

# Beiträge zur Kenntnis des Stoffaustausches an der flüssig/flüssig Phasengrenze

Von H. LINDE und G. KRETZSCHMAR<sup>1)</sup>

Mit 6 Abbildungen

*Herrn Prof. Dr. H. Bertsch zum 65. Geburtstage gewidmet*

## Inhaltsübersicht

Es wird über Untersuchungen der Vorgänge beim Stofftransport über die Grenze flüssiger Zweiphasensysteme berichtet. Die Geschwindigkeit des Stoffüberganges ist von mehreren Einflußgrößen abhängig. Einige dieser Parameter werden näher beschrieben und Wege zu ihrer Berücksichtigung bei Berechnungen aufgezeigt.

---

Stoffübergänge an der Grenze eines flüssigen Zweiphasensystems sind von wesentlicher Bedeutung für die chemische Verfahrenstechnik. In vielen Prozessen der chemischen Industrie nehmen Extraktionen flüssig/flüssig eine Schlüsselstellung ein. Die Grenze zwischen zwei nicht oder nur teilweise mischbaren Phasen unterscheidet sich in ihren physikalischen Eigenschaften wesentlich von den Phasen selbst. Das ist auch die Ursache für die spezifischen Einflüsse solcher Phasengrenzen auf den Übergang von Masse, Wärme und Impuls.

(Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, für thermodynamische Berechnungen usw. die Phasengrenze als gesondertes Volumenelement anzusehen GUGGENHEIM<sup>2)</sup>. Die Dicke dieser Schicht soll so bemessen sein, daß alle Unstetigkeiten in ihr eingeschlossen sind.)

Wesentliches mechanisches Kriterium einer Phasengrenze ist ihre Grenzflächenspannung. Befindet sich nun in dem aus den Komponenten A und B bestehenden Zweiphasensystem noch eine dritte Komponente C im Ungleichgewicht, so wird durch einen Transportvorgang über die Grenzphase zwischen A und B das Verteilungsgleichgewicht angestrebt. Das bedeutet aber, daß die Grenzphase eine andere Spannung als bei Abwesenheit der Komponente C annimmt. Ferner kann die Phasengrenze noch spezifisch die Komponente C adsorbieren. Definitionsgemäß

---

<sup>1)</sup> Teil der Dissertation G. KRETZSCHMAR Berlin, 1961.

<sup>2)</sup> E. A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc. **36**, 397 (1940).

besitzt dann die Substanz C grenzflächenaktive Eigenschaften. Der Transport in den Phasen geschieht nun entweder durch Diffusion oder Konvektion. Bei der Diffusion bewegen sich scheinbar nur die Einzelmoleküle der Komponente C, während bei der Konvektion größere Flüssigkeitselemente oder die gesamten Phasen bewegt werden. Die Art der Konvektionserzeugung und der Zusammenführung der Phasen bestimmt weitgehend die Geometrie der Phasengrenze. Richten wir die Strömung in den Phasen so ein, daß die Phasengrenze ruhig oder laminar bleibt, so kann bis auf eventuelle Randwinkel eine ebene Grenzfläche vorliegen. Andererseits läßt sich auch durch entsprechende Konvektion eine Phase zu Tropfen dispergieren, welche nun in einer kontinuierlichen Phase verteilt sind. Dieser Fall ist wohl der in der Technik häufigste. Für die Grenze fest/flüssig oder fest/gasförmig wissen wir seit den Untersuchungen PRANDTL'S, daß die Strömung nicht bis zur Wand den Wert der Kernzone beibehält, sondern daß unmittelbar an der Grenze die Strömung vollständig abgebremst wird. Man bezeichnet nun den Abstand von der Grenze, in dem die Strömung 99% des Wertes der Hauptströmung erreicht, als PRANDTL'Sche Strömungsgrenzschicht. Betrachten wir einen Stofftransport von einer festen Wand in eine Flüssigkeit, die unter dem Einfluß einer erzwungenen Konvektion steht, dann gibt es auf Grund des Strömungsprofils eine Stelle, an der der Stofftransport durch Diffusion vergleichbar wird mit dem durch Konvektion. Diesen Abstand von der Wand bezeichnet man als NERNST'Sche Diffusionsgrenzschicht. Das Verhältnis der NERNST-Grenzschicht  $\delta_N$  zur PRANDTL-Grenzschicht  $\delta_{Pr}$  geht in eine wichtige dimensionslose Kennzahl ein. Es ist nämlich  $\frac{\delta_N}{\delta_{Pr}} = Sc^{-1/3}$  ( $Sc =$  SCHMIDT'Sche Zahl).

Wir werden diese Kennzahl noch weiter unten anwenden. Die PRANDTL'Sche Grenzschichtbetrachtung mit der Strömungsgeschwindigkeit 0 an der Grenze gilt exakt für eine feste Wand.

Im Falle von zwei übereinandergeschichteten, nicht mischbaren Flüssigkeiten besteht aber nur die Forderung, daß bei Konvektion in den beiden Phasen die Grenzfläche eine einheitliche Geschwindigkeit besitzt.

Wir können nun allgemein zwei Möglichkeiten für das Verhalten einer flüssig/flüssig Grenzfläche bei erzwungener Konvektion in den beiden Phasen feststellen.

1. Die Zweifilmtheorie von WHITMAN und LEWIS<sup>3)</sup>. Zu jeder Seite der Phasengrenze befindet sich ein dünner laminarer Film, bestehend

<sup>3)</sup> W. G. WHITMAN u. W. K. LEWIS, Ind. Engng. Chem. **16**, 1215 (1924).

aus den Flüssigkeitselementen der jeweiligen Phase. Der Stofftransport über die beiden Filme in Reihe erfolgt durch Diffusion.

