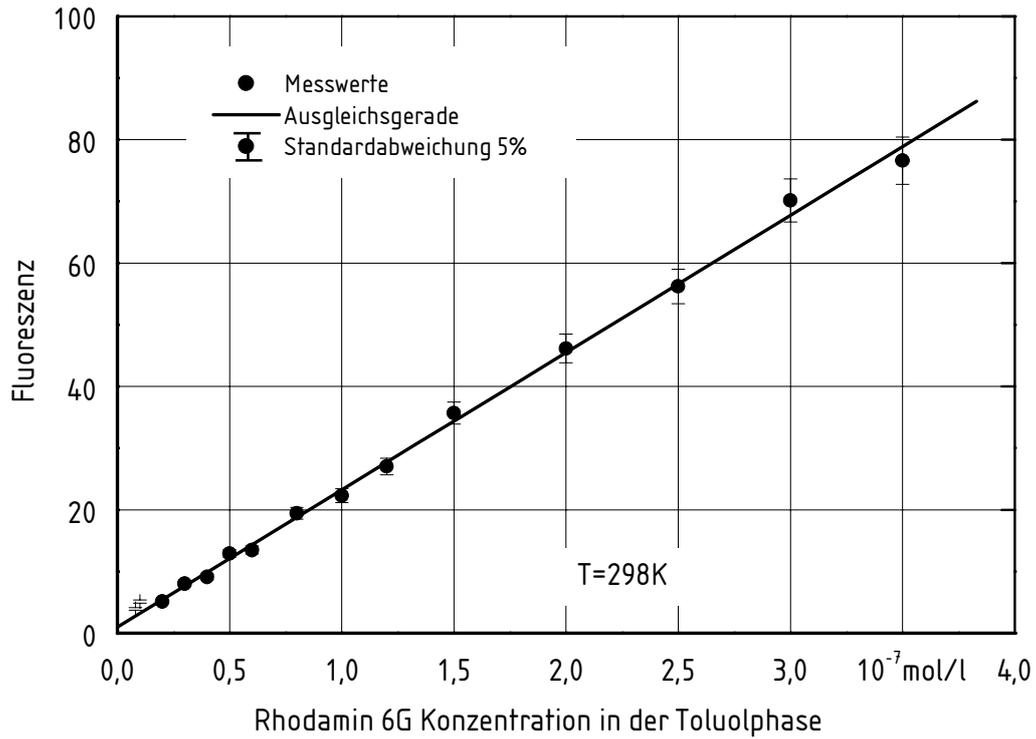


Bild BA 5.2: Kalibration mit Standardkonzentrationen an Rhodamin 6G in der toluolischen Phase (wassergesättigt) im Messbereich mit hoher Empfindlichkeit (High)

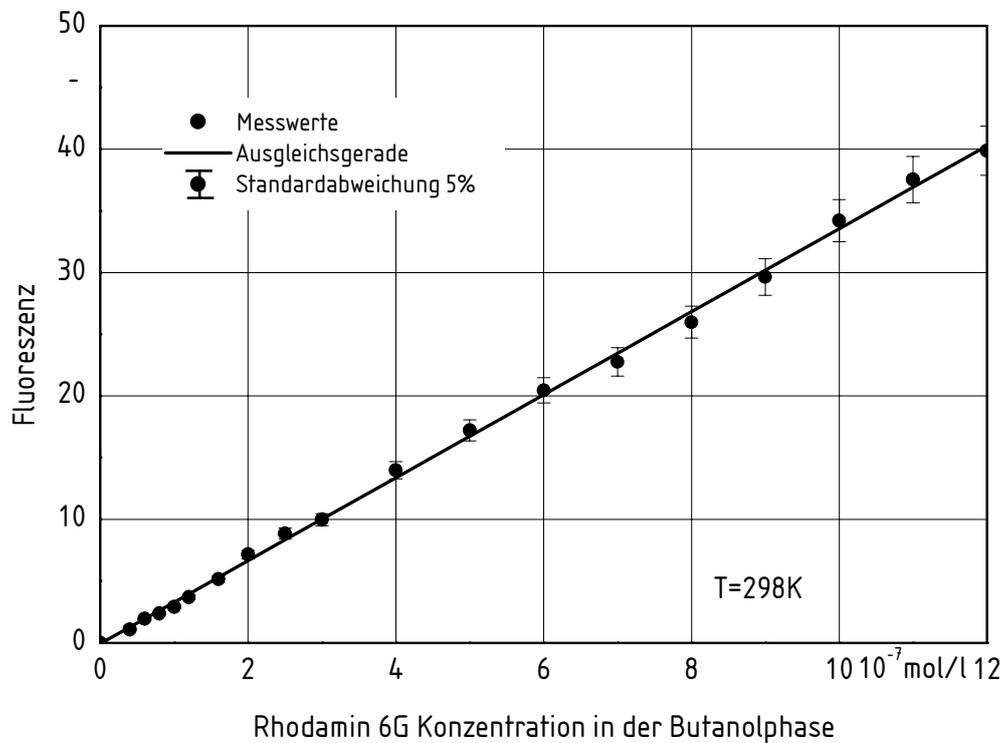


Bild BA 5.3: Kalibration mit Standardkonzentrationen an Rhodamin 6G in 1-Butanol (wassergesättigt) im Messbereich mit mittlerer Empfindlichkeit (Medium)

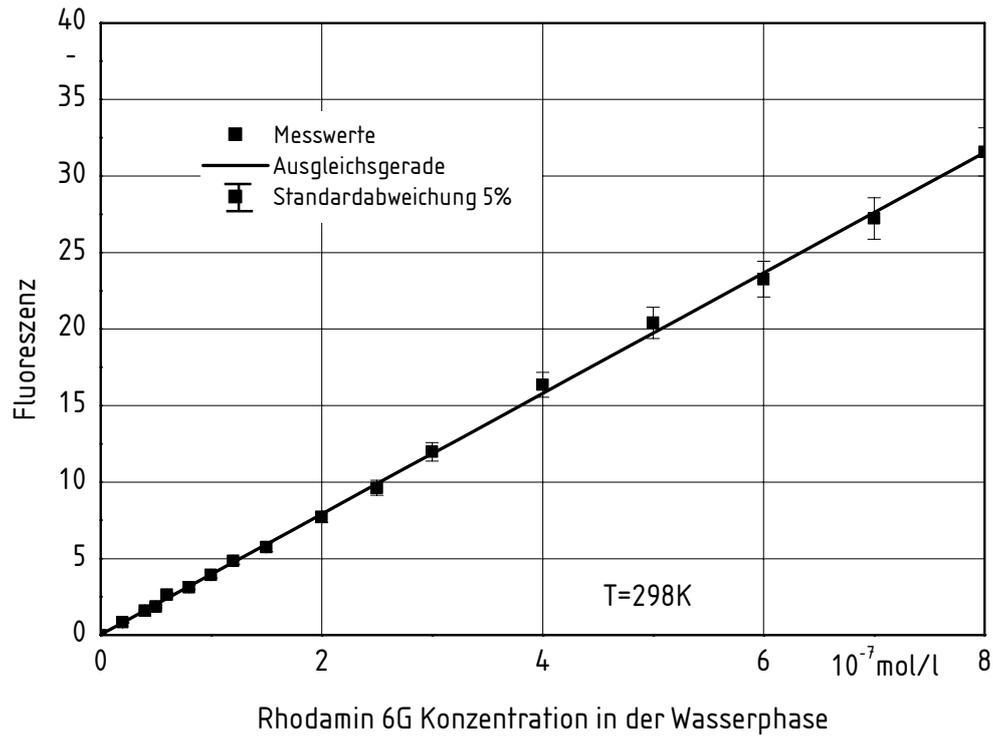


Bild BA 5.4: Kalibration mit Standardkonzentrationen an Rhodamin 6G in Wasser (butanolgesättigt) im Messbereich mit mittlerer Empfindlichkeit (Medium)

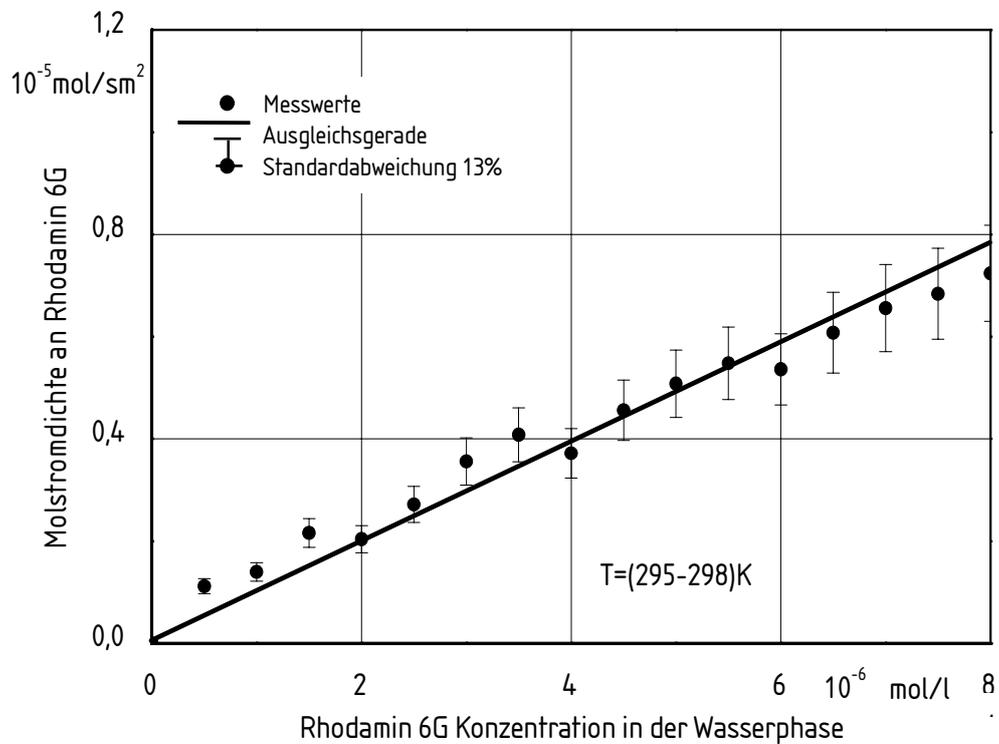


Bild BA 5.5: Molstromdichte an Rhodamin 6G durch die Phasengrenze für den Transport aus der wässrigen in die toluolische Phase

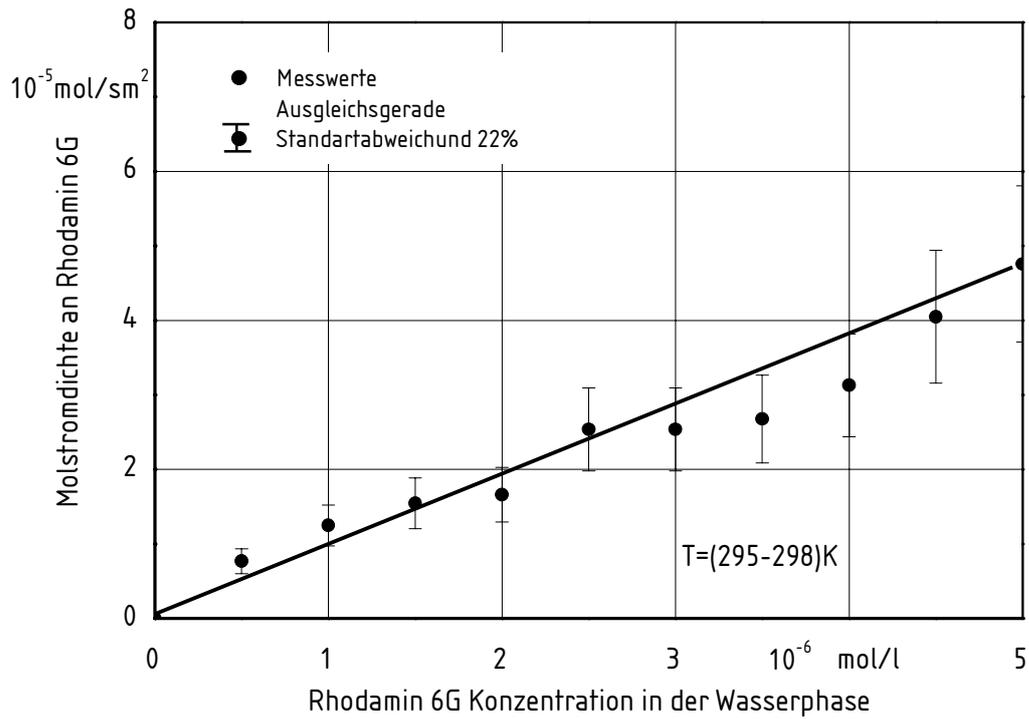


Bild BA 5.6: Molstromdichte an Rhodamin 6G durch die Phasengrenze für den Transport aus der wässrigen in die 1-Butanol Phase

