



Experimentelle Untersuchungen zur Strukturbildung unter stationärer solutaler Marangoni-Instabilität

Von der
Fakultät Maschinenwesen
der
TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DRESDEN
angenommene

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

Dipl.-Ing. Karin Schwarzenberger
geb. am 17.01.1984 in Oberviechtach

Erster Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Stefan Odenbach

Zweiter Gutachter: Dr. rer. nat. habil. Reinhard Miller

Tag der Einreichung: 20.08.2015

Tag der Verteidigung: 23.11.2015

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. An erster Stelle gilt mein Dank Dr. Kerstin Eckert, die mich während meiner Promotion als Arbeitsgruppenleiterin wissenschaftlich begleitet und bei allen Fragestellungen oder Problemen kompetent betreut hat. Durch ihre fachliche Expertise und ihr Gespür für interessante Forschungsrichtungen konnte ich meine Arbeit von Anfang an zielführend orientieren. Zudem haben die Einbindung in ihr bestehendes wissenschaftliches Netzwerk, ihr strukturiertes Arbeiten und immer konstruktives Feedback wesentlich dazu beigetragen, dass ich mich während meiner Promotion auch persönlich weiterentwickeln konnte. Prof. Dr. Stefan Odenbach als Erstgutachter und betreuenden Hochschullehrer möchte ich meinen Dank aussprechen für seinen Blick auf meine Arbeit aus einem reichen Erfahrungsschatz und für die hilfreichen Tipps und Hinweise in den Doktorandenrunden. Von seiner Anleitung bei der Vorbereitung von Vorträgen und Veröffentlichungen sowie von dem vielfältigen Weiterbildungsangebot in meiner Zeit hier am Lehrstuhl habe ich deutlich profitiert. Bei Dr. Reinhard Miller möchte ich mich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Besonders wertvoll war die enge Zusammenarbeit mit den Projektpartnern Dr. Thomas Köllner und Dr. Thomas Boeck (TU Ilmenau). Die detaillierten Einblicke durch die Verknüpfung von Experiment und Simulation haben ein tieferes Verständnis der komplexen Strukturbildungsprozesse erst möglich gemacht. Ein großer Dank gilt Dr. Thomas Köllner für sein aufmerksames Hinterfragen experimenteller Beobachtungen und für sein stetiges Interesse – auch an weiterführenden Versuchen, die nicht in direktem Zusammenhang zu den Simulationen standen. Der DFG möchte ich meinen Dank aussprechen für die Finanzierung dieses Projektes im Rahmen des SPP 1506. Allen Mitgliedern des SPP 1506 danke ich für die angenehme wissenschaftliche Atmosphäre und den interdisziplinären Einblick in die breit gefächerten Arbeiten. Eine weitere ertragreiche Kooperation innerhalb des SPP 1506, über die ich mich sehr gefreut habe, ergab sich mit Dr. Sebastian Aland (TU Dresden). Seine Phasenfeldsimulationen begleiteten und erweiterten die Untersuchungen zu den Tropfenrelaxationsoszillationen.

Bei meiner Arbeit konnte ich an die frühen Experimente unter Prof. Dr. Hartmut Linde anknüpfen. Dr. Kerstin Eckert arbeitete bereits seit vielen Jahren mit Prof. Dr. Hartmut Linde zusammen und ich freue mich sehr, dass ich diese Kooperation

im Rahmen meiner Promotion aufnehmen durfte. Das umfangreiche Wissen von Prof. Dr. Hartmut Linde auf dem Gebiet der Marangoni-getriebenen Strukturbildung und seine experimentellen Erfahrungen erleichterten mir erheblich den Zugang zu diesem Thema und die Ausrichtung meiner Versuche. Ich danke ihm vielmals für die zahlreichen ergiebigen Diskussionen.

Meinen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für Magnetofluidynamik, Mess- und Automatisierungstechnik möchte ich meinen Dank aussprechen für das freundliche Miteinander und für ihre Hilfe bei jeglichen Problemen des wissenschaftlichen Alltags. Hervorheben möchte ich dabei Sylvia Türk, Jens Mokronowski und Ulf Neumann, die sich um alle verwaltungsbezogenen Abläufe und technischen Fragestellungen am Lehrstuhl kümmern und uns so den Rücken frei halten. Den Mitarbeitern des Werkstattverbundes des Mollier-Baus und der Chemikalien- und Glasausgabe der TU Dresden danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die fachkundige Beratung, ohne die die Vorbereitung und Durchführung meiner Versuche deutlich erschwert worden wäre.

Zudem bedanke ich mich ganz herzlich bei den ehemaligen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik, die mich bereits während meiner Studienzeit begleitet haben und mir immer noch ein freundschaftliches Verhältnis bereitstellen. Vor allem möchte ich Dr. Frank Babick danken, durch den ich eine wissenschaftliche Fortführung des Studiums in der Promotion überhaupt erst in Betracht gezogen habe.

Abschließend danke ich meiner Familie, meinen Eltern und Geschwistern, die mich stets und in jeder Hinsicht unterstützen. Ich danke meinen Kindern, die mir immer wieder vor Augen führen, dass es auch Wichtigeres gibt als die Arbeit. Mein größter Dank gilt meinem Mann Michael, der mir in allen Höhen und Tiefen des Lebens Halt gibt und mir stets mit Liebe, Geduld und Verständnis zur Seite steht.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
Häufig verwendete Symbole	vii
1 Einleitung	1
1.1 Forschungsumfeld und Motivation	1
1.1.1 Rayleigh-Bénard und Bénard-Marangoni-Instabilität	2
1.1.2 Rayleigh-Taylor-Instabilität	4
1.1.3 Doppelt diffusive Instabilität	6
1.1.4 Motivation aus technologischer Sicht	7
1.1.5 Einbettung der Arbeit	8
1.2 Struktur der Arbeit	8
2 Theoretische Grundlagen zur solutalen Marangoni-Instabilität	10
2.1 Allgemeine Grundlagen zu fluiden Grenzflächen	10
2.1.1 Grenzflächenspannung und grenzflächenaktive Stoffe	10
2.1.2 Marangoni-Effekt	13
2.1.3 Solutele Marangoni-Instabilität	14
2.2 Mathematische Modellierung	15
2.3 Lineare Stabilitätsanalyse	19
2.4 Strukturbildung	22
2.4.1 Oszillatorisches Regime	22
2.4.2 Stationäres Regime	24
2.4.2.1 Marangoni-Rollzellen	25
2.4.2.2 Synchronisierte Relaxationssoszillationswellen	28
2.4.2.3 Relaxationssoszillationen als Strukturtyp	28
2.4.2.4 Relaxationssoszillationen als Ausdruck der zeitlichen Pe- riodizität der Strukturen	31
2.4.3 Selbstähnlichkeit	33
3 Thesen der Arbeit	36
4 Materialien und Methoden	38
4.1 Verwendete Stoffsysteme	38

4.2	Experimentelle Behälter	43
4.2.1	Rechteckküvetten	43
4.2.1.1	Überschiebungsapparatur	43
4.2.1.2	Kippüberschichtung	45
4.2.2	Hele-Shaw Zelle	46
4.2.2.1	Überschichtung durch Spreiten der organischen Phase	46
4.2.2.2	Überschichtung durch Gegenfüllen der Phasen	48
4.2.3	Tropfen und Blasen	49
4.3	Messmethoden	50
4.3.1	Shadowgraph	50
4.3.2	Particle Image Velocimetry	53
4.3.3	Optisches Strömungsfeld	56
5	Ergebnisse und Diskussion	57
5.1	Hierarchische Rollzellenkonvektion	57
5.1.1	Struktur in der Grenzfläche	57
5.1.1.1	Zeitliche Entwicklung	57
5.1.1.2	Längenskalen	59
5.1.1.3	Abhängigkeit von der Marangoni-Triebkraft	60
5.1.1.4	Geschwindigkeitsfeld an der Grenzfläche	62
5.1.2	Struktur senkrecht zur Grenzfläche	64
5.1.2.1	<i>Dünne</i> und <i>vertikal</i> orientierte Hele-Shaw Zelle	64
5.1.2.2	<i>Dünne</i> und <i>horizontal</i> orientierte Hele-Shaw Zelle	68
5.1.2.3	<i>Dicke</i> und <i>vertikal</i> orientierte Hele-Shaw Zelle	68
5.1.2.4	<i>Dicke</i> und <i>horizontal</i> orientierte Hele-Shaw Zelle	71
5.1.2.5	Diskussion des Vergleichs von Hele-Shaw Experiment und Simulation	73
5.2	Relaxationsoszillationswellen	74
5.2.1	Zeitliche Entwicklung an der ausgedehnten Grenzfläche	75
5.2.2	Zeitliche Entwicklung in den schmalen Küvetten	77
5.2.3	Charakterisierung der ROW	78
5.2.4	Diskussion der Transition zu ROW	80
5.3	Relaxationsoszillationen	81
5.3.1	Anfangsspreitungen	82
5.3.2	Relaxationsoszillationen im stationären Regime der solutalen Ma- rangoni-Instabilität	86
5.3.2.1	Spreitungen	86
5.3.2.2	Pulsierendes Netzwerk	88
5.3.2.3	Möglicher Mechanismus der Relaxationsoszillationen	90

5.3.3 Relaxationsoszillationen durch Rayleigh-Konvektion im Marangoni-stabilen System	92
5.3.3.1 Zeitliche Entwicklung der Strukturen an der ausgedehnten Grenzfläche	93
5.3.3.2 Mechanismus der Rayleigh-getriebenen Relaxationsoszillationen in der Hele-Shaw Zelle	96
5.4 Zeitliche Periodizität	100
5.4.1 Reiner Stoffübergang	100
5.4.1.1 Rechteckküvetten	102
5.4.1.2 Hele-Shaw Zelle	104
5.4.1.3 Tropfen und Blasen	106
5.4.1.4 Vergleich mit Simulationen an Tropfen und Blasen	113
5.4.1.5 Diskussion der zeitlichen Periodizität im Stoffübergangssystem	117
5.4.2 Reaktiver Stoffübergang	118
5.4.2.1 Chemisches System	119
5.4.2.2 Charakteristische Stadien der Konvektion	120
5.4.2.3 Regime der Marangoni-Rollzellen	123
5.4.2.4 Regime der Fingerkonvektion	131
5.4.2.5 Diskussion der Beobachtungen im reaktiven System	133
6 Zusammenfassung und Ausblick	137
6.1 Zusammenfassung	137
6.2 Ausblick	142
6.2.1 Offene Fragestellungen zur Klassifizierung der Strukturen	142
6.2.2 Erweiterte experimentelle Untersuchungen	143
Literaturverzeichnis	145
Abbildungsverzeichnis	163
Tabellenverzeichnis	174
Anhang	175
A Stoffdaten	176
A.1 System Aceton/Glycerin-Wasser-Mischung mit Essigsäure	176
A.2 System Isopentanol/Wasser mit Natriumdodecylsulfat (SDS)	178
A.3 System Cyclohexanol/Wasser mit Isopropanol	179
A.4 System Paraffinöl/Wasser mit Isopropanol	181

A.5	Reaktives System	183
A.6	Reinheit der Substanzen	185
B	Auswertemethoden	186
B.1	Größe der hierarchischen Marangoni-Rollzellen	186
B.2	Größe der Anfangsspreitungen	187

Häufig verwendete Symbole

Lateinische Buchstaben

C	Konzentration	[mol/l]
c	Dimensionslose Konzentration	
D	Diffusionskoeffizientenverhältnis	
d	Schichthöhenverhältnis	
$D^{(i)}$	Diffusionskoeffizient in Phase (i)	[m ² /s]
$d^{(i)}$	Schichthöhe der Phase (i)	[m]
G	Grashof-Zahl	
H	Verteilungskoeffizient	
L	Länge	[m]
$L_{x,y}$	Horizontale Ausdehnung in X, Y -Richtung	[m]
$l_{x,y}$	Dimensionslose horizontale Ausdehnung in x, y -Richtung	
M	Molare Masse	[g/mol]
Ma	Marangoni-Zahl	
Ma_{eff}	Effektive Marangoni-Zahl	
Ma_r	Relative Marangoni-Zahl	
Mo	Morton-Zahl	
n	Stoffmenge	[mol]
P	Druck	[Pa]
p	Dimensionsloser Druck	
Ra	Rayleigh-Zahl	
Sc	Schmidt-Zahl	
T	Absolute Temperatur	[K]
t	Dimensionslose Zeit	
U	Geschwindigkeit	[m/s]
u	Dimensionslose Geschwindigkeit	
v	Phasengeschwindigkeit	[m/s]
X, Y, Z	Ortskoordinaten	[m]
x, y, z	Dimensionslose Ortskoordinaten	

$y^{(i)}$ Volumenkonzentration in Phase (i) [Vol.-%]

Griechische Buchstaben

α Wellenzahl [1/m]

α_c Koeffizient der Grenzflächenspannungsänderung [l/mol]

β Verhältnis der solutalen Volumenexpansionskoeffizienten

$\beta_c^{(i)}$ Solutaler Volumenexpansionskoeffizient in Phase (i) [l/mol]

η Dimensionslose Zellhöhe

Γ Exzesskonzentration an der Grenzfläche [mol/m²]

γ Vorfaktor im Darcy-Reibungsterm des Hele-Shaw Modells

γ_s Oberflächenspannung [N/m]

λ Wellenlänge [m]

λ_F Dimensionslose Wellenlänge aus dominanten Fourier-Moden

λ_{min} Kleinste anregbare Wellenlänge [m]

μ Verhältnis der dynamische Viskositäten

$\mu^{(i)}$ Dynamische Viskosität der Phase (i) [Pa·s]

ν Verhältnis der kinematischen Viskositäten

$\nu^{(i)}$ Kinematische Viskosität der Phase (i) [m²/s]

ρ Dichteverhältnis

$\rho^{(i)}$ Dichte der Phase (i) [kg/m³]

σ Grenzflächenspannung [N/m]

τ Zeit [s]

ε Halbe Spaltbreite der Hele-Shaw Zelle [m]

Abkürzungen

2D Zweidimensional

3D Dreidimensional

HS Hele-Shaw

PIV Particle Image Velocimetry

RC Marangoni-Rollzellen

RO_{RC} Relaxationsoszillationen der Marangoni-Rollzellen

ROW Relaxationsoszillationswellen

Konstanten

π Kreiszahl [≈ 3.14]

g Erdbeschleunigung [≈ 9.81 m/s²]

<i>i</i>	Imaginäre Einheit	$[\sqrt{-1}]$
<i>R</i>	Universelle Gaskonstante	$[\approx 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$

Indizes

(1)	Untere Phase
(2)	Obere Phase
(<i>i</i>)	Größe in Phase (<i>i</i>)
0	Grund-/Anfangszustand
~	Referenzeinheit zur Entdimensionierung
<i>cr</i>	Kritische physikalische Größe
<i>diff</i>	Diffusiv
<i>eq</i>	Gleichgewicht
<i>int</i>	Referenzgröße in Grenzflächeneinheiten
<i>of</i>	Optische Strömung
<i>p</i>	Peripherie
<i>ref</i>	Referenzwert
<i>S</i>	Oberfläche, Grenzfläche
<i>z</i>	Zentrum
-I	Erste Hierarchieebene
-II	Zweite Hierarchieebene
-III	Dritte Hierarchieebene

Mathematische Symbole

Δ	Differenz
<i>exp</i>	Exponentialfunktion mit der eulerschen Zahl als Basis
<i>ln</i>	Natürlicher Logarithmus
∇	Nabla-Operator
∂	Partielle Ableitung
$\partial_a = \frac{\partial}{\partial a}$	Partielle Ableitung nach der Größe <i>a</i>
\propto	Proportional
<i>erf</i>	Fehlerfunktion
<i>erfc</i>	Komplementäre Fehlerfunktion

Vektoren und Matrizen werden in dieser Arbeit **fettgedruckt** dargestellt.

1 Einleitung

1.1 Forschungsumfeld und Motivation

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind systematische Untersuchungen zum Marangoni-Effekt beim Stoffübergang. Der Marangoni-Effekt beschreibt eine Strömung aufgrund lokaler Inhomogenitäten der Oberflächen- (γ_s) oder Grenzflächenspannung (σ), die durch Temperatur- (thermokapillare Konvektion) oder Konzentrationsgradienten (solutokapillare Konvektion) entlang der Grenzfläche verursacht werden. Die Entdeckung des Marangoni-Effekts geht historisch zurück auf Thomson [1] und Marangoni [2]. Diese Arbeiten untersuchen die spontane Ausbreitung einer organischen Flüssigkeit, die auf eine Wasseroberfläche aufgebracht wird, und bringen die Bewegung mit den unterschiedlichen Oberflächenspannungen der beiden Flüssigkeiten in Verbindung.

Anders als in der oben beschriebenen Situation liegen beim Wärme- oder Stoffübergang zwischen zwei Phasen Temperatur- bzw. Konzentrationsgradienten *vertikal* zur Grenzfläche vor. Infinitesimale Störungen können die vertikalen Gradienten wiederum zu Gradienten entlang der Grenzfläche umwandeln. Wie in Kap. 2.3 ausgeführt wird, kann die resultierende Bewegung entlang der Grenzfläche in Abhängigkeit von den Materialparametern und der Stoffübergangsrichtung verstärkt werden. In diesem Fall tritt *Marangoni-Instabilität* ein und charakteristische Konvektionsstrukturen bilden sich aus.

Die Strukturbildung durch Marangoni-Instabilität steht im Mittelpunkt dieser Arbeit. Neben der Marangoni-Instabilität existiert jedoch ein weites Feld von hydrodynamischen Instabilitäten, die ebenfalls zu Strukturbildung in Raum und/oder Zeit führen. Prominente Beispiele hierfür sind

- die viskose Fingerbildung bei der Verdrängung einer hochviskosen Flüssigkeit in einem porösen Medium durch eine niedrigviskose Flüssigkeit,
- die Kelvin-Helmholtz-Instabilität zweier Fluidschichten mit unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten,
- die Rayleigh-Taylor-Instabilität zweier Fluidschichten unterschiedlicher Dichte im Schwerkraftfeld,

- die ebenfalls auftriebsbedingte Rayleigh-Bénard-Instabilität in von unten beheizten Fluidschichten,
- die doppelt diffusive Instabilität, bei der eine auftriebsbedingte Konvektion durch unterschiedliche Diffusivitäten zweier dichtebeeinflussender Parameter, wie Temperatur und Konzentration, verursacht wird.

Für die Untersuchungen zur solutalen Marangoni-Instabilität im Rahmen dieser Arbeit sind vor allem die Wechselwirkungen mit Auftriebseffekten, d.h. Rayleigh-Bénard- und Rayleigh-Taylor-ähnlichen Instabilitäten sowie doppelt diffusiver Konvektion von Bedeutung, da sich als Folge der Konzentrationsgradienten beim Stoffübergang auch Dichtegradienten in den Fluidschichten ergeben. Im Ergebnisteil dieser Arbeit werden deshalb die experimentellen Beobachtungen auch im Hinblick auf Auftriebseffekte diskutiert. Im Folgenden sollen diese Instabilitäten kurz skizziert werden.

1.1.1 Rayleigh-Bénard und Bénard-Marangoni-Instabilität

Als einfaches Beispiel anstelle des komplexeren Stoffübergangssystems dient eine von unten beheizte Flüssigkeitsschicht der Dicke d_F , die in Kontakt zu einem inerten Gas steht. Aufgrund der geringen dynamischen Viskosität der Gasphase wird in diesem Fall häufig ein Einschichtmodell einer Flüssigkeit mit freier Oberfläche verwendet [3]. Zudem ist es in dieser thermischen Konfiguration im Gegensatz zum solutalen Fall relativ einfach möglich, eine definierte Triebkraft, d.h. die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_b - T_t$ (siehe Abb. 1.1(c)) vorzugeben. Analog zum Stoffübergang sind beim Wärmeübergang Auftriebs- und Oberflächenspannungseffekte zu beachten. Die Wirkung dieser beiden Einflussgrößen ist in Abb. 1.1(a,b) schematisch dargestellt. Man betrachtet jeweils ein Volumenelement (VE) mit positiver Temperaturfluktuation $\Delta T_{VE} = T_{VE} - T_0(Z)$, wobei $T_0(Z)$ die lokale Tempera-

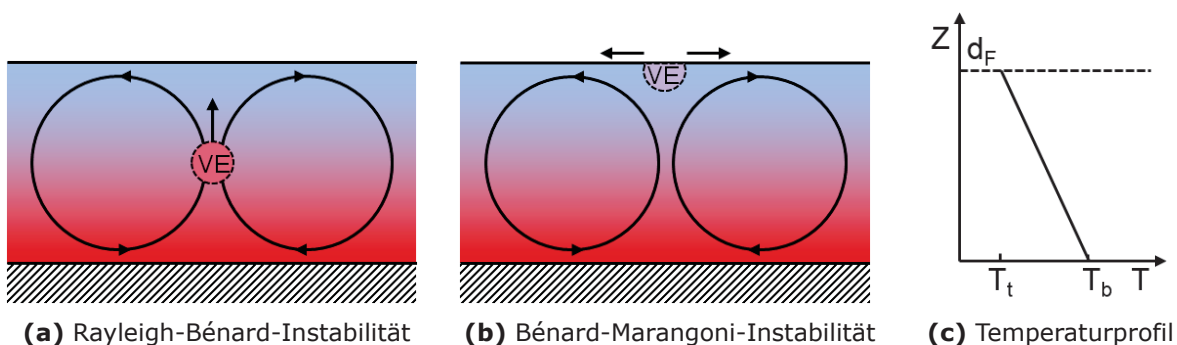


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Konvektion an einer von unten beheizten Flüssigkeitsschicht nach [4].

tur des Grundzustands bezeichnet. Für die Rayleigh-Bénard-Instabilität (a) befindet sich dieses Volumenelement innerhalb der Flüssigkeitsschicht, für die Bénard-Marangoni-Instabilität (b) dementsprechend an der freien Oberfläche [4]. Mit steigender Temperatur erniedrigt sich bei den meisten Flüssigkeiten sowohl die Dichte als auch die Oberflächenspannung. Der resultierende Auftrieb in (a) führt oberhalb eines kritischen Wertes des Temperaturgradienten in der Flüssigkeitsschicht zur Instabilität des rein wärmeleitenden Zustands, d.h. Rayleigh-Bénard-Konvektion tritt ein. Dabei bilden sich in dicken Schichten Konvektionsrollen, in denen die erwärmte Flüssigkeit aufsteigt und die kalte Flüssigkeit absinkt. In (b) verursacht ΔT_{VE} eine lokal niedrigere Oberflächenspannung, so dass sich die oberflächennahe Flüssigkeit von dieser Stelle weg bewegt. Die nachströmende warme Flüssigkeit aus den tieferliegenden Regionen verstärkt die Temperaturfluktuation bei Überschreiten der kritischen Bedingungen, wodurch es ebenfalls zum Einsetzen von Konvektion kommt, bei kleiner Schichtdicke jedoch in Form von hexagonalen Zellen. Aufgrund der unterschiedlichen Konvektionsursache werden diese Strukturen als Bénard-Marangoni-Instabilität bezeichnet.

Die zugehörigen dimensionslosen Kenngrößen Rayleigh- Ra und Marangoni-Zahl Ma enthalten die treibende Temperaturdifferenz ΔT , die über der Höhe der Flüssigkeitsschicht d_F wirkt. Sie sind wie folgt definiert [5]:

$$Ra = \frac{g\beta_T\Delta T d_F^3}{\nu_F\alpha_F} \quad (1.1)$$

$$Ma = \frac{\gamma_{s,ref}\alpha_T\Delta T d_F}{\rho_F\nu_F\alpha_F} \quad (1.2)$$

wobei g die Erdbeschleunigung, β_T den Wärmeausdehnungskoeffizienten, $\gamma_{s,ref}\alpha_T$ die (lineare) Änderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur, ρ_F , ν_F und α_F die Dichte, die kinematische Viskosität und die Temperaturleitfähigkeit (Wärmediffusivität) der Flüssigkeit bezeichnen. Die dissipativen Effekte von Viskosität und Diffusion wirken dem Anwachsen einer Temperatur- bzw. Geschwindigkeitsstörung entgegen [4]. Somit kann erst ab einer kritischen Rayleigh- Ra_{cr} bzw. Marangoni-Zahl Ma_{cr} Konvektion einsetzen.

Die erste systematische experimentelle Studie der Strukturbildung infolge eines definierten Temperaturgradienten wurde von H. Bénard [6] durchgeführt, nach dem die oben beschriebenen Instabilitäten benannt sind. Rayleigh [7] berücksichtigte in seiner darauf folgenden linearen Stabilitätsanalyse den Auftrieb $-g\beta_T\rho_F\Delta T_{VE}\mathbf{e}_Z$ (Einheitsvektor in vertikale bzw. Z-Richtung \mathbf{e}_Z) durch die Temperaturänderung entsprechend Abb. 1.1(a), jedoch keine Oberflächenspannungseffekte. Allerdings konnten auch in dünnen Flüssigkeitsschichten mit $Ra < Ra_{cr}$ Konvektionszellen beobachtet werden [8]. Pearson [9] hingegen untersuchte den zweiten Grenzfall

analog zu Abb. 1.1(b), d.h. er vernachlässigte Schwerkrafteffekte, führte aber an der freien Oberfläche eine Marangoni-Schubspannungsbedingung ein. Er konnte zeigen, dass die auftretenden Strukturen in Bénards Experimenten durch Oberflächenspannungsgradienten verursacht werden und ermittelte die entsprechenden kritischen Bedingungen. Aus Gl. 1.1 und 1.2 ist ersichtlich, dass die Marangoni-Zahl linear von der Schichthöhe d_F der Flüssigkeit abhängt, während die Rayleigh-Zahl proportional zu d_F^3 ist. Für Schichthöhen im Bereich von wenigen Millimetern gilt daher bei den typischen experimentellen Bedingungen $Ra/Ra_{cr} < 1$ und $Ma/Ma_{cr} \geq 1$ [5]. Demnach kann für dünne Schichten das Einsetzen der Konvektion den Oberflächenspannungseffekten zugeschrieben werden, während die Schwerkrafteffekte in Übereinstimmung mit Pearsons Analyse unbedeutend sind.

Motiviert durch die frühen experimentellen Beobachtungen zu spontanen Grenzflächenbewegungen beim Stoffübergang [10–13] betrachteten Sternling und Scriven [14] das solutale Pendant zu Pearsons Problem. Ihre lineare Stabilitätsanalyse wird in Kap. 2.3 ausführlicher behandelt. Neben den Analogien zur thermischen Marangoni-Instabilität sind im solutalen Fall jedoch häufig unterschiedliche Voraussetzungen zu beachten, die die weitere nichtlineare Entwicklung der Strukturen deutlich beeinflussen. Beim Stoffübergang liegt im Grundzustand typischerweise ein zeitabhängiges, nichtlineares Konzentrationsprofil vor. Zudem sind die Schichthöhen meistens sehr groß im Vergleich zu den Längenskalen der entstehenden Konvektionsstrukturen, so dass das System als geometrisch unbeschränkt angesehen werden kann. Des Weiteren ist die solutale Marangoni-Triebkraft üblicherweise viel höher als die thermische, d.h. es gilt $d\sigma/dC \cdot C_0 \gg d\sigma/dT \cdot \Delta T$, wobei C_0 die Anfangskonzentration des gelösten Stoffs bezeichnet.

Als Folge der in diesem Abschnitt aufgeführten bahnbrechenden Arbeiten [6, 9, 14] tat sich ein bis heute sehr aktives Forschungsfeld auf. Die überwältigende Vielfalt in den Erscheinungsformen der Marangoni-Instabilität macht sie zu einem klassischen Untersuchungsgegenstand auf dem Gebiet der Strukturbildung. Es treten hexagonale [6, 15], polygonale [16–18], quadratische [19, 20] oder runde [21, 22] Konvektionszellen auf, ebenso Eruptionen [23, 24], Oszillationen [25] und unterschiedliche Arten von Wellen (vgl. Kap. 2.4.1, 2.4.2 und 5.2).

1.1.2 Rayleigh-Taylor-Instabilität

Während sich die Rayleigh-Bénard-Instabilität primär auf von unten beheizte Flüssigkeitsschichten bezieht, beschreibt die Rayleigh-Taylor-Instabilität allgemein die Instabilität eines Fluids mit variabler Dichte, d.h. ein heterogenes Fluidsystem im Schwerkraftfeld [26]. Die Grenzfläche zwischen den Flüssigkeitsschichten unter-

schiedlicher Dichte kann dabei sowohl mischbar (Einphasensystem) als auch nicht mischbar (Zweiphasensystem) sein. Neben der Dichteänderung $\Delta\rho_F$ beeinflussen im ersten Fall die Diffusivität und im zweiten Fall die Grenzflächenspannung die Charakteristik der Konvektion [27]. Die klassische Rayleigh-Taylor-Instabilität nimmt eine sprungförmige Änderung der Dichte an der Grenzfläche an. Doch auch der Fall einer kontinuierlichen instabilen Dichtestratifikation wird häufig als Rayleigh-Taylor-Instabilität, bzw. in der englischen Literatur als *density fingering* bezeichnet.