2. Die Grenzfläche ist einer stetigen Erneuerung unterworfen [DANKWERTS<sup>4)</sup>]. Es kommen aus jeder Phase auf Grund eines Anlaufvorganges neue Flüssigkeitselemente an die Grenze. Diese Flüssigkeitsteilchen besitzen an der Phasengrenze eine gewisse Verweilzeit, während die mit Substanz beladenen Teilchen an frischen Flüssigkeitselementen aus der anderen Phase entladen werden. Zu diesem Problem liegen interessante Mitteilungen von GRASSMANN<sup>5)</sup> vor.

Die Hauptschwierigkeit bei der praktischen Anwendung der Theorie der Grenzflächenerneuerung bildet die Bestimmung der mittleren Verweilzeit. Wir wollen nun bei den folgenden Untersuchungen die experimentellen und rechnerischen Probleme möglichst vereinfachen und übersichtlich gestalten. Dazu bedienen wir uns der Grundvorstellung der Zweifilmtheorie und führen unsere Experimente an waagerechten Grenzflächen lebhaft gerührter flüssiger Zweiphasensysteme durch. Dieser letzte Umstand hat den Vorteil, daß die an Tropfen unvermeidlichen Dichtekonvektionen vernachlässigt werden. Es soll nun zunächst die Formel für den Stoffaustausch an einer flüssig/flüssig Phasengrenze abgeleitet werden. Dabei gilt als Voraussetzung, daß der Stofftransport über die Grenze durch Diffusion geschieht. In den Phasen wird Konvektion erzeugt. Auf der Grundlage der Zweifilmtheorie nehmen wir an, daß auf jeder Seite der Phasengrenze eine Strömungsgrenzschicht und damit eine Diffusionsstrecke nach NERNST sich einstellt. Für die Diffusion in einer NERNSTschen Diffusionsgrenzschicht wenden wir das 1. FICKsche Gesetz

$$\frac{dn}{dt} = -DF \frac{dc}{\delta_N}$$

(n = Teilchenzahl, t = Zeit, D = Diffusionskoeffizient, F = Austauschfläche, c = Konzentration der diffundierenden Substanz)

an. Es sind von der diffundierenden Substanz an der Phasengrenze also zwei Diffusionsstrecken zu passieren. Unmittelbar nach Start des Austauschvorganges soll sich das Verteilungsgleichgewicht der diffundierenden Substanz an der Grenze einstellen. Schematisch (wir betrachten lineare Konzentrationsänderungen in den Diffusionsstrecken!) wird für den Verteilungskoeffizienten  $\alpha = 1$  der Vorgang in Abb. 1 dargestellt. Die NERNSTsche Diffusionsgrenzschicht liegt in der Größenordnung von  $10^{-1}$  bis  $10^{-5}$  cm.

<sup>4)</sup> P. V. DANKWERTS, Ind. Engng. Chem. **43**, 1640 (1951).

<sup>5)</sup> P. GRASSMANN, Chem. Ing. Techn. **28**, 270 (1956).

Die Geschwindigkeit des Transportvorganges ist nach unseren Voraussetzungen abhängig von den Diffusionskoeffizienten  $D_1$  in der Diffusionsstrecke, zugehörig zur Phase 1 und analog von  $D_2$ , zugehörig zur Phase 2. Die Diffusionskoeffizienten  $D_1$  und  $D_2$  sind unter der Annahme,

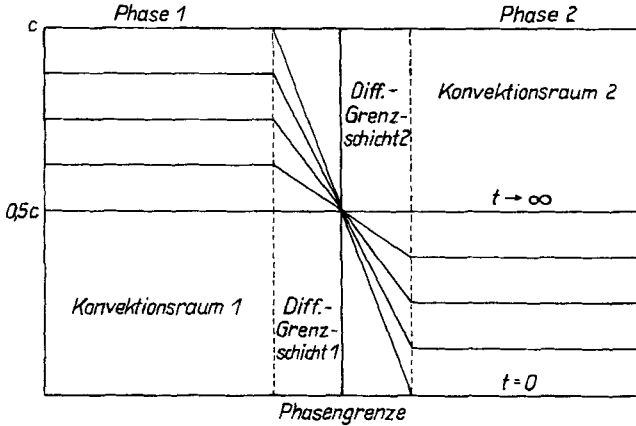


Abb. 1. Schematische Darstellung des Stoffaustausches an der flüssig/flüssig Phasengrenze bei erzwungener Konvektion in den Phasen. Der Verteilungskoeffizient  $\alpha$  der diffundierenden Substanz ist 1

daß die grenzschichtennahen Bezirke die gleichen Einflüsse auf die Diffusion ausüben wie die ausgedehnten Phasen, nach den üblichen Verfahren der Messung zugänglich. Die Hauptschwierigkeit liegt nun darin, einen exakten Wert für die NERNSTSche Diffusionsschicht aus der Grenzschichttheorie abzuleiten. Wir führen daher statt der Diffusionskoeffizienten  $D_1$  und  $D_2$  individuelle Austauschoeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  mit der Dimension [cm/sec] ein. Es gilt dann

$$dn_1 = k_1 F (c_1 - c_{g1}) dt$$

und

$$dn_2 = k_2 F (c_{g2} - c_2) dt.$$

$\frac{1}{k_1}$  und  $\frac{1}{k_2}$  sind die individuellen Filmwiderstände.

Der gesamte Widerstand der Grenzfläche gegen einen Stoffübergang ist dann

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2}.$$

Die individuellen Filmwiderstände sind nun der Messung direkt nicht zugänglich, sondern wir erhalten bei der Auswertung von Stoffübergangsmessungen immer nur totale Austauschoeffizienten, dementsprechend auch totale Filmwiderstände.

