

## 110. Über die Grösse von Gasblasen.

### I. Entwicklung an Einzelkapillaren.

von A. Guyer und E. Peterhans.

(7. V. 43.)

Für die Absorptionsvorgänge im gasförmig-flüssigen System ist die Kenntnis der Grösse der Gasblasen, die durch Gasfeinverteilung in einer Flüssigkeit erzeugt werden, von entscheidender Bedeutung.

Erstmals wurde die Grösse von Gasblasen von *Adenay* und *Becker*<sup>1)</sup> auf photographischem Wege im Zusammenhang mit Absorptionsversuchen ermittelt. *Schnurmann*<sup>2)</sup> untersuchte ausschliesslich die Grösse von Gasblasen, die beim Durchpressen von Luft durch Filterplatten erzeugt werden. Nach diesen Ergebnissen ist die Blasengrösse von der Viskosität der Flüssigkeit und in Elektrolyten von der elektrostatischen Wechselwirkung der Gasblasen abhängig. Im Gegensatz zu *Schnurmann*, der die Grösse der Gasblasen nur in die Kategorien „gross, mittel, klein“ einteilt, haben *Halberstadt* und *Prausnitz*<sup>3)</sup> die absolute Grösse von Gasblasen, die aus Gasverteiltern austreten, mit einer photographischen Methode genau gemessen. Als Gasverteiler wurden gelochte Platinbleche und Filterplatten verwendet. Die Verfasser stellten fest, dass der Oberflächenspannung die grösste Wirkung zukommt, wogegen die Viskosität nur untergeordnete Bedeutung hat. Die Dielektrizitätskonstante spielt keine Rolle, wohl aber die Ladungsbeeinflussung der Gasblasen in Elektrolyten. Eine Verfeinerung der Poren bedingt in demselben Masstabe eine Verkleinerung der Gasblasen. Nach *Remy* und Mitarbeiter<sup>4)</sup> nimmt die Gasblasengrösse mit steigender Strömungsgeschwindigkeit zu und erreicht allmählich einen Endwert. Der Blasendurchmesser wird ebenfalls mit steigendem Kapillardurchmesser grösser. *Prausnitz*<sup>5)</sup> beweist experimentell, dass die Blasengrösse von der Porenweite der Verteilerplatte und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit abhängig ist. *Schnurmann*<sup>6)</sup> widerlegt diese Angaben und behauptet anhand von Alkohol-Wasser-Gemischen, dass nicht die Oberflächenspannung, sondern die Viskosität ausschlaggebend für die Blasengrösse sei. In einer Arbeit neueren Datums untersuchten *Eversole*, *Wagner* und *Stackhouse*<sup>7)</sup> die Faktoren, welche die Blasengrösse bei mässiger Gasgeschwindigkeit beeinflussen. Die Blasenfrequenz soll in gewissen Grenzen unabhängig von der Gasgeschwindigkeit, den Eigenschaften der Flüssigkeit und dem Kapillardurchmesser sein. Somit besteht nach diesen Angaben Proportionalität zwischen Gasblasenvolumen und Strömungsgeschwindigkeit des Gases.

Es wurde nun versucht, bestehende Widersprüche in der Abhängigkeit der Gasblasengrösse zu klären und durch Messung der Gasblasen, die aus Kapillaren entwickelt werden, den Einfluss der wichtigsten mechanischen und physikalischen Faktoren auf die Blasengrösse zu ermitteln<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> *Adenay* und *Becker*, *Phil. Mag.* **38**, 317 (1919); **39**, 385 (1920).

<sup>2)</sup> *Schnurmann*, *Z. physikal. Ch.* **143**, 456 (1929).

<sup>3)</sup> *Halberstadt* und *Prausnitz*, *Z. angew. Ch.* **43**, 970 (1930).

<sup>4)</sup> *Remy* und Mitarbeiter, *Koll. Z.* **68**, 22 (1934); **71**, 129 (1935); **72**, 8, 279 (1935).

<sup>5)</sup> *Prausnitz*, *Koll. Z.* **76**, 227 (1936).

<sup>6)</sup> *Schnurmann*, *Koll. Z.* **80**, 148 (1937).

<sup>7)</sup> *Eversole*, *Wagner* und *Stackhouse*, *Ind. Engng. Chem.* **33**, 1459 (1941).