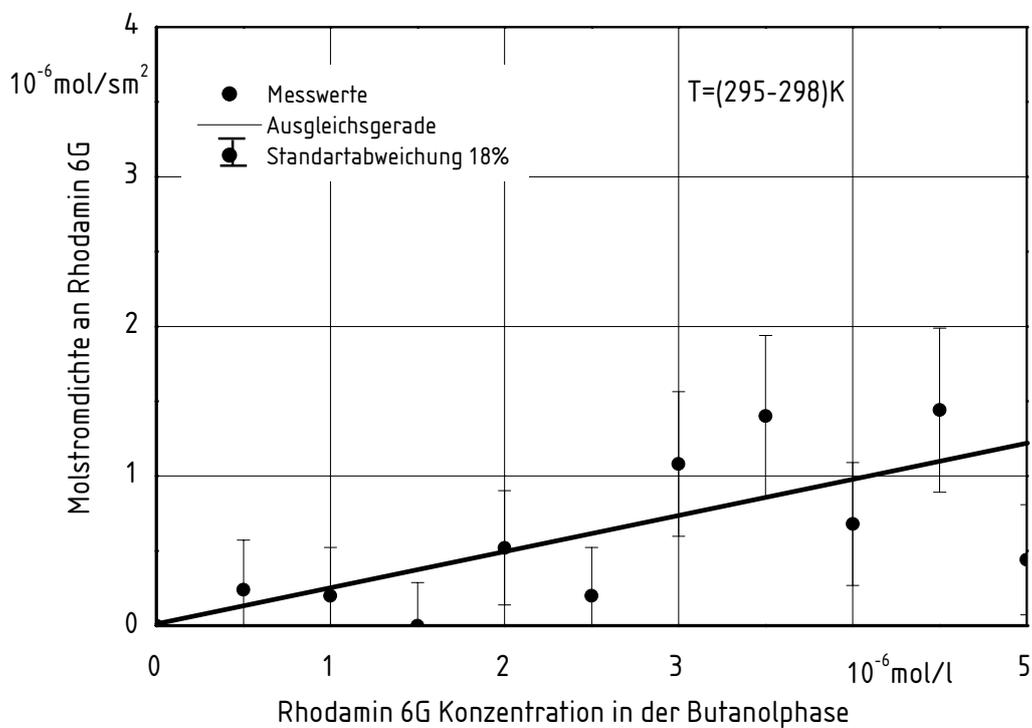


Bild BA 5.7: Molstromdichte an Rhodamin 6G durch die Phasengrenze für den Transport aus der 1-Butanol in die wässrige Phase

Abschnitt 6

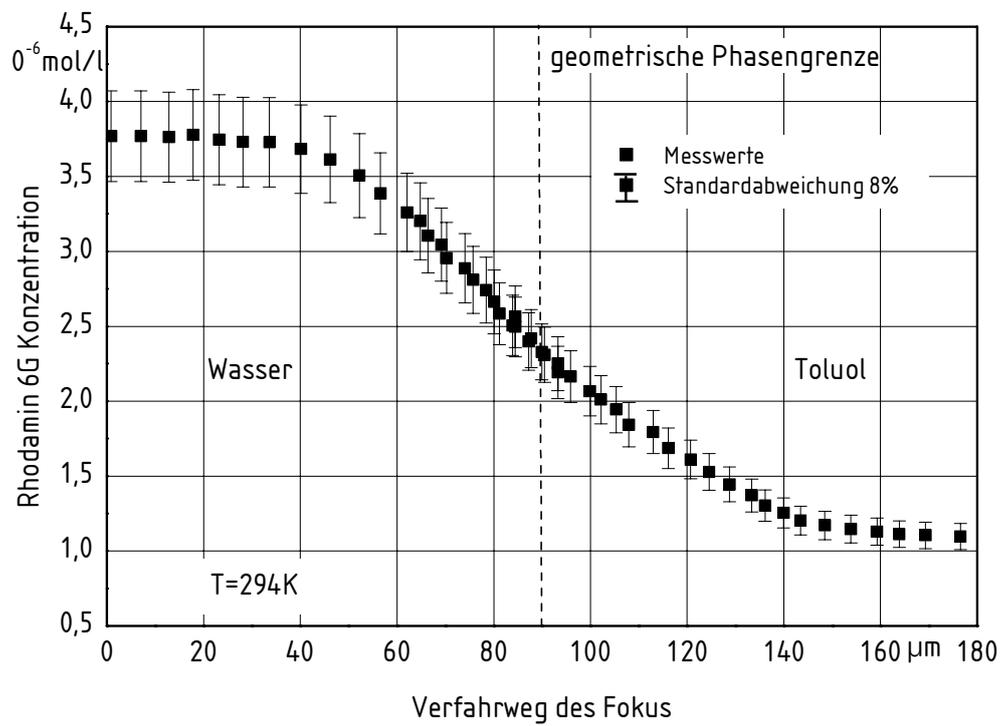


Bild BA 6.1: Konzentrationsprofil von Rhodamin 6G im Gleichgewicht, Ausgangskonzentration $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ in der wässrigen Phase

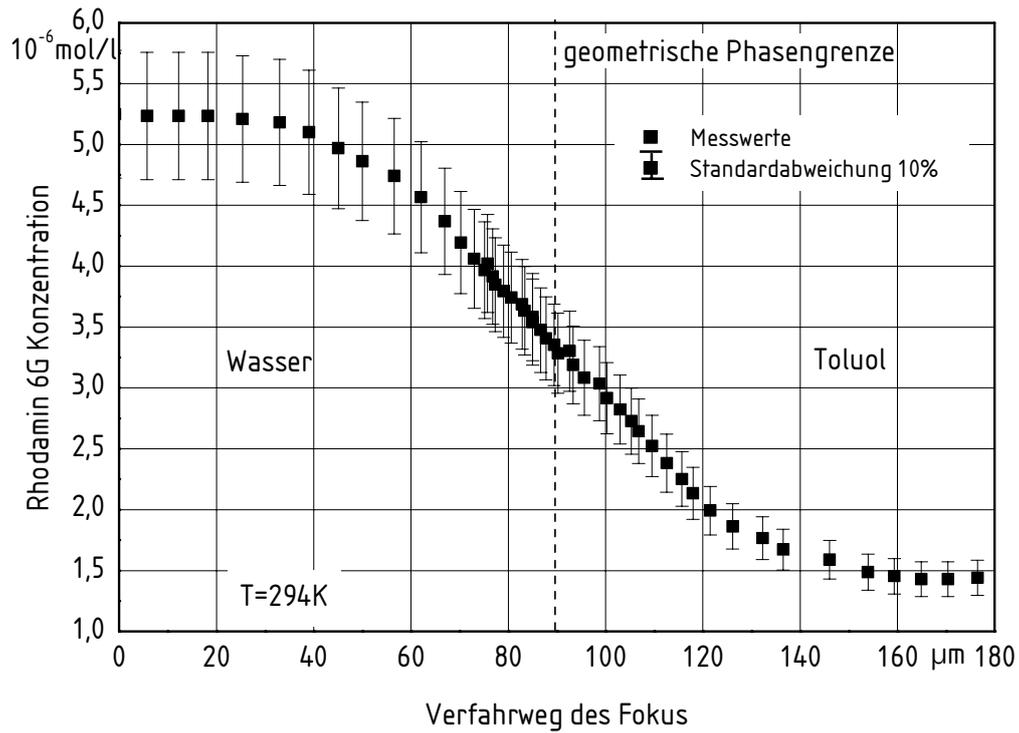


Bild BA 6.2: Konzentrationsprofil von Rhodamin 6G im Gleichgewicht, Ausgangskonzentration $7 \cdot 10^{-6}\text{ mol/l}$ in der wässrigen Phase

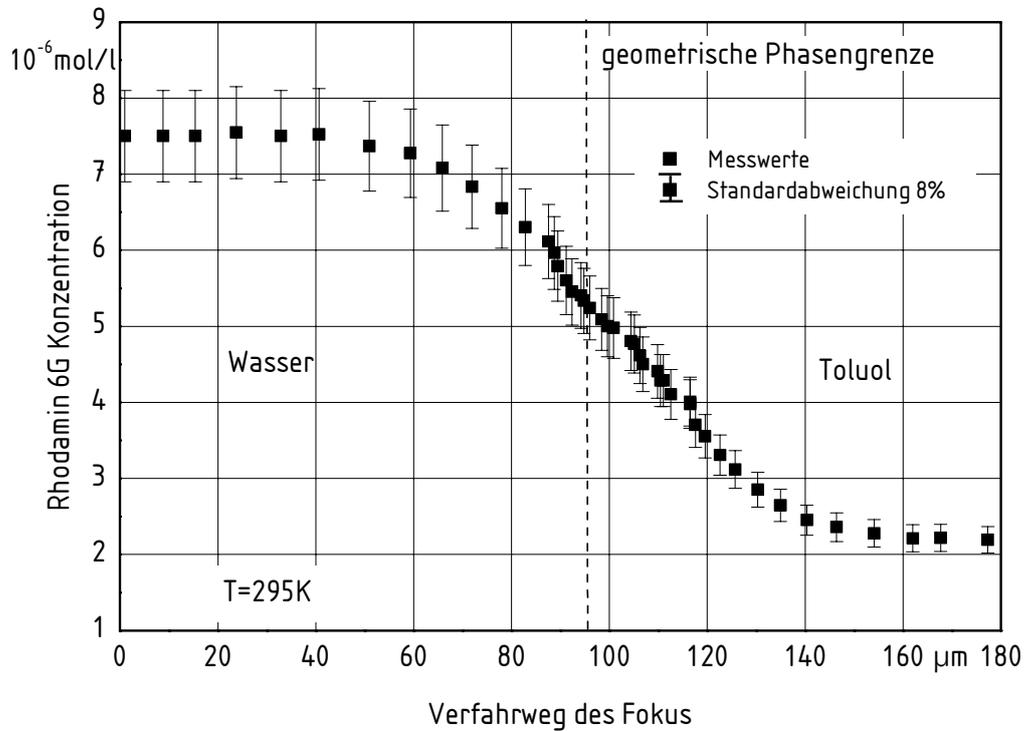


Bild BA 6.3: Konzentrationsprofil von Rhodamin 6G im Gleichgewicht, Ausgangskonzentration $1 \cdot 10^{-5}\text{ mol/l}$ in der wässrigen Phase