Auf Grund der Kontinuitätsgleichung ist

$$\begin{aligned} dn_1 &= dn_2 - K_1 F(c_{t1} - c_{g1}) dt \\ &= K_2 F(c_{g2} - c_{t2}) dt, \end{aligned}$$

wobei  $K_1 = K_2 = K$  ist.

( $c_t$  = Konzentration der diffundierenden Substanz in einer Phase zur Zeit  $t$ ,  $c_g$  = Konzentration der diffundierenden Substanz an der Grenze.)

Die Integration geht damit von dem Ansatz

$$\frac{dn}{dt} = K F(c_{g2} - c_{t2})$$

aus und führt unter Beachtung, daß  $dn = Vdc$ , nach einfacher Rechnung zu

$$c_{t2} = \frac{c_0}{1 + \alpha} \left( 1 - \exp - \frac{K F t}{V_2} \right),$$

wenn die Konzentrationsänderung in der Phase 2 beobachtet wird. Unter den geschilderten Voraussetzungen verläuft der Stoffübergang nach einem Exponentialgesetz und muß daher halblogarithmisch aufgetragen eine Gerade ergeben. Es soll aber hier ausdrücklich betont werden, daß das Exponentialgesetz nur dann erfüllt wird, wenn der Austauschvorgang durch einen zeitunabhängigen Stoffübergangskoeffizienten bestimmt wird und keine weiteren Abweichungen von den oben angeführten Voraussetzungen auftreten.

### Experimentelles

Die folgenden Stoffübergangsmessungen wurden mit einer Apparatur durchgeführt, deren Prinzip schon an anderer Stelle eingehend beschrieben wurde<sup>6)</sup>. Im Strahlengang eines Laboratoriumsinterferometers des VEB Carl Zeiss Jena befindet sich in einem Temperiertrog eine aus zwei Kammern bestehende Spezialküvette. Abb. 2. Die Dimension jeder Kammer beträgt: Grundfläche  $20 \times 8,5$  mm, Höhe 28 mm, Füllmenge je Phase 1,7 ml. Der Deckel der Küvette enthält die Führung für zwei Rührblechpaare zur Konvektionserzeugung. Jedes Paar besteht aus den durch zwei dünne Stege im Abstand von 5 mm ver-

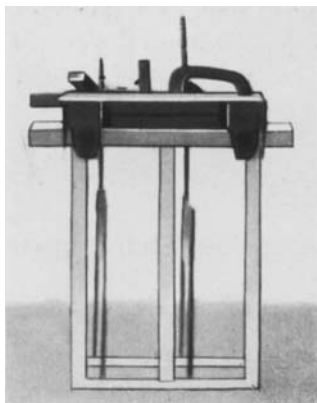


Abb. 2. Spezialküvette für interferometrische Stoffübergangsmessungen

<sup>6)</sup> H. LINDE, Mber. Dt. Akad. Wiss. 1, 586, 699 (1959) III. Intern. Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, Köln 1960, Bd. 2, S. 23.

bundenen Einzelblechen aus Platin. Der Spalt zwischen den beiden Blechen vermeidet eine direkte Beeinflussung der Phasengrenze. Die Rührbleche werden durch einen Exzenter in periodische Bewegung versetzt. Meßgröße sind die am Interferometer abgelesenen Skalenteile. Die Konzentration des diffundierenden Stoffes ergibt sich aus einer Eichkurve. Zur Auswertung werden die tabellarisierten Werte

$$1 - \frac{c_t}{c_0} = f(t)$$

auf Millimeterpapier oder halblogarithmisch aufgetragen. Die hier aufgeführten Stoffübergangsmessungen lassen sich einteilen in:

1. Messungen in reinen Zweiphasensystemen;
2. Messungen in Zweiphasensystemen unter Zusatz einer grenzflächenaktiven Verbindung im Gleichgewicht.

Als Zweiphasensystem verwendeten wir Chloroform/Äthylenglykol-Wasser-Mischungen und Tetrachlorkohlenstoff/Äthylenglykol-Wasser-Mischungen. Als diffundierende Substanzen verwendeten wir Aceton, iso-Propylalkohol und Methyläthylketon.

### Ergebnisse

Die Untersuchung von Glykol/Wasser-Mischungen als Phase hat Bedeutung für die in der Technik in großem Maßstab angewandte Extraktion von Aromaten. Wir haben zwar keine aromatischen Verbindungen im Hinblick auf den Stoffaustausch untersucht, aber die hydrodynamischen Verhältnisse an der Grenzfläche dürften in gewisser Weise übertragbar sein. Die Mischungsverhältnisse Äthylenglykol/Wasser wurden nun variiert, so daß wir vom reinen Wasser bis zum reinen Glykol die Möglichkeit haben, charakteristische Gesetzmäßigkeiten wie Struktureinflüsse und hydrodynamische Störungen leichter zu erkennen.

Tab. 1 bringt eine Auswahl von uns gemessener Stoffübergänge. Die Stoffübergänge der Tab. 1 sind sämtlich bei Gegenwart von Lecithin (0,1 mg pro Küvettenfüllung) durchgeführt. Der Grund hierfür wird weiter unten mitgeteilt.

Die Konzentrationen der diffundierenden Stoffe betragen jeweils 0,11 ml pro 3,5 ml Phase.

Nur der Stoffaustausch von Isopropanol bildet auf Grund seines ungünstigen Verteilungskoeffizienten im System  $\text{CCl}_4$ /Glykol-Wasser-mischungen eine Ausnahme. Hier werden beim Stoffübergang aus der oberen in die untere Phase 0,45 ml und bei Diffusion aus der oberen in die untere Phase 0,055 ml Isopropanol pro 3,5 ml obere bzw. untere Phase verwendet.