<sup>8)</sup> Siehe auch *Peterhans*, *E.*, *Diss. E.T.H.* 1943.

Die Einrichtung zur Messung von Gasblasen an Einzelkapillaren bestand im wesentlichen aus einer Projektionsapparatur, wie sie Fig. 1 zeigt.

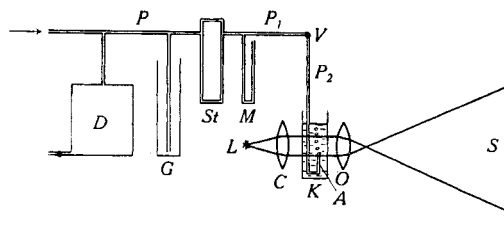


Fig. 1.

Projektionsapparatur zum Ausmessen von Gasblasen.

In eine schmale Kuvette K aus optisch planem Glas wurde eine Kapillare A in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht und mit der Druckluftleitung verbunden. Das Strahlenbündel der Niedervoltlampe L gelangte durch den Kondensator C in die Kuvette K. Die belichteten Gasblasen wurden durch ein lichtstarkes Objektiv O auf den Schirm S projiziert, wo die in der Kuvette aufsteigenden Gasblasen in 20- bis 40-facher Vergrößerung genau beobachtet und ausgemessen werden konnten.

Eine Anzahl Glaskapillaren wurde aus Kapillarrohr ausgezogen, umgebogen und an der geeigneten Stelle abgebrochen. Die durch den Bruch entstandene Fläche an der Kapillarspitze wurde plangeschliffen, bis die Oberfläche glatt und senkrecht zur Rohrachse stand. Die Bestimmung des Kapillardurchmessers an der Mündung gelang durch direktes mikroskopisches Ausmessen mit Okularmikrometer. Für die Untersuchungen wurden zwei Serien von Kapillaren hergestellt mit Durchmessern zwischen 0,04 und 2,6 mm.

Als Mass der Gasblasengrösse gilt der Horizontaldurchmesser unmittelbar bevor die Glasblase von der Kapillarmündung abreisst. Das Bild der wachsenden Gasblase wird auf dem Schirm mit zwei schwarzen Scheiben verdeckt. Diese Scheiben werden so lange horizontal verschoben, bis der Rand des als Schatten sich kennzeichnenden Blasenumrisses auf dem Schirm eben nicht mehr zu sehen ist. Diese beiden äusseren Begrenzungen bezeichnen die Ränder und den Horizontaldurchmesser der Gasblase in der Projektion.

Damit die beschriebenen Kapillaren einwandfreie Resultate ergeben, müssen die Kuvette und die Kapillaren peinlich sauber gehalten werden. Alle Kapillaren müssen dieselbe Beschaffenheit aufweisen und genau horizontal geschliffen sein. Die Grösse der Gasblasen ist nicht nur vom Durchmesser der Pore selbst, sondern ebenso auch von der Beschaffenheit der Mündung abhängig. Wie *Adzumi*<sup>1)</sup> schon gezeigt hat, ist sogar das Material selbst von Bedeutung für die Gasblasengrösse infolge wechselnder Adhäsion zwischen den verschiedenen Medien.

<sup>1)</sup> *Adzumi*, Bull. chem. Soc. Jap. **14**, 343 (1939).

Nach verschiedenen übereinstimmenden Literaturangaben sind der Porendurchmesser, die Oberflächenspannung, die Viskosität und die Strömungsgeschwindigkeit des Gases von Einfluss auf die Gasblasengrösse. Diese Faktoren stehen teilweise in Beziehung zueinander, wie *da C. Andrade*<sup>1)</sup> schon festgestellt hat. Sie haben aber einzeln eine ganz spezifische Wirkung auf den Blasenbildungsprozess.

In den folgenden Untersuchungen wurden Flüssigkeiten bestimmter Oberflächenspannung und Viskosität mit Kapillaren von 0,045 bis 2,64 mm Durchmesser untersucht. Für diese Messungen wurde die Frequenz der Gasblasen konstant auf 1 Blase/sec gehalten. Die Auswahl der Flüssigkeiten wurde so getroffen, dass nur die eine der physikalischen Eigenschaften änderte, während die anderen möglichst konstant gehalten wurden.

Tabelle 1.