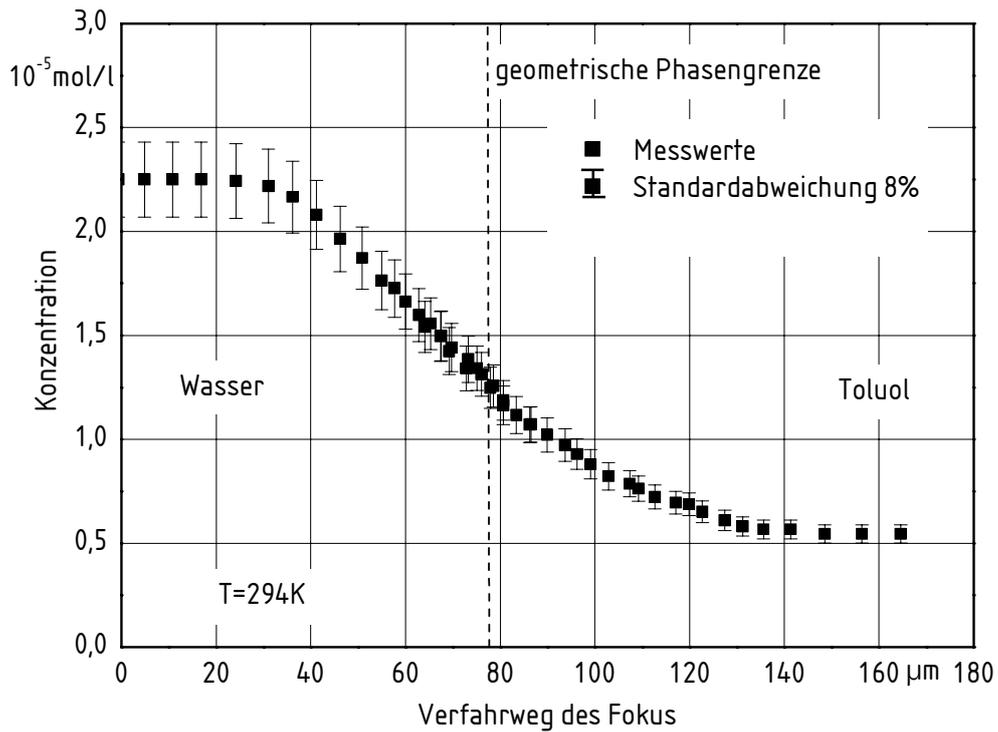


Bild BA 6.4: Konzentrationsprofil von Rhodamin 6G im Gleichgewicht, Ausgangskonzentration $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ in der wässrigen Phase

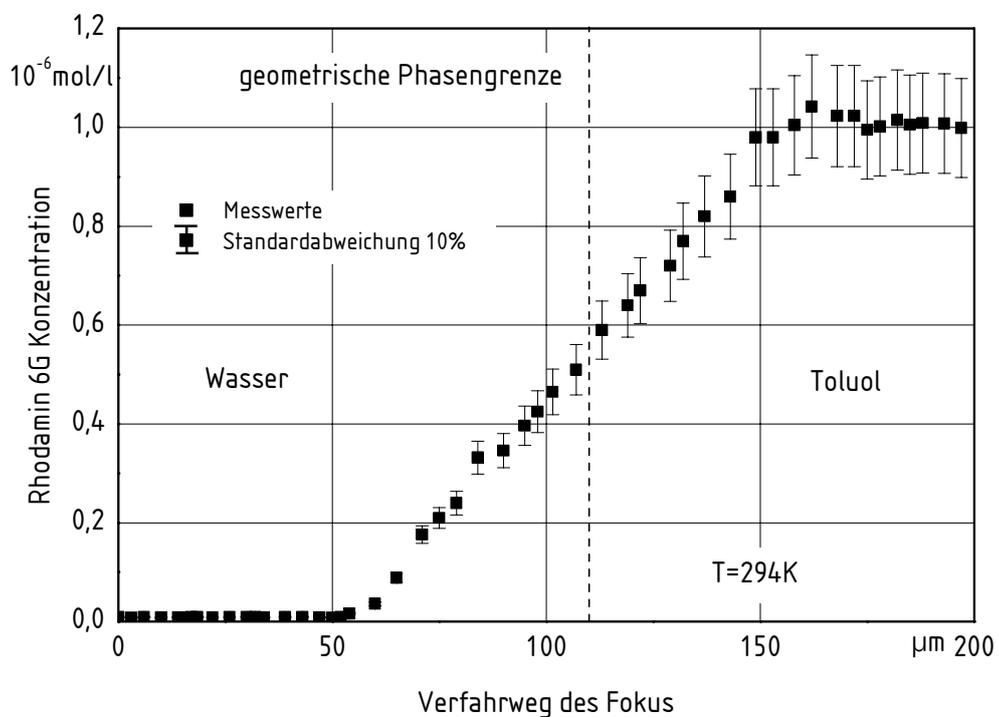


Bild BA 6.5: Konzentrationsprofil von Rhodamin 6G während des Stofftransports von der toluolischen in die wässrige Phase. Rhodamin 6G Konzentration in der toluolischen Phase $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$.

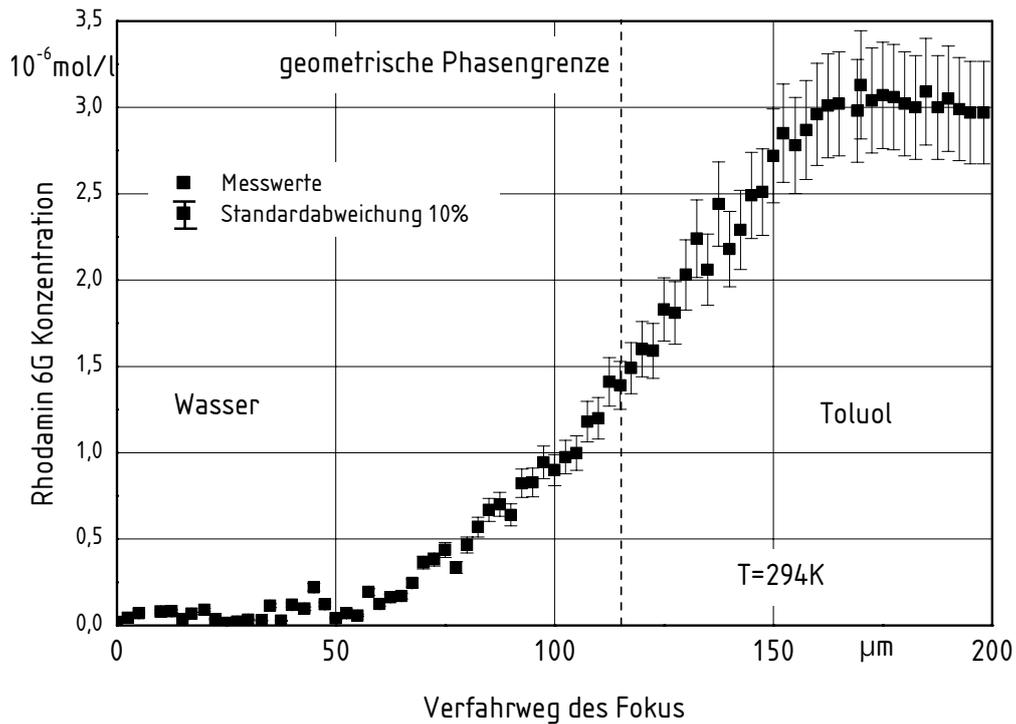


Bild BA 6.6: Konzentrationsprofil von Rhodamin 6G während des Stofftransports von der toluolischen in die wässrige Phase. Rhodamin 6G Konzentration in der toluolischen Phase $3 \cdot 10^{-6}$ mol/l

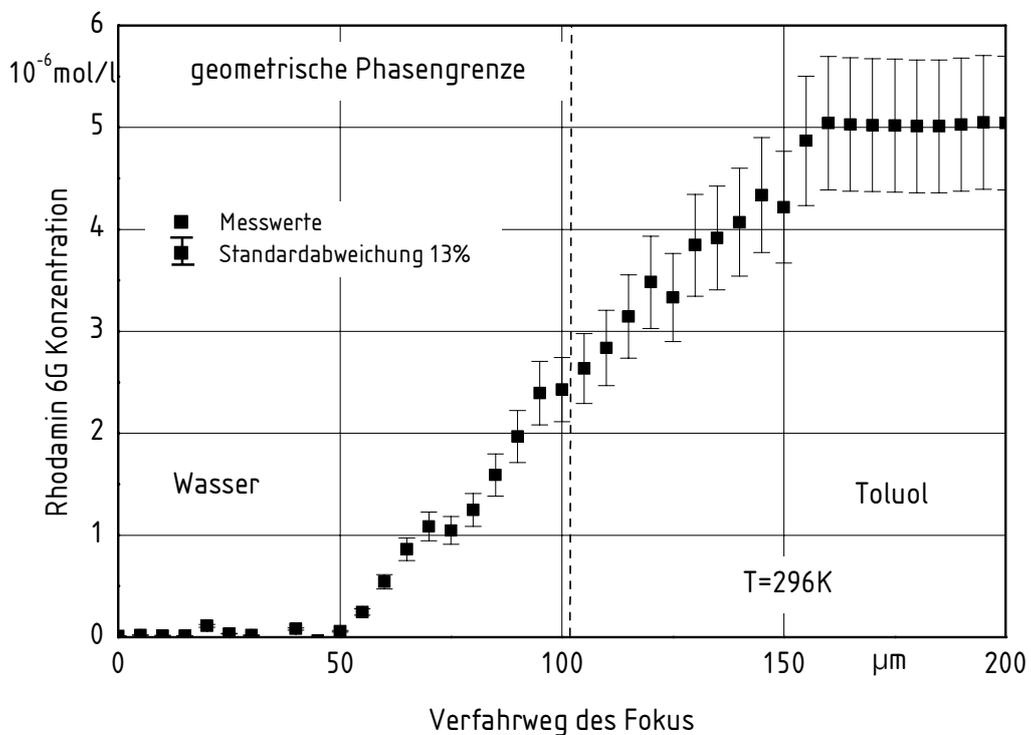


Bild BA 6.7: Konzentrationsprofil von Rhodamin 6G während des Stofftransports von der toluolischen in die wässrige Phase. Rhodamin 6G Konzentration in der toluolischen Phase $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l

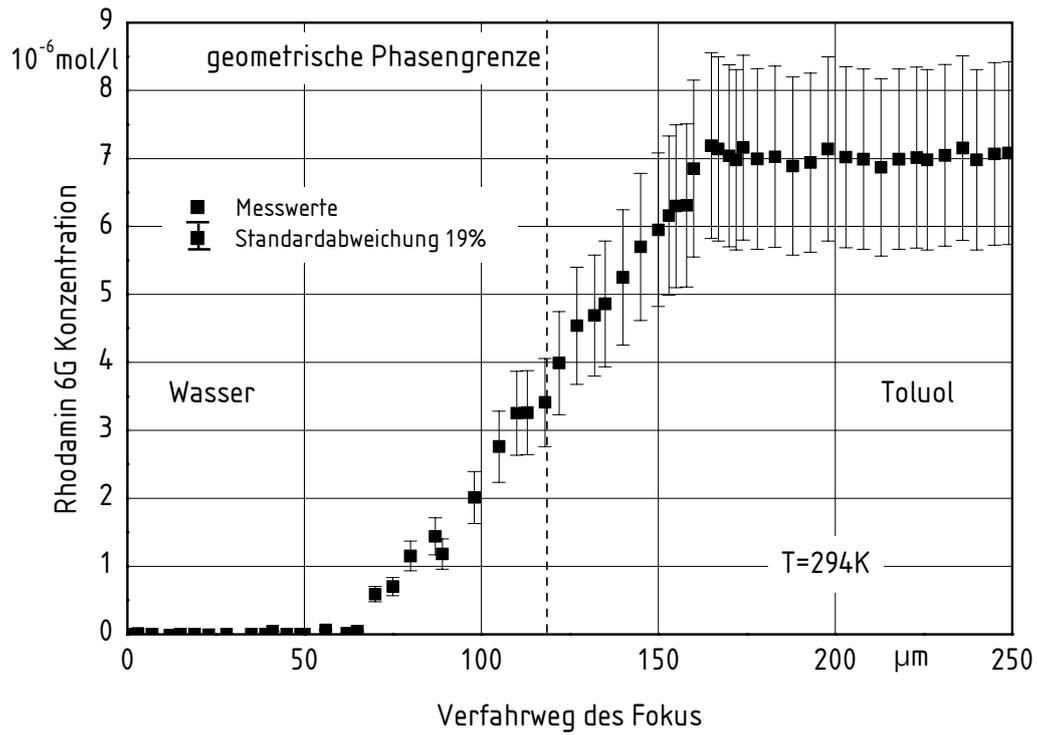


Bild BA 6.8: Konzentrationsprofil von Rhodamin 6G während des Stofftransports von der toluolischen in die wässrige Phase. Rhodamin 6G Konzentration in der toluolischen Phase $7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$