Tabelle 1

System + Lecithin	Diffundierende Substanz	Diffusions-Richtung	$k \cdot 10^3$ [cm <sup>2</sup> /sec]
CCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	Aceton		2,13
CCl <sub>4</sub> /Glykol 20%	Aceton		1,68
CCl <sub>4</sub> /Glykol 33,3%	Aceton		1,24
CCl <sub>4</sub> /Glykol 50%	Aceton		1,02
CCl <sub>4</sub> /Glykol 75%	Aceton		0,60
CCl <sub>4</sub> /Glykol 100%	Aceton		0,61
CCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	Aceton		1,68
CCl <sub>4</sub> /Glykol 20%	Aceton		1,36
CCl <sub>4</sub> /Glykol 33,3%	Aceton		1,04
CCl <sub>4</sub> /Glykol 50%	Aceton		0,93
CCl <sub>4</sub> /Glykol 75%	Aceton		0,59
CCl <sub>4</sub> /Glykol 100%	Aceton		0,92
CCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	iso-Propylalkohol		1,69
CCl <sub>4</sub> /Glykol 20%	iso-Propylalkohol		1,78
CCl <sub>4</sub> /Glykol 50%	iso-Propylalkohol		1,44
CCl <sub>4</sub> /Glykol 75%	iso-Propylalkohol		1,64
CCl <sub>4</sub> /Glykol 100%	iso-Propylalkohol		1,44
CCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	iso-Propylalkohol		1,77
CCl <sub>4</sub> /Glykol 20%	iso-Propylalkohol		1,77
CCl <sub>4</sub> /Glykol 33,3%	iso-Propylalkohol		1,48
CCl <sub>4</sub> /Glykol 50%	iso-Propylalkohol		1,40
CCl <sub>4</sub> /Glykol 75%	iso-Propylalkohol		1,15
CCl <sub>4</sub> /Glykol 100%	iso-Propylalkohol		2,41
CCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	Methyläthylketon		1,57
CCl <sub>4</sub> /Glykol 20%	Methyläthylketon		1,28
CCl <sub>4</sub> /Glykol 33,3%	Methyläthylketon		0,90
CCl <sub>4</sub> /Glykol 50%	Methyläthylketon		0,71
CCl <sub>4</sub> /Glykol 75%	Methyläthylketon		0,35
CCl <sub>4</sub> /Glykol 100%	Methyläthylketon		0,48
CHCl <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	Aceton		1,52
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 20%	Aceton		1,07
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 33,3%	Aceton		0,84
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 50%	Aceton		0,62
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 70%	Aceton		0,62
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 75%	Aceton		0,61
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 85%	Aceton		1,07
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 100%	Aceton		1,07
CHCl <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	Aceton		2,28
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 20%	Aceton		1,11
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 33,3%	Aceton		0,52
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 50%	Aceton		0,82
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 75%	Aceton		0,98
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 100%	Aceton		2,22

Tabelle 1 (Fortsetzung)

System + Lecithin	Diffundierende Substanz	Diffusions-Richtung	$k \cdot 10^8$ [cm/sec]
CHCl <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	iso-Propylalkohol	↓	1,83
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 20%	iso-Propylalkohol		1,68
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 33,3%	iso-Propylalkohol		1,50
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 50%	iso-Propylalkohol		1,16
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 75%	iso-Propylalkohol		1,74
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 100%	iso-Propylalkohol		6,10
CHCl <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	iso-Propylalkohol		1,70
CHCl <sub>3</sub> /Flykol 20%	iso-Propylalkohol		1,48
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 33,3%	iso-Propylalkohol		1,28
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 50%	iso-Propylalkohol		0,91
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 75%	iso-Propylalkohol		1,30
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 100%	iso-Propylalkohol		2,57
CHCl <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	Methyläthylketon		1,19
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 20%	Methyläthylketon		0,86
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 33,3%	Methyläthylketon		0,70
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 50%	Methyläthylketon		0,43
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 75%	Methyläthylketon		1,02
CHCl <sub>3</sub> /Glykol 100%	Methyläthylketon		3,17

Die Austauschkoeffizienten K sind aus der Neigung der Kurven für die halblogarithmisch aufgetragenen Transportvorgänge berechnet.

In der Tabelle geben die Pfeile die Richtung des Stoffüberganges (aus der oberen in die untere Phase und umgekehrt) an.

Die Stärke der Konvektionserzeugung ist durch die Zahl der Durchgänge pro Minute gegeben (in Tab. 1 85 Durchgänge/min). Die daraus berechneten REYNOLDSchen Zahlen  $u \cdot \frac{l}{\mu} = Re$  ( $u =$  Strömungsgeschwindigkeit,  $l =$  Kuvettendimension,  $\mu =$  kinematische Zähigkeit) sind aus der Tab. 2 zu ersehen. Alle Messungen wurden bei 20 °C durchgeführt.

Das auffälligste Ergebnis der Messungen der Tab. 1 ist die Zunahme der Austauschgeschwindigkeiten bei höheren Glykolkonzentrationen der oberen Phasen. Da aber die Viskosität der Phasen durch eine höhere Glykolkonzentration wesentlich ansteigt, ist damit auch eine Verlangsamung von Diffusionsvorgängen verbunden. Ferner werden die Diffusionsstrecken größer, da der Grenzschichtzustand durch die Viskosität beeinflusst wird.