Die entstehenden Strukturen werden Dichteschlieren oder *plumes* genannt. Abb. 1.2(a) zeigt eine Interferometer-Aufnahme einer einzelnen Dichteschliere an einem Dichlormethan-Tropfen, der über eine Kapillare auf eine wässrige Cetyltrimethylammoniumbromid- (CTAB-) Lösung aufgebracht wird (Stoffsystem analog zu [28]). Durch das fortschreitende Auflösen des schwereren Dichlormethans in der wässri-

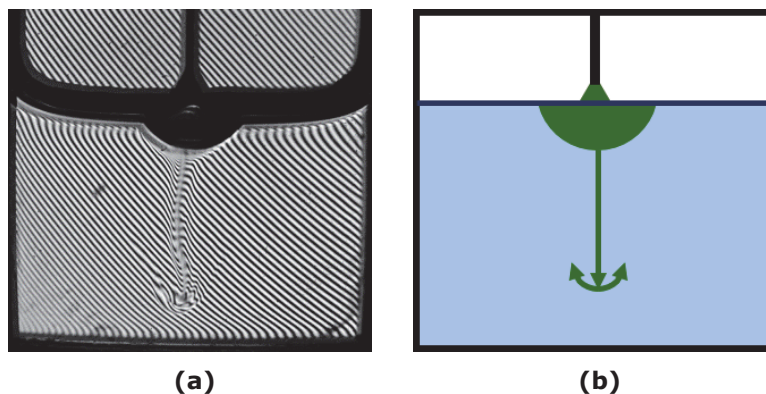


Abbildung 1.2: Rayleigh-Taylor-Instabilität beim Auflösen eines schwereren Dichlormethantropfens in einer wässrigen CTAB-Lösung: (a) Interferometer-Aufnahme, entstanden in Zusammenarbeit mit V. Pimienta (Université Toulouse III). (b) Skizze der schwerkraftgetriebenen Konvektion.

gen Phase strömt unterhalb des Tropfens Flüssigkeit mit hoher Dichlormethankonzentration nach unten. Die Dichteschlieren weisen eine pilzähnliche Form auf, für die Konvektionsrichtung in Abb. 1.2 dementsprechend in kopfstehender Ansicht. Wie in Abb. 1.2(b) skizziert ist, bildet das absinkende Material den Stiel, die Ablenkung der Strömung beim Eindringen in die ruhende Flüssigkeit erzeugt die Kappe der Struktur [5].

Auch in der Rayleigh-Bénard-Konfiguration bildet sich bei hohen Rayleigh-Zahlen an der unteren und oberen Wand eine Temperaturgrenzschicht, aus der sich thermische Dichteschlieren ablösen [5]. Aufgrund der Analogie zwischen dem thermischen Rayleigh-Bénard-Fall und den solutalen Rayleigh-Bénard- bzw. Rayleigh-Taylor-ähnlichen Strukturen werden die beobachteten Dichteschlieren in dieser Arbeit allgemein als Rayleigh-Instabilität bezeichnet.

1.1.3 Doppelt diffusive Instabilität

Die doppelt diffusive Konvektion ist ebenfalls eine schwerkraftgetriebene Instabilität, im Grundzustand liegt hier jedoch eine statisch stabile Dichteschichtung in einem mischbaren System vor. Eine Voraussetzung für die Entstehung von doppelt diffusiver Instabilität ist, dass die Flüssigkeit eine heterogene Verteilung von mindestens zwei gelösten Komponenten mit unterschiedlicher Diffusivität enthält [29]. Eine Komponente kann dabei auch durch eine Temperaturverteilung ersetzt werden. Zur Illustration der doppelt diffusiven Instabilität wird in Abb. 1.3 ein Beispiel der thermohalinen Konvektion betrachtet, das aus der Ozeanografie bekannt ist. In der anfänglich stabilen Dichteschichtung liegt eine warme, wässrige Salzlösung (rote, schraffierte Fläche im linken Teilbild) über einer kühlen Schicht aus reinem Wasser (blaue Fläche). Die Diffusion, die beim reinen Wärmeübergang oder bei nur einer gelösten Komponente immer stabilisierend wirkt, kann nun die potenzielle Energie des schwereren gelösten Salzes in der oberen Schicht freisetzen [29]. Durch die viel größere Diffusivität der Wärme im Vergleich zu der des Salzes kühlt der untere Bereich der salzreichen Schicht ab (blaue, schraffierte Fläche). Dies führt dazu, dass jetzt eine schwerere Flüssigkeitsschicht über einer leichteren liegt. Dringen Bereiche der salzreichen Flüssigkeit infolge einer Anfangsstörung etwas in die leichtere Wasserschicht ein, so wird die Störung verstärkt, da diese Bereiche der salzreichen Flüssigkeit weiter abkühlen. Demzufolge setzt doppelt diffusive Konvektion in der Form von Salz fingern (rechtes Teilbild) ein.

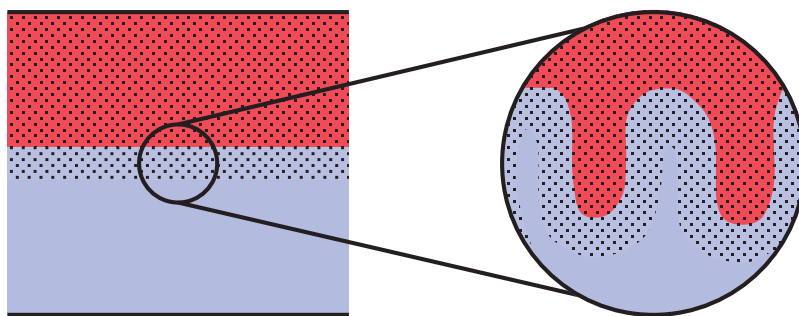


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der doppelt diffusiven Instabilität durch Überschichtung von kaltem Wasser mit einer warmen wässrigen Salzlösung nach [30]. Die entstehenden Konvektionsstrukturen werden als „Salzfingern“ bezeichnet [29].

Neben der doppelt diffusiven Konvektion kann Strukturbildung auch durch die Wechselwirkung anderer Effekte auftreten, beispielsweise durch die Kopplung von chemischen Reaktionen und Hydrodynamik [31, 32]. Des Weiteren zeigt sich dieser Einfluss deutlich bei den Relaxationsoszillationen im Marangoni-stabilen System

(vgl. Kap. 5.3.3), die erst durch das Zusammenspiel des Marangoni-Effektes mit Rayleigh-Instabilität entstehen können.

1.1.4 Motivation aus technologischer Sicht

Nicht allein das Interesse an der Strukturbildung treibt die Forschung in diesem Bereich voran. Die Marangoni-Konvektion beeinflusst sowohl die Effizienz von etablierten Prozessen der Verfahrenstechnik als auch neue Technologien wie die Selbststrukturierung funktionaler Materialien [33–35] oder die CO₂-Speicherung [36–38]. Um die Relevanz der Marangoni-Konvektion in technologischen Prozessen zu verdeutlichen, kann die Flüssig-Flüssig-Extraktion als erstes Beispiel genannt werden. Bereits in den frühen Arbeiten [12, 17, 39, 40] konnten unerwartet hohe Werte des Stoffübergangskoeffizienten mit der Beobachtung von spontanen Grenzflächenbewegungen in Verbindung gebracht werden. Für Zweischichtsysteme existieren Ansätze zur Modellierung der Stoffübergangseffizienz, die versuchen, die Charakteristik der auftretenden Strukturen näherungsweise zu berücksichtigen [41, 42]. Auch bei den technisch relevanteren Tropfengeometrien wird der Einfluss der Marangoni-Konvektion mit Hilfe von empirischen Gleichungen einbezogen; [43] gibt hierzu eine Übersicht. Häufig werden Fitparameter wie effektive Diffusionskoeffizienten [44] oder Instabilitätskonstanten [45] eingeführt, die aus Laborexperimenten für das jeweilige Stoffübergangssystem ermittelt wurden. Neben diesen empirischen Modellen wurde vorwiegend in numerischen Studien der Zusammenhang der transienten Konvektionsstrukturen mit dem zeitlichen Verlauf der Stoffübergangseffizienz untersucht, sowohl in Zweischichtsystemen [46–48] als auch bei aufsteigenden/fallenden Tropfen [49–51].

Die Marangoni-Konvektion ist auch für weitere verfahrenstechnische Grundoperationen wie Destillation, Absorption und Trocknung von Bedeutung [52]. So kann Strukturbildung bei der Trocknung von Lacken oder Polymerlösungen unerwünschte Unebenheiten in der beschichteten Oberfläche verursachen [53, 54]. Dieser Effekt wird jedoch auch gezielt eingesetzt, um z.B. bei der Verdunstung von liegenden Tropfen Partikel strukturiert abzuscheiden. Ausgehend von der grundlegenden Arbeit zum Kaffeering-Effekt [55] konnten viele unterschiedliche Formen der Ablagerungen beobachtet werden, z.B. in [35]. Alle zeigen ein komplexes Zusammenspiel zwischen Pinning und Depinning der Kontaktlinie und Marangoni-getriebener Strömung durch die Verdunstung des Lösungsmittels. Des Weiteren können Tropfenerfall und -koaleszenz durch Marangoni-Effekte verursacht oder verzögert werden, was häufig mit starken Tropfenbewegungen und -deformationen einhergeht [28, 56].

1.1.5 Einbettung der Arbeit

Die Literaturübersicht zeigt, dass – gestützt durch Fortschritte in den experimentellen Technologien und numerischen Methoden – immer neue Felder auf dem Gebiet der Marangoni-Konvektion erschlossen werden. Die anfangs erwähnte Vielfältigkeit und Komplexität der Strukturen der solutalen Marangoni-Instabilität ist jedoch nach wie vor noch nicht umfassend verstanden. In langjähriger Zusammenarbeit zwischen H. Linde und K. Eckert wurden bereits zentrale Ideen zur Klassifikation der Strukturtypen entwickelt. Diese Arbeit baut auf dem Konzept von Linde *et al.* [57] auf und vertieft es durch detaillierte Untersuchungen. Offene Fragestellungen hierbei sind beispielsweise die zugrunde liegenden Bedingungen für das Auftreten der jeweiligen Strukturtypen, ihre transiente Natur und die Entwicklung von hierarchischen Strömungsmustern. Die Arbeit ist eingebettet in das Tandemprojekt „A combined experimental and numerical approach to study the hierarchy of multiscale structures arising from the stationary solutal Marangoni instability“ im Rahmen des DFG-SPP 1506 „Transport Processes at Fluidic Interfaces“. Ziel des Tandemprojektes war es, durch eine enge Verknüpfung von definierten Validierungsexperimenten mit hochaufgelösten numerischen Simulationen einen Beitrag zur Beantwortung der o.g. Fragestellungen zu leisten. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf dem experimentellen Teil, die numerischen Simulationen wurden von den Projektpartnern Thomas Köllner und Thomas Boeck an der TU Ilmenau durchgeführt. Im Rahmen der Kooperation wurden die Ergebnisse gemeinsam analysiert und die Ausrichtung der weiteren Simulationen und Experimente festgelegt. Daher werden im Ergebnisteil in direkter Gegenüberstellung zu den experimentellen Beobachtungen auch ausgewählte numerische Resultate gezeigt. Zur Abgrenzung in Bezug auf die eigene Arbeit sind an den betreffenden Stellen Quellenverweise eingefügt.

1.2 Struktur der Arbeit

Zu Beginn werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen zum Verständnis der Abläufe bei der solutalen Marangoni-Instabilität aufbereitet. Neben den allgemeinen Erläuterungen zu fluiden Grenzflächen und einer kurzen Einführung in die lineare Stabilitätsanalyse von Sternling & Scriven [14] wird ein klassisches Modell zur physikalischen Beschreibung der Grenzflächenkonvektion beim Stoffübergang dargestellt. Die Formulierung orientiert sich dabei zweckmäßig an den zugrunde liegenden Gleichungen der numerischen Simulationen der Projektpartner. Auf der Basis einer ausgedehnten Literaturübersicht zur Marangoni-getriebenen Strukturbildung in Kap. 2.4 werden in Kap. 3 zusammenfassend die Thesen der Arbeit abgeleitet.

Um die offenen Fragestellungen zu untersuchen, die diese Thesen beinhalten, werden in Kap. 4 geeignete Stoffsysteme, experimentelle Geometrien und Messmethoden zur Charakterisierung der Strukturen und deren zeitlicher Entwicklung ausgewählt. Im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten werden in den Stoffübergangsversuchen folgende für die Strukturbildung relevante Parameter variiert: Zusammensetzung der Stoffübergangssysteme, Stoffübergangsrichtung, Marangoni-Triebkraft (über die Anfangskonzentration des übergehenden Stoffs), Aspektverhältnis der Grenzfläche, Schwerkrafteffekte und Grenzflächenkrümmung. In Kap. 5 werden die Beobachtungen aus den Experimenten über eine Aufschlüsselung in die einzelnen Strukturtypen dargestellt und gestützt durch das Wissen aus der Literaturübersicht in Kap. 2 interpretiert. Gezielte Vergleiche mit den numerischen Ergebnissen der Projektpartner T. Köllner/T. Boeck validieren das mathematische Modell, das den Simulationen zugrunde liegt. Gleichzeitig bieten die Simulationen einen erweiterten Zugang zu den Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeldern der Marangoni-Konvektion. Abweichungen zwischen den experimentellen und numerischen Resultaten werden im Hinblick auf die Limitierungen der theoretischen Modelle und der praktischen Versuche diskutiert. Das letzte Kapitel 6 fasst die wesentlichen Erkenntnisse der Arbeit zusammen und zeigt weitere offene Fragestellungen auf, um mögliche Forschungsrichtungen für anknüpfende Arbeiten herauszustellen.

2 Theoretische Grundlagen zur solutalen Marangoni-Instabilität

2.1 Allgemeine Grundlagen zu fluiden Grenzflächen

2.1.1 Grenzflächenspannung und grenzflächenaktive Stoffe

Marangoni-Konvektion entsteht an der Grenzfläche¹ eines fluiden Zweiphasensystems. Makroskopisch kann die Grenzfläche als Kontaktfläche zwischen den beiden Bulkphasen ohne Ausdehnung in Normalenrichtung betrachtet werden [58]. Dabei ändern sich Materialparameter (z.B. die Dichte) sprunghaft an der Grenzfläche. Die Beschreibung des mathematischen Modells in Kap. 2.2 beruht auf einer solchen scharfen Grenzfläche. Andere mathematische Modelle gehen von einer diffusen Grenzfläche aus, bei der ein kontinuierlicher Übergang zwischen den Materialparametern der Bulkphasen erfolgt [58]. Dieses *diffuse interface model* liegt den Phasenfeldsimulationen von S. Aland zur Marangoni-Konvektion an Tropfengeometrien [59] zugrunde, siehe auch Kap. 5.4.1.4.

Zwischen den Molekülen der Flüssigkeiten existieren in Abhängigkeit von ihrer chemischen Natur unterschiedliche Wechselwirkungen [60]. Zwischen stark polaren Molekülen wie Wasser kommt es beispielsweise zu Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen. Die dispersiven van-der-Waals-Wechselwirkungen treten dagegen auch bei unpolaren Molekülen wie Alkanen auf. An der Grenzfläche ergibt sich wie in Abb. 2.1(a) skizziert eine andere Situation für die intramolekularen Wechselwirkungen als im Bulkvolumen der jeweiligen Phase [61, 62]. Im Bulkvolumen ist jedes Molekül von gleichen Nachbarn umgeben. Somit ist die Summe der Wechselwirkungskräfte in jedem Punkt der Bulkphase gleich [63]. Grenzflächennahe Moleküle sind dagegen unterschiedlichen Nachbarn ausgesetzt, beispielsweise sind die Wechselwirkungen zwischen Wasser- und organischen Molekülen (van-der-Waals-Wechselwirkungen) geringer als zwischen den Wassermolekülen untereinander (Wasserstoffbrückenbindungen) [61]. Aufgrund dieser unkompenzierten Wechselwirkungen muss Arbeit aufgewendet werden, um Moleküle bei einer Vergrößerung der Grenzfläche aus dem Phaseninneren an die Grenzfläche zu

¹ Hier schließt der Begriff „Grenzfläche“ sowohl Flüssig-Flüssig- als auch Gas-Flüssig-Systeme ein.

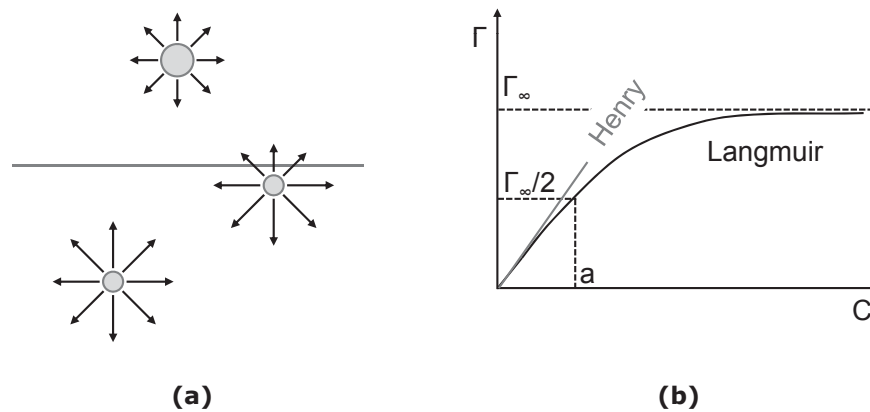


Abbildung 2.1: (a) Veranschaulichung der Wechselwirkungskräfte im Bulkvolumen der Flüssigkeiten und an der Grenzfläche. (b) Adsorptionsisothermen für das Langmuir- und Henry-Modell.

bringen [64].

Die Grenzflächenspannung σ ist dabei definiert als die Änderung der freien Enthalpie ∂G pro Flächenänderung ∂A bei konstantem Druck P , konstanter Temperatur T und Zusammensetzung n_i [65]

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T,n_i}. \quad (2.1)$$

Grenzflächenaktive Stoffe beeinflussen die Wechselwirkungen der grenzflächen-nahen Moleküle beider Phasen. Ein typisches Tensid, z.B. Natriumstearat $CH_3 - (CH_2)_{16} - COONa$ [61], weist in seiner Molekülstruktur sowohl einen hydrophoben Teil, hier die Kohlenstoffkette $CH_3 - (CH_2)_{16}-$, als auch einen hydrophilen Teil (Carboxylatgruppe $-COONa$) auf. Durch diesen amphiphilen Charakter adsorbieren sie an der Grenzfläche und verringern dadurch die Grenzflächenspannung. Die Gibbs-Adsorptionsisotherme beschreibt den Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung und der Exzesskonzentration Γ des Tensids an der Grenzfläche

$$d\sigma = -RT\Gamma d \ln C, \quad (2.2)$$

mit der Gaskonstante R .

Für die Abhängigkeit der Exzesskonzentration Γ von der Bulkkonzentration C existieren verschiedene Modelle [66]. Der einfachste Fall, das Henry-Modell, ist aus der Adsorption von Gasen an Flüssigkeitsoberflächen abgeleitet. Es drückt einen linearen Zusammenhang über eine Proportionalitätskonstante K aus

$$\Gamma = KC. \quad (2.3)$$

Das Henry-Modell wird in dieser Arbeit für schwach grenzflächenaktive Stoffe angenommen. Starke Tenside, die bevorzugt an der Grenzfläche adsorbieren, weisen

einen Sättigungswert Γ_∞ auf, bei dem die maximale Grenzflächenkapazität erreicht ist. Diese Sättigung wird im Langmuir-Modell

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{C/a}{1 + C/a} \quad (2.4)$$

berücksichtigt. Der Koeffizient a entspricht der Konzentration bei halber Bedeckung der Grenzfläche $\Gamma = \Gamma_\infty/2$. Für kleine Konzentrationen $C \ll a$ nähert sich das Langmuir-Modell dem Henry-Modell an, vgl. Abb. 2.1(b). Mit Gl. 2.2 und $\sigma(C = 0) = \sigma_{ref}$ ergibt sich folgende Beziehung zwischen Grenzflächenspannung und Exzesskonzentration

$$\sigma = \sigma_{ref} + RT\Gamma_\infty \ln\left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right). \quad (2.5)$$

Abhängig vom betrachteten Stoffsystem werden neben dem Henry- und Langmuir-Modell weitere Ansätze zur Beschreibung der Adsorption in Abhängigkeit von der Bulkkonzentration verwendet, [62] gibt dazu eine Übersicht. Es wurden in den letzten Jahren jedoch auch neue Modelle entwickelt, um die komplexen Vorgänge bei der Adsorption näher zu berücksichtigen. Ein Beispiel hierfür ist das Reorientierungsmodell, das einen unterschiedlichen Flächenbedarf der adsorbierten Moleküle in Abhängigkeit von der Bedeckung der Grenzfläche annimmt [66].

Bei signifikanter Adsorption muss der Stofftransport in der Grenzfläche S berücksichtigt werden. Die Advektions-Diffusionsgleichung für die Exzesskonzentration Γ lautet [3]

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \tau} + \nabla_S (\mathbf{U}_S \Gamma - D_S \nabla_S \Gamma) = J^{(1)} + J^{(2)}, \quad (2.6)$$

mit der Zeit τ , der Geschwindigkeit \mathbf{U}_S und dem Diffusionskoeffizient in der Grenzfläche D_S . Die Teilchenstromdichten $J^{(i)}$ aus den Phasen $i = 1, 2$ entsprechen den diffusiven Flüssen aus den Bulkphasen (Diffusionskoeffizienten $D^{(i)}$) an die ebene Grenzfläche $Z = 0$. Diese müssen gleichzeitig mit der Differenz aus Adsorptions- und Desorptionsraten übereinstimmen:

$$J^{(i)} = \pm D^{(i)} \frac{\partial C^{(i)}}{\partial Z} = k_a^{(i)} C^{(i)} (\Gamma_\infty - \Gamma) - k_d^{(i)} \Gamma. \quad (2.7)$$

Die Adsorptionsrate aus Phase i ist dabei proportional zur momentanen Grenzflächenkapazität $\Gamma_\infty - \Gamma$, der Konzentration der Bulkphase direkt an der Grenzfläche $C^{(i)}$ und der Adsorptionsratenkonstante $k_a^{(i)}$. Die Desorptionsrate hängt von der aktuellen Exzesskonzentration Γ und der Desorptionsratenkonstante $k_d^{(i)}$ ab.

Für schwach grenzflächenaktive Stoffe wird häufig angenommen, dass Adsorptions-/Desorptionsprozesse im Vergleich zum Stofftransport durch Diffusion sehr schnell ablaufen (diffusionskontrollierte Adsorption). Statt Gl. 2.6 und 2.7 gilt dann die Bedingung, dass sich die diffusiven Flüsse an der Grenzfläche aufheben $J^{(1)} = -J^{(2)}$. In diesem Fall betrachtet man direkt die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung

von der Bulkkonzentration, wobei sich für das Henry-Modell ($C \ll a$) ein linearer Zusammenhang ergibt (vgl. Gl. 2.11). Die zugrunde liegenden Gleichungen (siehe Kap. 2.2) können hier im Wesentlichen analog zum Wärmeübergang zwischen zwei flüssigen Phasen formuliert werden, mit dem Unterschied, dass die Konzentration des übergehenden Stoffs an der Grenzfläche einer Sprungbedingung $C^{(1)}H = C^{(2)}$ (Verteilungskoeffizient H) folgt [3].

2.1.2 Marangoni-Effekt

Durch eine inhomogene Verteilung der gelösten grenzflächenaktiven Substanz können an der Grenzfläche Konzentrationsgradienten vorliegen. Die resultierenden Grenzflächenspannungsgradienten verursachen eine tangentielle Bewegung der Grenzfläche von den Stellen niedriger Grenzflächenspannung zu den Stellen mit höherer Grenzflächenspannung. Diese Beobachtung wird nach der Arbeit von C. Marangoni [2] auch als Marangoni-Effekt bezeichnet [3]. Anschaulich bedeutet die Grenzflächenbewegung, dass das System bestrebt ist, Bereiche mit hoher Grenzflächenspannung zu minimieren, d.h. die freie Enthalpie des Systems wird verringert. Trifft ein Tropfen einer Tensidlösung auf eine ausgedehnte Grenzfläche, bildet sich wie in Abb. 2.2(a) dargestellt eine radiale Spreitungsbewegung [67].

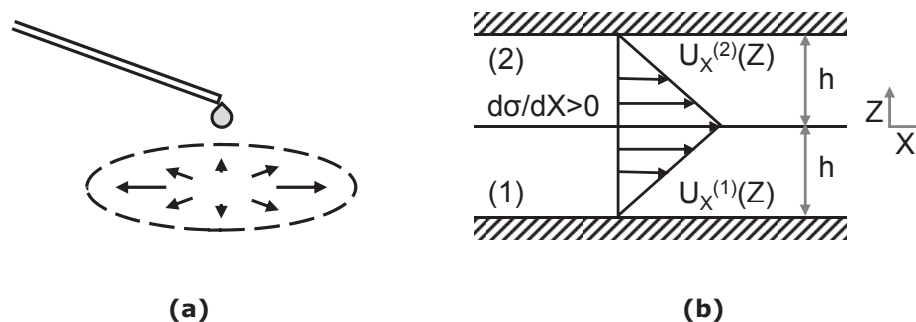


Abbildung 2.2: Marangoni-Effekt: (a) Radiale Spreitungsbewegung durch Auftropfen einer Tensidlösung auf eine Flüssigkeitsoberfläche oder -grenzfläche. Die Ausbreitungsrichtung der kreisförmigen Spreitungsfront ist mit Pfeilen gekennzeichnet. (b) Strömungsprofil eines Zweiphasensystems zwischen zwei unendlich ausgedehnten, parallelen Platten nach [3]. Die Strömung wird durch einen konstanten Grenzflächenspannungsgradienten $d\sigma/dX > 0$ angetrieben.

Aufgrund der Viskosität der Flüssigkeiten setzt mit der Grenzflächenbewegung auch eine Strömung in den Phasen ein. Als einfaches Beispiel ist in Abb. 2.2(b) ein zweidimensionales, in horizontaler (X -) Richtung unendlich ausgedehntes Flüssig-Flüssig-System dargestellt, das in vertikaler (Z -) Richtung durch zwei feste Wände begrenzt wird (vgl. [3]). Die Schichthöhen $d^{(i)} = h$ der Phasen $i = 1, 2$ sind gleich, bei $Z = 0$

befindet sich eine ebene, undeformierbare Grenzfläche. Entlang der Grenzfläche wirkt ein konstanter Grenzflächenspannungsgradient $d\sigma/dX$. Dabei gilt die Schubspannungsbilanz [42]

$$\mu^{(1)} \frac{dU_X^{(1)}}{dZ} - \mu^{(2)} \frac{dU_X^{(2)}}{dZ} = \frac{d\sigma}{dX}. \quad (2.8)$$

Zusammen mit der Haftbedingung an den Wänden und $U_X^{(1)} = U_X^{(2)}$ bei $Z = 0$ ergibt sich unter der Annahme einer ausgebildeten, schleichenden Strömung in beiden Phasen ein symmetrisches, lineares Geschwindigkeitsprofil. Die Grenzflächengeschwindigkeit ist in diesem Fall proportional zum Grenzflächenspannungsgradienten und zur Schichthöhe und umgekehrt proportional zur Summe der dynamischen Viskositäten $\mu^{(1)} + \mu^{(2)}$ [3].

2.1.3 Solutale Marangoni-Instabilität

Beim diffusiven Stoffübergang zwischen zwei übereinandergeschichteten Flüssigkeitsphasen bilden sich Konzentrationsgradienten senkrecht zur Grenzfläche. Für zwei unendlich ausgedehnte Phasen können die Diffusionsgleichungen analytisch gelöst werden [68]. Das zeitabhängige Konzentrationsprofil $C(Z, \tau)$ in den beiden Phasen nimmt für den Stoffübergang aus der oberen Schicht ($Z > 0$, Phase 2) mit einer Anfangskonzentration von C_0 folgende Form an:

$$\begin{aligned} C^{(2)}(Z, \tau) &= \frac{C_0}{1 + H^{-1} \sqrt{D^{(1)}/D^{(2)}}} \left(1 + H^{-1} \sqrt{D^{(1)}/D^{(2)}} \operatorname{erf} \frac{Z}{2\sqrt{D^{(2)}\tau}} \right) \quad \text{für } Z > 0, \\ C^{(1)}(Z, \tau) &= \frac{H^{-1} C_0}{1 + H^{-1} \sqrt{D^{(1)}/D^{(2)}}} \operatorname{erfc} \frac{|Z|}{2\sqrt{D^{(1)}\tau}} \quad \text{für } Z < 0. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Abb. 2.3(a) zeigt beispielhaft ein solches Konzentrationsprofil für einen Verteilungskoeffizienten $H = 1$ und für die Diffusionskoeffizienten $D^{(1)} = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D^{(2)} = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Während des Stoffübergangs treten natürlicherweise geringe Fluktuationen in der Konzentrationsverteilung auf. Ist an einem Punkt der Grenzfläche, z.B. an Punkt „A“ in Abb. 2.3(b), die Konzentration der übergehenden grenzflächenaktiven Substanz leicht erhöht, erfolgt durch den Marangoni-Effekt eine Bewegung der Grenzfläche (horizontale Blockpfeile) zu den umliegenden Gebieten „B“ mit niedrigerer Konzentration, d.h. größerer Grenzflächenspannung. Die nachfolgende Strömung im Bulkvolumen (vertikale Blockpfeile) bringt konzentrationsreiche Flüssigkeit aus der substanzabgebenden Phase an die Grenzfläche. Weist die substanzabgebende Phase wie in Abb. 2.3(a) gezeigt durch ein Diffusionskoeffizientenverhältnis $D^{(2)}/D^{(1)} < 1$ einen höheren vertikalen Konzentrationsgradienten auf, so kann dies nicht durch den Zustrom an konzentrationsarmer Flüssigkeit aus der substanzaufnehmenden Phase ausgeglichen werden. Demnach wird der Grenzflächenspannungsgradient zwischen A und B verstärkt und stationäre Marangoni-

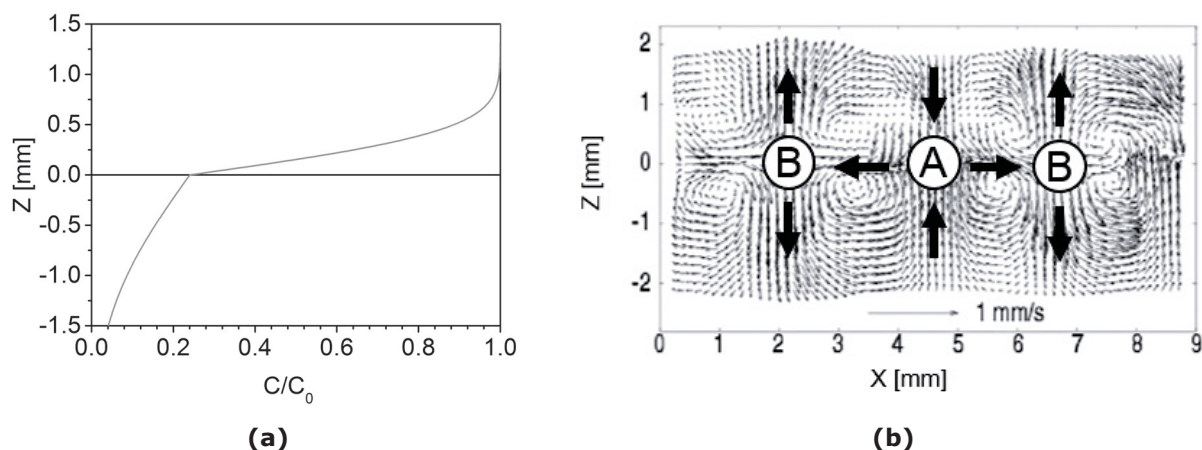


Abbildung 2.3: Solutele Marangoni-Instabilität: (a) Beispiel für ein zugrunde liegendes diffusives Konzentrationsprofil. (b) Geschwindigkeitsfeld einer Marangoni-Rollzellenkonvektion [69]. Die Markierungen verdeutlichen die Zusammenhänge beim Einsetzen der Instabilität.