Flüssigkeit	Blasendurchmesser für Kapillardurchmesser d =							
	2,64	1,71	1,00	0,60	0,32	0,14	0,08	0,045 mm
Äther . . . . .	2,80	2,40	2,15	1,80	1,45	1,10	0,90	0,75
02    16								
Hexan . . . . .	2,80	2,45	2,25	1,85	1,55	1,15	0,95	0,80
03    18								
Äthylalkohol . . . . .	2,95	2,55	2,25	1,90	1,60	1,20	0,95	0,80
12    22								
Eisessig . . . . .	3,00	2,60	2,20	1,85	1,55	1,20	0,95	0,80
12    23								
Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	2,70	2,25	1,90	1,60	1,35	1,00	0,85	0,65
10    26								
Benzol . . . . .	3,00	2,55	2,45	2,10	1,65	1,25	1,10	0,95
06    27								
Essigsäure-anhydrid . . . . .	3,05	2,60	2,35	2,05	1,70	1,25	1,00	0,80
09    31								
Chlorbenzol . . . . .	3,20	2,75	2,45	2,05	1,65	1,25	1,05	0,85
08    33								
Ameisensäure . . . . .	3,20	2,75	2,45	2,05	1,65	1,25	1,05	0,85
16    37								
Benzaldehyd . . . . .	3,35	2,80	2,55	2,20	1,75	1,30	1,05	0,80
14    39								
Nitrobenzol . . . . .	3,40	2,90	2,50	2,15	1,75	1,35	1,10	0,90
19    40								
Äthylenchlorhydrin . . . . .	3,40	2,85	2,40	2,00	1,75	1,30	1,10	0,95
32    47								
1 Alkohol + 9 Wasser . . . . .	3,60	3,10	2,85	2,40	1,95	1,45	1,35	1,15
17    51								
Wasser . . . . .	4,10	3,65	3,25	2,70	2,20	1,65	1,50	1,25
10    72								

<sup>1)</sup> *da C. Andrade*, Nature **125**, 309 (1930).

Tabelle 1 stellt den Gasblasendurchmesser als Funktion des Kapillardurchmessers und der Oberflächenspannung dar.

In der Kolonne 1 sind unter der Bezeichnung der Flüssigkeit zwei Zahlen vermerkt; die erste gibt die Viskosität der betreffenden Flüssigkeit in  $10^{-3}$  g/cm·sec, die zweite die Oberflächenspannung in dyn/cm an.

Erst die graphische Auswertung der Tabelle 1 gibt einen vollen Einblick in die gegenseitigen Beziehungen (Fig. 2 und 3). Die graphische Darstellung der Abhängigkeit des Gasblasendurchmessers von der Oberflächenspannung ergibt aus den Punkten Geraden mit dem Kapillardurchmesser als Parameter. Je kleiner der Porendurchmesser gewählt wird, desto geringer ist die Abweichung der einzelnen

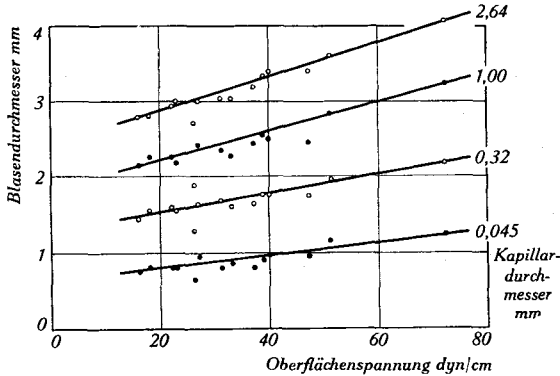


Fig. 2.

Blasendurchmesser als Funktion der Oberflächenspannung.

Punkte aus dem Kurvensystem. Die Geraden selbst bilden ein geordnetes Bündel und steigen mit zunehmendem Kapillardurchmesser ebenfalls an. Die Blasengröße in Abhängigkeit vom Kapillardurchmesser gibt parabelähnliche Kurven, die durch ihre Präzision auf einen bestimmten mathematischen Zusammenhang schließen lassen.

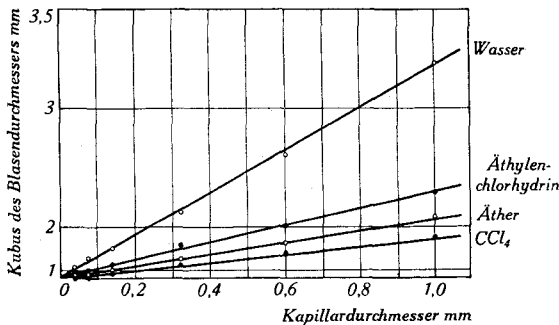


Fig. 3.