Die Erklärung dieser zuerst unerwarteten Ergebnisse wird durch ein Phänomen gegeben, das schon 1927 von J. LANGMUIR und D. LANG-



Tabelle 2

CHCl <sub>3</sub> /Glykol-Mischungen			CCl <sub>4</sub> /Glykol-Mischungen	
% Glykol (Rest H <sub>2</sub> O)	Re <sub>Glykol</sub>	Re <sub>CHCl<sub>3</sub></sub>	Re <sub>Glykol-H<sub>2</sub>O</sub>	Re <sub>CCl<sub>4</sub></sub>
100,0	13,1	184,5	5,2	138,7
75,0	13,8	194,5	11,4	139,2
50,0	22,6	203,5	22,0	130,5
33,3	33,6	205,7	36,1	139,2
20,0	48,6	205,7	51,4	139,2
0,0	90,4	205,7	90,4	139,2

MUIR<sup>7)</sup> beschrieben wurde. Sie stellten beim Verdampfen einer Wasser-Äther-Mischung Bewegungen der Oberfläche fest, und deuteten diese Erscheinung als durch Oberflächenspannungsdifferenzen ausgelöst. Nun werden mit jeder Änderung der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit die Krümmung und die Zugkräfte der Oberfläche beeinflusst. Damit sind Tangentialbewegungen der Oberfläche verbunden. An Tropfen wurden solche Bewegungen der Oberfläche von LEWIS und PRATT<sup>8)</sup> und von GARNER<sup>9)</sup> beschrieben. Ändert sich die Oberflächenspannung schnell hintereinander, oder an mehreren Stellen der Grenze gleichzeitig, so werden die anliegenden Flüssigkeitselemente durch die von der Grenze ausgehenden Kräfte in Bewegung gesetzt. Diese Grenzflächenkonvektion

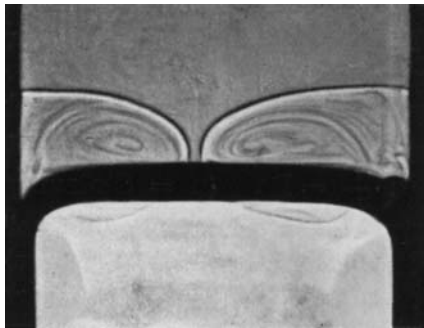


Abb. 3. Starke Wirbelbildung beim Stoffübergang von Isopropanol im Zweiphasensystem Chloroform/Glykol-Wasser-Mischung 1:1

kann sich bei geeigneten Bedingungen in Form einer Wirbelanhäufung bzw. eines Einzelwirbels zu erkennen geben. In diesem Zusammenhang sei noch auf die Arbeiten von K. SIGWART und H. NASSENSTEIN<sup>10)</sup>, H. KRÖPELIN und H. J. NEUMANN<sup>11)</sup> und H. LINDE<sup>6)</sup> hingewiesen.

Abb. 3 zeigt eine Schlierenaufnahme solch eines Wirbels, ausgelöst durch Grenzflächenkonvektion. In einer Pulfrich-Photometerküvette befindet sich als obere

<sup>7)</sup> J. LANGMUIR u. D. LANGMUIR, J. phys. Chem. **31**, 1719 (1927).

<sup>8)</sup> J. B. LEWIS u. H. R. C. PRATT, Nature [London] **171**, 1155 (1953).

<sup>9)</sup> F. H. GARNER, Chem. Ing. Techn. **29**, 18 (1957).

<sup>10)</sup> K. SIGWART u. H. NASSENSTEIN, VDI-Z. **98**, 453 (1956).

<sup>11)</sup> H. KRÖPELIN u. H. J. NEUMANN, Naturwiss. **43**, 347 (1956); **44**, 304 (1957).

Phase eine Glykol-Wasser-Mischung im Verhältnis 1:1 und als untere Phase Chloroform. Das gesamte System befindet sich in Ruhe. Die starken Wirbel werden durch einen besonderen Grenzflächenspannungsmechanismus beim Stoffübergang von Isopropanol aus der oberen in die untere Phase verursacht. Da die meisten organischen Substanzen schwach grenzflächenaktiv sind, können infolge von Konzentrationsunterschieden solcher Substanzen parallel zur Grenze beim Stoffaustausch Bewegungsvorgänge der Grenze ausgelöst werden. Diese Grenzflächenkonvektion auslösenden Konzentrationsunterschiede können sehr leicht durch die Wirkung verwirbelter erzwungener Konvektion auf die homogene Konzentrationsverteilung entstehen. Unter Umständen kann die ausgelöste Grenzflächenkonvektion intensiver als die auslösende Primärstörung sein, worauf eine selbständige Anfachung der freien Grenzflächenkonvektion erfolgt. Als Primärstörung können offensichtlich bereits die Fluktuationen wirksam werden. Mit dieser Grenzflächenkonvektion ist eine wesentliche Beschleunigung des Stoffaustausches an der Grenze verbunden. Die Gegenwart grenzflächenaktiver Stoffe im Phasengleichgewicht oder von stabilen Adsorptionsschichten (z. B. Proteine) setzt die freie Energie der Grenze so weit herab, daß die schwach grenzflächenaktiven Verbindungen (z. B. Isopropanol, Aceton, Methyläthylketon) weitgehend wirkungslos bleiben und der Stofftransport wieder den idealen Verhältnissen (laminare Diffusionsstrecken) angenähert wird. Es muß aber hier ausdrücklich betont werden, daß die Verminderung der Beschleunigung in der gemessenen Größenordnung des Stoffaustausches an der flüssig/flüssig Phasengrenze durch grenzflächenaktive Zusätze nicht durch eine sterische Hinderung der Diffusion über die Grenze erfolgen kann, da der Filmaufbau an solchen Grenzen im Gegensatz zur Oberfläche weitgehend gasförmig ist. Solche Filme können durch ihre geringe Packungsdichte kein wesentliches Hindernis für die über die Grenze diffundierenden Moleküle darstellen. Die Zunahme der Austauschgeschwindigkeit bei höheren Glykolkonzentrationen erklärt sich somit zwanglos aus einer geringeren Adsorption des Lecithins.

Es bleibt also die erstaunliche Tatsache, daß die wirbelartigen Störungen beim Stoffaustausch so „energiereich“ sind, um selbst Diffusionsstrecken im stark viskosen Medium leicht zu überbrücken. Dabei werden oft 20mal größere Austauschgeschwindigkeiten erreicht, als unter laminaren Verhältnissen. Erwähnt sei noch, daß die Grenzflächenspannungsänderungen, welche notwendig sind, um solche Vorgänge auszulösen, unter der Nachweisbarkeitsgrenze mit den üblichen Methoden liegen.