Instabilität setzt mit der in Abb. 2.3(b) dargestellten Rollzellenkonvektion ein. Diese anschauliche Erläuterung des Instabilitätsmechanismus wird durch die lineare Stabilitätsanalyse von Sternling & Scriven [14], vgl. Kap. 2.3, unterlegt. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass die klassischen Stabilitätsanalysen [9, 14, 70] auf einem linearen, zeitunabhängigen Konzentrations- bzw. Temperaturprofil basieren, während im betrachteten Stoffübergangssystem ein nichtlinearer, transients Grundzustand entsprechend Gl. 2.9 vorliegt.

2.2 Mathematische Modellierung

Im Folgenden wird das theoretische Modell zum Flüssig-Flüssig-Stoffübergang einer gelösten grenzflächenaktiven Substanz beschrieben. Dazu werden die Gleichungen verwendet, die den numerischen Simulationen der Projektpartner T. Köllner/T. Boeck zugrunde liegen [48, 71–74].

Entsprechend der experimentellen Konfiguration in Kap. 4.2.1 wird eine dreidimensionale (3D), quaderförmige Geometrie aus zwei flüssi-

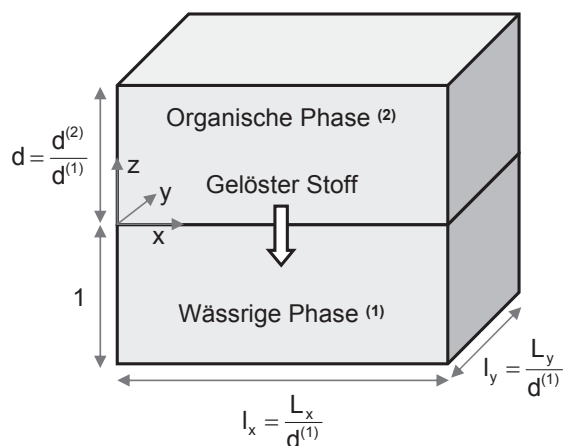


Abbildung 2.4: Skizze des Stoffübergangssystems, Notation nach T. Köllner/T. Boeck [71].

gen, nicht mischbaren Phasen mit einer ebenen Grenzfläche betrachtet. Abb. 2.4 zeigt diesen Aufbau übertragen auf das numerische Gebiet der Simulationsrechnungen [48, 71]. Die obere Schicht (2), die bei den hier verwendeten Stoffübergangssystemen die organische Phase darstellt, reicht von der oberen Wand bei $Z = d^{(2)}$ bis zur Grenzfläche $Z = 0$; die Schichthöhe der unteren Phase (1) beträgt $d^{(1)}$. Die horizontale Ausdehnung der Phasen in X - bzw. Y -Richtung ist L_x bzw. L_y . Zu Beginn des Stoffübergangs ist die grenzflächenaktive Komponente in einer der beiden Phasen, hier in der organischen, mit einer Konzentration von C_0 gelöst, und das System wird als ruhend angenommen.

Die Konzentration $C^{(i)}$ des gelösten Stoffs beeinflusst nur die Grenzflächenspannung σ und die Dichte $\rho^{(i)}$ in der Schicht (i) , dadurch werden Marangoni- und Auftriebseffekte berücksichtigt. Beide Abhängigkeiten werden zur Vereinfachung als linear angenommen, d.h. sie können über einen solutalen Volumenexpansionskoeffizienten $\beta_c^{(i)}$ und einen Koeffizienten der Grenzflächenspannungsänderung α_c beschrieben werden:

$$\rho^{(i)} = \rho_{ref}^{(i)} + \rho_{ref}^{(i)} \beta_c^{(i)} C^{(i)}, \quad (2.10)$$

$$\sigma = \sigma_{ref} + \sigma_{ref} \alpha_c C^{(1)} \quad \text{für } Z = 0. \quad (2.11)$$

Dimensionsbehaftete Größen wie die molare Konzentration C , die in den Gleichungen 2.12 – 2.18 ein dimensionloses Pendant erhalten, werden zur Unterscheidung als Großbuchstaben gekennzeichnet. Für die Zeit wird in dimensionsbehafteter Form das Symbol τ verwendet (als Abgrenzung zur Temperatur T), in dimensionsloser Form t . Die dimensionslosen Gleichungen ([4], zitiert in [71]) erhält man durch den Bezug der jeweiligen Größen auf folgende Referenzeinheiten (markiert durch eine Tilde): die viskose Zeitskala $\tilde{\tau} = (d^{(1)})^2/\nu^{(1)}$, die Höhe der unteren Schicht $\tilde{L} = d^{(1)}$, die Anfangskonzentration $\tilde{C} = C_0$, die Referenzmasse $\tilde{M} = \rho_{ref}^{(1)}(d^{(1)})^3$ und der Referenzdruck $\tilde{P} = \mu^{(1)}\nu^{(1)}/(d^{(1)})^2$. Dabei bezeichnen $\nu^{(1)}$ die kinematische und $\mu^{(1)}$ die dynamische Viskosität der unteren Schicht. Die zugrunde liegenden Materialparameter und deren Abhängigkeiten sind in Kap. 4.1 und in Anhang A dokumentiert.

Der Impulstransport in beiden Schichten $i = 1, 2$ wird durch die Boussinesq-Approximation der inkompressiblen Navier-Stokes-Gleichungen beschrieben

$$\partial_t \mathbf{u}^{(1)} = -(\mathbf{u}^{(1)} \cdot \nabla) \mathbf{u}^{(1)} - \nabla p^{(1)} + \nabla^2 \mathbf{u}^{(1)} - c^{(1)} G \mathbf{e}_z, \quad (2.12)$$

$$\partial_t \mathbf{u}^{(2)} = -(\mathbf{u}^{(2)} \cdot \nabla) \mathbf{u}^{(2)} - \frac{1}{\rho} \nabla p^{(2)} + \nu \nabla^2 \mathbf{u}^{(2)} - c^{(2)} G \beta \mathbf{e}_z, \quad (2.13)$$

mit der dimensionslosen Geschwindigkeit $\mathbf{u}^{(i)}$, der dimensionslosen Konzentration $c^{(i)}$ und dem dimensionslosen Druck $p^{(i)}$. Des Weiteren gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\nabla \cdot \mathbf{u}^{(i)} = 0. \quad (2.14)$$

Der Stofftransport wird durch die Advektions-Diffusions-Gleichung modelliert:

$$\partial_t c^{(1)} = -(\mathbf{u}^{(1)} \cdot \nabla) c^{(1)} + \frac{1}{Sc^{(1)}} \nabla^2 c^{(1)}, \quad (2.15)$$

$$\partial_t c^{(2)} = -(\mathbf{u}^{(2)} \cdot \nabla) c^{(2)} + \frac{D}{Sc^{(1)}} \nabla^2 c^{(2)}. \quad (2.16)$$

Die Übergangsbedingungen an der ebenen Grenzfläche $z = 0$ sind gegeben durch die Kontinuität der Geschwindigkeit, die Massenerhaltung des gelösten Stoffs, die Verteilung des gelösten Stoffs über eine Henry-Bedingung und die Schubspannungsbilanz:

$$u_x^{(1)} = u_x^{(2)}, \quad u_y^{(1)} = u_y^{(2)}, \quad u_z^{(1)} = u_z^{(2)} = 0, \quad \partial_z c^{(1)} = D \partial_z c^{(2)}, \quad c^{(1)} H = c^{(2)}, \quad (2.17)$$

$$\frac{Ma}{Sc^{(1)}} \partial_x c^{(1)} = -\mu \partial_z u_x^{(2)} + \partial_z u_x^{(1)}, \quad \frac{Ma}{Sc^{(1)}} \partial_y c^{(1)} = -\mu \partial_z u_y^{(2)} + \partial_z u_y^{(1)}. \quad (2.18)$$

Tabelle 2.1 führt die dimensionslosen Kennzahlen der Gln. 2.12-2.18 aus. Ein wesentlicher Parameter zur Beschreibung der Triebkraft für die Grenzflächenkonvektion ist die (solutale) Marangoni-Zahl Ma . In die Definition von Ma gehen die Anfangskonzentration C_0 und die Höhe der unteren Schicht $d^{(1)}$ ein. Abhängig vom Verteilungsgleichgewicht und damit vom Verteilungskoeffizienten H geht jedoch nur ein Teil des gelösten Stoffes in die andere Phase über. Um die tatsächliche treibende Konzentrationsdifferenz zu berücksichtigen, kann eine effektive Marangoni-Zahl $Ma_{eff} = \frac{Ma}{H}$ angegeben werden. Des Weiteren verwendet Ma eine charakteristische Länge, die durch die Systemgeometrie vorgegeben ist. Die tatsächliche Größe der Marangoni-Strukturen an der Grenzfläche ist bei den verwendeten experimentellen Konfigurationen häufig auf einen Bruchteil der gesamten Schichthöhe beschränkt. Die Längenskalen der Strukturen sind allerdings zeitlich veränderlich, während durch die Schichthöhe $d^{(1)}$ eine theoretische Limitierung des vertikalen Wachstums der Strukturen vorgegeben ist. Um ein vorliegendes Stoffübergangssystem zu beschreiben, wird deshalb der globale Parameter Ma genutzt, der sich aus der Entdimensionierung der zugrunde liegenden Gleichungen ergibt.

Die Grashof-Zahl G charakterisiert die Auftriebseffekte, die sich in Abhängigkeit von der Konzentration der gelösten Substanz ergeben. Bei einem Stoffübergang von der oberen (2) zur unteren Schicht (1) resultiert innerhalb einer Phase eine primär stabile Dichteschichtung ($G < 0$), wenn die gelöste Substanz die Flüssigkeitsdichte verringert. Im umgekehrten Fall ($G > 0$) tritt Rayleigh-Instabilität auf. Die Rayleigh-Zahl Ra berechnet sich aus dem Produkt $GSc^{(1)}$ aus Grashof- und Schmidt-Zahl der wässrigen Phase.

Angepasst an den experimentellen Aufbau werden der obere und untere Rand als undurchlässig angenommen, des Weiteren gilt die Haftbedingung. Um auch die

Tabelle 2.1: Dimensionslose Parameter, die den Simulationen von T. Köllner/T. Boeck zugrunde liegen [71].

Dimensionslose Kennzahl	Definition
Marangoni-Zahl	$Ma = \frac{C_0 \alpha_c \sigma_{ref} d^{(1)}}{\rho^{(1)} \nu^{(1)} D^{(1)}}$
Grashof-Zahl	$G = \frac{C_0 \beta_c^{(1)} g (d^{(1)})^3}{(\nu^{(1)})^2}$
Rayleigh-Zahl	$Ra = \frac{C_0 \beta_c^{(1)} g (d^{(1)})^3}{\nu^{(1)} D^{(1)}} = G Sc^{(1)}$
Schmidt-Zahl der wässrigen Phase	$Sc^{(1)} = \frac{D^{(1)}}{\nu^{(2)}}$
Schmidt-Zahl der organischen Phase	$Sc^{(2)} = \frac{D^{(2)}}{D^{(1)}}$
Verteilungskoeffizient	$H = \frac{C_{eq}^{(2)}}{C_{eq}^{(1)}}$
Dichteverhältnis	$\rho = \frac{\rho_{ref}^{(2)}}{\rho_{ref}^{(1)}}$
Verhältnis der kinematischen Viskositäten	$\nu = \frac{\nu^{(2)}}{\nu^{(1)}}$
Verhältnis der dynamischen Viskositäten	$\mu = \nu \rho$
Verhältnis der Diffusionskoeffizienten	$D = \frac{D^{(2)}}{D^{(1)}}$
Schichthöhenverhältnis	$d = \frac{d^{(1)}}{d^{(2)}}$
Verhältnis der Expansionskoeffizienten	$\beta = \frac{\beta_c^{(2)}}{\beta_c^{(1)}}$

kleinskaligen Strukturen der Marangoni-Konvektion zu erfassen, sind sehr hochauflösende Rechnungen erforderlich [71]. Dadurch sind die Simulationen zumeist auf einen Teilausschnitt der Grenzfläche im Vergleich zur experimentellen Geometrie beschränkt. Somit ist es sinnvoll, in horizontaler Richtung periodische Randbedingungen vorzusetzen.

Das obenstehende System von nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen wird in [48, 71–74] von den Projektpartnern T. Köllner/T. Boeck mit Hilfe eines pseudospektralen Codes [75] gelöst. Dabei werden die beiden Flüssigkeitsschichten als separate Rechengebiete behandelt, die an der Grenzfläche gekoppelt sind. Aufgrund der periodischen Ränder und des äquidistanten Gitters werden die Felder in horizontaler (x, y) Richtung in Fourierreihen entwickelt. In vertikaler (z) Richtung werden Tschebyscheff-Polynome als Ansatzfunktionen verwendet. Einige Ergebnisse dieser Simulationsrechnungen sind in Kap. 5 den experimentellen Beobachtungen gegenübergestellt.

2.3 Lineare Stabilitätsanalyse

Die erste theoretische Analyse zum Einsetzen der solutalen Marangoni-Instabilität wurde von Sternling und Scriven [14] durchgeführt. Ähnlich der Konfiguration in Kap. 2.2 betrachten sie dabei den Stoffübergang zwischen zwei Flüssigkeitsschichten, die an einer ebenen und undeformierbaren Grenzfläche in Kontakt stehen. Das System wird als zweidimensional und unendlich ausgedehnt angenommen. Die Konzentration beeinflusst ausschließlich die Grenzflächenspannung, d.h. $G = 0$ in Gl. 2.12 und 2.13. Anstelle des diffusiven Konzentrationsprofils (Gl. 2.9) wird vereinfachend ein stationäres, lineares Konzentrationsprofil zugrunde gelegt. Beim Einsetzen der Instabilität ausgehend vom ruhenden Grundzustand kann schleichende Strömung vorausgesetzt werden, d.h. die nichtlinearen Terme $\mathbf{u}^{(i)} \cdot \nabla \mathbf{u}^{(i)}$ in Gl. 2.12 und 2.13 werden vernachlässigt.

Sternling & Scriven gehen von der dimensionsbehafteten Form der Gln. 2.12–2.18 aus. Sie führen die Stromfunktion ψ ein,

$$U_X = -\frac{\partial \psi}{\partial Y}, \quad U_Y = \frac{\partial \psi}{\partial X}, \quad (2.19)$$

wodurch die Kontinuitätsgleichung automatisch erfüllt wird. Es wird eine Lösung der Stromfunktion ψ gesucht in der Form

$$\psi = \varphi(Z) e^{i\alpha X} e^{\beta \tau}. \quad (2.20)$$

ψ ist demnach eine Funktion $\varphi(Z)$ des Abstands Z zur Grenzfläche, in X -Richtung periodisch mit der Wellenzahl α und exponentiell von der Zeit τ abhängig [40].

Dabei ist β die komplexe Wachstumsrate

$$\beta = \Re(\beta) + i\Im(\beta). \quad (2.21)$$

Die Abhängigkeit der Konzentrationsstörung von Z , X , τ weist die gleiche Form auf wie Gl. 2.20. Anschließend werden die Strömungs- und Diffusionsgleichungen unter den vorausgesetzten Rand- und Übergangsbedingungen gekoppelt. Die Antwort des Systems auf die Störung ist in der final resultierenden charakteristischen Gleichung (Gl. 30 in [14]) als Zusammenhang zwischen Wachstumsrate β und Wellenzahl α implizit gegeben.

In Abhängigkeit des Real- \Re und Imaginärteils \Im von β können folgende Aussagen über das Stabilitätsverhalten des Systems getroffen werden:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Re(\beta) < 0 \Rightarrow \text{stabil} \\ \Re(\beta) = 0 \Rightarrow \text{neutral stabil} \\ \Re(\beta) > 0 \Rightarrow \text{instabil} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \Im(\beta) = 0 \Rightarrow \text{stationäres Regime} \\ \Im(\beta) \neq 0 \Rightarrow \text{oszillatorisches Regime.} \end{array} \right. \quad (2.22)$$

Bei einem stabilen System verkleinert sich also die Amplitude der Störung mit der Zeit, bei einem instabilen System wächst sie an. Das Anwachsen der Amplitude kann einerseits monoton erfolgen (stationäres Regime) oder es wird eine Welle (stehend oder laufend) mit steigender Amplitude angeregt (oszillatorisches Regime). Für $\Re(\beta) = 0$ bleibt eine aufgegebenene Störung konstant. Die zugehörige Wellenzahl α_{NS} wird als neutral stabile Wellenzahl bezeichnet. Sternling & Scriven geben für den Fall $\beta = 0$ einen Ausdruck für die neutral stabile Wellenzahl an (Gl. 30n in [14], siehe Gl. 2.24).

Durch mathematische Analyse der charakteristischen Gleichung können die Bedingungen für das Eintreten der o.g. Fälle in Abhängigkeit von den Materialparametern und der Übergangsrichtung der diffundierenden Substanz ermittelt werden. Abb. 2.5 fasst das Ergebnis der Untersuchungen für einige relevante Fälle von Flüssig-Flüssig-Systemen auf der linken Seite und Gas-Flüssig-Systemen auf der rechten Seite zusammen. Dabei ist das jeweilige Instabilitätsregime in Abhängigkeit der Stoffübergangsrichtung eines konventionellen Tensids ($d\sigma/dC < 0$) und des Verhältnisses zwischen den wichtigsten Stoffparametern, den kinematischen Viskositäten $\nu^{(i)}$ und den Diffusionskoeffizienten $D^{(i)}$ gekennzeichnet. Der Einfluss von weiteren Systemparametern ist zudem in einem Faktor f zusammengefasst

$$f = \frac{D+1}{2} + \frac{1/H+1}{2(1/(HD)+1)} + \frac{1/\rho+1}{4Sc^{(2)}(1/(\nu\rho)+1+\alpha_{NS}\mu_s/(2\mu^{(2)}))} + \frac{D\nu-1}{4Sc^{(2)}(D-1)}. \quad (2.23)$$

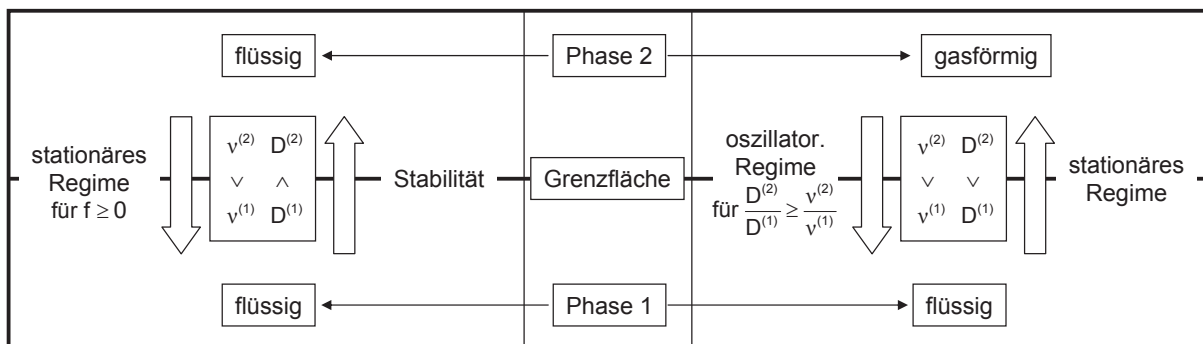


Abbildung 2.5: Übersicht der Bedingungen nach Sterling & Scriven [14], aus [48].

Die Oberflächenviskosität μ_s wird zur Abschätzung des Stabilitätsverhaltens häufig vernachlässigt. In einem Flüssig-Flüssig-System setzt für $f \geq 0$ stationäre Marangoni-Instabilität (siehe Kap. 2.4.2) ein, wenn die Diffusivität des gelösten Stoffes in der substanzabgebenden Phase niedriger ist als in der substanzaufnehmenden und letztere gleichzeitig eine geringere Viskosität aufweist ($D^{(2)}/D^{(1)} < 1$, $v^{(2)}/v^{(1)} > 1$ für Stoffübergang von (2) \rightarrow (1)). Bei umgekehrten Diffusivitäts- und Viskositätsverhältnissen ist das System stabil. Dieses Ergebnis für Flüssig-Flüssig-Systeme bestätigt demnach die intuitive Überlegung zur Marangoni-instabilen bzw. -stabilen Stoffübergangsrichtung in Kap. 2.1.3. In einem Gas-Flüssig-System wirkt zum Einen die viel höhere Diffusivität der Gasphase und zum Anderen deren geringere Dichte, die das Verhältnis der kinematischen Viskositäten beeinflusst. Ein solches System zeigt stationäre Marangoni-Instabilität für den Stoffübergang aus der flüssigen Phase, bei entgegengesetzter Stoffübergangsrichtung kommt es zu Überstabilität (oszillatorisches Regime, siehe Kap. 2.4.1). Für alle anderen Kombinationen der bestimmenden Stoffparameter, die in Abb. 2.5 nicht gezeigt sind, ist sowohl oszillatorisches als auch stationäres Verhalten möglich. Weist der übergehende Stoff eine anomale Abhängigkeit der Grenzflächenspannung $d\sigma/dC > 0$ auf, wie es beispielsweise für anorganische Salze beim Übergang zwischen Wasser und Butanol der Fall ist [76], gelten die in Abb. 2.5 dargestellten Bedingungen für die *umgekehrte* Stoffübergangsrichtung.

Die kleinste anregbare Wellenlänge λ_{min} lässt sich aus dem Ausdruck für die neutral stabile Wellenzahl α_{NS} in [14] ermitteln. Für einen Stoffübergang von (2) \rightarrow (1) ergibt sich

$$\lambda_{min} = \sqrt{\left(\frac{\mu^{(1)}D^{(1)}}{d\sigma/dC^{(1)} \cdot dC^{(1)}/dZ} \right) \frac{32(\pi D)^2 \left(H + \frac{1}{D}\right)(\mu + 1)}{D - 1}} = 2\pi/\alpha_{NS}. \quad (2.24)$$

Störungen mit kleinerer Wellenlänge werden bei den gegebenen Systemparametern durch Reibung und Diffusion gedämpft. Ist die Wellenlänge einer aufgeprägten Störung hingegen sehr groß, dann ist die Wachstumsrate wegen der hohen Trägheit

des zu bewegendes Fluidvolumens klein. Folglich existiert eine dominante Wellenzahl $0 < \alpha_D < \alpha_{NS}$ mit maximaler Wachstumsrate [14].

Die relativ einfachen Bedingungen nach Sternling & Scriven können für die meisten Marangoni-sensitiven Systeme als erste Abschätzung für das Einsetzen von Instabilität genutzt werden. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass keine relevanten Abweichungen von den zugrunde liegenden Annahmen wie beispielsweise Dichtestabilität vorliegen. Solche zusätzlichen Einflussfaktoren können zu komplexeren Kopplungen führen, vgl. Kap. 5.3.3.

Die Analyse von Sternling & Scriven wurde in den folgenden Jahren hinsichtlich einiger einschränkender Annahmen erweitert, beispielsweise in Bezug auf Grenzflächendeformationen [77], endliche Schichtdicken [70], zugrunde liegende Konzentrationsprofile [78, 79] oder chemische Reaktionen an der Grenzfläche [80, 81]. Die Arbeit von Kovalchuk & Vollhardt [82] enthält eine umfangreiche Übersicht der theoretischen Modelle und Stabilitätskriterien.

Weiterhin wird in [83] der Einfluss einer Adsorptionsschicht betrachtet. Mit steigender Exzesskonzentration Γ eines Tensids an der Grenzfläche (vgl. Kap. 2.1.1) muss eine zunehmende Dämpfung kleiner Wellenlängen berücksichtigt werden. Für unendlich ausgedehnte Phasen und Stoffübergang von (2) \rightarrow (1) ergibt sich ein korrigierter Ausdruck für Gl. 2.24 (hier nicht aufgeführt) und eine zusätzliche Bedingung

$$\lambda_{min,ads} = 4\pi \sqrt{\frac{\Gamma}{dC^{(1)}/dZ(1/D - 1)}}. \quad (2.25)$$

Demnach können bei einer vorhandenen Adsorptionsschicht nur größere Strukturen als $\lambda_{min,ads}$ angeregt werden. Gl. 2.25 gibt daher eine zweite untere Grenze für die kleinste anregbare Wellenlänge an.

2.4 Strukturbildung

2.4.1 Oszillatorisches Regime

Wie im vorausgehenden Kapitel dargestellt, kann in Abhängigkeit von den Systemparametern sowohl stationäre als auch oszillatorische Marangoni-Instabilität auftreten. Dementsprechend unterscheidet sich auch die Erscheinungsform der Konvektionsstrukturen. Abb. 2.6 zeigt ein Beispiel für die Wellen des oszillatorischen Regimes nach Sternling & Scriven in einem Gas-Flüssig-System. Diese konnten zum ersten Mal in den 60er Jahren von Linde *et al.* [84–86] experimentell abgebildet werden. Zwischen 1990 und 2005 wurde in enger Zusammenarbeit zwischen

Linde, Wierschem und Velarde an diese Untersuchungen angeknüpft [87–95] und gleichzeitig die theoretische Modellierung vorangetrieben [96–98]. Dadurch konnten aus den experimentell beobachteten Strukturen Aussagen zur Dispersionsrelation der Wellen und ihren Wechselwirkungen in Abhängigkeit vom Kollisionswinkel² der Wellenfronten abgeleitet werden [3, 95].

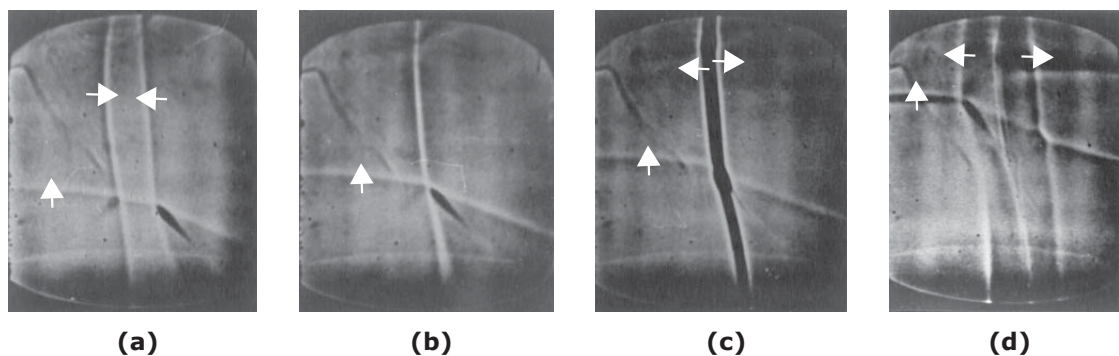


Abbildung 2.6: Oszillatorisches Regime bei der Absorption von Hexan in Benzol in einem quadratischen Behälter [48, 92]. Die weißen Pfeile markieren die Ausbreitungsrichtung der Wellen. Die Größe des Bildausschnitts beträgt ca. 4 cm × 3.5 cm.

Entsprechend Abb. 2.5 wurden dafür Absorptionssysteme eingesetzt, bei denen ein gasförmiger grenzflächenaktiver Stoff, z.B. Pentan oder Hexan, in ein organisches Lösungsmittel, z.B. Toluol oder Benzol übergeht. Zusätzlich wurden auch Untersuchungen an Wärmeübergangssystemen durchgeführt. Die entstehenden Wellen wurden über eine Shadowgraph-Optik visualisiert, in den weiterführenden Experimenten [93] wurden außerdem die zeitabhängigen Oberflächendeformationen durch die Wellen über Laserstrahlenreflektionsmessungen bestimmt.

Aus den Aufnahmen von Linde *et al.* konnte die Wellenzahl α bzw. die Wellenlänge $\lambda = 2\pi/\alpha$ und die Phasengeschwindigkeit v (Geschwindigkeit der Wellenfronten) zu verschiedenen Zeitpunkten und experimentellen Bedingungen bestimmt werden. Ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass die Abhängigkeit der Phasengeschwindigkeit von der Wellenlänge $v(\lambda)$ während eines Experiments einer typischen zeitlichen Entwicklung folgt [95]. Am Anfang des Experiments setzt die Instabilität in Form von Marangoni-getriebenen Oberflächenwellen ein. Diese Wellen weisen eine anomale Dispersion auf ($dv/d\lambda < 0$), d.h. ihre Phasengeschwindigkeit v sinkt mit steigender Wellenlänge λ . Durch den graduellen Aufbau einer stabilen Dichteschichtung über die Absorption des leichteren grenzflächenaktiven Stoffs im organischen Lösungsmittel regen die Marangoni-getriebenen Wellen interne Schwerewellen an. Diese Schwerewellen dominieren bei späten Zeiten die Dynamik der

² Abb. 2.6 enthält Beispiele für unterschiedliche Kollisionswinkel: frontale Kollision zweier gegenüberlicher Marangoni-Wellen (vertikale Linien) und schräge Kollision mit einer von unten kommenden Welle.