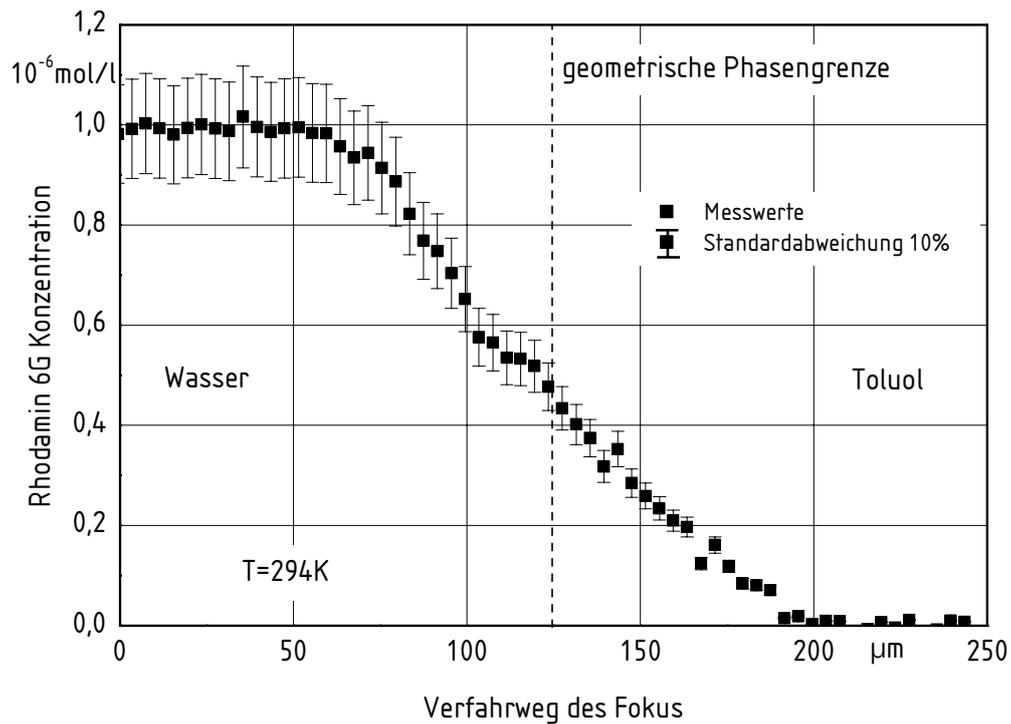


Bild BA 6.9: Konzentrationsprofil von Rhodamin 6G während des Stofftransports während des Stofftransports von der wässrigen- in die toluolische Phase. Rhodamin 6G Konzentration in der wässrigen Phase $1 \cdot 10^{-6}\text{ mol/l}$

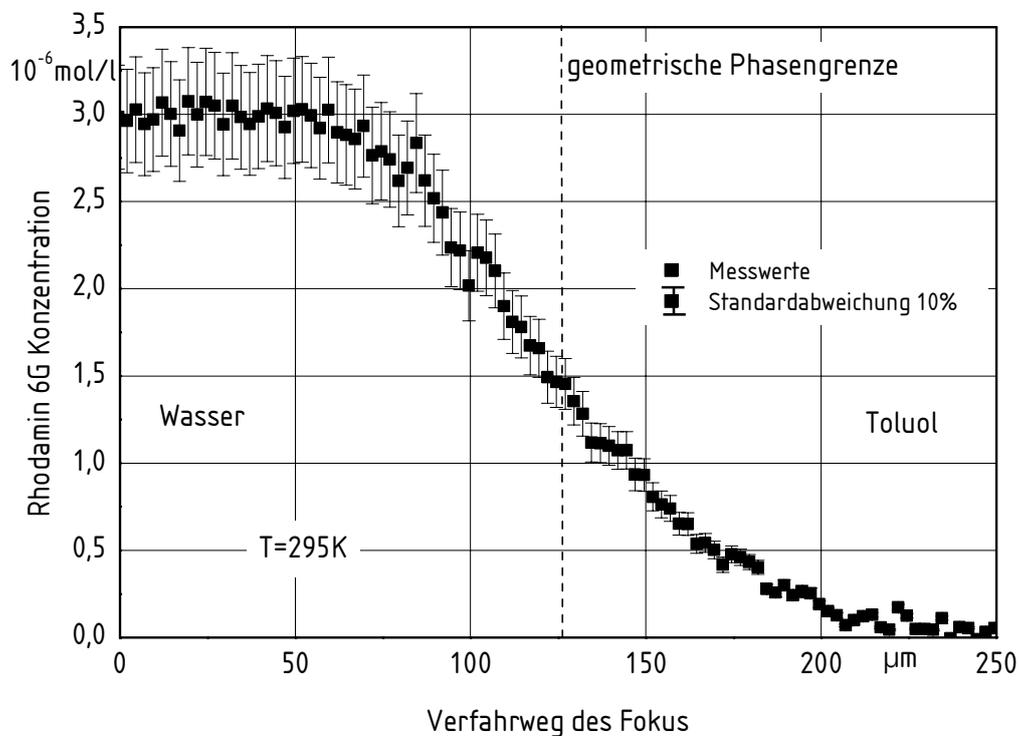


Bild BA 6.10: Konzentrationsprofil von Rhodamin 6G während des Stofftransports von der wässrigen in die toluolische Phase. Rhodamin 6G Konzentration in der wässrigen Phase $3 \cdot 10^{-6}\text{ mol/l}$

Abschnitt 7

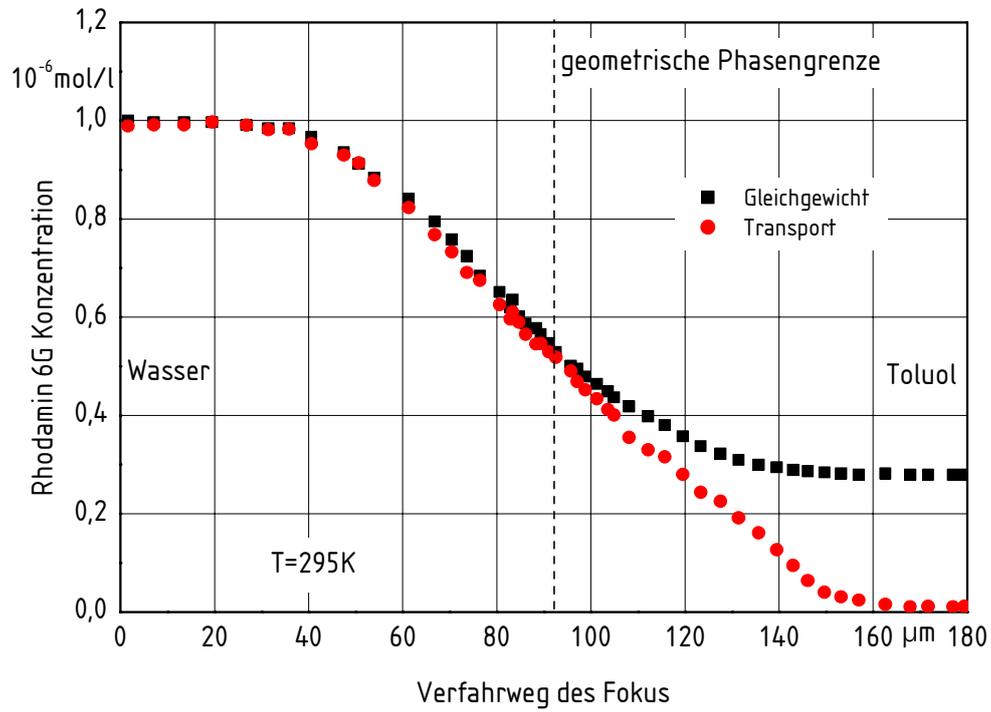


Bild BA 7.1: Konzentrationsprofile von Rhodamin 6G während des Stofftransports von der wässrigen in die toluolische Phase und im Gleichgewicht, Rhodamin 6G Konzentration in der wässrigen Phase $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$

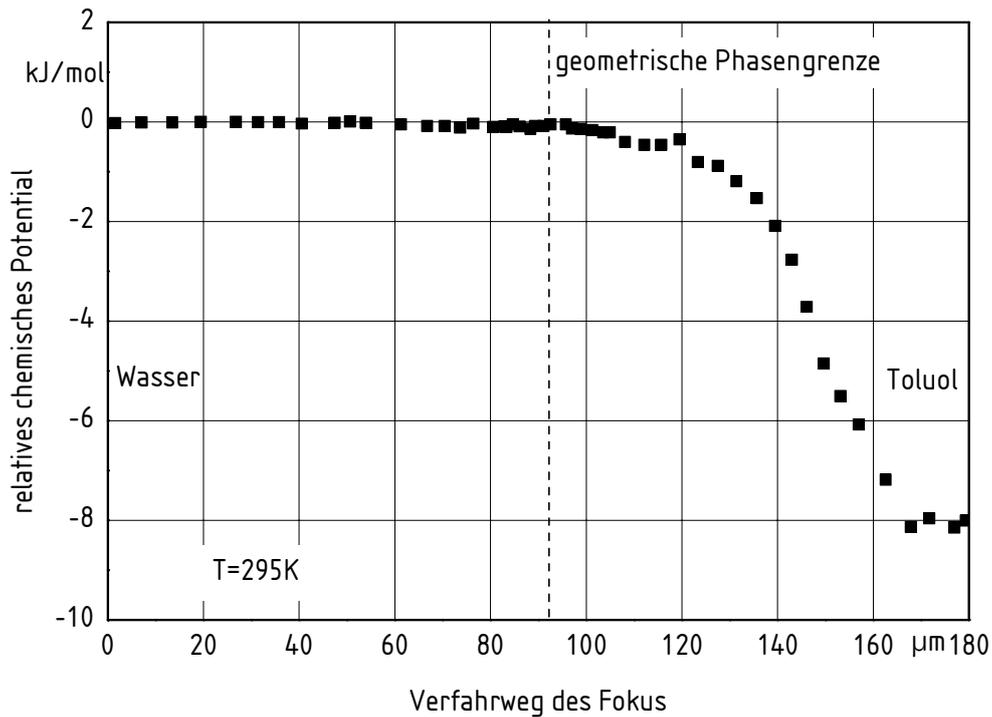


Bild BA 7.2: Relatives chemisches Potential von Rhodamin 6G während des Stofftransports von der wässrigen in die toluolische Phase. Die Konzentrationsdifferenz beträgt $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l

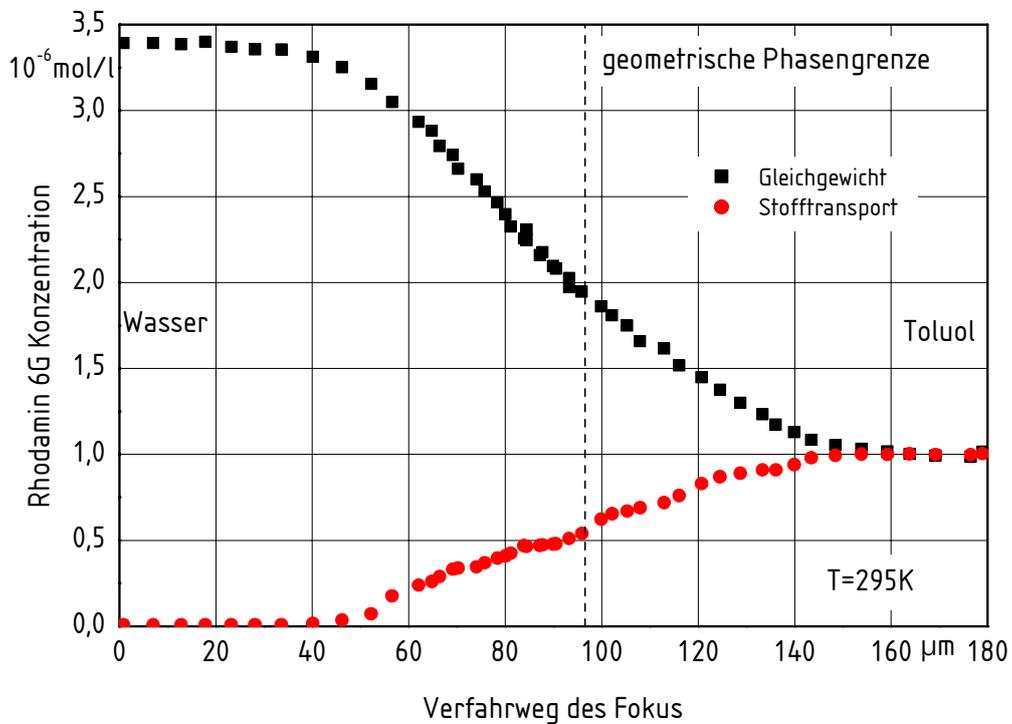


Bild BA 7.3: Rhodamin 6G Konzentrationsprofil für den Gleichgewichtszustand und während des Stofftransports von der toluolischen in die wässrige Phase. Die Konzentrationsdifferenz beträgt $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l