Die Messungen beweisen eindeutig, daß bei bestimmten Zusammensetzungen der Zweiphasensysteme der Stoffaustausch unter keinen Umständen den oben aufgestellten Forderungen entspricht. Die graphische Darstellung solcher Stoffübergangsmessungen zeigt dann oft einen nichtexponentiellen Charakter. Wir konnten aber auch in mehreren Fällen Stoffübergänge mit Grenzflächenkonvektion messen, welche nach einer Exponentialfunktion ablaufen. Hier liegt dann eine enge Kopplung der Grenzflächenkonvektion der flüssig/flüssig Phasengrenze an die Schubspannung der erzwungenen Konvektion vor. Der Nachweis solcher konvektiven Störungen läßt sich durch die Anwendung der verschiedenen Schlierenverfahren erbringen, worauf hier aber nicht näher eingegangen werden soll.

Die Werte der Tab. 1 zeigen bis zu einer Glykolkonzentration von 50% den zu erwartenden Gang. Das bedeutet das Vorliegen keiner oder nur konstanter konvektiver Störung der Phasengrenze. Wir haben durch die kontinuierliche Änderung des Zweiphasensystems die Möglichkeit, den Stoffübergang in seiner Abhängigkeit von charakteristischen Einflußgrößen zu überprüfen. Diese sind:

1.  $k_1, k_2$  [cm/sec]

2.  $u_1, u_2$  [cm/sec]

2.  $D_1, D_2$  [cm<sup>2</sup>/sec]

4.  $l_1, l_2$  [cm]

5.  $\nu_1, \nu_2$  [cm<sup>2</sup>/sec]

( $u$  = Strömungsgeschwindigkeit,  $l$  = Küvettendimension,  $\nu$  = kinematische Zähigkeit).

Nach den  $\pi$ -Theorem der Ähnlichkeitstheorie ist die Zahl der unabhängigen Variablen gleich der Zahl der Grundgrößen abzüglich der Anzahl der Grundeinheiten [cm, g, sec].

Damit sind in unserem Fall 3 dimensionslose Kennzahlen zu erwarten. Es ist dies die Kombination  $Sh = f(Re, Sc)$  oder  $Sh = A \cdot Re^b Sc^c \cdot \left(\frac{k \cdot l}{D} = Sh = \text{SHERWOODSche Zahl}, Re = \text{REYNOLDSche Zahl}, Sc \frac{\nu}{D} = \text{SCHMIDTSche Zahl}\right)$ .

Unter Berücksichtigung der Filmwiderstände können wir den totalen Widerstand der Grenzfläche gegenüber einem Stoffaustausch schreiben als:

$$\frac{1}{K_{\text{tot}}} = \frac{l_1}{Sh_1 D_1} + \frac{l_2}{Sh_2 D_2}$$

Angewandt auf unsere Stoffübergangsmessung bleibt der eine Summand dieser Gleichung konstant, da ja nur die wäßrigen Phasen in ihrer Zu-

sammensetzung geändert werden. Wir erhalten daher

$$\frac{1}{K} = \text{const} + \frac{l_1}{Sh_1 D_1},$$

oder ausführlich

$$\frac{1}{K} = \text{const} + \frac{l_1}{A_1 Sc_1^b \cdot Re_1^c D_1}.$$

Zur Auswertung dieser Gleichung bestimmten wir die erforderlichen Diffusionskoeffizienten und kinematischen Zähigkeiten (Tab. 3).

Tabelle 3

Acetondiffusion bei 20 °C in der wäßrigen Phase des Systems	Diffusionskoeffizient D[cm <sup>2</sup> /sec]	$\frac{\nu}{D} = Sc$	Re
Chloroform/Wasser	4,88 · 10 <sup>-6</sup>	0,205 · 10 <sup>4</sup>	90,4
Chloroform/Glykol 20%	4,60 · 10 <sup>-6</sup>	0,404 · 10 <sup>4</sup>	48,6
Chloroform/Glykol 33,3%	4,48 · 10 <sup>-6</sup>	0,600 · 10 <sup>4</sup>	33,6
Chloroform/Glykol 50%	4,32 · 10 <sup>-6</sup>	0,929 · 10 <sup>4</sup>	22,6
Methyläthylketondiffusion bei 20 °C			
Chloroform/Wasser	5,00 · 10 <sup>-6</sup>	0,200 · 10 <sup>4</sup>	90,4
Chloroform/Glykol 20%	3,70 · 10 <sup>-6</sup>	0,503 · 10 <sup>4</sup>	48,6
Chloroform/Glykol 33,3%	2,95 · 10 <sup>-6</sup>	0,910 · 10 <sup>4</sup>	33,6
Chloroform/Glykol 50%	1,50 · 10 <sup>-6</sup>	2,670 · 10 <sup>4</sup>	22,6
iso-Propylalkoholdiffusion bei 20 °C			
Chloroform/Wasser	4,20 · 10 <sup>-6</sup>	0,236 · 10 <sup>4</sup>	90,4
Chloroform/Glykol 20%	3,00 · 10 <sup>-6</sup>	0,620 · 10 <sup>4</sup>	48,6
Chloroform/Glykol 33,3%	2,35 · 10 <sup>-6</sup>	1,150 · 10 <sup>4</sup>	33,6
Chloroform/Glykol 50%	1,10 · 10 <sup>-6</sup>	3,640 · 10 <sup>4</sup>	22,6