Strukturen, da die Marangoni-Triebkraft immer weiter abklingt. Somit ändert sich die Ausbreitung der Wellen zur normalen Dispersion der internen Schwerewellen $dv/d\lambda > 0$.

Die Experimente zum oszillatorischen Regime wurden in verschiedenen Behältergeometrien durchgeführt, um die Ausbreitungsrichtung der Wellen gezielt zu beeinflussen. So konnten unterschiedliche Wechselwirkungen der Wellen untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass das Verhalten der Wellen bei der Kollision miteinander oder mit der Behälterwand Solitonen³-ähnliche Eigenschaften aufweist: Nach der Wechselwirkung behalten die Wellen ihre Struktur und Geschwindigkeit bei, es kann jedoch eine Phasenverschiebung der Welle, d.h. eine Verschiebung ihrer Trajektorie nach vorne (positive Phasenverschiebung) oder hinten (negative Phasenverschiebung), auftreten. Solche solitären Strukturen, die in dissipativen Systemen entstehen, werden zur Abgrenzung zu konservativen Systemen als dissipative Solitonen bezeichnet [100].

In zylindrischen oder ringförmigen Behältern konnten einzelne umlaufende Wellenzüge sowie gegenläufig rotierende Wellenzüge beobachtet werden. Bei der frontalen Kollision gegenläufig rotierender Wellenzüge wirkt sich eine negative Phasenverschiebung als kurze Verweilzeit der Wellen am Kollisionsort aus, bevor sie ihren Umlauf bis zur nächsten Kollision fortsetzen. In quadratischen Behältern hingegen treten sowohl frontale als auch schräge Kollisionen auf, vgl. Abb. 2.6. In Abhängigkeit vom Kollisionswinkel der Wellen ist die Phasenverschiebung positiv, neutral oder negativ. Die positive Phasenverschiebung, die auch bei schrägen Wandreflexionen der Wellen in rechteckigen Behältern beobachtet werden konnte, zeichnet sich durch das Entstehen einer dritten Welle (Mach-Russel-Welle) aus [89]. Für Systeme, bei denen die Wellenlänge viel kleiner als die Behältergröße ist, resultieren die unterschiedlichen Wechselwirkungen in einem komplexen Muster kollidierender Wellenzüge.

2.4.2 Stationäres Regime

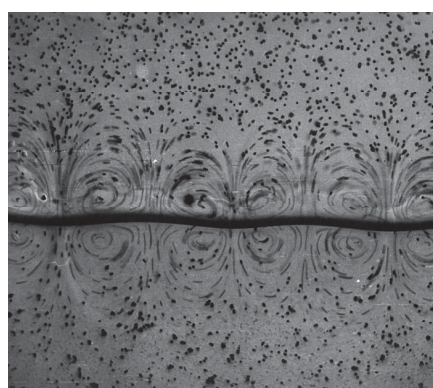
Den Fokus dieser Arbeit bilden jedoch die Strukturbildungsprozesse im stationären Regime der Marangoni-Instabilität. Während die lineare Stabilitätsanalyse [14] nur das Einsetzen der Konvektion ausgehend vom diffusiven Grundzustand betrachtet, geht die weitere nichtlineare Entwicklung der Marangoni-Instabilität mit einer

³ Solitonen sind durch folgende Eigenschaften definiert [99]: Sie sind räumlich lokalisiert, d.h. ihre Lösung ändert sich nur in einem schmalen Bereich, ansonsten verschwindet sie oder ist konstant. Zudem verändern sie ihre Form nicht und nehmen nach der Kollision mit anderen Solitonen ihre ursprüngliche Form wieder an.

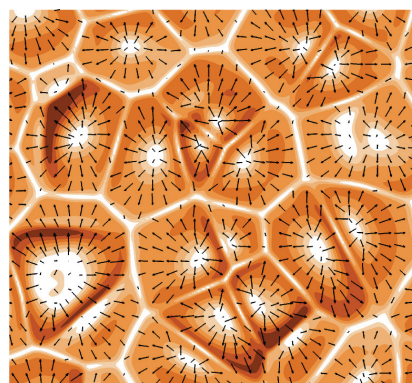
enormen Vielfalt von Strömungsmustern einher. In der Literatur wird dieser Aspekt häufig unter dem unscharfen Ausdruck „Grenzflächenturbulenz“ zusammengefasst. In gemeinsamen Arbeiten mit H. Linde gelang es, die wesentlichen Strukturtypen – Rollzellen (RC), Relaxationsoszillationen der Rollzellen (RO_{RC}) und Relaxationsoszillationswellen (ROW) – in einem thesenartigen Konzeptpapier [48, 57] herauszustellen. Die folgenden Unterkapitel geben einen Überblick über die verschiedenen Erscheinungsformen dieser Strukturen, die in bisherigen Arbeiten beobachtet werden konnten. Gleichzeitig ergeben sich aus dieser Übersicht offene Fragestellungen, zu deren Lösung die vorliegende Arbeit einen Beitrag liefert.

2.4.2.1 Marangoni-Rollzellen

Die quasi-stationären Marangoni-Rollzellen resultieren aus dem Instabilitätsmechanismus, der in Kap. 2.1.3 skizziert und durch die Arbeit von Sternling & Scriven theoretisch untersucht wurde. Sie stellen den wichtigsten und zentralen Strukturtyp dar. Abb. 2.7 zeigt zwei Beispiele von Marangoni-Rollzellen in Frontalansicht (a) und Draufsicht (b). An den Anströmstellen im Zentrum der Rollzellen erreicht



(a) Frontalansicht in der Hele-Shaw Zelle [48, 57]



(b) Draufsicht auf die ausgedehnte Grenzfläche [48, 71]

Abbildung 2.7: (a) Visualisierung der Strömungsstruktur von einfachen Marangoni-Rollzellen durch Tracerpartikel im System Isopentanol/Wasser mit Stoffübergang von Natriumhexadecylsulfat aus der organischen Phase, (b) Geschwindigkeitsbetrag (Farbkodierung, dunkle Farbe entspricht hoher Geschwindigkeit) und Geschwindigkeitsvektoren aus Simulationsrechnungen von T. Köllner/T. Boeck zum System Cyclohexanol/Wasser mit Stoffübergang von Butanol aus der organischen Phase.

konzentrationsreiche Flüssigkeit aus der substanzabgebenden Bulkphase die Grenzfläche und wird in der Umgebung des Staupunkts radial umgelenkt. Dabei reichert sie sich durch den Stoffübergang an der Grenzfläche ab. Die verarmte Flüssigkeit strömt an der Peripherie der Rollzelle wieder von der Grenzfläche weg und sammelt sich als durchmischte Zone über den Abströmstellen an. In diesem Prozess

wird die Rollzellenkonvektion durch den Konzentrationsgradienten und den daraus resultierenden Grenzflächenspannungsgradienten zwischen An- und Abströmstelle angetrieben. Die beschriebene Konvektionsrichtung an der Grenzfläche vom *Zentrum* zur Peripherie der Rollzelle bei $\sigma_z < \sigma_p$ kennzeichnet eine *Z-Zelle*, die gleichermaßen bei der oberflächenspannungsgetriebenen Bénard-Konvektion auftritt [15, 19, 101]. Der umgekehrte Fall $\sigma_p < \sigma_z$ mit einer Strömung von der *Peripherie* zum Zentrum, d.h. eine *P-Zelle*, bildet sich an der ausgedehnten Grenzfläche nur unter sehr hohen Triebkräften aus [21]. Unabhängig von der Orientierung der Marangoni-Schubspannung weist die Konvektion die Form eines Torus auf, dessen Umfang die Zellgrenzen definiert.

In einer quasi-zweidimensionalen Geometrie wie der Hele-Shaw Zelle degeneriert der Torus zu der Doppelwirbelstruktur, die in Abb. 2.7(a) dargestellt ist. Wie Messungen des Strömungsfeldes durch Particle Image Velocimetry (PIV) zeigen, kann diese Struktur auch für Marangoni-Konvektion bei *reaktivem* Stoffübergang in der Hele-Shaw Zelle auftreten [69]. An der ausgedehnten Grenzfläche in Abb. 2.7(b) bilden benachbarte Rollzellen ein dichtes Netzwerk von polygonalen Zellen. Diese einfachen Rollzellen weisen keine Unterstruktur auf und entsprechen deshalb der untersten Hierarchieebene. Gemäß der Notation von Linde *et al.* [57] werden sie als Marangoni-Rollzellen der ersten Ordnung bezeichnet, im Folgenden mit *RC-I* abgekürzt. Diese Zellen wurden in einer Vielzahl von Stoffübergangsexperimenten beobachtet [16, 18, 53, 102, 103] und auch bereits in 2D-Simulationen charakterisiert [46, 47, 104–106]. In realen Stoffübergangssystemen wird die Strömungsstruktur der Marangoni-Rollzellen häufig durch Auftriebseffekte beeinflusst. Im Fall einer stabilen Dichteschichtung ist die Konvektion auf eine schmale Zone in Grenzflächennähe beschränkt. Bei instabiler Dichteschichtung überlagern sich An- und Abströmstellen der Rollzellen mit Rayleigh-Konvektion, die weit in das Volumen der Bulkphasen hineinreicht [46, 73, 107].

In Abhängigkeit von den charakteristischen Längenskalen der Grenzflächenspannungsdifferenzen können unterschiedliche Hierarchieebenen der Rollzellenkonvektion auftreten, die in Abb. 2.8 schematisch dargestellt sind. Die einfachen Marangoni-Rollzellen aus Abb. 2.7 sind noch einmal in Abb. 2.8(a) skizziert. Typischerweise erreichen die RC-I eine Größe von 0.1 – 1 mm. Mit zunehmender Triebkraft, d.h. bei höherer Konzentration der übergehenden Substanz, können in der zeitlichen Entwicklung eines Systems Rollzellen zweiter (Abb. 2.8(b)) oder möglicherweise sogar dritter Ordnung (Abb. 2.8(c)) beobachtet werden. Diese RC-II bzw. RC-III sind dementsprechend einfach bzw. zweifach unterstrukturiert.

Abb. 2.9 zeigt zwei Beispiele von RC-II und RC-III aus der Literatur, bei denen die Unterstruktur vornehmlich aus RC-I bzw. RC-II besteht. Die Hierarchie von groß-

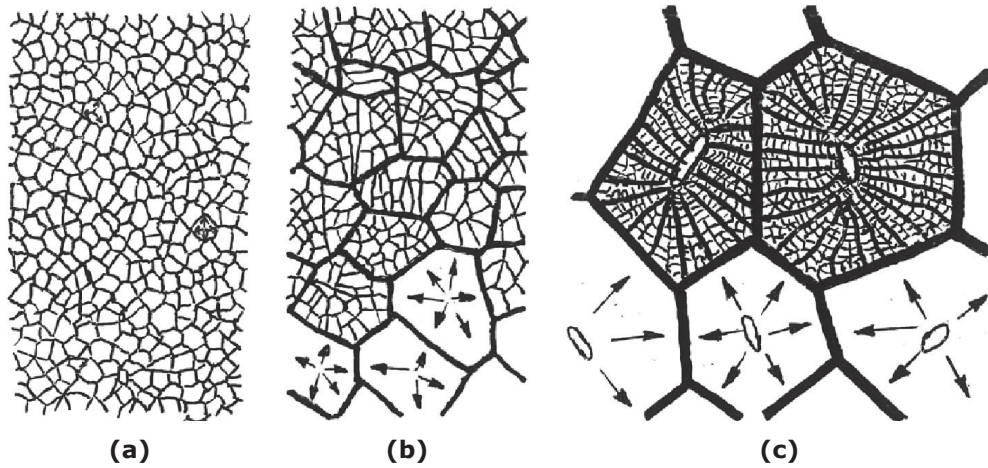
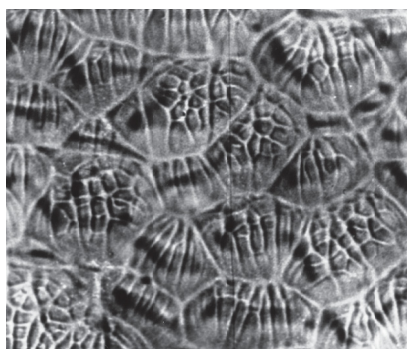


Abbildung 2.8: Unterschiedliche Hierarchieebenen der Marangoni-Rollzellen [48, 57]: von Rollzellen erster Ordnung (RC-I) in (a) bis RC-III in (c). Die Pfeile markieren die Strömungsrichtung der jeweiligen Hierarchieebene vom Zentrum zur Peripherie der Rollzelle.



(a) RC-II [57, 108]



(b) RC-III [48, 57]

Abbildung 2.9: Shadowgraph-Aufnahmen von hierarchischen Marangoni-Rollzellen: (a) System Cyclohexanol/Wasser mit Stoffübergang von Butanol aus der organischen Phase, (b) System Aceton/Glycerin-Wasser-Mischung mit Stoffübergang von Essigsäure aus der wässrigen Phase.

und kleinskaligen Rollzellen ist deutlich zu erkennen. Die intensive Anströmung im Zentrum der Rollzellen in Abb. 2.9(b) führt zu einer starken Deformation des Konzentrationsfeldes und zu einem gewissen Grad auch der Grenzfläche selbst, erkennbar an den ausgeprägten Kanten in der Shadowgraph-Aufnahme. Diese komplexen Strukturen wurden in vielen Experimenten von Linde *et al.* beschrieben, beispielsweise im System Isopentanol/Wasser mit Natriumdodecylsulfat [21, 109], Methanol oder Aceton [108] als übergehender Substanz, ebenso wie in den Systemen Ethylacetat/Wasser oder Benzol/Wasser, jeweils mit Dioxan als übergehender Substanz [108]. Zudem trat unterstrukturierte Rollzellenkonvektion in weiteren frühen [16, 23, 76, 107, 110] und in aktuellen Arbeiten [111, 112] zur solutalen Marangoni-Instabilität auf. Es konnten jedoch bereits auch für ein rein thermisches Problem, die Verdunstung einer hochflüchtigen Schicht aus Hydrofluorether, Anzeichen von Hierarchiebildung festgestellt werden [18, 113].

2.4.2.2 Synchronisierte Relaxationsoszillationswellen

In einigen Stoffübergangsexperimenten von Orell & Westwater [16], Linde & Schwarz [23, 108] und Ying & Sawistowski [114] konnten wellenförmige Konvektionsstrukturen beobachtet werden, die in ihrem Aussehen deutlich von den typischen Marangoni-Rollzellen abweichen. Dieser zweite Strukturtyp wird nach Linde *et al.* [48, 57] als synchronisierte Relaxationsoszillationswellen (ROW) bezeichnet. Hierbei ist hervorzuheben, dass die ROW aus dem *stationären* Regime der Marangoni-Instabilität hervorgehen und nicht mit den Wellen des *oszillatorischen* Regimes verwechselt werden dürfen, die zur Unterscheidung in Kap. 2.4.1 beschrieben sind. Wie Abb. 2.10 zeigt, lässt sich der Wellencharakter der ROW in der Ausbreitung von aufeinanderfolgenden Konzentrationsfronten an der Grenzfläche erkennen. Die ROW treten als planare (Abb. 2.10(a,c)) oder konzentrische (Abb. 2.10(b)) Wellen auf, letztere weisen Parallelen zu den von Orell & Westwater [16] beobachteten *ripples* auf. Auch bei den ROW scheinen unterschiedliche Hierarchieebenen zu existieren. In Abb. 2.10(a,b) sind einfache ROW-I dargestellt, die ROW-II in Abb. 2.10(c) weisen Unterstruktur auf. Diese Unterstruktur befindet sich hauptsächlich vor den Wellenfronten, einzelne ROW sind durch konvektionsarme Relaxationszonen voneinander getrennt.

2.4.2.3 Relaxationsoszillationen als Strukturtyp

Die dritte Strukturklasse sind die Relaxationsoszillationen der Marangoni-Rollzellen (RO_{RC}), die wie in Abb. 2.11 gezeigt ebenfalls verschiedene Hierarchieebenen annehmen können. Die RO_{RC} treten als kurzlebige RC der jeweiligen Hierarchieebene

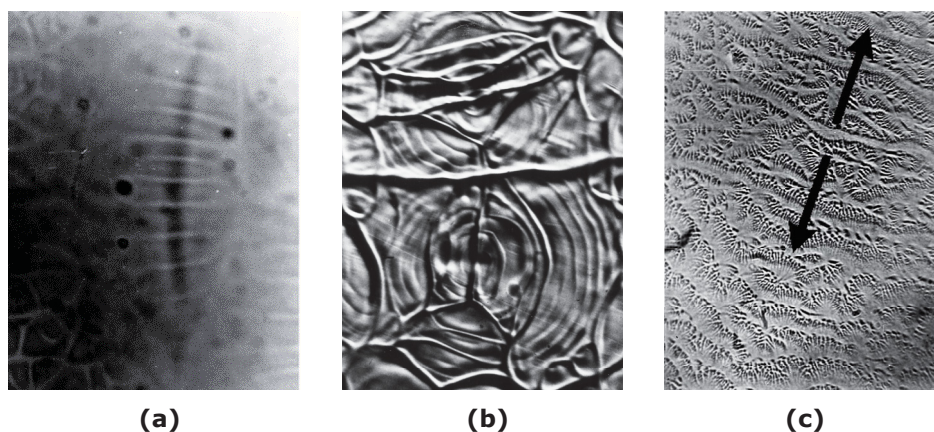


Abbildung 2.10: Unterschiedliche Formen von Relaxationsoszillationswellen: (a) planare ROW-I [108] im System Cyclohexanol/Wasser mit Stoffübergang von Butanol aus der organischen Phase, (b) Unterstruktur von konzentrischen ROW-I [48, 57] im System Aceton/Glycerin-Wasser-Mischung mit Stoffübergang von Essigsäure aus der wässrigen Phase, (c) planare ROW-II [48, 57] im System Isopentanol/Wasser mit Stoffübergang von Natriumdodecylsulfat aus der organischen Phase, die Pfeile zeigen die Ausbreitungsrichtung der ROW-II.

auf, die oft in unregelmäßiger Weise an verschiedenen Stellen der Grenzfläche wiederangefacht werden. Aufgrund der kurzen Lebensdauer kann sich die toroidale Strömung der RC offensichtlich nicht vollständig ausbilden, so dass nur eine kurze Spreitungsbewegung an der Grenzfläche erfolgt. Nachdem die Spreitung ihre maximale Ausdehnung erreicht hat, ist die Triebkraft erschöpft und die Konvektion bricht zusammen. Als mögliche Ursachen für den spontanen Zusammenbruch werden in der Literatur eine ungenügende Nachlieferung der gelösten Substanz [109, 115] oder an der Grenzfläche adsorbierte Tenside [116, 117] aufgeführt. Der Zeitraum, in dem die Marangoni-Schubspannung aufrechterhalten werden kann, ist für die RO_{RC} typischerweise kürzer als die Umlaufzeit des Marangoni-Wirbels einer entsprechenden RC. Dadurch unterscheidet sich das Aussehen der RO_{RC} von den quasi-stationären RC. Die Ränder der RO_{RC} erscheinen meist rund und unterliegen unsteten Bewegungen. In Abb. 2.11(b) ist die Ausbreitungsrichtung einzelner RO_{RC-II} mit Pfeilen markiert. Im Gegensatz zu den ROW erfolgt keine Synchronisation der einzelnen Konvektionseinheiten. So kommen die RO_{RC} entweder als autonome Spreitungsbewegung vor oder als unregelmäßig pulsierendes Netzwerk von angrenzenden RO_{RC} wie in Abb. 2.11(a). Bei pulsierenden RO_{RC} konkurrieren die individuellen Spreitungen mit ihren Nachbarn, so dass ihre Ränder durch die umgebende Konvektion zusammengeschoben werden. Ein ähnliches Verhalten wurde in numerischen Simulationen zum Gas-Flüssig-Stoffübergang von organischen Substanzen in wässriger Lösung beobachtet [118].

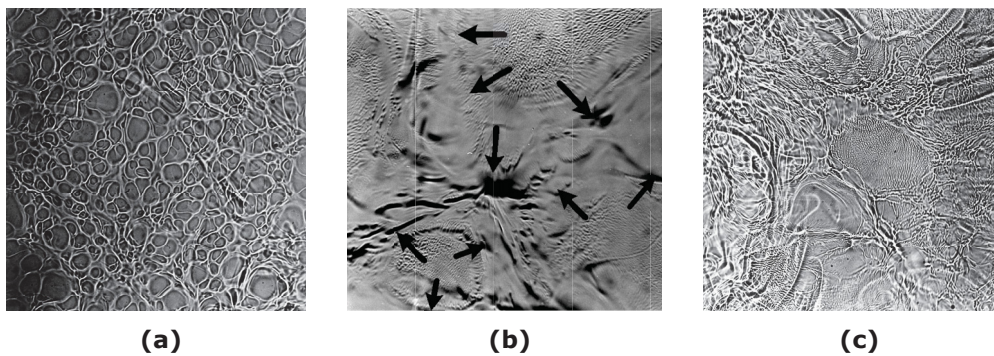


Abbildung 2.11: Unterschiedliche Formen von Relaxationsoszillationen: (a) pulsierende RO_{RC-I} im System Isopentanol/Wasser mit Stoffübergang von Natriumdodecylsulfat aus der organischen Phase [23, 48, 57], (b) RO_{RC-II} im System Benzol/Wasser mit Stoffübergang von Dioxan aus der wässrigen Phase (die Spreitungsrichtung ist mit Pfeilen markiert) [48, 57], (c) RO_{RC-III} im gleichen System wie in (b) [48, 57].

Die Zusammenbrüche und Wiederaufbauten von RO_{RC} , die in ausgedehnten Behältern chaotisch ablaufen, erfolgen regelmäßiger, wenn die Spreitungsbewegungen durch äußere Wände in kleineren experimentellen Geometrien begrenzt werden [119]. Durch eine solche Isolation von einzelnen Konvektionseinheiten lässt sich der zugrunde liegende Relaxationsoszillationsprozess erkennen, der typisch für den Strukturtyp RO_{RC} ist [23]. Dabei wechselt sich eine kurze Phase aktiver Marangoni-Konvektion, die die treibenden Grenzflächenspannungsgradienten abbaut, mit einer langen Relaxationsphase ab, in der sich die Marangoni-Triebkraft regeneriert. Dieses wiederholte Zusammenspiel von zwei Prozessen, die auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen, findet sich in vielen dynamischen Systemen. Bekannte Beispiele hierfür sind der Salzwasseroszillator [120], der menschliche Herzschlag oder Kipperschwingungen in elektronischen Schaltungen [121].

Bei der Marangoni-Instabilität sind kurzlebige Strukturen zudem charakteristisch für die Anfangsphase des Stoffübergangs nach der Überschichtung der beiden Flüssigkeiten [57, 71]. So setzt die Marangoni-Instabilität zunächst durch RO_{RC} ein, mit ihrem Zusammenbruch bilden sich die quasi-stationären RC. Auch Wechselwirkungen mit erzwungener oder schwerkraftgetriebener Konvektion können RO_{RC} auslösen [21, 23]. Besonders deutlich wird dies beim Stoffübergang in die Marangoni-stabile Richtung nach [14]. Hier kann chaotische Grenzflächenkonvektion als Folge einer primären Rayleigh-Instabilität auftreten [40, 76], ihr Einsetzen wurde bereits durch eine lineare Stabilitätsanalyse untersucht [122].

2.4.2.4 Relaxationsoszillationen als Ausdruck der zeitlichen Periodizität der Strukturen

Der Mechanismus von periodischem Verbrauch und Wiederaufbau der Marangoni-Triebkraft ist jedoch nicht nur auf die RO_{RC} als spezifischen Strukturtyp beschränkt [57]. Auch die quasi-stationären Strukturen RC und ROW können einem solchen Relaxationsoszillationsprozess unterliegen, bei dem wiederholt Stadien mit unterschiedlicher Intensität der Konvektion durchlaufen werden. Im Gegensatz zu den RO_{RC} findet dieser Prozess jedoch auf einer größeren Zeitskala statt. Abb. 2.12 zeigt eine solche zeitliche Abfolge am Beispiel von Shadowgraph-Aufnahmen im System Benzol/Wasser mit Stoffübergang von Dioxan aus der wässrigen Phase [48, 57]. Heftige Spreitungsbewegungen von RO_{RC} mit kleinskaliger Unterstruktur bedecken die Grenzfläche in Abb. 2.12(a). Nach einigen Minuten klingen sie ab (Abb. 2.12(b)). Anschließend (Abb. 2.12(c)) werden sie durch ROW ersetzt. Abb. 2.12(d) und (e) lassen die Ausbreitung dieser wellenförmigen Strukturen erkennen. Das Wiederaufleben der RO_{RC} löst die Anordnung der ROW in Abb. 2.12(f) langsam auf und nimmt in Abb. 2.12(g) wiederum die gesamte Grenzfläche ein. Abb. 2.12(h) zeigt die Verstärkung der RO_{RC} , bis in Abb. 2.12(i) wieder hierarchische RO_{RC} mit Unterstruktur zu erkennen sind.

Die Entwicklung ist demnach durch abwechselnde Phasen mit lebhafter Konvektion auf einer höheren Hierarchieebene und Relaxationszeiten mit weniger intensiven Strukturen gekennzeichnet. Eine solche zeitliche Periodizität konnte bereits in mehreren Stoffübergangssystemen mit schwach grenzflächenaktiven Substanzen beobachtet werden [48, 102, 107]. Besonders ausgeprägt ist dieser Prozess allerdings beim Stoffübergang von stark grenzflächenaktiven Substanzen. Dies lässt sich durch zeitaufgelöste Messungen der Grenzflächenspannung [117, 123, 124] oder Visualisierung der Strömungsstrukturen [123, 125] erfassen. In Phasen aktiver Marangoni-Konvektion verursacht der verstärkte Antransport grenzflächenaktiver Substanz einen steilen Abfall der Grenzflächenspannung, während in der anschließenden Relaxationszeit ein langsamer Anstieg verzeichnet werden kann. Ein ähnlicher Verlauf wird bei der Ausbreitung eines grenzflächenaktiven Stoffs ausgehend von einer punktförmigen Quelle (Tropfen) gemessen, die unter einer Ober- bzw. Grenzfläche plaziert ist [82, 126]. Hier werden die periodischen Zusammenbrüche und Wiederaufbauten dem Zusammenspiel zwischen Marangoni-Konvektion, Adsorptions-Desorptions-Kinetik und Wechselwirkung mit den Behälterwänden zugeschrieben. Zusätzliche Schwerkrafteffekte beeinflussen zwar die Charakteristik der Oszillationen, sind aber nicht ihre primäre Ursache [127].

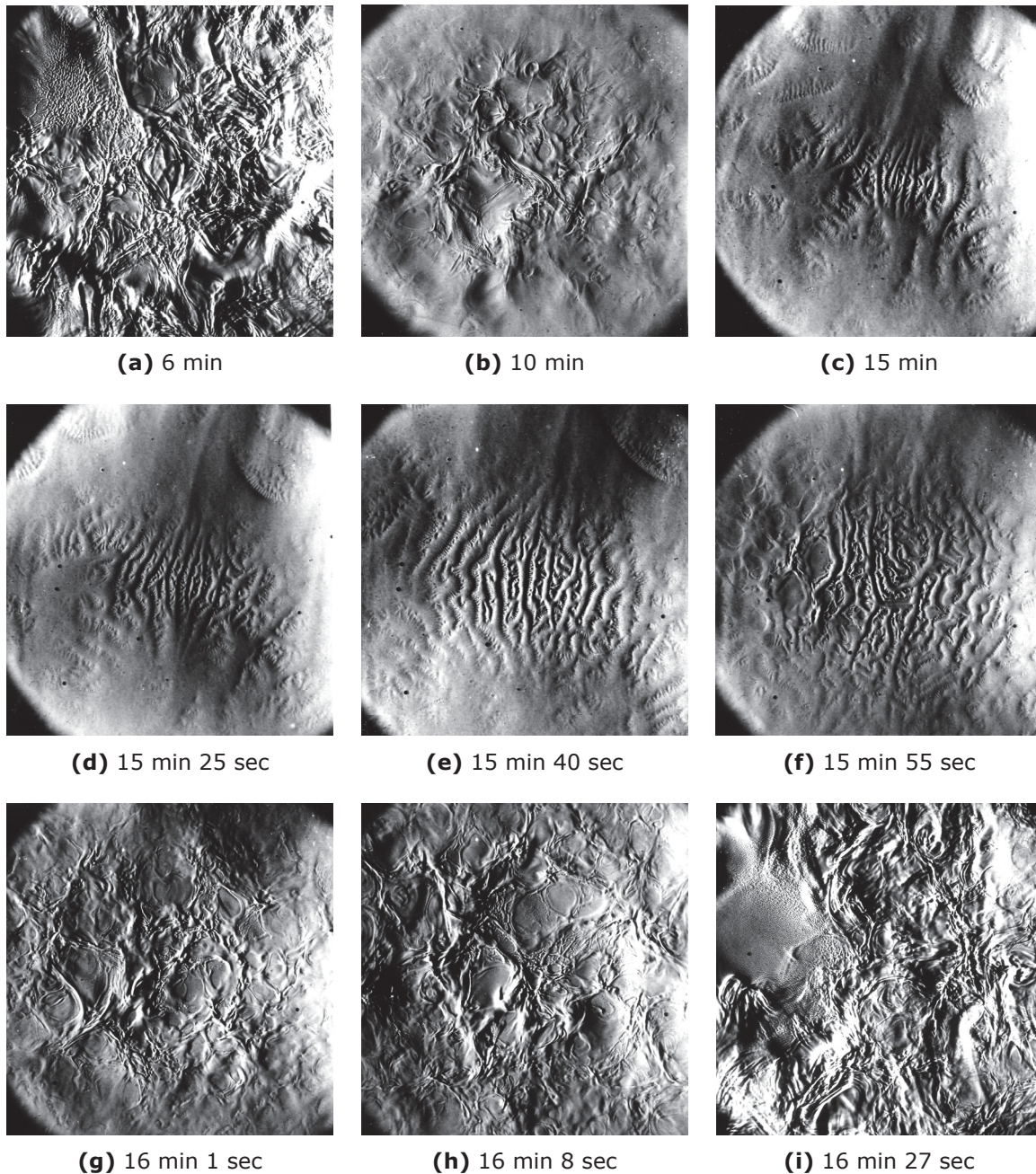


Abbildung 2.12: Bildfolge der Marangoni-Strukturen im System Benzol/Wasser mit Stoffübergang von Dioxan aus der wässrigen Phase [48, 57]. Die Zeit nach Phasenkontakt ist unter den jeweiligen Abbildungen angegeben.