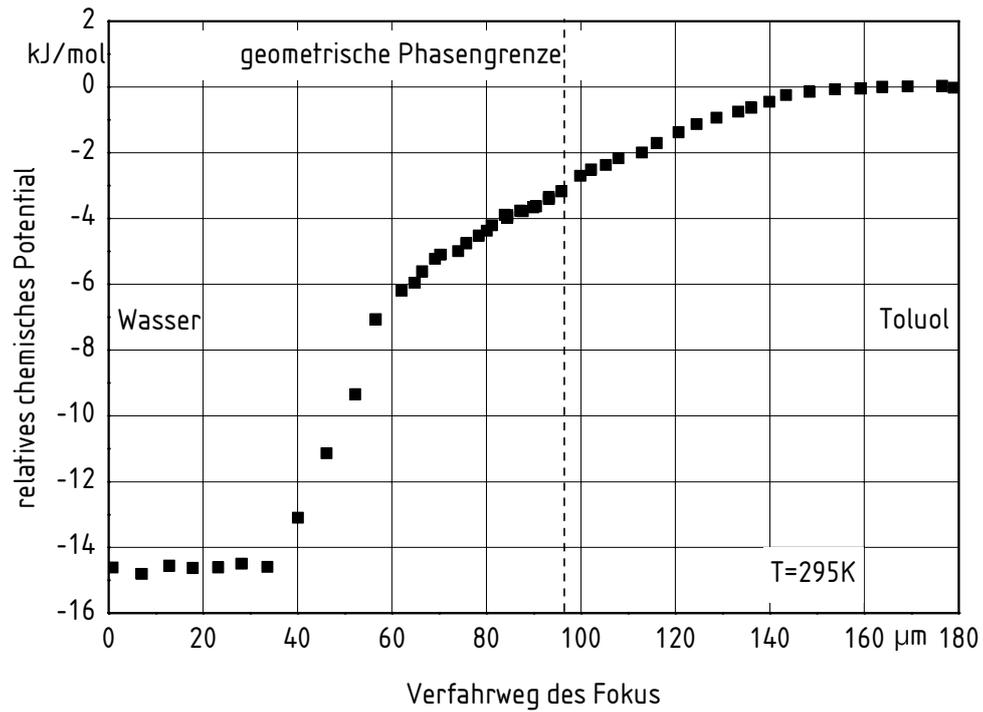


Bild BA 7.4 Relative Chemische Potential von Rhodamin 6G im Bereich der Phasengrenze während des Stofftransports von der toluolischen in die wässrige Phase. Die Konzentrationsdifferenz beträgt $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l

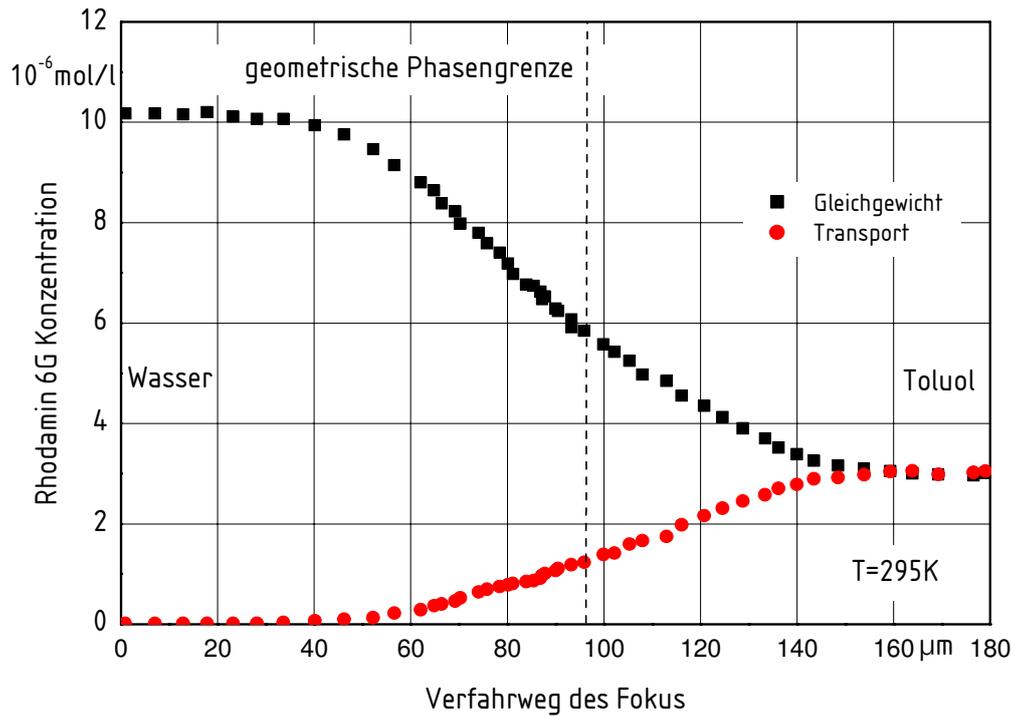


Bild BA 7.5: Rhodamin 6G Konzentrationsprofil im Bereich der Phasengrenze für den Gleichgewichtszustand und während des Stofftransports von der toluolischen in die wässrige Phase. Rhodamin 6G Konzentration in der toluolischen Phase $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$

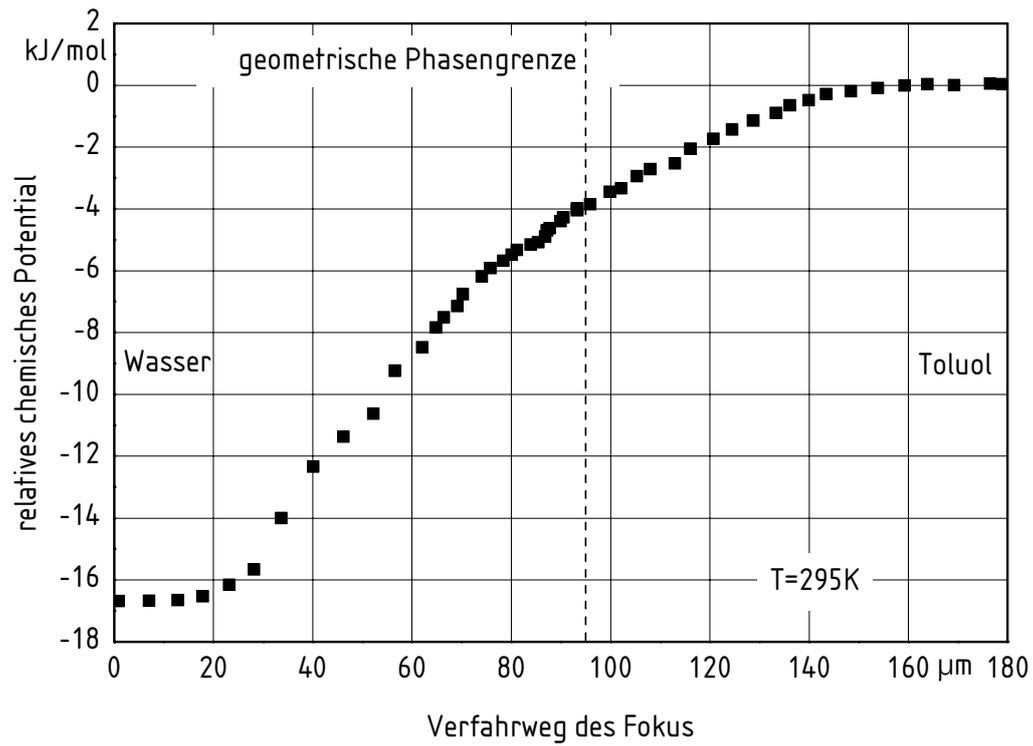


Bild BA 7.6: Relatives chemisches Potential von Rhodamin im Bereich der Phasengrenze während des Stofftransports von der toluolischen in die wässrige Phase. Rhodamin 6G Konzentration in der toluolischen Phase $3 \cdot 10^{-6}$ mol/l

10 Tabellenanhang

Abschnitt 4

Tabelle TA 4.1: Messung der Diffusionskoeffizienten von Rhodamin 6G in toluolgesättigtem Wasser

Messung	u 10^{-3} m/s	Ez 1 10^{-5} m ² /s	Ez 2 10^{-5} m ² /s	D 1 10^{-10} m ² /s	D 2 10^{-10} m ² /s
1,00	8,68	20,61	20,44	4,76	4,80
2,00	6,61	9,00	9,68	6,32	5,88
3,00	9,12	25,85	19,87	4,19	5,45
4,00	8,89	21,44	29,23	4,80	3,52
5,00	9,36	33,85	21,73	3,37	5,25
6,00	10,10	27,90	26,83	4,76	4,95
7,00	9,37	26,22	18,65	4,36	6,13
8,00	11,00	38,90	34,78	4,05	4,53
9,00	10,20	37,84	27,26	3,58	4,97
10,00	10,90	32,30	27,67	4,79	5,59
Mittelwert	9,42	27,39	23,61	4,50	5,11
Mittelwert D 1 +D 2 :					4,8±1,4

Tabelle TA 4.2: Messung der Diffusionskoeffizienten von Rhodamin 6G in wassergesättigtem Toluol

Messung	u 10^{-2} m/s	Ez 1 10^{-5} m ² /s	Ez 2 10^{-5} m ² /s	D 1 10^{-10} m ² /s	D 2 10^{-10} m ² /s
1,00	1,23	1,29	1,05	1,53	1,88
2,00	1,22	0,88	1,28	2,19	1,52
3,00	1,32	0,63	0,79	3,62	2,87
4,00	1,34	1,65	1,16	1,42	2,01
5,00	1,29	1,90	1,59	1,14	1,36
6,00	1,28	1,24	1,14	1,72	1,87
7,00	1,32	1,27	2,06	1,78	1,10
8,00	1,31	1,77	1,89	1,26	1,18
9,00	1,22	1,28	1,17	1,51	1,66
10,00	1,27	1,60	1,69	1,31	1,24
Mittelwert	1,28	1,35	1,38	1,75	1,67
Mittelwert D 1 +D 2 :					1,7±0,6

Tabelle TA 4.3: Messung der Diffusionskoeffizienten von Rhodamin 6G in wassergesättigtem 1-Butanol

Messung	u 10^{-3} m/s	Ez 1 10^{-5} m ² /s	Ez 2 10^{-5} m ² /s	D 1 10^{-10} m ² /s	D 2 10^{-10} m ² /s
1,00	5,46	7,16	6,67	5,42	5,82
2,00	5,48	6,96	6,21	5,62	6,30
3,00	4,53	3,12	2,93	8,57	9,12
4,00	5,04	3,56	3,79	9,30	8,72
5,00	4,94	5,32	4,24	5,97	7,50
6,00	4,40	4,79	4,90	5,26	5,14
7,00	5,19	4,84	5,19	7,25	6,76
8,00	4,83	4,89	4,72	6,21	6,43
9,00	4,69	4,03	4,54	7,10	6,31
10,00	4,91	3,61	3,85	8,69	8,16
Mittelwert	4,95	4,83	4,70	6,94	7,03
Mittelwert D 1 +D 2 :					7,0±1,8

Tabelle TA 4.4: Messung der Diffusionskoeffizienten von Rhodamin 6G in butanolgesättigtem Wasser