Der funktionelle Zusammenhang der dimensionslosen Kennzahlen ist erfüllt für  $b = 1/3$  und  $c = 1$ . Abb. 4 zeigt die Funktion  $\frac{1}{K} = f\left(\frac{1}{D_1 Re_1 Sc_1^{1/3}}\right)$  für den Stoffübergang im System Chloroform/Glykol-Wassermischung. Die  $A_1$ -Werte sind so bestimmt, daß die Forderung

$$\frac{1}{K} - \frac{l_1}{A_1 Re_1 Sc_1^{1/3}} = \text{const}$$

für jede Gerade am besten erfüllt wird. Für andere Werte der SCHMIDT-schen und REYNOLDSchen Zahlen als  $Sc^{1/3}$  und Re ergibt sich kein linearer Verlauf des funktionellen Zusammenhanges dieser Messungen. Der Wert  $Sc^{1/3}$  ist das aus der Theorie (siehe W. VIELSTICH)<sup>12)</sup> abgeleitete Verhältnis der Strömungsgrenzschicht zur Diffusionsgrenzschicht  $\frac{\delta_{Pr}}{\delta_N}$

<sup>12)</sup> W. VIELSTICH, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. **57**, 646 (1953).

Die Kenntnis von  $k_1$  gibt uns ferner die scheinbare Diffusionsstrecke nach  $\delta_N$  an, da  $\frac{D_1}{k_1} \sim \delta_{N1}$  ist.

Berechnung des nichtexponentiellen konvektiven Stoffüberganges. Abb. 5 zeigt konvektive Stoffübergänge, die halblogarithmisch aufgetragen, beträchtlich vom idealen Zustand abweichen. Es ist nun notwendig, derartige Messungen durch entsprechende Parameter zu beschreiben.

Dazu wollen wir die zugehörige Funktion aus möglichst einfachen und eindeutigen Ansätzen ableiten. Es ist sicher richtig, wenn wir von der Voraussetzung ausgehen, daß das als Triebkraft des Stoffaustausches an der Grenze notwendige Konzentrationsgefälle der diffundierenden Substanz auch verantwortlich für die Entstehung der Grenzflächenkonvektion ist. Denn nur innerhalb eines solchen Gefälles können

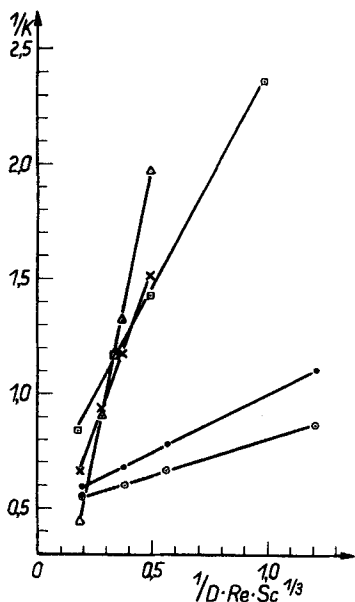


Abb. 4.  $\times$  Transport von Aceton $\downarrow$  über die Grenze  $\text{CHCl}_3$ /Glykollmischung  $A_1 = 0,29$ ,  $\triangle$  Transport von Aceton $\uparrow$  über die Grenze  $\text{CHCl}_3$ /Glykollmischung  $A_1 = 0,16$ ,  $\circ$  Transport von Isopropanol $\downarrow$  über die Grenze  $\text{CHCl}_3$ /Glykollmischung  $A_1 = 2,50$  · Transport von Isopropanol $\uparrow$  über die Grenze  $\text{CHCl}_3$ /Glykollmischung  $A_1 = 1,60$ ,  $\square$  Transport von Methyläthylketon $\downarrow$  über die Grenze  $\text{CHCl}_3$ /Glykollmischung  $A_1 = 0,43$

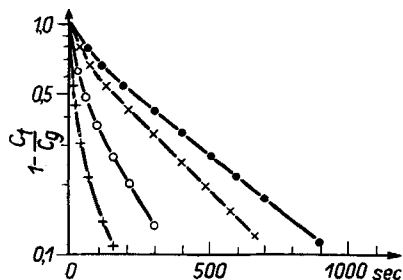


Abb. 5. Stoffübergänge von Isopropanol im System  $\text{CHCl}_3$ /Wasser aus der oberen in die untere Phase.  $\bullet$  0,05 ml Isopropanol/3,5 ml Wasser,  $\times$  0,08 ml Isopropanol/3,5 ml Wasser,  $\circ$  0,11 ml Isopropanol/3,5 ml Wasser,  $+$  0,15 ml Isopropanol/3,5 ml Wasser

sich die notwendigen Schwankungen ausbilden, um tangentielle Unterschiede der Grenzflächenspannung hervorzurufen. Die konvektive Bewegung der Grenze baut nun das bestehende Konzentrationsgefälle ebenfalls ab. Daher kann die insgesamt zur Verfügung stehende Konzentrationsdifferenz formal in ein für die normale Diffusion und in ein für den konvektiven Stofftransport wirksames Gefälle unterteilt werden. Die Dif-

fusion und der konvektive Stoffaustausch laufen mit stark unterschiedlicher Geschwindigkeit ab und beeinflussen sich in der Weise, daß sie sich gegenseitig begrenzen und bedingen. Betrachten wir den konvektiven Austausch, so müssen wir vom Gesamtkonzentrationsgefälle die Triebkraft für die laminare Diffusion abziehen. Also

$$V \frac{dc}{dt} \text{ turb} = -FK_{\text{turb}} \Delta c_{\text{turb}} + FK_{\text{turb}} \Delta c_{\text{lam}} \tag{1}$$

und für den Diffusionsvorgang

$$V \frac{dc}{dt} \text{ lam} = -FK_{\text{lam}} \Delta c_{\text{lam}} . \tag{2}$$

Entsprechend müssen wir verfahren, wenn nur der Stoffübergang durch Diffusion erfaßt werden soll. Die Änderung von  $\Delta c = c_{\text{Grenze}} - c_{\text{Phase}}$  hängt nur von  $c_{\text{Phase}}$  ab. Daher ist  $\frac{d\Delta c}{dt} = \frac{dc_{\text{Phase}}}{dt}$ .