In Abhängigkeit vom experimentellen System können Schwerkrafteffekte jedoch unterschiedliche Auswirkungen haben. Einerseits wird eine stabile Dichteschichtung als Bedingung für zeitlich periodische Marangoni-Konvektion genannt. In diesem Fall kann sich eine equilibrierte Zone an der Grenzfläche aufbauen, während bei instabiler Dichteschichtung durch Rayleigh-Konvektion fortlaufend frische Flüssigkeit aus dem Bulkvolumen der Phasen an die Grenzfläche gebracht wird, die die Marangoni-Triebkraft aufrecht erhält [107]. Eine anfänglich stabile Dichteschichtung liegt auch bei der zeitlich periodischen Marangoni-Konvektion an Blasen oder Tropfen in wässriger Lösung mit einem vertikalen Konzentrationsgradienten an grenzflächenaktiver Substanz vor [109, 128]. Hier wird die dichtestabile Situation jedoch durch die Marangoni-Konvektion an der Blasen- bzw. Tropfenoberfläche gestört, so dass die Wechselwirkung zwischen Marangoni- und schwerkraftgetriebener Konvektion eine oszillierende Strömung verursacht.

Andererseits kann auch primäre Rayleigh-Instabilität zeitlich periodische Marangoni-Konvektion verursachen, wie beispielsweise an einem Tropfen teilweise mischbarer Flüssigkeit, der sich in einer umgebenden Phase mit vertikalem Temperaturgradienten auflöst [129]. Die Situation wird noch komplexer, wenn Marangoni-Effekte an chemische Reaktionen gekoppelt sind. Tatsächlich wurde zeitliche Periodizität bereits für eine Vielzahl von reaktiven Systemen beobachtet [69, 116, 130–132]. Zusätzliche Effekte wie chemische Wechselwirkungen der gelösten Substanzen an der Grenzfläche und Mehrkomponenten-Stoffübergang erfordern aber für jedes System eine spezifische Interpretation der zugrunde liegenden Mechanismen.

2.4.3 Selbstähnlichkeit

Während für die zeitliche Periodizität je nach System offenbar unterschiedliche Erklärungsansätze zutreffen, konnte für die Hierarchiebildung, d.h. die räumliche Periodizität auf unterschiedlichen Skalen, bereits eine grundlegende Eigenschaft gezeigt werden. T. Köllner & T. Boeck gelang es [71], die Abhängigkeit der Hierarchiebildung von der Marangoni-Triebkraft, ausgedrückt über die charakteristische Grenzflächenspannungsdifferenz $\Delta\sigma = |\sigma_{ref}\alpha_c C_0|$, zu deuten. Die Betrachtung des zugrunde liegenden Modells (vgl. Kap. 2.2) ergab, dass die zeitliche Entwicklung der Strukturen für verschiedene charakteristische Grenzflächenspannungsdifferenzen, d.h. für verschiedene Anfangskonzentrationen oder Grenzflächenaktivitäten der übergehenden Substanz *selbstähnlich* verläuft. Dabei entstehen die gleichen Strukturen, allerdings auf unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen. Selbstähnlichkeit tritt beispielsweise auch bei der Rayleigh-Konvektion [133], beim krümmungsgetriebenen Abschnüren von Flüssigkeitstropfen [134] oder Dendriten-Seitenarmen

in erstarrenden Metalllegierungen [135] auf. Für die solutale Marangoni-Instabilität ist die Entwicklung der hierarchischen Strukturen unter folgenden Voraussetzungen selbstähnlich:

1. konstante Materialparameter $Sc^{(1)}, H, \rho, \nu, D$ (vgl. Tab. 2.1 zur Definition der Parameter),
2. vernachlässigbare Dichteeffekte,
3. vernachlässigbare Adsorption des gelösten Stoffs an der Grenzfläche, d.h. Henry-Bedingung,
4. unendlich ausgedehntes System, d.h. geometrische Abmessungen \gg größte Konvektionseinheit.

Als Folge von Bedingung 4 haben die äußeren Abmessungen keinen Einfluss auf die Konvektionsstrukturen, die auf die grenzflächennahen Regionen beschränkt sind. Daher ist es zweckmäßig, andere Bezugsgrößen als in Kap. 2.2 zu wählen [71]. Die Grenzflächenskalen für Länge, Zeit und Geschwindigkeit

$$L_{int} = \frac{\mu^{(1)}\nu^{(1)}}{\Delta\sigma}, \quad \tau_{int} = \frac{\mu^{(1)}\mu^{(1)}\nu^{(1)}}{(\Delta\sigma)^2}, \quad U_{int} = L_{int}/\tau_{int} = \frac{\Delta\sigma}{\mu^{(1)}} \quad (2.26)$$

sind nun unabhängig von der Systemgeometrie. Masse und molare Konzentration werden dementsprechend in Vielfachen von $\rho_{ref}^{(1)} \cdot L_{int}^3$ und C_0 ausgedrückt. In diesen Einheiten ergibt sich für den Impulstransport (Gln. 2.12, 2.13)

$$\partial_t \mathbf{u}^{(1)} = -(\mathbf{u}^{(1)} \cdot \nabla) \mathbf{u}^{(1)} - \nabla p^{(1)} + \nabla^2 \mathbf{u}^{(1)} - c^{(1)} Mo \mathbf{e}_z, \quad (2.27)$$

$$\partial_t \mathbf{u}^{(2)} = -(\mathbf{u}^{(2)} \cdot \nabla) \mathbf{u}^{(2)} - \frac{\nabla p^{(2)}}{\rho} + \nu \nabla^2 \mathbf{u}^{(2)} - c^{(2)} Mo \beta \mathbf{e}_z, \quad (2.28)$$

mit der Morton-Zahl

$$Mo = \frac{G(Sc^{(1)})^3}{|Ma|^3} = \frac{C_0 \beta_c^{(1)} (\mu^{(1)})^3 \nu^{(1)} g}{(\Delta\sigma)^3}. \quad (2.29)$$

Unter Vernachlässigung von Schwerkräfteeffekten ($Mo = 0$) ist in diesen Gleichungen und in den zugehörigen Rand- und Anfangsbedingungen die Anfangskonzentration C_0 bzw. der Absolutwert der Marangoni-Zahl Ma nicht enthalten [71]. Die zeitliche Entwicklung der Strukturen folgt demnach einem universellen Verlauf für unterschiedliche Beträge der Marangoni-Zahl, wenn Länge und Zeit in Grenzflächeneinheiten skaliert werden und die Parameter $Sc^{(1)}, H, \rho, \nu$ und D unverändert bleiben. Ist die Hierarchiebildung in einem Referenzsystem mit einer Marangoni-Zahl Ma^* bekannt, bietet es sich an, eine relative Marangoni-Zahl

$$Ma_r = Ma/Ma^* \quad (2.30)$$

für die Skalierung in Grenzflächeneinheiten zu nutzen [71]. Es werden somit auch für kleinere Marangoni-Zahlen Ma hierarchische Strukturen entstehen. Allerdings geschieht dies um den Faktor $1/Ma_r^2$ verlangsamt und mit $1/Ma_r$ -fach vergrößerten Längenskalen.

3 Thesen der Arbeit

Die Literaturübersicht zur Strukturbildung im stationären Regime der Marangoni-Instabilität nach Sternling & Scriven [14] zeigt, dass sich die experimentellen Beobachtungen aus zahlreichen unterschiedlichen Arbeiten und Systemen in die mit H. Linde entwickelte Kategorisierung [48, 57] einordnen lassen. Darauf basierend lassen sich folgende zentrale Thesen dieser Arbeit zusammenfassen.

1. Die scheinbar chaotische Vielfalt der Grenzflächenkonvektion in Stoffübergangssystemen mit stationärer Marangoni-Instabilität ist auf drei grundlegenden Strukturtypen aufgebaut: (a) Marangoni-Rollzellen (RC), (b) Relaxationsoszillationen der Rollzellen (RO_{RC}) und (c) synchronisierte Relaxationsoszillationswellen (ROW).
2. Jede dieser Strukturen kann in n verschiedenen Hierarchieebenen unterschiedlicher Größe auftreten. Die Strukturen der jeweiligen Hierarchieebene werden als n -te Ordnung bezeichnet, dementsprechend sind sie $(n - 1)$ -fach unterstrukturiert. Der Strukturtyp der verschiedenen Hierarchieebenen muss nicht identisch („sortenrein“) sein.
3. Die Triebkraft für diese Strukturen ist die Marangoni-Schubspannung, die auf den entsprechenden Längenskalen wirksam ist.
4. Die Grenzflächenkonvektion kann wiederholte Zyklen von Absterben und Wiederaufbau der drei grundlegenden Strukturtypen aufweisen. Die Komplexität der zeitlichen Entwicklung in großen Behältern, deren Abmessungen über die größte Wellenlänge hinausgehen, resultiert daraus, dass verschiedene Strukturtypen oder verschiedene Hierarchieebenen gleichzeitig in unterschiedlichen Regionen des Behälters auftreten können.
5. Dichteeffekte infolge des Stoffübergangs interferieren mit der Marangoni-Konvektion. Sie beeinflussen sowohl die Charakteristik der Strukturen als auch ihre zeitliche Entwicklung.

Das wesentliche Ziel dieser Arbeit ist es, die physikalischen Mechanismen zu ermitteln, die zur Bildung der drei grundlegenden Strukturtypen und zu den Umwandlungen zwischen ihnen führen. Des Weiteren sollen ihre charakteristischen Eigenschaften und der innere Aufbau, d.h. die Geschwindigkeitsverteilung und Kon-

zentrationstruktur bei der Hierarchiebildung analysiert werden. Das nachfolgende Kapitel beschreibt die Stoffsysteme und Messmethoden, die zur Beantwortung dieser Fragestellungen ausgewählt wurden.

4 Materialien und Methoden

4.1 Verwendete Stoffsysteme

In den hier durchgeführten Experimenten zur Marangoni-getriebenen Strukturbildung wurde der Stoffübergang einer grenzflächenaktiven Substanz zwischen zwei Flüssigkeitsschichten betrachtet. Die untere wässrige Phase wird mit ⁽¹⁾, die obere organische Phase mit ⁽²⁾ gekennzeichnet. Dementsprechend ist mindestens ein ternäres (Dreistoff-) System nötig, bestehend aus zwei nicht (vollständig) mischbaren Flüssigkeiten und einem zusätzlichen Stoff, der zu Beginn nur in einer Phase gelöst ist. Die Abweichung der Konzentration der gelösten Substanz von ihrem Verteilungsgleichgewicht stellt die Triebkraft für den Stoffübergang dar. Als Kurzbezeichnung für das jeweilige Stoffübergangssystem wird im Folgenden

$(\text{Phase}^{(2)} + \text{gelöster Stoff})/\text{Phase}^{(1)}$ bzw. $\text{Phase}^{(2)}/(\text{Phase}^{(1)} + \text{gelöster Stoff})$

für die umgekehrte Stoffübergangsrichtung eingeführt. Mit Ausnahme von praktisch unlöslichen Grundphasen werden die beiden Flüssigkeiten durch moderates Rühren für ca. 24 h gegenseitig gesättigt. Nach der Separation des Flüssigkeitsgemisches liegen Phase⁽¹⁾ und Phase⁽²⁾ getrennt vor. Zu Beginn des Experiments wird in einer der beiden Phasen die übergehende Substanz in der jeweiligen Konzentration gelöst und das Zweiphasensystem wird mit Hilfe einer der in Kap. 4.2 beschriebenen Überschichtungsprozeduren hergestellt.

Als Beispiel für die Ermittlung der Stoffdaten dient im Folgenden das Dreistoffsystem (Cyclohexanol + *Butanol*)/Wasser, das für die Untersuchungen zur hierarchischen Rollzellenkonvektion in Kap. 5.1 eingesetzt wurde. Butanol¹ senkt die Grenzflächenspannung und die Dichte der beiden Phasen. Der Stoffübergang aus der hochviskosen organischen Phase unterliegt daher dem stationären Regime der Marangoni-Instabilität nach [14] bei einer insgesamt stabilen Dichteschichtung. Aufnahmen aus ersten Experimenten zu diesem System von Linde & Schwarz [76, 108] zeigen bereits die Bildung von Marangoni-Rollzellen zweiter Ordnung (RC-II). Zudem ist Butanol als kurzkettiger Alkohol ein nur schwach grenzflächenaktiver Stoff. Die Anwendung des linearen Henry-Modells, das den numerischen Simulationen von T. Köllner/T. Boeck zugrunde liegt ([71, 74], vgl. Kap. 2.2), ist somit bei diesem Stoffsystem eine zulässige Näherung. Tab. 4.1 fasst die relevanten Material-

¹ Es wurde das Isomer 1-Butanol verwendet.

parameter zusammen, auf denen auch die numerischen Simulationen basieren. Teilweise wurden sie für das System (Cyclohexanol + *Butanol*)/Wasser von E. Schwarz gemessen und dokumentiert [108]. Die verbleibenden Materialparameter wurden aus Stoffdatenbanken [136] bezogen oder über geeignete Zusammenhänge abgeschätzt [71], wie im Folgenden beschrieben wird.

Bei allen in dieser Arbeit verwendeten Stoffsystemen werden die Materialparameter bei Raumtemperatur angenommen, d.h. bei 20°C oder 25°C. Im Hinblick auf die angewendeten Linearisierungen und Näherungsbeziehungen werden die Unterschiede in den Stoffwerten, die sich bei einer Schwankung der Temperatur in diesem Bereich ergeben, als vernachlässigbar eingeschätzt. Zudem wird im Experiment die Umgebungstemperatur nicht explizit geregelt, so dass auch hier ein entsprechender Fehler zugelassen wird.

Es wird vorausgesetzt, dass die Konzentration des gelösten Stoffs nur die Grenzflächenspannung und die Dichte der beiden Phasen beeinflusst, alle anderen Materialparameter sind entsprechend der Boussinesq-Näherung konstant. Die molare Konzentration $C^{(i)}$ und die Volumenkonzentration $y^{(i)}$ von Butanol in der Phase⁽ⁱ⁾ werden in mol/l bzw. in Vol.-% angegeben. Sie sind über nachstehenden Zusammenhang verknüpft:

$$C^{(i)} = \frac{\rho_B y^{(i)}}{M_B}, \quad (4.1)$$

wobei M_B die molare Masse und ρ_B die Dichte von reinem Butanol bezeichnen. Die Referenzdichten $\rho_{ref}^{(i)}$ der gegenseitig gesättigten Grundphasen, d.h. ohne gelöstes Butanol, sind in [108] angegeben. Die als linear angenommene Abhängigkeit der Lösungsdichten $\rho^{(i)}$ von der Butanolkonzentration wird entsprechend Gl. 2.10 (Kap. 2.2) über einen solutalen Volumenexpansionskoeffizienten $\beta_c^{(i)}$ ausgedrückt. Für die Dichte von Phase⁽¹⁾ wird das Exzessvolumen der Lösung vernachlässigt, d.h. $\beta_c^{(1)} = (\rho_B - \rho_{ref}^{(1)})M_B/(\rho_B\rho_{ref}^{(1)})$. Der solutale Volumenexpansionskoeffizient $\beta_c^{(2)}$ für Phase⁽²⁾ wird auf Grundlage der Messdaten von E. Schwarz [108] bestimmt.

Der Verteilungskoeffizient $H = C_{eq}^{(2)}/C_{eq}^{(1)}$ für die Butanolkonzentration der beiden Phasen im Verteilungsgleichgewicht $C_{eq}^{(i)}$ wird mit Hilfe einer Korrelationsmethode [137] aus dem Verteilungskoeffizient von Butanol zwischen Oktanol und Wasser $H_{OW} = 6.92$ [136] abgeschätzt. Der resultierende Wert von $H = 31$ zeigt eine starke Bevorzugung der cyclohexanolreichen Phase durch das Butanol. Demnach geht im Laufe des Experiments nur ein kleiner Teil der gelösten Stoffmenge in die wässrige Phase über, was die eingesetzten Linearisierungen und die Annahme konstanter sonstiger Materialparameter weiter unterstützt.

Die Abhängigkeit der Gleichgewichts-Grenzflächenspannung von der eingesetzten Anfangskonzentration des Butanols ist in [108] dokumentiert. Schon das reine

Tabelle 4.1: Materialeigenschaften des Systems (Cyclohexanol + *Butanol*)/Wasser entsprechend [71]. Phase⁽¹⁾ ist die wässrige, Phase⁽²⁾ die organische, cyclohexanolreiche Phase. Die Datenquellen sind im Text ausgeführt.

Beschreibung	Symbol	Einheit	Wert
Molare Masse Wasser	$M^{(1)}$	g/mol	18.02
Molare Masse Cyclohexanol	$M^{(2)}$	g/mol	100.12
Molare Masse Butanol	M_B	g/mol	74.12
Dichte Wasser ges. Cyclohexanol	$\rho_{ref}^{(1)}$	kg/m ³	$0.997 \cdot 10^3$
Dichte Cyclohexanol ges. Wasser	$\rho_{ref}^{(2)}$	kg/m ³	$0.955 \cdot 10^3$
Dichte Butanol	ρ_B	kg/m ³	$0.81 \cdot 10^3$
Kinematische Viskosität (1)	$\nu^{(1)}$	m ² /s	$1.2 \cdot 10^{-6}$
Kinematische Viskosität (2) mit $y_B^{(2)}=7.5$ Vol.-%	$\nu^{(2)}$	m ² /s	$20 \cdot 10^{-6}$
Verteilungskoeffizient $C_{eq}^{(2)}/C_{eq}^{(1)}$	H	(mol/l)/(mol/l)	31
Diffusivität Butanol (1)	$D^{(1)}$	m ² /s	$5 \cdot 10^{-10}$
Diffusivität Butanol (2)	$D^{(2)}$	m ² /s	$7 \cdot 10^{-11}$
Grenzflächenspannung Grundphasen	σ_{ref}	N/m	$3.4 \cdot 10^{-3}$
Grenzflächenspannungsänderung pro mol/l $C^{(1)}$	$\sigma_{ref}\alpha_c$	N/m/(mol/l)	$-8.77 \cdot 10^{-3}$
Solutaler Volumenexpansionskoeffizient (1)	$\beta_c^{(1)}$	l/mol	-0.0172
Solutaler Volumenexpansionskoeffizient (2)	$\beta_c^{(2)}$	l/mol	-0.0128
Dichteänderung pro mol/l $C^{(1)}$	$\rho_{ref}^{(1)}\beta_c^{(1)}$	(kg/m ³)/(mol/l)	-17.11
Dichteänderung pro mol/l $C^{(2)}$	$\rho_{ref}^{(2)}\beta_c^{(2)}$	(kg/m ³)/(mol/l)	-12.26
Anfangskonzentration für $y_B^{(2)}=5$ Vol.-%	C_0	mol/l	0.55
Anfangskonzentration für $y_B^{(2)}=7.5$ Vol.-%	C_0	mol/l	0.82
Erdbeschleunigung	g	m/s ²	9.81

Zweiphasensystem Cyclohexanol/Wasser weist aufgrund der polaren Hydroxy- (OH-) Gruppe des Cyclohexanols eine sehr geringe Grenzflächenspannung von $\sigma_{ref} = 3.4 \cdot 10^{-3}$ N/m auf. Diese Eigenschaft macht das System vergleichsweise unempfindlich gegenüber der Adsorption von grenzflächenaktiven Verunreinigungen [138]. Analog zur Dichteabhängigkeit wird auch die Grenzflächenspannungsabhängigkeit von der Butanolkonzentration $C^{(1)}$ in der wässrigen Phase gemäß Gl. 2.11 über einen linearen Zusammenhang mit einem Koeffizienten der Grenzflächenspannungsänderung α_c beschrieben. Nach der Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration in der wässrigen Phase $C_{eq}^{(1)}$ bei der relevanten Anfangskonzentration kann α_c aus den Grenzflächenspannungsmessungen von E. Schwarz [108] berechnet werden.

Weiterhin sind in [108] die kinematischen Viskositäten der Phase⁽²⁾ für verschiedene Butanolkonzentrationen aufgelistet. Bei einer typischen Volumenkonzentration von $y_B^{(2)} = 7.5$ Vol.-% ist $\nu^{(2)} = 20 \cdot 10^{-6}$ m²/s. Für die anfänglich Butanol-freie wässrige Phase⁽¹⁾ wurde $\nu^{(1)} = 1.2 \cdot 10^{-6}$ m²/s gemessen [108]. Der Diffusionskoeffizient von Butanol in der wässrigen Phase wird durch den Wert in reinem Wasser $D^{(1)} = 5 \cdot 10^{-10}$ m²/s [136] angenähert. In der organischen Phase wurde $D^{(2)} = 7 \cdot 10^{-11}$ m²/s als Mittelwert aus vier gängigen Korrelationsmethoden (Scheibel-, Reddy-Doraiswamy-, Lysis-Ratcliff- und Wilke-Chang-Korrelation in [139]) abgeschätzt [71]. Die niedrigere Diffusivität in Phase⁽²⁾ ist vor allem auf deren höhere Viskosität $\nu^{(2)}$ zurückzuführen, da alle Korrelationen die Beziehung $D^{(i)} \propto 1/\nu^{(i)}$ enthalten.

Auch für die Charakterisierung weiterer Strukturformen und deren zeitlicher Entwicklung wurde das umfangreiche publizierte und unpublizierte Material von Linde *et al.* gesichtet und geeignete Stoffsysteme für detaillierte Studien ausgewählt. Basierend auf eigenen Erfahrungen im Verlauf der Experimente ergaben sich jedoch auch Änderungen und Erweiterungen hinsichtlich der Stoffsysteme von Linde *et al.* (vgl. Kap. 5.3.3-5.4.2). Tab. 4.2 fasst die resultierenden Kombinationen von Zweiphasensystemen und gelösten Stoffen zusammen und gibt einen Überblick über ihr Verhalten während des Stoffübergangs. Wesentliche Materialparameter dieser Systeme und die zugehörigen Datenquellen sind in Anhang A aufgeführt.

Für die Experimente wurden Substanzen mit einem hohen Reinheitsgrad (> 99 %) eingesetzt (vgl. Tab. A.9, Anhang A.6), da Fremdstoffe wie Tenside, die stark an der Grenzfläche adsorbieren, wirken können. Verschiedene Studien zeigen eine deutliche Verringerung der Stoffübergangsraten in kontaminierten Systemen [13, 140, 141]. Aus hydrodynamischer Sicht erzeugt die Marangoni-Konvektion Gradienten in der Exzesskonzentration Γ der adsorbierten, kontaminierenden Stoffe. Die resultierenden Grenzflächenspannungsgradienten wirken der verursachenden Strömung wiederum entgegen, so dass die Grenzflächenkonvektion gedämpft wird [142]. An-

Tabelle 4.2: Übersicht der eingesetzten Stoffsysteme zur Untersuchung unterschiedlicher Aspekte bei der Marangoni-getriebenen Strukturbildung. Das Verhalten gegenüber Marangoni-Instabilität nach [14] ist in der zweiten Spalte aufgelistet, die entstehende Dichteschichtung im Laufe des Stoffübergangs in der dritten Spalte. Mit N/A sind Systeme gekennzeichnet, bei denen die einfachen Stabilitätsbetrachtungen nicht anwendbar sind.

Stoffsystem	Marangoni	Dichteschichtung
• (Cyclohexanol + <i>Butanol</i>)/Wasser	instabil	stabil ⁽²⁾ /stabil ⁽¹⁾
⇒ Hierarchische Marangoni-Rollzellen, vgl. Kap. 5.1		
• Cyclohexanol/(Wasser + <i>Isopropanol</i>)	stabil	instabil ⁽²⁾ /instabil ⁽¹⁾
⇒ Rayleigh-getriebene Relaxationsoszillationen, vgl. Kap. 5.3.3		
• Cyclohexanol (teilgesättigt)/Wasser	N/A	N/A
⇒ Anfangsspreitungen im binären System, vgl. Kap. 5.3.1		
• Aceton/(wässr. Glycerin + <i>Essigsäure</i>)	instabil	stabil ⁽²⁾ /leicht instabil ⁽¹⁾
⇒ Relaxationsoszillationswellen, vgl. Kap. 5.2		
• (Isopentanol + <i>SDS</i>)/Wasser	instabil	neutral ⁽²⁾ /neutral ⁽¹⁾
⇒ Relaxationsoszillationen durch Stoffübergang des stark grenzflächenaktiven SDS (Natriumdodecylsulfat), vgl. Kap. 5.3.2		
• (Paraffinöl + <i>Isopropanol</i>)/Wasser	instabil	stabil ⁽²⁾ /stabil ⁽¹⁾
⇒ Zeitlich periodische Marangoni-Konvektion, starke Grenzflächenkrümmung aufgrund hoher Grenzflächenspannung, vgl. Kap. 5.4.1		
• (Hexan + <i>Oktansäure</i>)/(Wasser + <i>NaOH</i>)	N/A	instabil ⁽²⁾ /instabil ⁽¹⁾
⇒ Reaktives System: Wechselwirkung zeitlich periodischer Marangoni-Konvektion mit Rayleigh-Konvektion in der organischen und doppelt diffusiver Konvektion in der wässrigen Phase, vgl. Kap. 5.4.2		

dere Modelle berücksichtigen die Reduktion der freien Grenzflächenkapazität durch die Adsorptionsschicht der Fremdstoffe [143, 144]. Für den Stoffübergang über die Grenzfläche ergibt sich ein zusätzlicher Widerstand durch die Wechselwirkung der übergehenden Substanz mit Molekülen der Adsorptionsschicht. Entsprechend diesem Konzept hängt die Verringerung der Stoffübergangsraten stark von den physikochemischen Eigenschaften der adsorbierten Tenside ab.

4.2 Experimentelle Behälter

Um den oben beschriebenen Einfluss von Verunreinigungen zu minimieren, wurden die experimentellen Behälter und alle weiteren medienberührenden Teile stets einer gründlichen Reinigungsprozedur unterzogen. Dabei werden die Gegenstände zunächst mit acetongetränkten Tüchern gesäubert und mit Aceton gespült, um schlecht wasserlösliche Substanzen zu entfernen. Danach werden sie dreifach mit reichlich destilliertem Wasser und abschließend mit 99%igem Ethanol gespült. Nach dem Trocknen kann das Stoffübergangsexperiment in einer der unten beschriebenen Füllprozeduren vorbereitet werden.

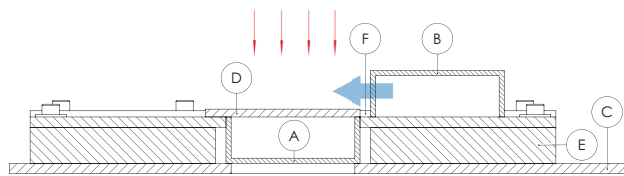
4.2.1 Rechteckküvetten

Die Literaturübersicht in Kap. 1.1.4 zeigt, dass für technologische Prozesse zumeist Tropfengeometrien relevant sind. Diese Konfiguration schließt jedoch komplexe Effekte von Grenzflächenkrümmung und Asymmetrie der Lösungsmittelphasen ein. Zudem müssen an Tropfen beim Stoffübergang einer dichtebeeinflussenden Substanz stets Wechselwirkungen mit Rayleigh-Instabilität der Konzentrationsgrenzschicht berücksichtigt werden [40, 145, 146]. Um diese Einflüsse auszuschließen, wird das Zweiphasensystem in Rechteckküvetten mit symmetrischen Phasenhöhen hergestellt. Aufgrund des Dichteunterschieds zwischen den Grundphasen sind obere und untere Schicht durch eine näherungsweise ebene Grenzfläche getrennt. So kann sich während des Stoffübergangs bei einer geeigneten Auswahl der gelösten Substanz eine insgesamt stabile Dichtestratifikation entwickeln. Des Weiteren können für diese Geometrie die Navier-Stokes- und Stofftransportgleichungen in beiden rechteckigen Schichten mit dem pseudospektralen Code der Projektpartner T. Köllner/T. Boeck effizient numerisch gelöst werden.

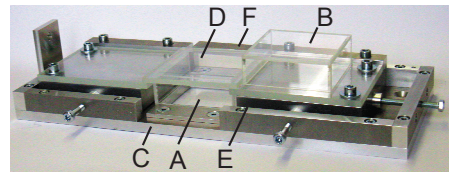
4.2.1.1 Überschiebungsapparatur

Da die experimentellen Bedingungen soweit wie möglich mit den Simulationen übereinstimmen sollen, ist eine zweckmäßige Methode zur Überschiebung der beiden

Phasen erforderlich. Einerseits sollen dabei Störungen der entstehenden Marangoni-Konvektion weitgehend vermieden werden. Andererseits soll die Überschichtungszugang schnell erfolgen, so dass das gewünschte stufenförmige Konzentrationsprofil ($C = C_0$ in der einen und $C = 0$ in der anderen Phase) erhalten bleibt. Die Überschichtungsvorrichtung in Abb. 4.1 realisiert einen geeigneten Kompromiss zwischen diesen beiden Anforderungen. Ein ähnlicher experimenteller Aufbau wurde bereits in den Arbeiten von Linde *et al.* [85, 95, 108] eingesetzt.