Messung	u 10^{-3} m/s	Ez 1 10^{-5} m ² /s	Ez 2 10^{-5} m ² /s	D 1 10^{-10} m ² /s	D 2 10^{-10} m ² /s
1,00	4,84	9,24	16,40	3,30	1,86
2,00	4,67	8,82	9,16	3,22	3,10
3,00	6,45	20,14	17,25	2,69	3,14
4,00	6,11	21,70	21,80	2,24	2,23
5,00	4,12	4,97	6,01	4,45	3,68
6,00	5,77	13,94	9,61	3,11	4,51
7,00	5,76	9,04	11,93	4,78	3,62
8,00	6,48	14,78	13,27	3,70	4,12
9,00	7,02	19,15	23,42	3,35	2,74
10,00	4,67	12,03	12,97	2,36	2,19
Mittelwert	5,59	13,38	14,18	3,32	3,12
Mittelwert D 1 +D 2 :					3,2±1,3

Abschnitt 5

Tabelle TA 5.1: Rhodamin 6G Stoffstrom durch die Phasengrenze aus der toluolischen in die wässrige Phase

Rhodamin Konzentration Toluolphase 10^{-6} mol/l	Rhodamin Konzentration Wasserphase 10^{-7} mol/l	Volumenstrom Wasserphase 10^{-5} l/s	Stoffstrom 10^{-12} mol/s	Stoffstromdichte 10^{-5} mol/sm ²
0	0,00	4,67	0	0,00
0,5	0,16	4,85	0,8	0,32
1	0,23	4,5	1,04	0,42
1,5	0,31	4,94	1,55	0,62
2	0,38	4,7	1,78	0,71
2,5	0,67	4,63	3,11	1,24
3	0,74	4,83	3,58	1,43
3,5	0,97	4,55	4,4	1,76
4	0,95	4,76	4,54	1,82
4,5	1,24	4,48	5,57	2,23
5	1,22	4,92	6	2,40
5,5	1,12	4,86	5,42	2,17
6	1,25	5,1	6,37	2,55
6,5	1,37	4,96	6,79	2,72
7	1,61	4,78	7,68	3,07
7,5	1,42	5,25	7,48	2,99
8	1,75	4,96	8,7	3,48

Volumenstrom toluolische Phase: $6,1 \cdot 10^{-5}$ l/s

Tabelle TA 5.2: Rhodamin 6G Stoffstrom durch die Phasengrenze aus der wässrigen in die toluolische Phase

Rhodamin Konzentration Wasserphase 10^{-6} mol/l	Rhodamin Konzentration Toluolphase 10^{-8} mol/l	Volumenstrom Toluolphase 10^{-5} l/s	Stoffstrom 10^{-12} mol/s	Stoffstromdichte 10^{-5} mol/sm ²
0	0,00	6,33	0	0,00
0,5	0,46	6,05	0,28	0,11
1	0,60	5,88	0,35	0,14
1,5	0,87	6,2	0,54	0,22
2	0,90	5,65	0,51	0,20
2,5	1,14	5,98	0,68	0,27
3	1,48	6	0,89	0,36
3,5	1,62	6,3	1,02	0,41
4	1,52	6,1	0,93	0,37
4,5	1,92	5,94	1,14	0,46
5	2,06	6,17	1,27	0,51
5,5	2,27	6,03	1,37	0,55
6	2,08	6,45	1,34	0,54
6,5	2,49	6,1	1,52	0,61
7	2,65	6,18	1,64	0,66
7,5	2,73	6,27	1,71	0,68
8	2,92	6,2	1,81	0,72

Volumenstrom wässrige Phase: $4,8 \cdot 10^{-5}$ l/s

Tabelle TA 5.3: Rhodamin 6G Stoffstrom durch die Phasengrenze aus der wässrigen in die 1-Butanol Phase

Rhodamin Konzentration Wasserphase 10^{-6} mol/l	Rhodamin Konzentration Butanolphase 10^{-7} mol/l	Volumenstrom Butanolphase 10^{-5} l/s	Stoffstrom 10^{-12} mol/s	Stoffstromdichte 10^{-5} mol/sm ²
0	0,00	2	0	0,00
0,5	0,91	2,1	1,92	0,77
1	1,34	2,33	3,12	1,25
1,5	1,80	2,15	3,86	1,54
2	2,08	2	4,15	1,66
2,5	3,02	2,1	6,34	2,54
3	2,86	2,22	6,34	2,54
3,5	3,35	2	6,69	2,68
4	3,33	2,35	7,82	3,13
4,5	4,60	2,2	10,12	4,05
5	5,66	2,1	11,89	4,76

Volumenstrom wässrige Phase: $4,0 \cdot 10^{-5}$ l/s

Tabelle TA 5.4: Rhodamin 6G Stoffstrom durch die Phasengrenze aus der 1-Butanol in die wässrige Phase

Rhodamin Konzentration Butanolphase 10^{-6} mol/l	Rhodamin Konzentration Wasserphase 10^{-8} mol/l	Volumenstrom Wasserphase 10^{-5} l/s	Stoffstrom 10^{-12} mol/s	Stoffstromdichte 10^{-5} mol/sm ²
0	0,00	3,88	0	0
0,5	0,01	4,1	0,06	0,24
1	0,01	3,92	0,05	0,2
1,5	0,00	4,2	0	0
2	0,03	3,76	0,13	0,52
2,5	0,01	4	0,05	0,2
3	0,07	4,15	0,27	1,08
3,5	0,08	4,2	0,35	1,4
4	0,04	4	0,17	0,68
4,5	0,09	4,1	0,36	1,44
5	0,03	4,15	0,11	0,44

Volumenstrom wässrige Phase: $2,2 \cdot 10^{-5}$ l/s

Tabelle TA 5.5: Rhodamin 6G Stoffstrom durch die Phasengrenze aus der toluolischen in die wässrige Phase für die Messzelle mit Kanälen von 1 mm Kantenlänge

Rhodamin Konzentration Toluolphase 10^{-6} mol/l	Rhodamin Konzentration Wasserphase 10^{-7} mol/l	Volumenstrom Wasserphase 10^{-5} l/s	Stoffstrom 10^{-11} mol/s	Stoffstromdichte 10^{-5} mol/sm ²
1,20	0,21	8,4	0,18	0,18
1,50	0,35	9,21	0,32	0,32
1,80	0,52	9,17	0,48	0,48
2,10	0,43	9	0,39	0,39
2,40	0,47	9	0,42	0,42
2,70	0,89	8,67	0,77	0,77
3,00	0,73	9,14	0,67	0,67
3,30	0,90	9,5	0,86	0,86
3,60	0,99	10	0,99	0,99
3,90	0,73	9,67	0,71	0,71
4,20	1,06	8,9	0,94	0,94
4,50	1,01	10,4	1,05	1,05
4,80	1,04	9,85	1,03	1,03
5,10	1,51	10	1,51	1,51
5,40	1,09	10,7	1,16	1,16
5,70	1,39	10,3	1,43	1,43
6,00	1,68	10,5	1,76	1,76

Volumenstrom toluolische Phase: $11,5 \cdot 10^{-5}$ l/s

Abschnitt 6

Tabelle TA 6.1: Gemessen ist die Rhodamin 6G Konzentration über dem Verfahrensweg des Fokus im Gleichgewicht (Ausgangskonzentration $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l in der wässrigen Phase)

Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l	Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l
1,6	1,50	95,7	0,75
7,1	1,50	97,1	0,74
13,5	1,50	98,9	0,72
19,5	1,50	101,3	0,70
26,8	1,49	103,6	0,67
31,4	1,48	104,9	0,65
35,8	1,48	108,1	0,63
40,6	1,45	112,2	0,60
47,5	1,40	115,7	0,57
50,7	1,37	119,5	0,54
54,0	1,33	123,4	0,51
61,3	1,26	127,6	0,48
66,8	1,19	131,4	0,46
70,4	1,14	135,7	0,45
73,7	1,09	139,5	0,44
76,4	1,03	143,0	0,43
80,6	0,98	146,1	0,43
82,8	0,93	149,7	0,43
83,4	0,95	153,2	0,42
84,7	0,90	157,0	0,42
86,1	0,88	162,6	0,42
88,4	0,87	167,9	0,42
89,3	0,85	171,7	0,42
91,1	0,82	177,0	0,42
92,5	0,79		

Tabelle TA 6.2: Gemessen ist die Rhodamin 6G Konzentration über dem Verfahrensweg des Fokus im Gleichgewicht (Ausgangskonzentration $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l in der wässrigen Phase)

Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l	Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l
0,9	3,77	87,7	2,42
7,0	3,77	90,0	2,33
12,8	3,76	90,5	2,31
17,8	3,78	93,2	2,25
23,2	3,75	93,2	2,19
28,1	3,73	95,9	2,16
33,6	3,73	99,9	2,07
40,1	3,68	102,2	2,01
46,2	3,61	105,3	1,94
52,2	3,50	108,0	1,84
56,6	3,39	113,0	1,79
62,1	3,26	116,1	1,69
64,8	3,20	120,7	1,61
66,4	3,10	124,5	1,53
69,2	3,04	128,8	1,44
70,2	2,96	133,4	1,37
74,1	2,89	136,1	1,30
75,7	2,81	139,9	1,25
78,4	2,74	143,5	1,20
80,1	2,66	148,5	1,17
81,2	2,58	153,9	1,15
83,9	2,51	159,3	1,13
84,5	2,50	163,9	1,11
84,5	2,56	169,3	1,10
87,2	2,40	176,5	1,10

Tabelle TA 6.3: Gemessen ist die Rhodamin 6G Konzentration über dem Verfahrensweg des Fokus im Gleichgewicht (Ausgangskonzentration $7 \cdot 10^{-6}$ mol/l in der wässrigen Phase)

Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l	Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l
5,7	5,23	89,4	3,35
12,2	5,23	90,2	3,28
18,3	5,23	92,6	3,30
25,4	5,21	93,3	3,19
33,0	5,18	95,6	3,08
39,1	5,10	98,7	3,03
45,1	4,97	100,3	2,92
50,0	4,86	103,0	2,82
56,6	4,74	105,3	2,73
62,1	4,57	106,8	2,64
67,0	4,37	109,5	2,52
70,2	4,19	112,6	2,38
73,0	4,06	115,7	2,25
75,1	3,97	118,0	2,13
75,7	4,02	121,5	1,99
76,8	3,92	126,1	1,86
77,3	3,85	132,3	1,77
79,0	3,79	136,5	1,67
80,6	3,74	146,0	1,59
82,9	3,69	153,9	1,49
83,4	3,63	159,3	1,45
85,0	3,58	164,9	1,43
85,0	3,54	170,4	1,43
86,7	3,48	176,5	1,44
87,7	3,41		

Tabelle TA 6.4: Gemessen ist die Rhodamin 6G Konzentration über dem Verfahrensweg des Fokus im Gleichgewicht (Ausgangskonzentration $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l in der wässrigen Phase)

Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l	Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l
1,0	7,50	106,2	4,62
8,8	7,50	106,8	4,50
15,4	7,50	109,9	4,41
23,8	7,55	110,4	4,29
32,9	7,50	111,0	4,29
40,7	7,52	112,6	4,10
50,9	7,37	116,5	4,01
59,3	7,27	116,5	3,98
65,9	7,08	117,6	3,70
71,9	6,84	119,5	3,55
78,0	6,55	122,6	3,31
82,8	6,30	125,7	3,12
87,6	6,12	130,3	2,85
88,8	5,96	134,9	2,64
89,4	5,79	140,3	2,45
91,2	5,60	146,4	2,36
92,4	5,45	154,1	2,28
94,2	5,40	162,0	2,21
94,8	5,33	167,7	2,22
96,0	5,24	177,3	2,19
98,4	5,09	184,8	2,17
99,6	5,00	189,6	2,17
100,9	4,98	194,1	2,17
104,4	4,81	223,6	2,48
105,1	4,77	230,7	2,45

Tabelle TA 6.5: Gemessen ist die Rhodamin 6G Konzentration über dem Verfahrensweg des Fokus im Gleichgewicht (Ausgangskonzentration $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l in der wässrigen Phase)

Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l	Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l
4,9	2,25	80,7	1,19
10,8	2,25	80,7	1,16
16,8	2,25	83,4	1,12
24,2	2,24	86,5	1,07
31,0	2,22	86,2	1,07
36,1	2,16	89,9	1,02
41,2	2,08	93,7	0,97
46,2	1,96	96,2	0,93
50,8	1,87	99,1	0,88
54,9	1,76	102,9	0,82
57,7	1,73	107,3	0,79
60,0	1,66	109,2	0,76
62,8	1,60	112,6	0,72
64,1	1,54	117,1	0,69
65,3	1,56	119,9	0,69
67,4	1,49	122,7	0,65
67,5	1,50	127,4	0,61
69,2	1,42	131,2	0,58
69,7	1,44	135,6	0,57
73,2	1,39	141,4	0,57
72,8	1,34	148,5	0,54
75,1	1,34	156,4	0,54
76,1	1,31	164,6	0,54
77,9	1,25	185,9	0,42
78,6	1,26		

Tabelle TA 6.6: Dicke der Phasengrenze im Gleichgewicht

Ausgangskonzentration 10^{-6} mol/l	Schnittpunkt wasserseitig μm	Schnittpunkt toluolseitig μm	Dicke der Phasengrenze μm
2	38	125	87
5	43	134	91
7	45	134	89
10	60	145	85
30	29	116	87
Mittelwert:			88 ± 3

Tabelle TA 6.7: Gemessen ist die Rhodamin 6G Konzentration über dem Verfahrensweg des Fokus im Nicht-Gleichgewicht für Ausgangskonzentrationen von $2,25 \cdot 10^{-5}$ mol/l in der wässrigen Phase.

Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l	Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l
5,3	2,25	131,9	1,26
17,8	2,25	137,3	1,21
27,6	2,25	137,9	1,20
38,1	2,23	139,2	1,14
47,9	2,23	142,5	1,09
60,4	2,20	142,5	1,13
70,9	2,20	145,8	1,04
78,8	2,14	146,4	1,01
85,3	2,05	149,6	1,00
90,6	1,95	151,7	0,97
96,5	1,86	153,6	0,93
100,5	1,73	156,9	0,91
105,7	1,64	161,5	0,86
109,0	1,59	164,1	0,81
110,9	1,53	172,7	0,73
114,9	1,50	184,5	0,63
117,5	1,43	196,3	0,56
118,2	1,44	210,1	0,50
120,8	1,39	223,8	0,46
123,4	1,34	237,6	0,45
124,0	1,33	248,8	0,45
128,0	1,30	260,6	0,43
131,9	1,23	272,4	0,42

Tabelle TA 6.8: Gemessen ist die Rhodamin 6G Konzentration über dem Verfahrensweg des Fokus während des Stofftransports von der toluolischen in die wässrige Phase. Rhodamin 6G Konzentration in der toluolischen Phase $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Verfahrensweg μm	Konzentration 10-6 mol/l	Verfahrensweg μm	Konzentration 10-6 mol/l
0	0,0095489	92	0,37
3	0,008157	96	0,41
6	0,0094158	101,5	0,465
10	0,008581	107	0,51
12	0,009487	113	0,59
16	0,0092878	119	0,64
18	0,009673	122	0,67
19	0,0089518	129	0,72
24	0,00846	132	0,77
28	0,009457	137	0,82
31	0,009585	143	0,86
33	0,0093561	149	0,98
37	0,00897	153	0,98
43	0,009621	158	1,0046
47	0,008856	162	1,042
50	0,008432	168	1,023
51	0,0076	172	1,023
57	0,02	175	0,995
62	0,0723	178	1,002
68	0,125	182	1,015
74	0,185	185	1,0056
76	0,28	188	1,00875
84	0,332	193	1,00763
90	0,346	197	0,99875

Tabelle TA 6.9: Gemessen ist die Rhodamin 6G Konzentration über dem Verfahrensweg des Fokus während des Stofftransports von der toluolischen in die wässrige Phase. Rhodamin 6G Konzentration in der toluolischen Phase $3 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l	Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l	Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l
0	0,0198	69,5	0,311	134,5	2,14
2,5	0,0446	72	0,523	136,8	2,29
5	0,0697	74,5	0,386	139,3	2,24
10	0,0798	76,8	0,306	141,8	2,57
12,5	0,083	79,3	0,619	144,3	2,53
15	0,0363	81,8	0,478	147,3	2,53
17	0,0686	84,3	0,589	149,8	2,61
20	0,0904	87,3	0,594	152,3	2,82
22	0,141	89,8	0,691	154,8	2,68
25	0,0145	92,3	0,881	157	2,67
27	0,0452	94,8	0,899	159,5	2,9
30	0,0324	97	0,885	162	3,14
33	0,137	99,5	0,845	164,5	2,94
35	0,114	102	1,02	166,8	2,99
37,5	0,0268	104,5	1,04	169,5	3,08
40	0,119	106,8	1,22	171,8	3,08
43	0,179	109,3	1,3	174,3	2,95
45	0,221	111,8	1,25	177,3	3,07
47,5	0,121	114,3	1,46	179,8	3,13
50	0,0407	117,3	1,4	182,3	3,07
52	0,0764	119,8	1,62	184,8	2,93
54,5	0,0971	122,3	1,73	187	3,05
57	0,163	124,8	1,77	189,5	2,96
59,5	0,162	127	1,81	192	3,1
62	0,296	129,5	1,96	194,5	3,02
64,5	0,253	132	2,07	197,3	2,95
67	0,253				

Tabelle TA 6.10: Gemessen ist die Rhodamin 6G Konzentration über dem Verfahrensweg des Fokus während des Stofftransports von der toluolischen in die wässrige Phase. Rhodamin 6G Konzentration in der toluolischen Phase $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l	Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l
0,0	0,010	104,0	2,514
5,0	0,019	109,0	2,782
10,0	0,014	114,0	2,771
14,0	0,036	119,0	3,298
19,0	0,017	124,0	3,600
24,0	0,048	129,0	3,799
29,0	0,031	134,0	3,950
34,0	0,001	139,0	4,064
39,0	0,109	144,0	4,305
44,0	0,211	149,0	4,421
49,0	0,002	154,0	4,714
54,0	0,025	159,0	4,901
59,0	0,102	164,0	5,052
64,0	0,922	169,0	5,011
69,0	1,025	174,0	5,041
74,0	1,141	179,0	5,032
79,0	1,222	184,0	5,032
84,0	1,812	189,0	5,014
89,0	2,158	194,0	5,034
94,0	2,152	199,0	5,039
99,0	2,487		

Tabelle TA 6.11: Gemessen ist die Rhodamin 6G Konzentration über dem Verfahrensweg des Fokus während des Stofftransports von der toluolischen in die wässrige Phase. Rhodamin 6G Konzentration in der toluolischen Phase $7 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l	Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l
0	0,0021	135	4,86
3	0,0103	140	5,25
7	0,0016	145	5,7
12	0,01456	150	5,95
15	0,00102	153	6,16
19	0,00101	155	6,3
23	0,01025	158	6,31
28	0,00183	160	6,85
35	0,00025	165	7,19
39	0,00383	167	7,14
41	0,04233	170	7,04
45	0,00059	172	6,98
49	0,00104	174	7,16
50	0,00086	178	6,995
56	0,0603	183	7,023
62	0,01521	188	6,89
65	0,04326	193	6,94
70	0,59	198	7,14
75	0,7	203	7,02
80	1,15	208	6,99
87	1,44	213	6,87
89	1,18	218	6,99
98	2,01	223	7,014
105	2,76	226	6,98
110	3,25	231	7,0465
113	3,26	236	7,154
118	3,41	240	6,98
122	3,99	245	7,068
127	4,54	249	7,08
132	4,69		

Tabelle TA 6.12: Dicke der Phasengrenze für den Transport von der toluolischen in die wässrige Phase

Konzentration toluolische Phase 10^{-6} mol/l	Schnittpunkt wasserseitig μm	Schnittpunkt toluolseitig μm	Dicke der Phasengrenze μm	Konzentrations- gradient $\text{mol}/(\text{m}^4)$
1	56	155	99	-10
3	69	172	103	-29,1
5	55	154	99	-50
7	76	165	98	-71,4
Mittelwert:			100 ± 7	

Tabelle TA 6.13: Dicke der Phasengrenze für den Transport von der wässrigen in die toluolische Phase

Konzentration wässrige Phase 10^{-6} mol/l	Schnittpunkt wasserseitig μm	Schnittpunkt toluolseitig μm	Dicke der Phasengrenze μm	Konzentrations- gradient $\text{mol}/(\text{m}^4)$
1	61	182	121	-8,0
3	67	180	113	-27
Mittelwert:			117	

Tabelle TA 6.14: Gemessen ist die Rhodamin 6G Konzentration über dem Verfahrensweg des Fokus während des Stofftransports von der wässrigen in die toluolische Phase. Rhodamin 6G Konzentration in der wässrigen Phase $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l	Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l
0	1,0084	124	0,4520
4	1,0164	128	0,4316
8	0,9986	132	0,4108
12	0,9967	136	0,3679
16	0,9916	140	0,3209
20	1,0051	142	0,3299
22	1,0028	146	0,2691
26	1,0029	150	0,2717
30	0,9869	154	0,2184
34	1,0021	158	0,2169
38	0,9972	162	0,2336
42	0,9848	166	0,1482
46	0,9938	170	0,1346
50	0,9864	172	0,1600
52	0,9984	176	0,0907
56	0,9795	180	0,0828
60	0,9798	184	0,0802
64	0,9429	188	0,0638
68	0,9522	192	0,0292
72	0,9144	196	0,0200
76	0,9043	200	0,0204
80	0,8710	202	0,0276
82	0,8274	206	0,0241
86	0,8268	210	0,0014
90	0,7638	214	0,0042
94	0,6838	218	0,0063
98	0,6744	222	0,0132
102	0,5794	230	0,0101
106	0,6059	232	0,0031
110	0,5465	240	0,0023
112	0,5391	244	0,0199
116	0,5261	248	0,0023
120	0,4901		

Tabelle TA 6.15: Gemessen ist die Rhodamin 6G Konzentration über dem Verfahrensweg des Fokus während des Stofftransports von der wässrigen in die toluolische Phase. Rhodamin 6G Konzentration in der wässrigen Phase $3 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l	Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l	Verfahrensweg μm	Konzentration 10^{-6} mol/l
0	2,965	85	2,745	172,5	0,436
2,5	2,983	87,5	2,551	175	0,473
5	2,977	92,5	2,379	177,5	0,445
7,5	3,039	95	2,170	180	0,392
10	3,075	97,5	2,247	182,5	0,307
12,5	2,924	100	2,059	185	0,268
15	2,953	102,5	2,186	187,5	0,316
17,5	2,985	105	2,142	190	0,302
20	3,052	107,5	1,973	192,5	0,283
22,5	3,052	110	1,878	195	0,287
25	3,062	112,5	1,823	197,5	0,240
27,5	2,984	115	1,781	200	0,181
30	3,063	117,5	1,700	202,5	0,143
32,5	3,022	120	1,588	205	0,122
35	2,967	122,5	1,458	207,5	0,089
37,5	3,038	125	1,400	210	0,101
40	2,958	127,5	1,463	212,5	0,114
42,5	2,999	130	1,333	215	0,092
45	3,064	132,5	1,207	217,5	0,117
47,5	3,000	135	1,091	220	0,080
50	3,050	137,5	1,111	222,5	0,107
52,5	2,883	140	1,101	225	0,087
55	2,912	142,5	1,089	227,5	0,021
57,5	2,919	145	1,049	230	0,052
60	2,979	147,5	0,867	232,5	0,070
62,5	2,926	150	0,867	235	0,059
65	2,865	152,5	0,788	237,5	0,014
67,5	2,847	155	0,770	240	0,002
70	2,972	157,5	0,795	242,5	0,032
72,5	2,854	160	0,672	245	0,045
75	2,817	162,5	0,582	247,5	0,044
77,5	2,780	165	0,491	250	0,042
80	2,656	167,5	0,469		
82,5	2,732	170	0,430		