Es wird also vom Gesamtkonzentrationsgefälle bei der Berechnung des konvektiven Austausches die Triebkraft für die laminare Diffusion in Abhängigkeit von der Zeit abgezogen. Analog verfährt man bei der Betrachtung des Stoffüberganges durch Diffusion. Differenziert man Gl. (1) nach t, so resultiert

$$\frac{d^2c_{\text{turb}}}{dt^2} = \frac{FK_{\text{turb}}}{V} \frac{dc_{\text{turb}}}{dt} + \frac{FK_{\text{turb}}}{V} \frac{dc_{\text{lam}}}{dt} .$$

Setzen wir in diese Gleichung das Resultat der Gleichsetzung von Gl. (1) und (2), so erhalten wir eine Differentialgleichung 2. Ordnung:

$$\frac{d^2c_{\text{turb}}}{dt^2} + \left[ \frac{FK_{\text{turb}}}{V} + \frac{FK_{\text{lam}}}{V} \right] \frac{dc_{\text{turb}}}{dt} + \frac{F^2K_{\text{lam}} \cdot K_{\text{turb}}}{V^2} \Delta c_{\text{turb}} = 0 .$$

Aus der EULERSCHEN charakteristischen Gleichung  $\lambda^2 + a\lambda + b = 0$  findet man die Wurzeln

$$\lambda_{1,2} = -\frac{FK_{\text{lam}} + FK_{\text{turb}}}{2V} \pm \sqrt{\left( \frac{F[K_{\text{lam}} + K_{\text{turb}}]}{2V} \right)^2 - \frac{F^2K_{\text{turb}} \cdot K_{\text{lam}}}{V^2}} = a + b .$$

Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung ist somit

$$c_t = \bar{X} e^{\lambda_1 t} + \bar{Y} e^{\lambda_2 t} .$$

Nach dem Wurzelsatz des VIËTA ergibt sich sofort

$$\lambda_1 = -\frac{FK_{\text{turb}}}{V} ; \lambda_2 = -\frac{FK_{\text{lam}}}{V}$$

und damit als spezielle Lösung

$$1 - \frac{c_t(1 + \alpha)}{c_0} = X \exp -\frac{FK_{\text{turb}} t}{V} + (1 - X) \exp -\frac{FK_{\text{lam}} t}{V}$$

$$0 < X < 1 .$$

Allerdings bietet uns der unaufgelöste Wurzelausdruck für praktische Zwecke einen Vorteil. Schreiben wir nämlich

$$1 - \frac{c_2 t (1 + \alpha)}{c_0} = e^{-a t} (X e^{+ b t} + (1 - X) e^{- b t}),$$

( $\alpha$  = Verteilungskoeffizient der diffundierenden Substanz im Gleichgewicht)

so haben wir in der Berechnung der Anfangsneigung der gemessenen Kurven für kleine Zeiten eine bequeme Methode, die Größe  $K_{\text{turb}} + K_{\text{lam}}$  zu erhalten, da der Klammerausdruck  $\sim 1$  ist, wenn  $X$  in der Größenordnung von 0,5 liegt. Diese trifft für viele konvektive Stoffübergänge zu und es wird hierdurch die Bestimmung der Parameter aus den

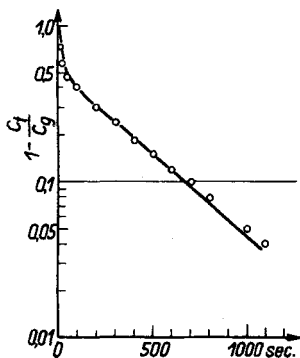


Abb. 6. Stoffübergang von Aceton im System Tetrachlorkohlenstoff/Wasser aus der unteren in die obere Phase. o = Meßpunkte, ausgezogene Kurve ist berechnet mit den

Parametern  $\alpha = 0,5$ ;

$K_{\text{lam}} = 1 \cdot 10^{-3}$ ,

$K_{\text{turb}} = 5 \cdot 10^{-2}$  [cm/sec]

gemessenen Kurven wesentlich erleichtert. Die aufgestellte Formel gilt allgemein für alle konvektiven Stoffübergänge mit nicht-exponentiellem Funktionsverlauf. Sie sind also gekennzeichnet durch eine größere Steilheit der Kurven bei kleineren Zeiten (entsprechend einem schnelleren Stoffübergang) und einem Auslauf, der weitgehend durch den Stoffübergang durch laminare Diffusion bedingt ist. Abb. 6 bringt ein Beispiel für einen gemessenen turbulenten, nichtexponentiellen Stoffaustausch von Aceton aus einer Tetrachlorkohlenstoffphase in eine wäßrige Phase mit den Parametern  $X = 0,5$ ;  $K_{\text{lam}} = 1 \cdot 10^{-3}$  [cm/sec] und  $K_{\text{turb}} = 5 \cdot 10^{-2}$  [cm/sec] der ausgezogenen Kurve.

Die hier aufgestellte Gleichung für den turbulenten Austausch an einer flüssig/flüssig Phasengrenze ist die einfachste mögliche Wiedergabe des Funktionsverlaufes. Sie

macht keine weiteren Aussagen über Grenzschichtdicken, die Abhängigkeit der Stoffübergangsgeschwindigkeit von der Konzentration des gelösten Stoffes und über den Mechanismus der Grenzflächenkonvektion. Über diese Berechnungsmöglichkeiten wurde an anderer Stelle berichtet<sup>6)</sup>.

*Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen, technischen und medizinischen Institute.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. August 1961.