(a) Schematische Schnittansicht, vgl. [71]



(b) Bild der Baugruppe, vgl. [72]

Abbildung 4.1: Experimenteller Aufbau zur Überschichtung der beiden Phasen. In (a) kennzeichnet der blaue Blockpfeil die Überschiebungsrichtung, die roten Linienpfeile den Strahlengang der Shadowgraph-Optik.

Zu Beginn wird jede Phase in eine Rechteckküvette (Markierungen A,B in Abb. 4.1) aus optischem Glas (Hellma Analytics, Müllheim) mit inneren Abmessungen von $L \times W \times H$ eingefüllt. Die innere Höhe H der Küvetten entspricht den Parametern $d^{(1)}$, $d^{(2)}$ des mathematischen Modells in Kap. 2.2, die Ausdehnung der Grenzfläche $L_x \times L_y$ ist durch $L \times W$ festgelegt. Die Küvette (A) mit der unteren wässrigen Phase wird über einen Ausschnitt für den optischen Pfad in der Grundplatte (C) platziert und mit einer Glasplatte (D) abgeschert und verschlossen. Die Küvette (B), welche die obere organische Phase enthält, wird in gleicher Weise mit dem Untersatz (E) abgedeckt. Anschließend werden beide Komponenten (B,E) zusammen umgedreht und wie in Abb. 4.1 gezeigt in die Grundplatte eingesetzt. Der blaue Blockpfeil in Abb. 4.1(a) verdeutlicht den nächsten Schritt, bei dem die obere Küvette entlang der Führungsschiene (F) über die untere geschoben wird. Dadurch wird die Abdeckplatte (D) beiseite gedrückt, so dass die beiden Phasen in Kontakt kommen. Nach dieser Überschichtungszugang wird das System vorsichtig in die Shadowgraph-Optik eingeschoben (der Strahlengang ist durch die roten Linienpfeile in Abb. 4.1(a) gekennzeichnet), um die Entwicklung der Strömungsstrukturen und ihrer Längenskalen in Draufsicht der Grenzfläche zu verfolgen.

Trotz dieser störungsarmen Überschichtung kann in einigen Experimenten eine leichte Drift der Strukturen über die gesamte Grenzfläche beobachtet werden. Zum Einen kann diese großskalige Konvektion durch die Bewegung der Küvetten beim Überschiebungsvorgang verursacht werden. Zum Anderen findet während der Dauer der Überschichtung (10-30 s) Stoffübergang über den bereits gebildeten Teil

der Grenzfläche statt, so dass sich leichte Grenzflächenspannungsgradienten über die Länge der Küvette ausbilden können. Eine weitere mögliche Ursache für die Driftbewegung ist der Meniskus², der sich aufgrund der unterschiedlichen Benetzungseigenschaften der beiden Phasen am Küvettenglas ausbildet. Dieser Effekt ist jedoch bei dem oben beschriebenen Aufbau durch das Pinning der Grenzfläche im Kontaktbereich der beiden Küvetten weniger stark ausgeprägt.

Die Rechteckküvetten wurden mit $L \times W \times H = 60 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ groß genug gewählt, um eine unbeeinflusste Entwicklung der hierarchischen Strukturen im Zeitrahmen des Experiments zu gewährleisten. Zudem sind bei dieser Ausdehnung für den in Kap. 5.1.1 betrachteten zentralen Teil der Grenzfläche Randeffekte vernachlässigbar. Durch den modularen Aufbau der Überschichtungsapparatur lassen sich auch Rechteckküvetten anderer Größe verwenden. So kann in Kap. 5.2 und 5.4.1.1 das Aspektverhältnis der Grenzfläche variiert und die Auswirkung einer beabsichtigten geometrischen Beschränkung untersucht werden.

Im Verlauf des Stoffübergangsexperiments reicht die Dichtung durch die aufeinanderliegenden Glaskanten der Küvetten aus, um eine Leckage der Flüssigkeiten zu vermeiden. Beim Überschiebungsvorgang selbst kommt es allerdings gelegentlich zu einem teilweisen oder vollständigen Auslaufen der oberen Phase.

4.2.1.2 Kippüberschichtung

Für Vorversuche oder für Wiederholungsexperimente zum Überprüfen einer qualitativen Tendenz der Strukturentwicklung wurde deshalb mit einer Kippüberschichtung (siehe Abb. 4.2) eine weniger aufwändige, aber auch weniger präzise Methode zur Herstellung des Zweiphasensystems eingesetzt. Bei dieser Überschichtung wird eine einzelne Küvette mit $L \times W \times H = 50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ verwendet. Zunächst werden die untere und obere Phase nacheinander mit Hilfe einer Dosierritze eingefüllt. Dazu befindet sich die Küvette wie in Abb. 4.2 dargestellt in aufrechter Position, die Größe der Grenzfläche beim Füllvorgang beträgt demnach $L_x \times L_y = 50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$. Anschließend wird die Küvette oben mit einer Glasplatte abgedeckt und vorsichtig in eine liegende Position gekippt, so dass die Grenzfläche eine Größe von $L_x \times L_y = 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ einnimmt. Nun kann die Küvette in den Strahlengang der Shadowgraph-Optik (rote Linienpfeile in Abb. 4.2) eingeschoben werden. Der Glasdeckel wird während des Experiments mit einer Stellschraube angedrückt gehalten.

Die Kippüberschichtung ist angelehnt an die Methode von Orell & Westwater [16]. Sie unterscheidet sich wie folgt von der Überschiebungsapparatur in Abb. 4.1:

² Der Einfluss eines ausgeprägten Meniskus wird in Kap. 5.4.1 ausführlich diskutiert.

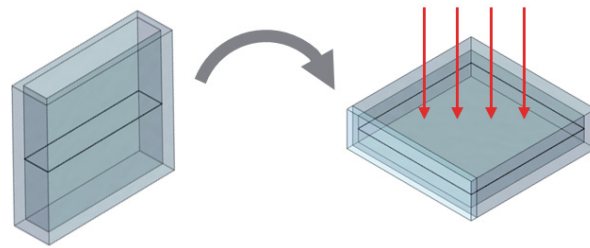


Abbildung 4.2: Überschichtung der Phasen in der Kippkuvette. Die Flüssigkeiten werden in aufrechter Position der Kuvette eingefüllt (links), anschließend wird die Kuvette gekippt (angedeutet durch den grauen Blockpfeil in der Mitte), so dass die ausgedehnte Grenzfläche vorliegt (rechts). Die roten Linienpfeile rechts kennzeichnen den Strahlengang der Shadowgraph-Optik.

- **Vorzeitiger Stoffübergang:** Während des Füllens wird ein vorzeitiger Stoffübergang durch die fünffach kleinere Grenzfläche in der aufrechten Position der Kuvette zwar verringert. Aufgrund der längeren Zeitdauer vom ersten Phasenkontakt bis zum Start der Aufnahme in der Shadowgraph-Optik (ca. 1-2 min) ist es allerdings schwieriger, einen definierten Anfangszeitpunkt festzulegen.
- **Phasenhöhe:** Im fertig gekippten Zustand beträgt die Phasenhöhe $d^{(1)}, d^{(2)} = 5 \text{ mm}$. Demzufolge ist bei entsprechenden Simulationen das numerische Gebiet und damit auch der Rechenaufwand kleiner. Allerdings kann mit fortschreitender Zeit bei dieser Phasenhöhe möglicherweise nicht mehr von einer in vertikaler Richtung unbeschränkten Geometrie ausgegangen werden.
- **Meniskus:** An der glatten Kuvettenwand kann sich im Vergleich zur etwas gepinnten Grenzfläche in der Überschiebungsapparatur ein stärkerer Meniskus ausbilden. Dadurch sind bei der Kippüberschichtung deutlichere Randeffekte zu beobachten.

4.2.2 Hele-Shaw Zelle

4.2.2.1 Überschichtung durch Spreiten der organischen Phase

Zusätzlich zu den Rechteckkuvetten wird eine Hele-Shaw (HS) Zelle als quasi zweidimensionale (2D) Systemgeometrie benutzt. In diesen Experimenten wird das Zweiphasensystem in Frontalansicht beobachtet um die vertikalen Längenskalen zu quantifizieren. In der HS Zelle befindet sich das Zweiphasensystem in einem schmalen Spalt zwischen zwei Glasplatten. Abb. 4.3 skizziert den experimentellen Aufbau, der für die Versuche in der HS Zelle in Kap. 5.1.2 und 5.4.2 verwendet wurde. Die Geometrie des Zweiphasensystems ist in Abb. 4.3(a) dargestellt. Zwischen den Glasplatten liegt eine Folie aus Polytetrafluorethylen (PTFE), deren innere Kon-

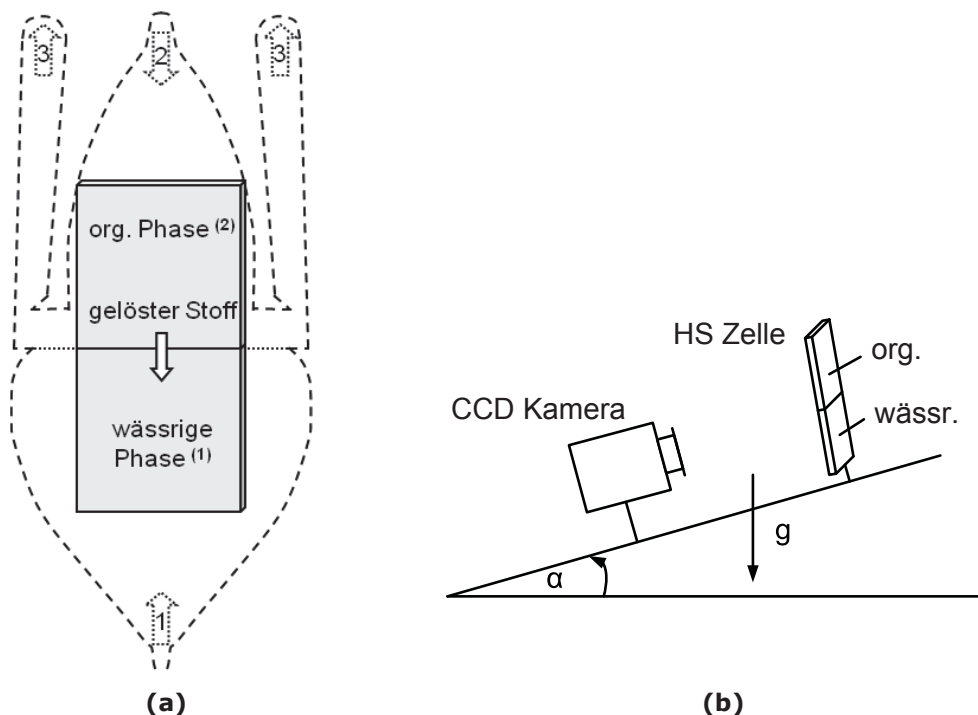


Abbildung 4.3: Hele-Shaw Zelle: (a) Skizze der experimentellen Geometrie entsprechend [74, 147]. Der grau schattierte Bereich kennzeichnet das Gebiet der Simulationsrechnungen von T. Köllner/T. Boeck [74]. (b) Experimenteller Aufbau zur Variation der Orientierung der HS Zelle entsprechend [148–150].

tur in Abb. 4.3(a) als gestrichelte Linie gekennzeichnet ist. Sie bildet die seitliche Begrenzung für die Flüssigkeiten und setzt mit ihrer Dicke die Spaltbreite 2ϵ der HS Zelle fest. In dieser Arbeit wurden Dicken von 0.5 mm und 1 mm eingesetzt. Die Breite der Grenzfläche, die in Abb. 4.3(a) durch eine gepunktete Linie markiert ist, beträgt 30 mm.

Die Form der PTFE-Folie wurde in einer vorausgehenden Arbeit hinsichtlich einer robusten Füllprozedur für verschiedene Zweiphasensysteme optimiert [147]. Die nummerierten Pfeile in Abb. 4.3(a) kennzeichnen die wesentlichen Schritte der Füllprozedur. Im ersten Schritt wird die wässrige Phase in die untere Hälfte des Behälters injiziert, bis ihre Oberfläche an den seitlichen Kanten der PTFE-Folie gepinnt ist. Schritt 2 erfordert eine horizontale Position der HS Zelle, da die organische Phase von oben in die zweite Hälfte des Behälters zugeführt wird. Sobald die organische Phase die wässrige berührt, bildet sich die Grenzfläche durch ein schnelles Spreiten der organischen Phase. Abschließend werden in Schritt 3 die Ausströmkäme gefüllt, um Nebeneffekte der Wasser-Luft Grenzfläche zu vermeiden. Die Dauer des letzten Schritts stellt in Kap. 5.1.2 einen Kompromiss zwischen einem vorzeitigen Stoffübergang während eines langsamen Befüllens und einer erhöhten Grenzflächendeformation durch ein schnelles Befüllen dar. Diese Problematik ergibt sich aus der niedrigen Grenzflächenspannung des Systems Cyclohexanol/Wasser

($\sigma_{ref} = 3.4 \times 10^{-3}$ N/m) im Vergleich zu den Alkan/Wasser-Systemen, die üblicherweise in dieser Ausführung der HS Zelle verwendet wurden [69, 147, 150–153].

Zur Analyse der experimentellen Daten in Kap. 5.1.2 werden nur die zentralen 20 mm der Grenzfläche betrachtet, um Randeffekte nahe der Ausströmkanäle und Pinning-Kanten auszuschließen. In entsprechenden HS Simulationen zu diesem System von T. Köllner/T. Boeck [74] werden diese 20 mm als horizontale Gebietsgröße L_x genutzt (vgl. graue Markierung in Abb. 4.3(a)). Übereinstimmend mit dem 3D-Fall (Kap. 4.2.1.1) wird für die Schichthöhen $d^{(1)} = d^{(2)} = 20$ mm angenommen. In der experimentellen HS Zelle liegen größere Schichthöhen von ca. 35 mm vor. Da die Marangoni-Konvektion auf eine schmale Zone an der Grenzfläche begrenzt ist, wird dieser Unterschied als vernachlässigbar angesehen.

Für die HS Simulationen passen T. Köllner/T. Boeck die zugrunde liegenden Gleichungen in Kap. 2.2 an. Dabei wird ein 2D Modell vorausgesetzt mit Größen, die über die Spaltbreite 2ϵ gemittelt sind [46, 74, 106, 154, 155]. Die Wandreibung wird durch die Annahme eines parabolischen Geschwindigkeitsprofils in y -Richtung berücksichtigt. Dies drückt sich in einem zusätzlichen Darcy-Reibungsterm mit Vorfaktor 3γ aus [74], wobei $\gamma = \frac{(d^{(1)})^2}{\epsilon^2} = 6400$ ($2\epsilon = 0.5$ mm), 1600 ($2\epsilon = 1$ mm). Die Anwendbarkeit dieses vereinfachten Modells auf die vorliegenden Bedingungen im Experiment wird in [74] und Kap. 5.1.2.5 diskutiert.

Die HS Zelle ermöglicht es, in einem gewissen Umfang den Einfluss von Dichteeffekten experimentell zu untersuchen. Dazu wird sie wie in Abb. 4.3(b) dargestellt auf eine Kippvorrichtung montiert, um unterschiedliche Orientierungen in Bezug auf die Richtung der Schwerkraft einzustellen. Nach dem Füllvorgang kann sie entweder in einer horizontalen Position bei einem Kippwinkel $\alpha = 90^\circ$ verbleiben oder in eine vertikale Position ($\alpha = 0^\circ$) gebracht werden. In Kap. 5.4.2.4 wird zudem eine leicht kopfstehende Position der HS Zelle ($\alpha = 120^\circ$) verwendet.

4.2.2.2 Überschichtung durch Gegenfüllen der Phasen

Aufgrund der oben beschriebenen Problematik beim Füllen der HS Zelle für Systeme mit niedrigen Grenzflächenspannungen wurde die Überschichtungsprozedur für die Experimente zum dichteinstabilen System in Kap. 5.3.3.2 angepasst. Da hier vor allem das erste Einsetzen der Marangoni-Konvektion aus der primären Rayleigh-Instabilität von Interesse ist, muss ein vorzeitiger Stoffübergang während des Füllvorganges vermieden werden. Zu diesem Zweck wurde eine Überschichtung mit Gegenfüllen der beiden Phasen eingesetzt, die aus Experimenten zu mischbaren und teilweise mischbaren Systemen in der HS Zelle [38, 156] abgeleitet wurde. Hierbei wird eine ähnliche PTFE-Folie wie im vorausgehenden Abschnitt verwen-

det. Diese wird jedoch umgekehrt zwischen die Glasplatten eingelegt, so dass die Ausströmkanäle wie in Abb. 4.4 dargestellt nach unten zeigen. Zu Beginn wird die

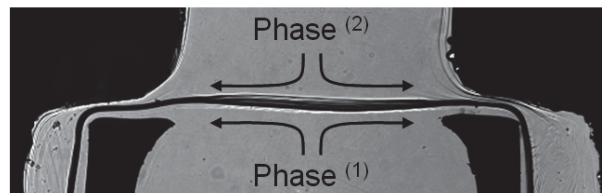


Abbildung 4.4: Shadowgraph-Aufnahme während des Gegenfüllens der beiden Phasen in der HS Zelle. Die Pfeile skizzieren die Strömungsrichtung der Flüssigkeiten.

komplette HS Zelle vom unteren Einlass mit wässriger Phase gefüllt. Dann wird die organische Phase von oben zugeführt, bis sie etwa die obere Hälfte der HS Zelle einnimmt. Um einen definierten Anfangszeitpunkt des Stoffübergangs zu erhalten, werden nun beide Phasen kontinuierlich von unten bzw. oben nachgefüllt, bis die Grenzfläche erneuert ist. Abb. 4.4 verdeutlicht diesen Schritt. Abschließend wird für eine kurze Zeit nur die organische Phase injiziert, so dass die Grenzfläche an den seitlichen Kanten der PTFE-Folie pinnt. Der Abstand zwischen den Kanten, d.h. die Breite der Grenzfläche beträgt in dieser Konfiguration 15 mm.

Die Überschichtung durch Gegenfüllen der Phasen wurde neben dem dichteinstabilen System in Kap. 5.3.3.2 auch für das Experiment zur doppelt diffusiven Konvektion mit vollständig mischbaren Flüssigkeitsschichten in Kap. 5.4.2.4 angewendet. Diese Füllprozedur eignet sich jedoch auch für Flüssigkeitskombinationen mit hoher Grenzflächenspannung, wie die Versuche zur zeitlichen Periodizität am System (Paraffinöl + *Isopropanol*)/Wasser in Kap. 5.4.1.2 zeigen. Durch eine angepasste Zugabe von organischer bzw. wässriger Phase am Ende des Füllvorganges können hierbei unterschiedliche Grenzflächenkrümmungen eingestellt werden, um die Entwicklung der Strukturen mit dem Fall der nahezu ebenen Grenzfläche zu vergleichen.

4.2.3 Tropfen und Blasen

In den oben beschriebenen Versuchen am System (Paraffinöl + *Isopropanol*)/Wasser wird das kanonische Zweischichtproblem mit ebener Grenzfläche bereits auf Geometrien mit Grenzflächendeformationen erweitert. Dieses Stoffsystem stellte im Verlauf der Experimente außerdem einen Bezug zu den technisch relevanteren Tropfengeometrien her. Während des Füllvorganges bildeten sich in einigen Versuchsläufen kleine Tropfen der jeweils anderen Phase oder Luftblasen, die an der Behälterwand haften blieben. Dabei konnte eine zeitlich periodische Anfachung von

Marangoni-Konvektion über die Tropfen- bzw. Blasenoberfläche in einem Relaxationsoszillationsmechanismus beobachtet werden (siehe Kap. 5.4.1.3).

Neben der Tropfen- bzw. Blasenbildung während des Füllvorgangs wurden wie in Abb. 4.5 dargestellt auch Tropfen oder Luftblasen über eine Kapillare gezielt in das System eingetragen. Um die Kapillare zu platzieren, wurde eine einfache rechteckige HS Zelle mit einer etwas größeren Spaltbreite von 3 mm verwendet. Das Phänomen der Tropfen- bzw. Blasenrelaxationsoszillationen wurde weiterhin in Phasenfeldsimulationen (S. Aland, TU Dresden) analysiert (vgl. Kap. 5.4.1.4), in denen sich diese sphärische Geometrie geeignet implementieren lässt.

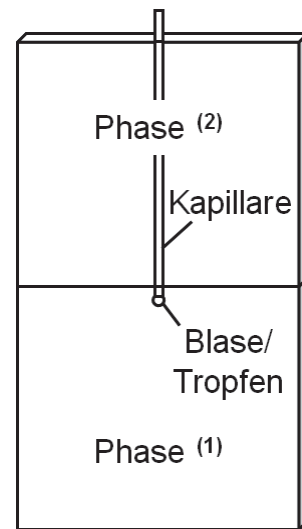


Abbildung 4.5: Skizze des experimentellen Aufbaus zum Einbringen eines Tropfens bzw. einer Luftblase mit Hilfe einer Kapillare.

4.3 Messmethoden

4.3.1 Shadowgraph

Die Strukturen im Konzentrationsfeld der gelösten Substanz, die sich infolge der Marangoni-Konvektion ergeben, werden über eine Shadowgraph-Optik visualisiert. Grundlage dafür ist eine Änderung des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung. Abb. 4.6 zeigt einen solchen Verlauf am Beispiel einer wässrigen Isopropanol-Lösung.

Durchtritt ein Bündel paralleler Lichtstrahlen ein Flüssigkeitsgebiet, das senkrecht zur Durchstrahlungsrichtung Gradienten im Konzentrations- bzw. Brechungsindexfeld aufweist, dann werden die Lichtstrahlen abgelenkt. Abb. 4.7 zeigt dies für unterschiedliche Brechungsindexverteilungen anhand der Analogie zur Lichtbrechung an einem homogenen Material mit höherem Brechungsindex im Vergleich zur Umgebung [158]. Der Verlauf

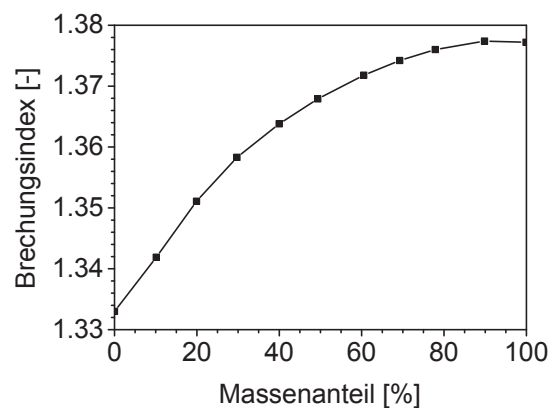


Abbildung 4.6: Brechungsindex einer Isopropanol-Wasser-Lösung in Abhängigkeit vom Massenanteil des Isopropanols bei 20°C [157].

des Brechungsindex im entsprechenden Flüssigkeitsgebiet wird dabei durch die Geometrie des Objektes repräsentiert.

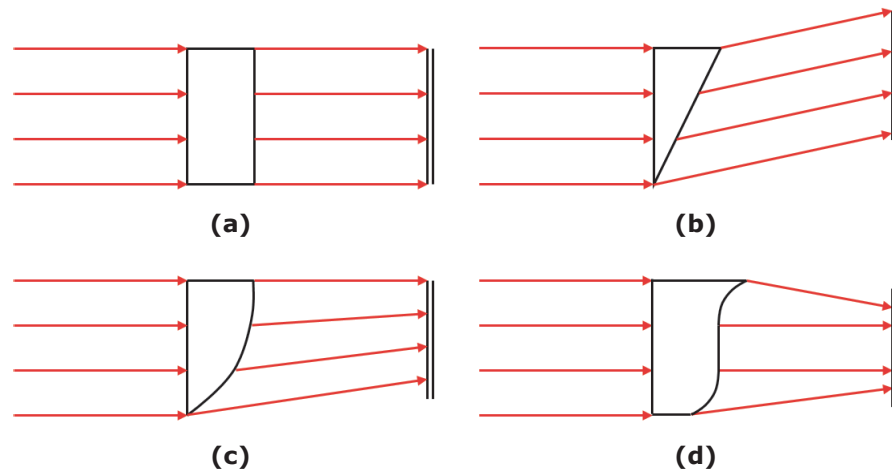


Abbildung 4.7: Unterschiedliche Geometrien eines homogenen Materials mit höherem Brechungsindex im Vergleich zur Umgebung veranschaulichen die Ablenkung paralleler Lichtstrahlen im Konzentrations- bzw. Brechungsindexfeld für folgende Fälle [158]: (a) konstanter Brechungsindex, (b) konstanter Brechungsindexgradient, (c) konstante zweite Ableitung des Brechungsindexverlaufs, (d) variable zweite Ableitung des Brechungsindexverlaufs.

In der rechteckigen Geometrie in Abb. 4.7(a) wird der Lichtstrahl nicht abgelenkt und die Abbildungsfläche hinter dem Objekt wird homogen ausgeleuchtet. Dies stellt den Fall eines Flüssigkeitsgebiets mit konstanter Zusammensetzung, d.h. konstantem Brechungsindex dar. Der Keil mit ebenen Oberflächen in (b) gibt ein Flüssigkeitsgebiet mit konstantem Brechungsindexgradienten wieder. Hier werden alle Lichtstrahlen in einem konstanten Winkel abgelenkt, so dass die Abbildungsfläche wiederum homogen ausgeleuchtet wird. In (c) weist der Keil wie eine Sammellinse eine Oberfläche mit konstanter Krümmung auf, so dass die Lichtstrahlen hinter dem Objekt konvergieren. Der entsprechende Bereich auf der Abbildungsfläche erscheint dann zwar heller, die Intensität ist aber immer noch homogen. Das Gleiche gilt für ein Flüssigkeitsgebiet mit konstanter zweiter Ableitung des Brechungsindexverlaufs. Erst bei einer variablen Krümmung der Keiloberfläche in (d) ist die Ausleuchtung der Abbildungsfläche inhomogen: der mittlere Bereich gleichbleibender Intensität kann von den beiden Randbereichen höherer Intensität unterschieden werden. Dadurch kann aus der Abbildung eine qualitative Information über die Struktur des Objektes abgeleitet werden [158].

Die Shadowgraph-Optik (Konstruktion von TSO Thalheim Spezialoptik, Pulsnitz), die in dieser Arbeit eingesetzt wurde, ist in Abb. 4.8 gemäß [159] schematisch dargestellt. Über eine Linse wird ausgehend von einer punktförmigen Lichtquelle ein paralleler Lichtstrahl erzeugt. Dieser tritt durch die Probe *S* mit inhomogener

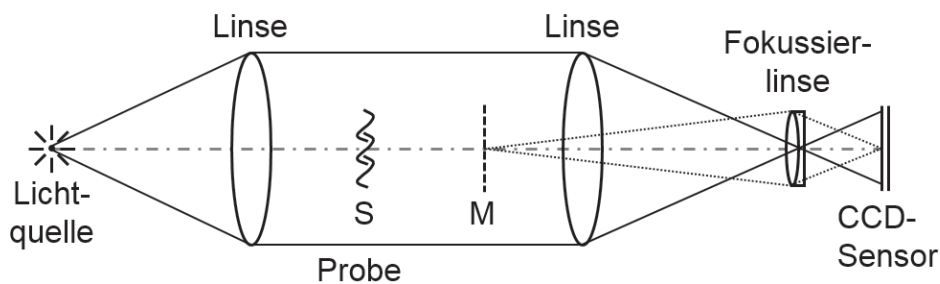


Abbildung 4.8: Schematischer Aufbau der Shadowgraph-Optik, nach [159].

Konzentrationsverteilung. Anstatt wie in Abb. 4.7 die resultierende Intensitätsverteilung an der Ebene M großflächig abzubilden, wird sie mit Hilfe weiterer Linsen auf den CCD-Sensor der Kamera (Dalsa DS-21-02M30 [160], 1600 x 1200 Pixel) fokussiert. Der Strahlengang dieser Shadowgraph-Optik ist parallel zur z -Richtung in der 3D Systemgeometrie (vgl. Abb. 4.1(a) und Abb. 2.4).

Wie Abb. 4.7 veranschaulicht, zeigt die mit der Kamera aufgenommene Intensitätsverteilung die zweite Ableitung der Brechungsindexverteilung im Flüssigkeitsgebiet. In der 3D Systemgeometrie mit Durchstrahlung in z -Richtung beeinflussen die horizontalen (x, y) Strukturen der Konzentrationsverteilung über die gesamte Höhe der Geometrie $[-1, d]$ das Shadowgraphbild. Dementsprechend berechnen T. Köllner/T. Boeck aus der numerischen Konzentrationsverteilung $c(\mathbf{x})$ wie folgt synthetische Shadowgraphbilder $s(x, y)$ [71, 158]:

$$s(x, y) = - \int_{[-1, d]} (\partial_x^2 + \partial_y^2) c(\mathbf{x}) dz. \quad (4.2)$$

Dabei wird ein linearer Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Konzentration des gelösten Stoffs vorausgesetzt.