Blasendurchmesser als Funktion des Kapillardurchmessers.

Mit zunehmendem Kapillardurchmesser steigt die Blasengrösse zuerst sehr rasch an, um dann allmählich in eine Gerade mit konstanter Steigung überzugehen. Trägt man den Blasendurchmesser kubisch und den Kapillardurchmesser linear auf, so entstehen Geraden, wie Fig. 3 zeigt. Das bedeutet, dass der Kubus des Blasendurchmessers dem Porendurchmesser proportional ist. Das Volumen der Gasblase ist somit dem Porendurchmesser direkt proportional.

$$V = k \cdot d \text{ oder } D^3 = K \cdot d$$

V = Blasenvolumen                      K und k = Konstanten  
D = Blasendurchmesser                      d = Kapillardurchmesser

Zur Ermittlung des Einflusses der Viskosität der Flüssigkeit auf die Gasblasen wurden eine Anzahl Flüssigkeiten zusammengestellt, deren Oberflächenspannung möglichst konstant ist, während ihre Viskosität kontinuierlich ansteigt. Wie man aus der Tabelle 2 entnehmen kann, ist die Proportionalität nicht linear.

**Tabelle 2.**  
Blasendurchmesser als Funktion der Viskosität.

Flüssigkeit	Blasendurchmesser für Kapillardurchmesser =					
	0,046	0,144	0,22	0,40	0,58	0,74 mm
Schwefelkohlenstoff . . . 34      3,5	0,77	1,23	1,37	1,62	1,83	1,93
Chlorbenzol . . . . . 33      8	0,77	1,25	1,42	1,65	1,90	2,00
Acetessigester . . . . . 33      18	0,82	1,30	1,45	1,73	1,97	2,05
m-Kresol . . . . . 36      129	0,90	1,37	1,53	1,82	2,07	2,13
Olivenöl . . . . . 33      840	1,05	1,57	1,67	1,93	2,13	2,27
Rizinusöl . . . . . 36      9500	1,43	1,83	1,90	2,20	2,50	2,63

Trägt man aber die Viskosität logarithmisch, den Blasendurchmesser jedoch linear auf (Fig. 4), so liegen die einzelnen einer Kapillare entsprechenden Punkte jeweils auf einer Geraden. Der Blasendurchmesser steigt proportional mit dem Logarithmus der Viskosität an.

Diese Regelmässigkeit gilt allerdings nur beschränkt; die Daten für Rizinusöl fallen nicht mehr mit der Geraden zusammen. Sie ergeben für Zähigkeitswerte von über 1000 ein Abbiegen der Geraden in eine Kurve.

In der Tabelle 3 wurde die Abhängigkeit des Blasendurchmessers von der Frequenz der Gasblasen für die Kapillare 0,22 mm unter-

sucht. Bei hohen Frequenzen entstehen als Blasen nicht mehr Kugeln sondern Rotationsellipsoide. Die von der Kugel abweichenden Formen der Gasblasen wurden auf den Durchmesser der volumengleichen Kugel umgerechnet.

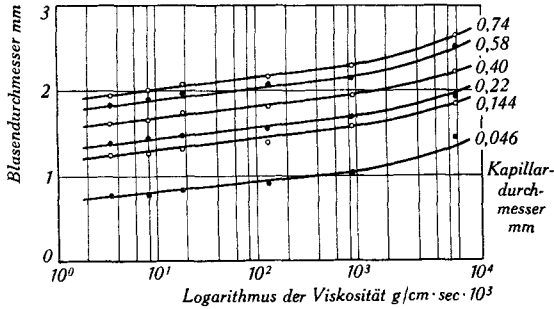


Fig. 4.

Blasendurchmesser als Funktion der Viskosität.

Tabelle 3.