Literaturverzeichnis

- [1] J. Gibbs: The collected works of J. W. Gibbs; Yale University Press 1 (1928)
- [2] W. R. A. Vauck, H. A. Müller: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik; Deutscher Verlag für Kunststoffchemie, Stuttgart 2000
- [3] M. J. Schwuger: Lehrbuch der Grenzflächenchemie; Thieme Verlag, Stuttgart 1996
- [4] M. J. Hampe: Zur Thermodynamik der Transportprozesse in Grenzflächensystemen; Dissertation, TU München 1980
- [5] M. J. Hampe, W. Schermuly, E. Blaß: Decrease of diffusion coefficients near binodal states of liquid-liquid-systems; Chem. Eng. Techn. 14 (1991), 219/225
- [6] W. K. Lewis, W. G. Whitman: Principles of gas absorption; Ind. Eng. Chem. 16 (1924), 1215/1220
- [7] R. Higbie: The Rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure; Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. 31 (1935), 365/389
- [8] J. van der Waals: Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderungen; Z. Phys. Chem. 13 (1894), 657/665
- [9] C. Marangoni: Über die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen; Ann. Physik 143 (1871), 337/354
- [10] W. Nitsch, A. von Imhof: The formation of Cobalt(II)dithiozonate in a liquid/liquid system: A kinetic comparison between an interfacial and homogeneous reaction pathway; Chem. Eng. Process 26 (1989), 215/223
- [11] E. Guggenheim, N. K. Adam: The thermodynamics of adsorption at the surface of solutions; Proc. Roy. Soc. Ser. A139 (1933), 218/225
- [12] K. Mühlfriedel, K.-H. Baumann: Mass transfer studies with laser-induced fluorescence across liquid/liquid phase boundaries; Chem. Eng. Technol. 25 (2002) 7, 697/700
- [13] A. Grimm, K. Mühlfriedel, K.-H. Baumann: Messung von Konzentrationsprofilen an ebenen Flüssig/Flüssig-Phasengrenzen mit Laser induzierter Fluoreszenz; Chem.- Ing.-Tech. 74 (2002), 1582/1586
- [14] K. Mühlfriedel, K.-H. Baumann: Concentration measurements during mass transfer across liquid-phase boundaries using planar laser induced fluorescence (PLIF); Experiments in Fluids 28 (2000), 279/281
- [15] K.-H. Baumann, K. Mühlfriedel: Mass transfer and concentration profiles near phase boundaries; Int. J. Therm. Sci. 40 (2001), 425/436
- [16] K. Mühlfriedel, K.-H. Baumann: Concentration profiles at interfaces; Proc. 6th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australia, 23-27 Sept. 2001
- [17] K. Mühlfriedel, K.-H. Baumann: Concentration Profiles at Interfaces; Proc. of the 12th International Heat Transfer Conference, Grenoble 2002

- [18] A. Grimm, K. Mühlfriedel, K.-H. Baumann: Concentration fields and –profiles at liquid-liquid interfaces – comparative investigations with different multicomponent systems; Proc. of 4th European Congress of Chem. Eng., Granada, Spanien 2003
- [19] K. Mühlfriedel: Stoffaustauschprozesse an Flüssig-Flüssig-Phasengrenzen – Untersuchungen mit laserinduzierter Fluoreszenz; Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Merseburg 2003
- [20] W. Schermuly, E. Blaß: Three-component mass transfer in liquid-liquid extraction with the system glycerol-acetone-water, Part 1: The influence of vanishing diffusion coefficients in binodal states on the mechanisms of mass transfer; Chem. Eng. Technol. 14 (1991), 186/191
- [21] W. Schermuly, E. Blaß: Three-component mass transfer in liquid-liquid extraction with the system glycerol-acetone-water, Part 2: Calculation and experimental investigation of three-component mass transfer in a countercurrent extraction column; Chem. Eng. Technol. 14 (1991), 253/263
- [22] W. Schermuly: Dreikomponenten-Stoffübergang bei der Extraktion mit dem Stoffsystem Glycerin-Aceton-Wasser; Dissertation, TU-München 1990
- [23] M. Pertler, G.W. Stevens und E. Blaß: Fickian diffusion in binary mixtures that form two liquid phases; AIChE 42 (1996) 4, 910/920
- [24] M. Pertler: Die Mehrkomponenten-Diffusion in nicht vollständig mischbaren Flüssigkeiten; Dissertation, TU München 1996
- [25] M. Pertler, E. Blaß: Diffusional mass transfer in liquid-liquid-extraction; Proceedings of the ISEC '96, Melbourne 1996
- [26] M. J. Hampe, W. Schermuly und E. Blaß: Decrease of diffusion coefficients near binodal states of liquid-liquid systems; Chem. Eng. Techn.14 (1991), 219/225
- [27] M. Mörters, H.-J. Bart: Fluorescence-indicated mass transfer in reactive extraction; Chem. Eng. Technol. 23 (2000) 4, 353/359
- [28] H. Lohner, C. Czisch, P. Lehmann, K. Bauckhage: Mass transfer processes in liquid-liquid systems with surfactants; Chem. Eng. Technol. 24 (2001) 11, 1157/1163
- [29] S. Wolf, J. Stichlmair: The influence of the Marangoni-effect on mass transfer; Proceedings of ISEC 1, Melbourne, Australia 1996, 51/56
- [30] S. Wolf, J. Stichlmair: Interfacial instabilities in liquid-liquid systems; Antalya, Turkey 1997, Proceedings published by Bergell House INC. (1998), 525/534
- [31] H. Brauer, D. Mewes: Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen; Verlag Sauerländer, Frankfurt a. M. 1971
- [32] E. L. Cussler: Diffusion. Mass transfer in fluid systems; Cambridge University Press, 2. Auflage 1997

-
- [33] R. B. Bird, W. E. Steward, E. N. Lightfoot: Transport phenomena; John Wiley & Sons, New York 1960
- [34] A. Tokarz: Stofftransport durch gedehnte Phasengrenzflächen; Dissertation, VDI, Nr. 552, 1998
- [35] M. Millies, St. v. Bose, A. Tokarz, D. Mewes: Einfluss der Dilatation einer ebenen Phasengrenzfläche auf den Stoffdurchgang; Wärme- und Stoffübertragung 30 (1994), 17/26
- [36] A. Tokarz, D. Mewes: A study of the simultaneous mass and momentum transport across a liquid/liquid interface using LDV and phase-shift holography; IMechE C516/047 (1996), 15/24
- [37] A. Tokarz, M. Millies, D. Mewes: The influence of the dilation of a liquid/liquid-interface on mass transfer in extraction processes, ISEC, Melbourne, Australia 1996
- [38] A. Tokarz, M. Millies, D. Mewes: Mass transfer across dilated interfaces, AIChE 47 (2001) 4, 799/812
- [39] M. Millies, A. Tokarz, D. Mewes: Kontinuumsthermodynamik fluider Phasengrenzflächen; Vortrag auf der Fachausschußsitzung „Thermodynamik“, Oldenburg 1996
- [40] I. M. J. J. van de Ven-Lucassen: Molecular dynamics simulation of self diffusion and Maxwell-Stefan diffusion coefficients in liquid mixtures of methanol and water; Mol. Simulat. 23 (1999) 1, 79/94
- [41] E. L. Cussler: Multicomponent diffusion; Elsevier, Amsterdam 1976
- [42] J. Kestin, W. A. Wakeham: Transport properties of fluids: Thermal conductivity, viscosity, and diffusion coefficient, Cindas data series on material properties; I-1 Hemisphere, New York 1988
- [43] C. Erkey, A. Akgerman: Chromatography theory: Application to supercritical fluid extraction; AIChE 36 (1990) 11, 1715/1721
- [44] Jimmy Wales: Wikipedia Enzyklopedia; Wikimedia Foundation Inc. 2001
- [45] G. Taylor: The dispersion of matter in turbulent flow through a pipe; Proc. Roy. Soc. (1954), 446/468
- [46] G. Taylor: Conditions under which dispersion of a solute in a stream of solvent can be used to measure molecular diffusion; Proc. Roy. Soc. (1954), 473/477
- [47] R. Aris: On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube; Proc. Roy. Soc. (1955), 67/77

- [48] D. G. Leaist: Coupled tracer diffusion coefficients of solubilizates in ionic micelle solutions from liquid chromatography; *Journal of Solution Chemistry* 20 (1990), 175/186
- [49] A. C. Ouano: Diffusion in liquid systems. A simple and fast method of measuring diffusion constants; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 11 (1972), 268/274
- [50] A. Alizadeh, C. A. Nieto de Castro, W. A. Wakeham: The theory of the Taylor dispersion technique for liquid diffusivity measurements; *International Journal of Thermophysics*, 7 (2004), 243/284
- [51] H. R. Bailey, W. B. Gogarty.: Numerical and experimental results on the dispersion of a solute in a fluid in laminar flow through a tube; *Proc. Roy. Soc., London* (1962), 352/367
- [52] R. Aris: On the dispersion of a solute by diffusion, convection and exchange between phases; *Proc. Roy. Soc.* (1959), 538/550
- [53] H. Röhr: Das spektrale Verhalten eines blitzlampengepumpte Farbstofflasers (Rhodamin B) ; *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 4 (1969) 228, 465/472
- [54] M. Minsky: Microscopy apparatus; U.S. Patent Nr. 3013467, 1957
- [55] G. Kalusche: Analyse von Drift- und Diffusionsbewegungen einzelner Moleküle in Lösung mittels laserinduzierter Fluoreszenz, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena 1999
- [56] J. Franck: Elementary processes of photochemical reactions; *Trans. Faraday Soc.* 21 (1925), 536/542
- [57] E. U. Condon: Wave mechanics of the normal state of the hydrogen molecule; *Phys. Rev.* 13 (1927), 466/470
- [58] E. U. Condon: Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules; *Phys. Rev.* 32 (1928), 858/872
- [59] D. Kuhn: Messung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz (LIF); Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe 2001
- [60] M. Göppert-Mayer: Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen; *Ann. Phys.* 9 (1931), 273/294
- [61] W. Kaiser, C. G. Garret: Two-photon excitation in LLCA $F^2: E_u^{2+}$; *Physical Review Lett.* 7 (1961), 229/233
- [62] S. Frings, A. Baumann: Moderne Methoden der Zellbiologie; Institut für Informationsverarbeitung, Jülich 2000

-
- [63] G. S. Hurst, M. G. Payne, S. P. Kramer, J. P. Young: Resonance ionisation spectroscopy and single atom detection; *Rev. Mod. Phys.* 54 (1979), 767/772
- [64] G. S. Hurst, M. P. Payne, S. P. Kramer, C. H. Cheng: Counting the atoms; *Physics Today* 33 (1980) 9, 24/29
- [65] V. S. Letokhov: Laser photoionization spectroscopy; Academic, Orlando, Florida 1987
- [66] J.-M. Hopkins, W. Sibbett: Ultrakurze Laserpulse; *Spektrum der Wissenschaft* 11 (2000), 66/73
- [67] C. Reinhardt: Effiziente Erzeugung von Harmonischen mit einem KrF-Kurzpuls-laser-system und Untersuchungen zur parametrischen Verstärkung im VUV und XUV, Dissertation, Universität Hannover 2005

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Daniel Wothe
Geburtsdatum/-ort: 31.01.1976, Berlin
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

08/82 – 07/88 Grundschole am Wasserwerk, Berlin-Spandau
08/88 – 07/92 Wolfgang-Borchert-Realschule, Berlin-Spandau
08/92 – 07/93 Techn. Berufsfachschule, Lette-Verein, Berlin-Charlottenburg
08/93 – 06/96 Menzel-Gymnasium, Berlin-Tiergarten
Abschluss: Abitur

Wehrdienst

11/96 -08/97 Stabsdienstsoldat und Kraftfahrer, Panzerbataillon 183,
Boostedt

Studium

Diplomstudiengang Chemie, TU Berlin
Nebenfach Betriebswirtschaft
10/97 – 09/99 Grundstudium mit Abschluß Vordiplom
10/99 – 10/01 Hauptstudium, Schwerpunkt Technische Chemie
11/01 – 05/02 6-monatige Diplomarbeit: „The Application of PIV to OFM“
Department of Chemical Engineering, University of Cambridge (UK)
06/02 Abschluss: Diplom-Chemiker

Berufstätigkeit

09/02 – 12/06 Institut für Mehrphasenprozesse (ehem. Verfahrenstechnik),
Leibniz Universität Hannover
Wissenschaftlicher Mitarbeiter
bei Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. D. Mewes

02/07 Promotion zum Dr.-Ing.

Hannover, Februar 2007