Die Shadowgraphbilder beinhalten vor allem Information über die Konzentrationsverteilung in Grenzflächennähe, da die Strukturen dort durch die Marangoni-Konvektion entstehen und somit am ausgeprägtesten sind [71]. In den experimentellen Shadowgraph-Aufnahmen sind jedoch gelegentlich auch schwache großskalige Strukturen in den Bulkflüssigkeiten zu sehen, die sich durch eine geringfügige Verdunstung während des Befüllens der Küvetten bilden, wenn das Stoffübergangssystem leichtflüchtige Komponenten (z.B. Isopropanol) enthält. Zudem können in den Experimenten auch leichte Deformationen der Grenzfläche durch die Marangoni-Konvektion die Intensitätsverteilung beeinflussen. Weitere Unterschiede zu den synthetischen Shadowgraphbildern bewirken Nichtlinearitäten der optischen Elemente bzw. ein nichtlinearer Verlauf des Brechungsindex bei großen Konzentrationsunterschieden (vgl. Abb. 4.6).

4.3.2 Particle Image Velocimetry

Neben den Strukturen im Konzentrationsfeld ist die Geschwindigkeitsverteilung der zweite wesentliche Parameter, um die Marangoni-Konvektion zu beschreiben. Über Particle Image Velocimetry (PIV) ist eine quantitative Messung der Geschwindigkeitsverteilung mit vergleichsweise hoher räumlicher Auflösung möglich [161]. Dabei werden im Fluid Tracerpartikel suspendiert und mit einer Lichtquelle illuminiert. Durch das Streulicht der Partikel kann das Verteilungsmuster der Tracer abgebildet werden. Anhand einer zeitlichen Bildfolge wird die Bewegung der Tracerpartikel mit der Strömung des Fluids verfolgt und so die Geschwindigkeitsverteilung einer Ebene im Fluid bestimmt. In 3D Geometrien wird für die Beleuchtung zumeist ein gepulster Laserlichtschnitt verwendet, um die Tracerpartikel in einer Ebene sichtbar zu machen. In dieser Arbeit wurden PIV-Messungen in der quasi 2D Geometrie der HS Zelle bei einer konstanten Beleuchtung mit einer LED-Kaltlichtquelle (IS Imaging Solutions, Eningen) durchgeführt. Die Belichtungszeit der Kamera (Dalsa DS-21-02M30 [160], 1600 x 1200 Pixel, Binning³ 2 x 2 Pixel) bzw. die Strömungsgeschwindigkeit darf in diesem Fall nicht zu hoch sein, damit das Streulicht der bewegten Partikel punktförmig und nicht als verwischte Streifen detektiert wird.

Für die Auswertung der PIV-Aufnahmen wurde die kommerzielle Software PIVview2C (PIVTEC, Göttingen [162]) genutzt. Im Auswertalgorithmus werden die Bilder in Interrogationsfenster, d.h. kleine Unterbereiche aufgeteilt. Zu jedem Interrogationsfenster wird über eine Kreuzkorrelation mit der nachfolgenden Aufnahme der mittlere lokale Verschiebungsvektor der Tracerpartikel ermittelt. Abb. 4.9 stellt das zugrunde liegende Prinzip dieses Schritts anschaulich dar. In (a,b) sind zwei entsprechende Ausschnitte eines aufeinanderfolgendes Bildpaars gezeigt. Der visuelle Vergleich dieser Ausschnitte lässt bereits eine Bewegung der Tracerpartikel nach unten erkennen. Die Kreuzkorrelation des Ausschnitts (a) mit der nachfolgenden PIV-Aufnahme ergibt die Korrelationsebene, der zugehörige Ausschnitt ist in (c) abgebildet. Der höchste Wert der Kreuzkorrelationsfunktion (Intensitätsmaximum der Korrelationsebene) ist relativ zur Bildmitte um ca. drei Pixel nach unten und ca. ein Pixel nach rechts verschoben. An dieser Stelle erhält man somit die beste „Deckung“ des Ausschnitts (a) mit der nachfolgenden PIV-Aufnahme. Im Auswertalgorithmus der Software PIVview2C [162] wird dieses Intensitätsmaximum genauer durch einen Gaußkurven-Fit aus dem Maximum und den acht umliegenden Pixeln (Einstellung *Least Squares Gauss Fit* in PIVview2C [162, 163]) bestimmt. Aus dieser mittleren Verschiebung der Tracerpartikel kann mit dem Zeitabstand zwischen

³ Als Binning bezeichnet man das Zusammenfassen benachbarter Pixel auf dem Sensor, beispielsweise zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit oder zur Verringerung der Datenmenge.

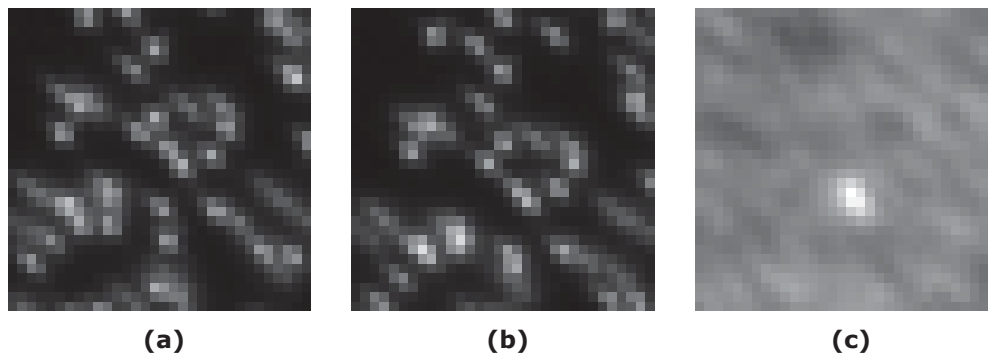


Abbildung 4.9: Kreuzkorrelation eines Bildpaars: Ein 32×32 Pixel Ausschnitt einer PIV-Aufnahme (a) wird mit der nachfolgenden PIV-Aufnahme korreliert. Die entsprechenden Ausschnitte der zweiten PIV-Aufnahme bzw. der Korrelationsebene sind in (b) bzw. (c) dargestellt. Das Intensitätsmaximum relativ zur Bildmitte in (c) zeigt die mittlere Verschiebung der Partikelabbildungen an.

den Aufnahmen und der Vergrößerung (mm pro Pixel) der zugehörige Geschwindigkeitsvektor ermittelt werden. Hierbei können allerdings nur lineare Verschiebungen berücksichtigt werden, d.h. es wird angenommen, dass sich alle Partikel in einem Interrogationsfenster annähernd homogen bewegen [161].

Bei der Auswertung der PIV-Aufnahmen wurden typischerweise Interrogationsfenster mit einer Kantenlänge von 32×32 Pixel gewählt, die sich zu 50% mit den benachbarten Interrogationsfenstern überlappen. Die Überlappung verbessert die räumliche Auflösung, bei einer zu großen Überlappung ist jedoch kein zusätzlicher Informationsgewinn mehr möglich (*Oversampling*, [161]). Da für die PIV-Aufnahmen an der Kamera ein Binning von 2×2 Pixeln eingestellt wurde, ergeben sich für die Bildgröße von 800×600 Pixeln 49×36 Interrogationsfenster. Die Größe der Interrogationsfenster ist einerseits klein zu wählen, um die räumliche Auflösung zu erhöhen und eine annähernd lineare Verschiebung der zugehörigen Partikel ohne Geschwindigkeitsgradienten innerhalb des Interrogationsfensters zu gewährleisten. Andererseits müssen für eine statistisch sichere Detektion des Korrelationsmaximums ausreichend Partikel im Interrogationsfenster vorhanden sein. Als Richtwert werden 10-20 Partikel pro Interrogationsfenster angegeben [164]. Mit der Dicke des illuminierten Volumens, das hier mit der Spaltbreite der HS Zelle übereinstimmt, und der Vergrößerung (mm pro Pixel) kann daraus die erforderliche Partikelkonzentration berechnet werden.

Basierend auf der Annahme, dass sich die Partikel mit Fluidgeschwindigkeit bewegen und selbst die Strömung nicht beeinflussen, ergeben sich eine Reihe von Anforderungen bei der Auswahl geeigneter Tracer. Zum Einen sollen die Partikel möglichst klein und dichteneutral zur umgebenden Flüssigkeit sein, um Sedimentations- und

Trägheitseffekte zu minimieren. Andererseits sind große Partikel günstiger für eine ausreichende Intensität des Streulichts. Dementsprechend ist auch die Brechungsindexdifferenz zwischen Partikelmaterial und umgebender Flüssigkeit relevant. Die Partikel sollen im Fluid homogen verteilt bleiben, ohne dass sie agglomerieren oder sich an der Grenzfläche bzw. der Behälteroberfläche anlagern. Des Weiteren ist die chemische Stabilität des Partikelmaterials gegenüber den eingesetzten Lösungsmitteln zu gewährleisten.

In dieser Arbeit wurden für die unterschiedlichen PIV-Messungen folgende Tracerpartikel (microParticles, Berlin; Partikeldurchmesser d_p , Dichte ρ_p) verwendet:

- Zeitlich periodische Marangoni-Konvektion im reaktiven System (Hexan + *Ok-tansäure*)/(Wasser + *NaOH*): In der wässrigen Phase wurden nahezu dichte-neutrale Polystyrolpartikel mit $d_p = 9.6 \mu\text{m}$, $\rho_p = 1.05 \text{ g/cm}^3$ eingesetzt; ihre Sedimentationsgeschwindigkeit beträgt $U_p = 2.2 \mu\text{m/s}$. Für die organische Phase konnten trotz mehrerer Testläufe mit unterschiedlichen Partikelmaterialien (vgl. Kap. 5.4.2.3, S. 126) keine geeigneten Tracer gefunden werden.
- Marangonizellen im System (Cyclohexanol + *Butanol*)/Wasser: In der organischen Phase blieben Melaminharzpartikel mit $d_p = 3.978 \mu\text{m}$, $\rho_p = 1.51 \text{ g/cm}^3$ stabil dispergiert, hier ist $U_p = 0.25 \mu\text{m/s}$. Aufgrund der niedrigen Viskosität der wässrigen Phase und den vergleichsweise geringen Geschwindigkeiten der Marangoni-Konvektion in diesem System (vgl. Kap. 5.1.2.3) trat dort während der Dauer des Experiments signifikante Sedimentation der Melaminharzpartikel auf ($U_p = 4.4 \mu\text{m/s}$). Die leichteren, aber chemisch wenig stabilen Polystyrolpartikel konnten nicht eingesetzt werden, da sie die Marangoni-Konvektion stark dämpften. Um eine solche Beeinflussung der Grenzflächendynamik zu beurteilen, wurden für jedes hier aufgelistete Stoffsystem parallel zu den PIV-Messungen Versuchsläufe in der Shadowgraph-Optik mit und ohne Zugabe von Tracerpartikeln verglichen.
- Rayleigh-getriebene Relaxationsoszillationen im System Cyclohexanol/(Wasser + *Isopropanol*): Durch die höheren Strömungsgeschwindigkeiten im Phasenvolumen infolge der Rayleigh-Instabilität konnten die PIV-Messungen mit den Melaminharzpartikeln ($d_p = 3.978 \mu\text{m}$, $\rho_p = 1.51 \text{ g/cm}^3$) sowohl in der organischen als auch in der wässrigen Phase durchgeführt werden (vgl. Kap. 5.3.3.2).

Die oben angegebenen Sedimentationsgeschwindigkeiten wurden nach der Stokes'schen Gleichung berechnet:

$$U_p = \frac{d_p^2 g (\rho_p - \rho^{(l)})}{18 \mu^{(l)}}, \quad (4.3)$$

wobei g die Erdbeschleunigung, $\rho^{(l)}$ die Dichte und $\mu^{(l)}$ die Viskosität der umgebenden Flüssigkeit bedeuten.

4.3.3 Optisches Strömungsfeld

Neben den PIV-Messungen können auch bereits aus den Shadowgraph-Aufnahmen erste Informationen zur Geschwindigkeitsverteilung der Marangoni-Konvektion abgeleitet werden. Dazu wird für die jeweiligen Strukturformen (vgl. Kap. 5.1.1.4, 5.2.3, 5.3.2.1 und 5.3.3.1) das optische Strömungsfeld \mathbf{U}_{of} [165] berechnet. Analog zum vorausgehenden Abschnitt wird dabei eine Kreuzkorrelationsauswertung zweier aufeinanderfolgender Shadowgraph-Aufnahmen durchgeführt. Anstelle der Bewegung der zugesetzten Partikel wird nun die Bewegung der kleinskaligen Strukturen innerhalb der übergeordneten Strömung der höheren Hierarchieebene verfolgt. Dies ist dadurch motiviert, dass sich die schärfsten Konzentrationsfronten nahe der Grenzfläche befinden, wo sie durch die Marangoni-Konvektion gebildet werden. Das optische Strömungsfeld stimmt jedoch nicht exakt mit der Geschwindigkeitsverteilung an der Grenzfläche überein.

Dieser Unterschied wird in [166] anhand der numerischen Simulationsergebnisse von T. Köllner/T. Boeck für das System (Cyclohexanol + *Butanol*)/Wasser untersucht. Aus den Simulationen ist die Geschwindigkeitsverteilung an der Grenzfläche bekannt. Gleichzeitig kann anhand der synthetischen Shadowgraph-Aufnahmen analog zu den Experimenten ein optisches Strömungsfeld berechnet werden. Aus dem Vergleich in [166] lässt sich schließen, dass das optische Strömungsfeld die qualitative Geschwindigkeitsverteilung einer RC-II durchaus wiedergeben kann. Quantitativ unterschätzt die mittlere optische Geschwindigkeit die tatsächliche mittlere Grenzflächengeschwindigkeit allerdings um ca. 50%. Diese Abweichung wird durch drei Effekte verursacht. Zunächst bedingt die endliche Größe der Interrogationsfenster eine räumliche Mittelung bei der Berechnung des optischen Strömungsfeldes. Wird die Grenzflächengeschwindigkeit auf ein ähnlich grobes Gitter übertragen, reduziert sich der Unterschied zwischen beiden Größen auf ca. 35%. Des Weiteren enthalten die Shadowgraph-Aufnahmen auch Information über die Strukturen in gewisser Entfernung von der Grenzfläche, die sich im Vergleich zur Grenzflächengeschwindigkeit langsamer bewegen. Die dritte Ursache hängt damit zusammen, dass wie oben erläutert die Bewegung der kleinskaligen Unterstruktur und demzufolge nur die übergeordnete Strömung der höheren Hierarchieebene detektiert wird. Die Strömung innerhalb der Unterstruktur selbst ist jedoch nicht zugänglich. Für stationäre Strukturen ohne ausgeprägte Hierarchiebildung ist anhand des optischen Strömungsfelds demnach keine Aussage über die Geschwindigkeitsverteilung möglich.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Hierarchische Rollzellenkonvektion

Die Eigenschaften einer hierarchischen Rollzellenkonvektion werden in diesem Kapitel am Beispiel des Zweiphasensystems Cyclohexanol/Wasser mit Stoffübergang von Butanol als schwach grenzflächenaktiver Substanz aus der organischen (1) in die wässrige Phase (2) analysiert. Dieses System erfüllt die Bedingungen nach Sternling & Scriven $D^{(2)}/D^{(1)} < 1$, $\nu^{(2)}/\nu^{(1)} > 1$ ([14], vgl. Kap. 2.3) für das Einsetzen von stationärer Marangoni-Instabilität. In Übereinstimmung mit den numerischen Simulationen [71, 74] der Projektpartner an der TU Ilmenau werden die Ergebnisse bezogen auf die Referenzeinheiten viskose Zeit $\tilde{\tau} = 333.3$ s und die Höhe der unteren Schicht $\tilde{L} = 20$ mm dargestellt.

5.1.1 Struktur in der Grenzfläche

5.1.1.1 Zeitliche Entwicklung

Um die Entwicklung der hierarchischen Rollzellenkonvektion in der Zeitdauer des Experiments unbeeinflusst von der äußeren Geometrie zu erfassen, wurden als experimentelle Behälter große Rechteckküvetten mit inneren Abmessungen von $L \times W \times H = 60 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ eingesetzt. Die Strukturen wurden dabei über die Shadowgraph-Optik (siehe Kap. 4.3.1) in Draufsicht auf die Grenzfläche beobachtet. Basierend auf den Experimenten an diesem System wurden von den Projektpartnern entsprechende Simulationen durchgeführt, wodurch auch das frühe Anfangsstadium der Strukturbildung zugänglich war. Demnach teilt sich die zeitliche Entwicklung der Strukturen in zwei Phasen auf: eine kurze Phase der Anfangsspreitungen und eine Hauptphase der Hierarchiebildung und Vergrößerung der Strukturen [71]. Aufgrund der kurzen Dauer der Anfangsphase und der Überschneidung mit der Überschichtung der Flüssigkeiten ist in diesen Experimenten nur die Hauptphase zugänglich. Für den experimentellen Verlauf der Anfangsspreitungen sei auf das binäre System Cyclohexanol/Wasser in Kap. 5.3.1 verwiesen. Abb. 5.1 zeigt eine Bildfolge aus der zeitlichen Entwicklung der Hauptphase. Aus der Gegenüberstellung der experimentellen Shadowgraph-Aufnahmen in der oberen Zeile (a-c) von Abb. 5.1 mit den entsprechenden Zeitpunkten der numerischen Simulation in der

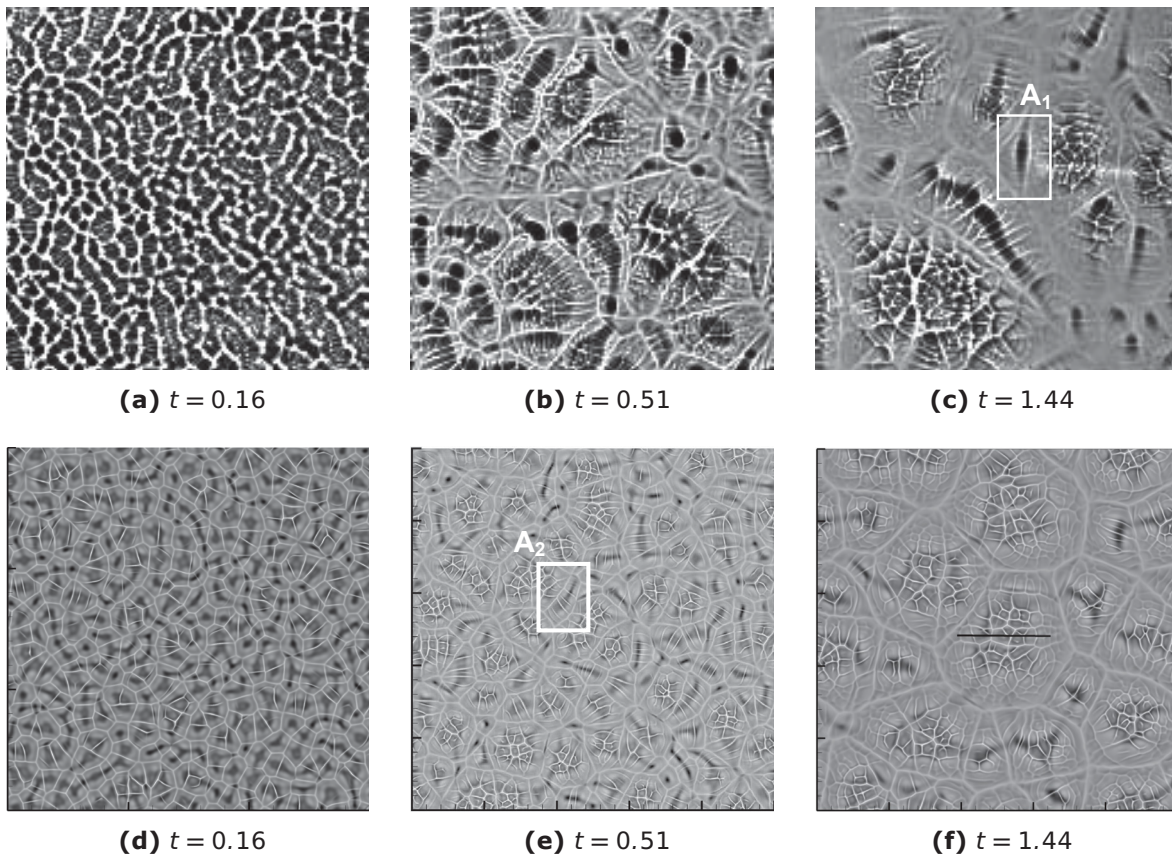


Abbildung 5.1: Marangoni-Rollzellen im System (Cyclohexanol + 7.5 Vol.-% *Butanol*)/Wasser in der Entwicklung von RC-I (a,d) zu RC-II (b,c,e,f). Die oberen Abbildungen zeigen experimentelle Shadowgraph-Aufnahmen, die unteren Abbildungen synthetische Shadowgraphbilder aus den Simulationen von T. Köllner/T. Boeck [71]. Die Größe des Ausschnitts beträgt 10 mm x 10 mm (bzw. 0.5 x 0.5) für das Experiment und die Simulation mit Ausnahme der Unterabbildung (d), die einen Ausschnitt von 6 mm x 6 mm (bzw. 0.3 x 0.3) zeigt. Bezugsgrößen für die dimensionslosen Zeiten bzw. Längen sind 333.3 s bzw. 20 mm. Die weißen Markierungen „A“ in (c,e) kennzeichnen RC-II mit ROW-I als Unterstruktur.

unteren Zeile (d-f) ist ersichtlich, dass die qualitative Entwicklung der Strukturen zwischen Experiment und Simulation gut übereinstimmt.

Hierarchiebildung Die Strukturen zu Beginn der Hauptphase sind klein und ohne ausgeprägte Hierarchie, d.h. Marangoni-Rollzellen erster Ordnung (RC-I) entsprechend der Notation von Linde [48, 57], vgl. Kap. 2.4.2.1, Abb. 2.7. Im weiteren Verlauf in Abb. 5.1(b,c,e,f) wachsen die dominantesten Rollzellen an und bilden gleichzeitig eine RC-I-Unterstruktur aus, es entstehen also Marangoni-Rollzellen zweiter Ordnung (RC-II).

Vergrößerung Das Größenwachstum mit fortschreitender Hierarchiebildung führt dazu, dass die Anzahl der RC-II ab- und der Längenskalenunterschied zwischen RC-I und RC-II zunimmt. Als Folge dieses Vergrößerungsprozesses sterben die schwächeren RC-II nach und nach ab. Ein Merkmal der verschwindenden RC-II ist eine Veränderung des Unterstrukturtyps, wie in Abb. 5.1(c,e) durch die Markierungen „A“ verdeutlicht wird. Statt RC-I generieren sie am Ende ihrer Lebensdauer Relaxationssoszillationswellen erster Ordnung (ROW-I, vgl. Kap. 2.4.2.2, Abb. 2.10).

5.1.1.2 Längenskalen

Für die Phase der Hierarchiebildung und Vergrößerung der Strukturen zeigt Abb. 5.2 einen quantitativen Vergleich der Längenskalen λ_F (Index F für Fourier). Diese wer-

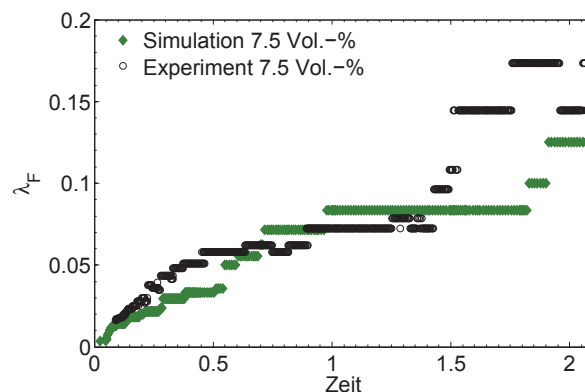


Abbildung 5.2: Zeitliche Entwicklung der Längenskalen λ_F im System (Cyclohexanol + 7.5 Vol.-% *Butanol*)/Wasser für Experiment und Simulation (T. Köllner/T. Boeck [71]). Bezugsgrößen für die dimensionslosen Zeiten bzw. Längen sind 333.3 s bzw. 20 mm.

den über die dominanten Fourier-Moden der Shadowgraphbilder bestimmt (vgl. Anhang B.1). Nachdem die hierarchischen Strukturen etabliert sind (ca. ab $t = 0.3$), gibt λ_F die Größe der RC-II wieder. Auch wenn die experimentellen Längenskalen bei kleinen Zeiten etwas über den Werten der Simulation liegen, lassen so-

wohl der quantitative Vergleich über das Wachstum von λ_F als auch der qualitative Vergleich der Strukturen in Abb. 5.1 eine bemerkenswerte Übereinstimmung von Experiment und Simulation erkennen, obgleich das zugrunde liegende Modell für die Simulationen eine ebene Henry-Grenzfläche voraussetzt. Dadurch konnte in [71] gezeigt werden, dass nicht komplexe Wechselwirkungen der Marangoni-Instabilität mit Grenzflächendehformationen oder einer Adsorptions-/Desorptionskinetik des grenzflächenaktiven Stoffs primäre Voraussetzung zur Ausbildung einer hierarchischen Struktur sind, sondern dass diese bereits unter vergleichsweise einfachen Bedingungen auftritt.

5.1.1.3 Abhängigkeit von der Marangoni-Triebkraft

Bereits aus den experimentellen Arbeiten von Linde *et al.* konnte gefolgert werden [115], dass der Grad der Hierarchiebildung mit der Marangoni-Triebkraft, d.h. mit der eingesetzten Konzentration der übergehenden Substanz zunimmt. Abb. 5.3 zeigt diese Beobachtung nochmals für eigene Experimente und korrespondierende Simulationen im System (Cyclohexanol + *Butanol*)/Wasser bei einer Anfangskonzentration von 7.5 und 5 Vol.-%. Für die Bildausschnitte aus den Simulationen ist die Konzentrationsverteilung direkt an der Grenzfläche dargestellt. In den experimentellen Shadowgraph-Aufnahmen ist für die niedrige Anfangskonzentration der Kontrast bereits sehr gering. Dennoch sind im Vergleich zu den Strukturen bei 7.5 Vol.-% Unterschiede in den Längenskalen der RC-I und RC-II zu erkennen, die durch die Simulationen bestätigt werden. Die Aufnahmen der höheren Anfangskonzentration weisen größere RC-II, andererseits aber kleinskaligere Unterstruktur auf, was – gemessen an der Anzahl der Unterstruktureinheiten pro RC-II – insgesamt eine stärker ausgeprägte Hierarchie zur Folge hat. Diese Beobachtung entspricht der Selbstähnlichkeit der Strukturen für unterschiedliche Anfangskonzentrationen ([71], siehe Kap. 2.4.3) bei quasi unendlich ausgedehnten Systemen und vernachlässigbaren Schwerkrafteffekten. Demnach existiert für ein System bei Skalierung in Grenzflächeneinheiten (nach [71] ausgedrückt über die relative Marangoni-Zahl Ma_r , siehe Gl. 2.30 in Kap. 2.4.3) eine charakteristische zeitliche Entwicklung. Bei einer kleineren Anfangskonzentration läuft diese Entwicklung um den Faktor $1/Ma_r^2$ langsamer ab und die Wellenlängen sind $1/Ma_r$ -fach größer. Die Strukturen in Abb. 5.3 können folglich ebenso wie diejenigen in Abb. 5.1 als verschiedene Stadien dieser charakteristischen Entwicklung angesehen werden. Dies verdeutlicht die Angabe der Zeiten in relativen Grenzflächeneinheiten in den Bildunterschriften von Abb. 5.3. Ebenso verringert sich in Abb. 5.3 bei der kleineren Anfangskonzentration die effektive Fläche in Grenzflächeneinheiten.

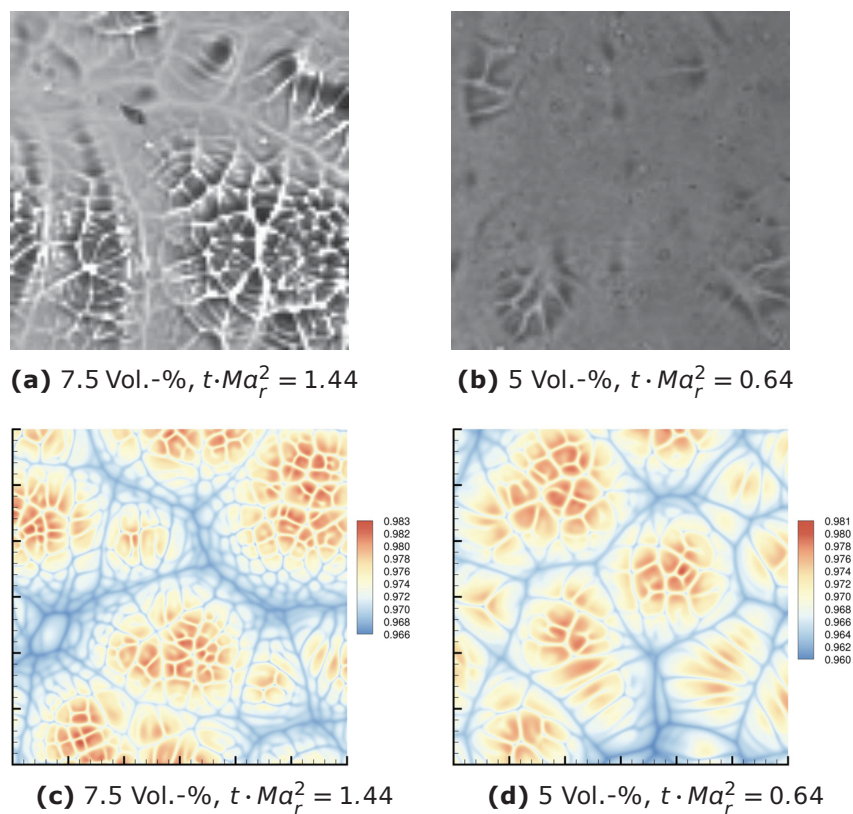


Abbildung 5.3: Marangoni-Rollzellen im System (Cyclohexanol + *Butanol*)/Wasser bei $t = 1.44$ für eine Anfangskonzentration von 7.5 und 5 Vol.-% in den experimentellen Shadowgraph-Aufnahmen (oben) und in der Konzentrationsverteilung an der Grenzfläche $c^{(2)}(z = 0)$ aus den Simulationen von T. Köllner/T. Boeck [71] (unten). Die Größe des Ausschnitts beträgt 6 mm x 6 mm (bzw. 0.3 x 0.3) für das Experiment und die Simulation. Bezugsgrößen für die dimensionslosen Zeiten bzw. Längen sind 333.3 s bzw. 20 mm. Zusätzlich sind Zeiten in relativen Grenzflächeneinheiten angegeben (vgl. Kap. 2.4.3).