Gasblasendurchmesser als Funktion der Frequenz für verschiedene Zähigkeiten. Kapillare 0,22 mm

Frequenz sec <sup>-1</sup>	Gasblasendurchmesser für					
	Schwefelkohlenstoff			Acetessigester		
	a	b	D	a	b	D
0,2	1,38	a	1,38	1,47	1,67	1,53
0,5	1,40	a	1,40	1,47	1,67	1,53
2	1,37	1,43	1,39	1,47	1,67	1,53
5	1,33	1,50	1,39	1,47	1,67	1,53
10	1,33	1,67	1,43	1,43	1,60	1,48
ca. 25	1,90	2,18	1,99	1,67	1,93	1,74
		Olivenöl			Rizinusöl	
0,2	1,52	a	1,52	1,63	1,90	1,71
0,5	1,60	1,73	1,64	1,72	2,00	1,80
2	1,63	1,83	1,69	2,17	2,67	2,32
5	1,73	1,90	1,78	3,67	5,00	4,05
10	2,13	2,50	2,24	6,75	9,90	7,55
ca. 20	2,33	2,67	2,44	—	—	—

In der zweiten Hauptkolonne bedeutet a den Horizontaldurchmesser und b den Vertikaldurchmesser der Gasblase vor dem Abreißen von der Kapillare. Ein a in der Kolonne für b bedeutet demnach, dass die beiden Achsen einander gleich sind. Aus der Tabelle und der graphischen Darstellung (Fig. 5) geht eindeutig hervor, dass bei den meisten Flüssigkeiten der Blasendurchmesser unabhängig von der Frequenz ist.

Die Kurven verlaufen mit Ausnahme derjenigen für Rizinusöl nahezu horizontal; aber selbst hier geben die ersten Punkte einen analogen Kurvenverlauf. Übersteigt die Frequenz 1 Blase/sec, so nimmt die Grösse der Gasblasen progressiv mit der Frequenz zu. Die obere Grenze der Frequenzunabhängigkeit für Flüssigkeiten bis 1 g/cm · sec liegt bei ca. 10 Blasen/sec.

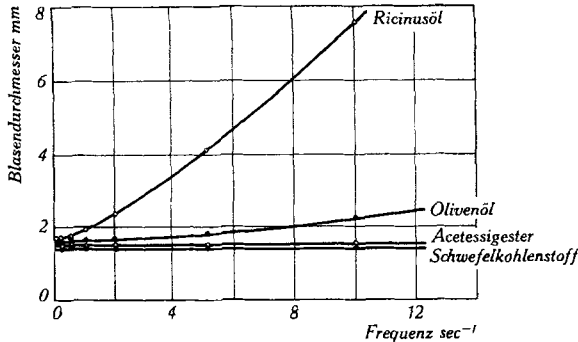


Fig. 5.

Blasendurchmesser als Funktion der Frequenz.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Blasendurchmesser eine Funktion fast sämtlicher Eigenschaften der Kapillare, der Flüssigkeit und des Gases ist. Von massgeblichem Einfluss sind aber nur der Durchmesser der Kapillare, die Oberflächenspannung und die Viskosität der Flüssigkeit.

Bedeutung

$\sigma$  = Oberflächenspannung in dyn/cm

$\eta$  = Viskosität in  $10^{-3}$  g/cm · sec

$d$  = Kapillardurchmesser in mm,

so ist der Blasendurchmesser

$$D = f(d, \sigma, \eta). \quad (1)$$

Die Abhängigkeit vom Kapillardurchmesser wurde schon früher erörtert und lässt sich durch die Gleichung

$$D_{(d)} = f(d) = k_1 \cdot \sqrt[3]{d} \quad (2)$$

darstellen.

Der Blasendurchmesser als Funktion der Oberflächenspannung ist linear. Die Gerade geht nicht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems. Die Gleichung enthält somit noch eine Konstante als Summand und lautet dann

$$D_{(\sigma)} = f(\sigma) = k_2 \cdot \sigma + a. \quad (3)$$

Die graphische Darstellung des Blasendurchmessers als Funktion der Viskosität führt zu einer logarithmischen Abhängigkeit, die sich folgendermassen formulieren lässt:

$$D_{(\eta)} = f(\eta) = k_3 \cdot \log \eta + b. \quad (4)$$

Die verschiedenen Gleichungen, die sich auf die einzelnen physikalischen Daten der Flüssigkeit und der Kapillare beziehen, sollen nun in einer einzigen Gleichung vereinigt werden. Die graphische Darstellung des Blasendurchmessers als Funktion des Kapillardurchmessers stellt in kubischer Auftragung Geraden dar, die durch den Nullpunkt gehen. Strebt der Kapillardurchmesser dem unteren Grenzwert 0 zu, so wird der Blasendurchmesser ebenfalls 0. Im Gesamtausdruck wird dieser Wert somit als Faktor eingesetzt. Oberflächenspannung und Viskosität wirken sich zusätzlich auf den Gasblasendurchmesser aus. Selbst wenn deren Werte 0 erreichen, wird der Gasblasendurchmesser nicht beliebig klein. Der Gasblasendurchmesser nimmt nur einen endlichen Minimalwert an. Wie die graphischen Darstellungen zeigen, sind die beiden Eigenschaften zudem in der Wirkung auf die Gasblasengrösse nicht miteinander verkettet, sondern wirken einzeln. Sie bilden somit einen summarischen Ausdruck mit den entsprechenden Konstanten  $K_1$  und  $K_2$  als Faktoren. Zu diesen beiden Ausdrücken muss noch eine Konstante  $A$  addiert werden, die den Minimalwert des Blasendurchmessers für Oberflächenspannung und Viskosität  $= 0$  bestimmt.

Vereinigt man nun die drei Gleichungen 2, 3 und 4, so lassen sich verschiedene Konstanten zusammenziehen. Die vollständige Gleichung lautet dann nach den oben angeführten Voraussetzungen

$$D = [K_1 \cdot \sigma + K_2 \cdot \log \eta + A] \cdot \sqrt[3]{d} \quad (5)$$

Diese Gleichung erlaubt nun, die Grösse der aus einer Kapillare in eine Flüssigkeit austretenden Luftblasen aus der Oberflächenspannung  $\sigma$ , der Viskosität  $\eta$  und dem Kapillardurchmesser  $d$  rechnerisch annähernd genau zu bestimmen.

Damit die Konstanten in Zahlenwerten angegeben werden können, müssen die physikalischen Eigenschaften ebenfalls in bestimmten Einheiten verwendet werden:

Oberflächenspannung $\sigma$	in dyn/cm
Viskosität $\eta$	in $10^{-3}$ g/cm · sec
Kapillardurchmesser $d$	in mm

Nach empirischen Untersuchungen können für die Konstanten folgende Werte eingesetzt werden

$$\begin{aligned} K_1 &= 0,012 \\ K_2 &= 0,07 \\ A &= 1,90 \end{aligned}$$

Zur Nachprüfung der entwickelten Formel wurden eine Reihe von praktischen Messungen mit Flüssigkeiten von stark verschiedenen Eigenschaften ausgeführt.



**Tabelle 4.**  
Blasendurchmesser für verschiedene Flüssigkeiten

Flüssigkeit	Visko- sität	Kapillar- Durchm. mm	Blasendurch- messer mm	
			ber.	gef.
Schwefelkohlenstoff . .	3,5	0,047	0,84	0,77
		0,74	2,12	1,93
Äther . . . . .	2	0,046	0,77	0,75
		0,32	1,44	1,45
Acetessigester . . . . .	18	0,046	0,86	0,82
		0,58	1,98	1,97
m-Kresol . . . . .	129	0,144	1,30	1,37
		0,74	2,24	2,13
Olivenöl . . . . .	840	0,046	0,90	1,04
		0,74	2,26	2,23
Rizinusöl . . . . .	9500	0,046	1,30	0,96
		0,74	2,37	2,37

Es stimmen somit die berechneten Werte mit den experimentell bestimmten recht gut überein.

Demnach ist es möglich, die Blasengrösse angenähert zu berechnen, wenn der Kapillardurchmesser sowie die Oberflächen-  
spannung und die Viskosität der Flüssigkeit bekannt sind.

Technisch-Chemisches Laboratorium der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.

## 111. Über die Grösse der Gasblasen.

### II. Entwicklung an Filterplatten

von A. Guyer und E. Peterhans.

(7. V. 43.)

In der vorangehenden Arbeit wurde über die Grösse von Gasblasen berichtet, welche aus Einzelkapillaren austreten, sowie über die sie beeinflussenden Faktoren. Es wurde nun geprüft, ob die dort geltenden Zusammenhänge auch beim Bildungsprozess an Filterplatten bestehen würden. Die praktische Messung der in einer Flüssigkeit aufsteigenden Gasblasen erforderte die Entwicklung einer besonderen Apparatur, welche gestattete, photographische Auf-