Gestützt auf diese Erkenntnisse konnte in Abb. 5.4 ein weiterer experimenteller Beleg der Selbstähnlichkeit aus Literaturdaten abgeleitet werden. Hierfür werden die zeitabhängigen Verläufe der Strukturgrößen reskaliert, die im System (Isobutanol + *Essigsäure*)/Wasser von Bakker *et al.* [102] gemessen wurden. Der Einfachheit halber wird als Referenzeinheit die relative Anfangskonzentration (bezogen auf das Experiment mit der höchsten Anfangskonzentration $C_0 = 0.8$ mol/l) genutzt, was bei dieser Versuchsreihe der Skalierung mit Ma_r gleichgesetzt werden kann. Der experimentelle Fehler der Strukturgrößen wurde auf Basis des Wiederholungsexperiments bei $C_0 = 0.15$ mol/l zu $\pm 15\%$ abgeschätzt. Zur besseren Erkennbarkeit sind die Fehlerbalken für die Kurve mit der höchsten Anfangskonzentration aufgetragen. Der einheitliche Verlauf der Messwerte bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen steht in Übereinstimmung mit der theoretisch vorausgesagten Skalenrelation. Es ist anzumerken, dass die Experimente von Bakker *et al.* [102] für diesen Vergleich besonders geeignet sind, da deren Prozedur zur Überschichtung der Phasen

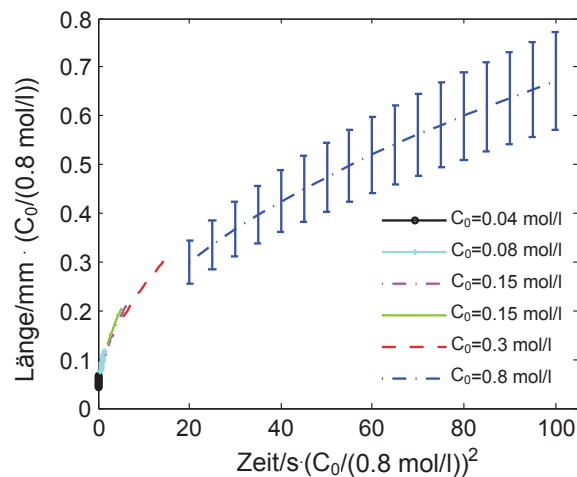


Abbildung 5.4: Entwicklung der Strukturgrößen im System (Isobutanol + *Essigsäure*)/Wasser für verschiedene Anfangskonzentrationen aus experimentellen Daten von Bakker *et al.* [102] bei Skalierung in Grenzflächeneinheiten.

mit Hilfe eines Trennblechs die Zellgrößenbestimmung bereits für kleine Kontaktzeiten erlaubt. Im Vergleich dazu ist in ähnlichen Messungen von Orell & Westwater [16] im System Ethylacetat/(Ethylenglycol + *Essigsäure*) aufgrund der viel längeren Kontaktzeiten von bis zu 72 h ein deutlicher Einfluss von Dichteeffekten zu erwarten. Zudem weist das in [102] verwendete Schlierensystem auch bei kleinen Konzentrationen eine ausreichend hohe Empfindlichkeit auf, da es direkt den Brechungsindexgradienten abbildet [159], während die Shadowgraph-Optik die zweite Ableitung des Brechungsindex visualisiert (vgl. Kap. 4.3.1). Diese Diskussion zeigt, dass die Beobachtungen zur Selbstähnlichkeit die Interpretation von vielen älteren wichtigen Arbeiten zur solutalen Marangoni-Instabilität erleichtern.

5.1.1.4 Geschwindigkeitsfeld an der Grenzfläche

Basierend auf der Selbstähnlichkeit kann die weitere Beschreibung der hierarchischen Rollzellenkonvektion im System (Cyclohexanol + *Butanol*)/Wasser repräsentativ für eine festgelegte Anfangskonzentration von 7.5 Vol.-% (begründet durch die gute experimentelle Detektierbarkeit der Strukturen bei dieser Konzentration) erfolgen. Abbildung 5.5 kombiniert zwei RC-II mit ähnlichem Erscheinungsbild, (a) aus einer experimentellen Shadowgraph-Aufnahme und (b) aus dem numerisch berechneten Strömungsfeld an der Grenzfläche. Die experimentelle Shadowgraph-Aufnahme ist in Kombination mit dem optischen Strömungsfeld (vgl. Kap. 4.3.3) dargestellt. Entsprechend der Auswertemethode resultiert das experimentelle Geschwindigkeitsfeld in (a) aus der Bewegung der örtlichen Verteilung an übergehender Substanz. Daher gibt es nur die übergeordnete Konvektion der RC-II wieder, die vom *Zentrum* der großskaligen Struktur zu ihrer Peripherie hin gerichtet ist.

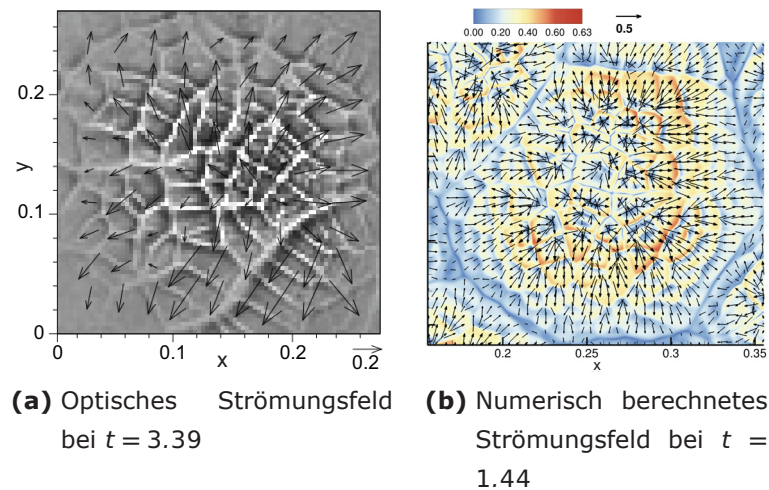


Abbildung 5.5: Hierarchische Struktur einer voll ausgebildeten RC-II im System (Cyclohexanol + 7.5 Vol.-% *Butanol*)/Wasser: großskalige radiale Strömung der RC-II aus der Bewegung der Unterstruktur im Experiment (a), Advektion der Unterstruktur im hochaufgelösten Geschwindigkeitsfeld der Simulationen von T. Köllner/T. Boeck [71] (b). Bezugsgrößen für die dimensionslosen Zeiten bzw. Längen sind 333.3 s bzw. 20 mm.

Entsprechend der Notation von Linde ([48, 57], vgl. Kap. 2.4.2.1) handelt es sich in diesem System also um *Z-Zellen*. Diese Beobachtung wird durch die Simulationen gestützt, die zeigen, dass das Geschwindigkeitsfeld an der Grenzfläche von der RC-II dominiert wird. Die RC-I Unterstrukturen modulieren die übergeordnete radiale Konvektion, was besonders an den Anströmpunkten im Zentrum der RC-II erkennbar ist. Dort findet auch bevorzugt die Unterstrukturbildung, d.h. die Produktion von kleinen Längenskalen statt, da an diesen Stellen das konzentrationsreiche Fluid aus der organischen Bulkphase auf die Grenzfläche trifft (siehe auch Kap. 5.1.2.3). Die resultierenden hohen vertikalen Konzentrationsgradienten führen gemäß Gl. 2.24 zum Auftreten kleiner Wellenlängen. Die kleinen Skalen werden dann durch die Strömung der RC-II in Richtung Peripherie advektiert, wobei eine weitere Unterstrukturierung durch Teilung vorhandener RC-I erfolgen kann. An der Peripherie findet die Abströmung der verarmten Flüssigkeit von der Grenzfläche in Richtung Bulkphase statt, somit verschwinden dort auch die Unterstrukturzellen. Wie Abb. 5.5 zeigt, sind die Abströmgebiete durch schwachen Kontrast in den Shadowgraph-Aufnahmen und kleine Geschwindigkeitsbeträge an der Grenzfläche gekennzeichnet. Ein Teil der beschriebenen Dynamik – die Bildung, Advektion und das Verschwinden der kleinskaligen Zellen – wurde bereits in den frühen Arbeiten zur Marangoni-Instabilität beim Stoffübergang [16, 23] beobachtet.

5.1.2 Struktur senkrecht zur Grenzfläche

Durch die Verwendung einer Hele-Shaw (HS) Zelle als Systemgeometrie ist die vertikale Struktur der Marangoni-Konvektion beim Stoffübergang zwischen zwei Flüssigkeitsschichten experimentell gut zugänglich. Die entsprechenden Simulationen wurden in [74] auf Basis eines spaltgemittelten 2D HS Modells, das in Kap. 4.2.2.1 kurz skizziert ist, durchgeführt. Für das eingesetzte Stoffsystem (Cyclohexanol + 7.5 Vol.-% *Butanol*)/Wasser ist das 3D Modell mit den angenommenen Stoffparametern und Vereinfachungen bereits validiert (vgl. Kap. 5.1.1 und [71]). Somit können in diesem Kapitel neben der Analyse der vertikalen Struktur der Rollzellen aus der Gegenüberstellung von Experiment und Simulation auch wichtige Erkenntnisse zur Anwendbarkeit des 2D HS Modells gezogen werden. Anhand einer Variation der Spaltbreite 2ϵ bzw. $2\gamma^{-1/2} = \frac{2\epsilon}{d^{(1)}}$ sowie der Orientierung der HS Zelle werden folgende Konfigurationen 1 – 4 betrachtet:

1. *Dünne* und *vertikal* orientierte HS Zelle
2. *Dünne* und *horizontal* orientierte HS Zelle
3. *Dicke* und *vertikal* orientierte HS Zelle
4. *Dicke* und *horizontal* orientierte HS Zelle

Bei einer Änderung der Spaltbreite von *dünn* ($2\epsilon = 0.5$ mm bzw. $\gamma = 6400$) zu *dick* ($2\epsilon = 1$ mm bzw. $\gamma = 1600$) sind unterschiedlich stark ausgeprägte 3D Effekte zu erwarten. Zum Anderen wird das Experiment durch die *vertikale* bzw. *horizontale* Orientierung der HS Zelle zu einem gewissen Grad an die Simulationen mit (Grashof-Zahl $G < 0$) und ohne Schwerkrafteffekte ($G = 0$) angepasst. Auch in diesem Abschnitt beziehen sich die dargestellten Ergebnisse auf die Referenzeinheiten viskose Zeit $\tilde{\tau} = 333.3$ s und Höhe der unteren Schicht $\tilde{L} = 20$ mm.

5.1.2.1 *Dünne* und *vertikal* orientierte Hele-Shaw Zelle

Die Strömungsstrukturen im Experiment und in der Simulation weisen für die dünne HS Zelle ($2\epsilon = 0.5$ mm) und vertikale Orientierung die größten Ähnlichkeiten auf. Abb. 5.6 zeigt eine Bildfolge von experimentellen und entsprechenden numerischen Shadowgraph-Aufnahmen. Die typische Struktur der Rollzellenkonvektion ist in der oberen organischen Phase aufgrund des kleinen Diffusionskoeffizienten deutlich zu erkennen, während in der wässrigen Phase die Konzentrationsgradienten durch den vergleichsweise schnellen Diffusionsprozess geringer sind. Die verarmte Flüssigkeit nahe der Grenzfläche in der organischen Phase, die durch die Marangoni-Konvektion intensiv durchmischt ist, ist durch einen dunklen Rand von der darüberliegenden

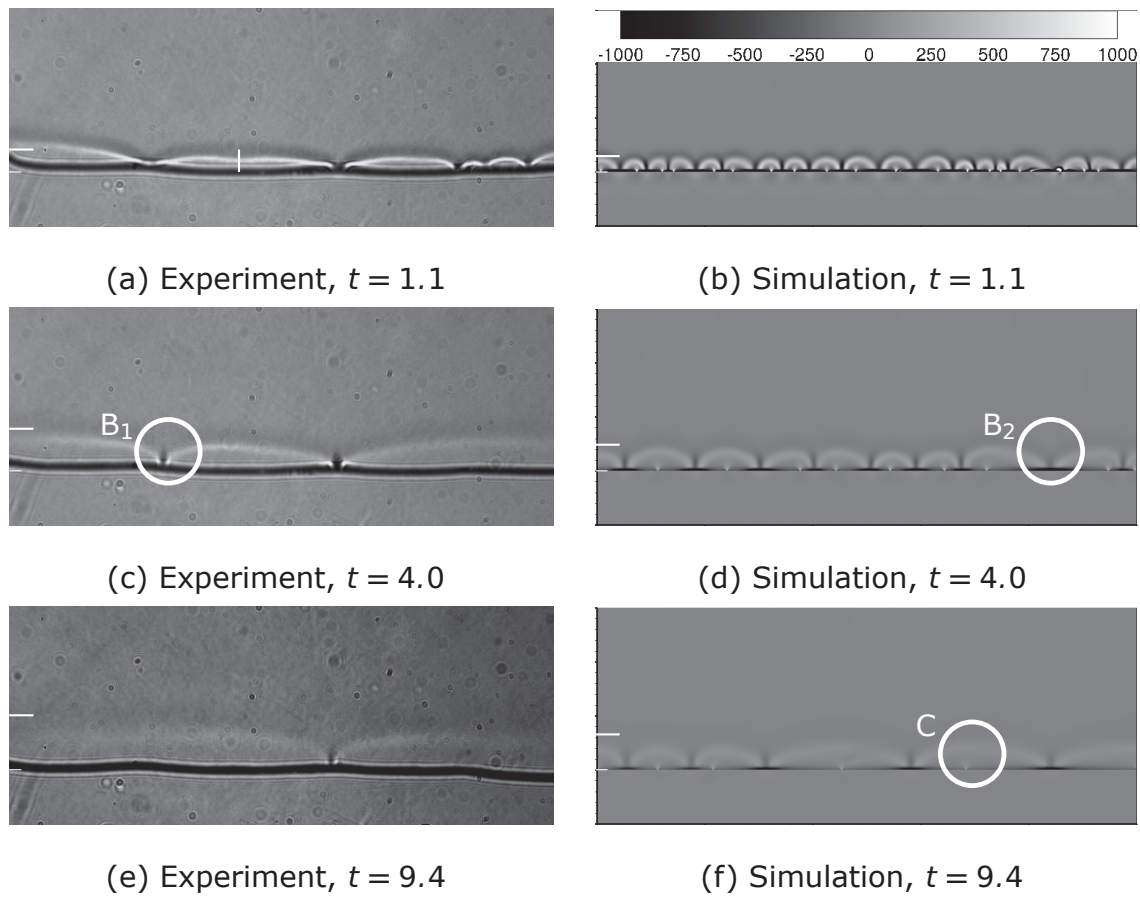


Abbildung 5.6: Dünne, vertikale HS Zelle: Shadowgraph-Aufnahmen aus dem Experiment (linke Spalte) für $2\epsilon = 0.5$ mm, zugehörige Simulation von T. Köllner/T. Boeck [74] (rechte Spalte) für $\gamma = 6400$ (vgl. Kap. 4.2.2.1). Die Größe der Bildausschnitte beträgt 1×0.4 , Bezugsgrößen für die dimensionslosen Längen bzw. Zeiten sind 20 mm bzw. 333.3 s. Der vertikale Abstand zwischen den weißen horizontalen Linien kennzeichnet die ermittelten Zellhöhen η , vgl. Abb. 5.7. Markierungen mit „B“ kennzeichnen Anströmgebiete, „C“ kennzeichnet ein Abströmgebiet. Die Skala in (b) ist auf die Werte der synthetischen Shadowgraph-Bilder s (vgl. Gl. 4.2) bezogen.

butanolreichen Flüssigkeit im Bulkvolumen der organischen Phase abgegrenzt. An den Anströmgebieten (z.B. Markierungen „B“) wird dieser dunkle Rand demzufolge an die Grenzfläche herangebracht. Die dazwischenliegenden Abströmgebiete zeigen sich in den Simulationen durch hellere Stellen an der Grenzfläche, vgl. Markierung „C“. In den experimentellen Aufnahmen sind die Abströmstellen nicht so deutlich erkennbar und die Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigkeitsschichten erscheint als breite schwarze Linie. Aufgrund der bevorzugten Benetzung der hydrophilen Glasplatten durch die wässrige Phase bildet sich über die Spaltbreite der HS Zelle ein konkaver Meniskus aus, d.h. die Form der Grenzfläche ähnelt einer Rinne. Die Lichtbrechung am gekrümmten Meniskus führt zu dem beobachteten abgeschatteten Bereich (*blind zone*, [167]) in den Shadowgraph-Aufnahmen. Weiterhin ist die horizontale Ausdehnung der Rollzellen im Experiment größer. Gleichwohl ist

der Vergrößerungsprozess, d.h. das Wachstum der Längenskalen mit der Zeit (vgl. Kap. 5.1.1), sowohl im Experiment als auch in der Simulation zu beobachten.

Die Entwicklung der vertikalen Struktur in Abb. 5.6 veranschaulicht die Ursache dieses Vergrößerungsprozesses, die in [71] diskutiert wird. Die durchmischte, Butanolarme Zone in der organischen Phase wächst durch den fortschreitenden Stoffübergang immer weiter an. Gleichermaßen wachsen die effektivsten Rollzellen auf Kosten ihrer schwächeren Nachbarn an, so dass weiterhin frische, butanolreiche Flüssigkeit aus der organischen Bulkphase an die Grenzfläche gebracht wird. Diese Konkurrenz zwischen angrenzenden Rollzellen wurde bereits in der Arbeit von Bakker *et al.* [102] auf Grundlage folgender Überlegung betrachtet. Eine Rollzelle, die größer ist als die benachbarte, bringt Flüssigkeit aus der tieferen Bulkphase mit einer höheren Konzentration an gelöstem Stoff an die Grenzfläche. Durch den höheren Konzentrationsgradient zwischen An- und Abströmgebiet wird die Konvektion dieser Rollzelle intensiviert und ihr Abströmgebiet mit gemischter Flüssigkeit wächst im Vergleich zur Nachbarzelle stärker an. Wie in [71] gezeigt, werden die schwächeren Nachbarzellen von diesen wachsenden Gebieten durchmischter Flüssigkeit allmählich ausgelöscht.

Die Höhe der durchmischten Zone, d.h. die Zellhöhe η , wird in Abb. 5.7 für einen quantitativen Vergleich von Experiment und Simulation verwendet. Die experimentelle Zellhöhe wird aus dem Grauwertprofil an den Abströmpunkten der Rollzellen (vgl. weiße vertikale Linie in Abb. 5.6(a)) bestimmt. Sie ist definiert als der Abstand zwischen der unteren Kante des konkaven Meniskus und dem lokalen Minimum (dunkelster Grauwert) in der organischen Phase auf der Linie normal zur Grenzfläche. Diese Auswertung wird manuell durchgeführt, da die experimentellen Aufnahmen optische Inhomogenitäten aufweisen. In Abb. 5.7 ist der Mittelwert über alle Rollzellen (schwarze Kreuze) mit der Standardabweichung als Fehlerbalken aufgetragen. Für die Zellhöhenbestimmung wurden nur diejenigen Experimente mit den am wenigsten ausgeprägten Grenzflächendeformationen ausgewertet, die auch in Abb. 5.6, 5.8 und 5.9 gezeigt sind. Diese Experimente erfordern ein sehr langsames Befüllen der HS Zelle (vgl. Kap. 4.2.2.1) mit einer Dauer von ca. 0.4 viskosen Zeiteinheiten (ca. 2 min). Als Startpunkt $t = 0$ wird daher der Mittelwert zwischen dem Zeitpunkt des Phasenkontakts und dem Ende der Füllprozedur mit einem zeitlichen Fehler von $t \pm 0.2$ (viskose Zeiteinheiten) verwendet.

Die numerische Zellhöhe wird analog dazu mit einer automatisierten Routine aus der in x-Richtung gemittelten synthetischen Shadowgraphverteilung berechnet. Sie entspricht dem höchsten vertikalen Abstand zur Grenzfläche, bei der ein lokales Minimum der Shadowgraphverteilung vorliegt. Die experimentellen und numerischen Zellhöhen sind in Abb. 5.6 durch den Abstand zwischen den weißen horizontalen Linien am linken Rand der Bilder gekennzeichnet.

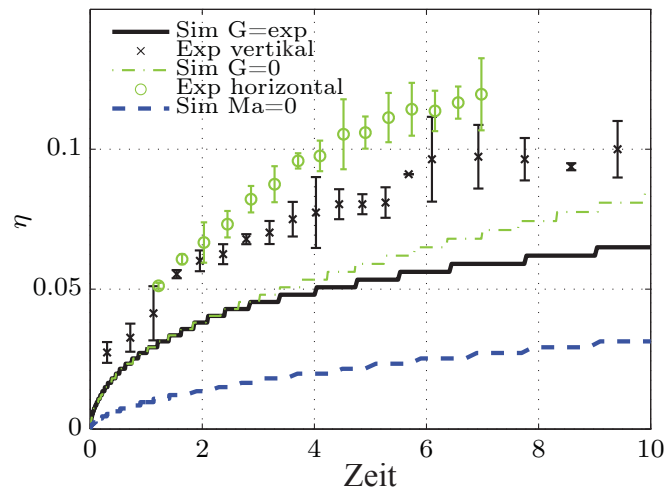


Abbildung 5.7: Dünne HS Zelle mit variiertem Orientierung: Zellhöhe η der Rollzellen in Abhängigkeit von der Zeit für das Experiment mit $2\epsilon = 0.5$ mm und die Simulation von T. Köllner/T. Boeck [74] mit $\gamma = 6400$. Bezugsgrößen für die dimensionslosen Längen bzw. Zeiten sind 20 mm bzw. 333.3 s.

Der Vergrößerungsprozess, der in Abb. 5.6 ersichtlich ist, wird auch von den berechneten Zellhöhen in Abb. 5.7 wiedergegeben. Zusätzlich zur vertikalen Orientierung der HS Zelle (Exp vertikal) und den Simulationen bei einer Grashof-Zahl wie im vertikalen Experiment (Sim $G = \text{exp}$) sind in Abb. 5.7 die horizontale Orientierung der HS Zelle (Exp horizontal) und die entsprechenden Simulationen (Sim $G = 0$) aus dem nächsten Abschnitt aufgenommen. Die experimentellen Werte übersteigen die der Simulation um ca. 0.025 Längeneinheiten, was im Vergleich zur Meniskushöhe $h_M = H_M/d^{(1)} = 0.0047$ (vgl. Kap. 5.1.2.5) oder der Spaltbreite $2\gamma^{-1/2} = 2\epsilon/d^{(1)} = 0.025$ beträchtlich ist. Weiterhin wurde η für rein diffusiven Stofftransport ($Ma = 0$) simuliert. Die Abweichungen der experimentellen Kurven (Exp vertikal bzw. horizontal) in Abb. 5.7 zu den entsprechenden Simulationen (Sim $G = \text{exp}$ bzw. $G = 0$) weisen die gleiche Größenordnung auf wie die beschleunigende Wirkung der Grenzflächenkonvektion in den Simulationen (Sim $G = \text{exp}$ bzw. $G = 0$) im Vergleich zum rein diffusiven Stofftransport (Sim $Ma = 0$). Im Gegensatz zum 3D-Fall in Kap. 5.1.1 kann für die HS Zelle eine deutlich schlechtere Übereinstimmung festgestellt werden. Es ist anzumerken, dass auch bei der horizontalen Ausdehnung der Rollzellen in Abb. 5.6 starke Abweichungen zwischen Experiment und Simulation auftreten, da beide Größen über den Vergrößerungsprozess miteinander gekoppelt sind [71].

5.1.2.2 Dünne und horizontal orientierte Hele-Shaw Zelle

Für die oben betrachtete vertikale Orientierung führt der Stoffübergang im System (Cyclohexanol + *Butanol*)/Wasser zu einer stabilen Dichteschichtung in beiden Phasen: die Dichte der Flüssigkeit in Grenzflächennähe wird in der oberen organischen Phase erhöht und in der unteren wässrigen Phase erniedrigt. Köllner *et al.* [48] zeigen in 3D Simulationen, dass diese Dichteschichtung (Grashof-Zahl $G < 0$) den Stoffübergang und das Zellhöhenwachstum im Vergleich zum Fall ohne Dichteänderung ($G = 0$) verlangsamt. Mit Hilfe der horizontal orientierten HS Zelle soll diese Situation nun experimentell untersucht werden, und der Vergleich zu entsprechenden HS Simulationen mit $G = 0$ gezogen werden.

Abb. 5.8 und 5.7 lassen erkennen, dass die Zellhöhen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen in [48] für die horizontale Orientierung bzw. $G = 0$ zunehmen. Analog zur vertikalen Orientierung verläuft das Zellhöhenwachstum im Experiment deutlich beschleunigt gegenüber der Simulation. Die äußere Erscheinung der Strömungsstrukturen stimmt wiederum qualitativ überein.

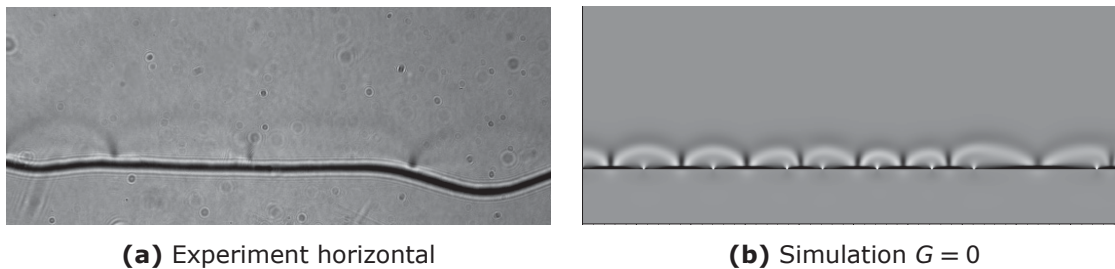


Abbildung 5.8: Dünne, horizontale HS Zelle: Shadowgraph-Aufnahmen bei $t = 4.0$ (a) aus dem Experiment für $2\epsilon = 0.5$ mm und (b) aus der Simulation von T. Köllner/T. Boeck [74] für $G = 0$, $\gamma = 6400$. Die Größe der Bildausschnitte beträgt 1×0.4 , Bezugsgrößen für die dimensionslosen Längen bzw. Zeiten sind 20 mm bzw. 333.3 s.

5.1.2.3 Dicke und vertikal orientierte Hele-Shaw Zelle

Nun wird der Einfluss einer verdoppelten Spaltbreite $2\epsilon = 1$ mm bzw. $\gamma = 1600$ betrachtet. Abb. 5.9 zeigt zunächst die Shadowgraphbilder für eine vertikale Orientierung. In der experimentellen Aufnahme (a) sind die dunklen Ränder der verarmten Flüssigkeit noch deutlich sichtbar, aber die horizontale Aufteilung in einzelne Rollzellen ist nicht mehr klar zu erkennen. In der Abbildung aus den Simulationen (b) fällt auf, dass bei dieser Spaltbreite in Übereinstimmung zum 3D-Fall (vgl. Kap. 5.1.1) eine ausgeprägte hierarchische Rollzellenkonvektion (RC-II) entsteht, d.h. in Grenzflächennähe bildet sich eine kleinskalige Unterstruktur. Im schmalen Spalt (Abb. 5.6) kann dies nicht beobachtet werden. Durch den Abschattungseffekt

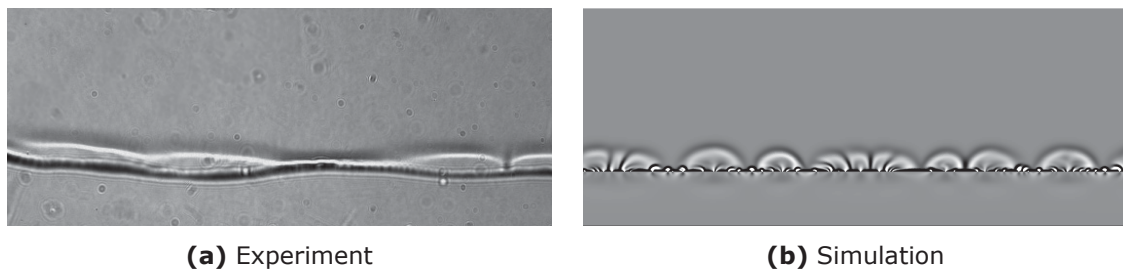


Abbildung 5.9: Dicke, vertikale HS Zelle: Shadowgraph-Aufnahmen bei $t = 1.1$ (a) aus dem Experiment für $2\epsilon = 1$ mm und (b) aus der Simulation von T. Köllner/T. Boeck [74] für $\gamma = 1600$. Die Größe der Bildausschnitte beträgt 1×0.4 , Bezugsgrößen für die dimensionslosen Längen bzw. Zeiten sind 20 mm bzw. 333.3 s.

des gekrümmten Meniskus zeigen sich die kleinen Unterstrukturzellen in der experimentellen Aufnahme (a) nur als schwache horizontale Modulation an der Grenzfläche.

Die zugehörigen Zellhöhen (blaue Kreise und blaue gestrichelte Linie in Abb. 5.10(a)) sind sowohl für das Experiment als auch für die Simulation größer gegenüber der dünnen HS Zelle, die zum direkten Vergleich nochmals aufgetragen ist (schwarze Kreuze und schwarze Linie). Die deutlichen Abweichungen zwischen Experiment

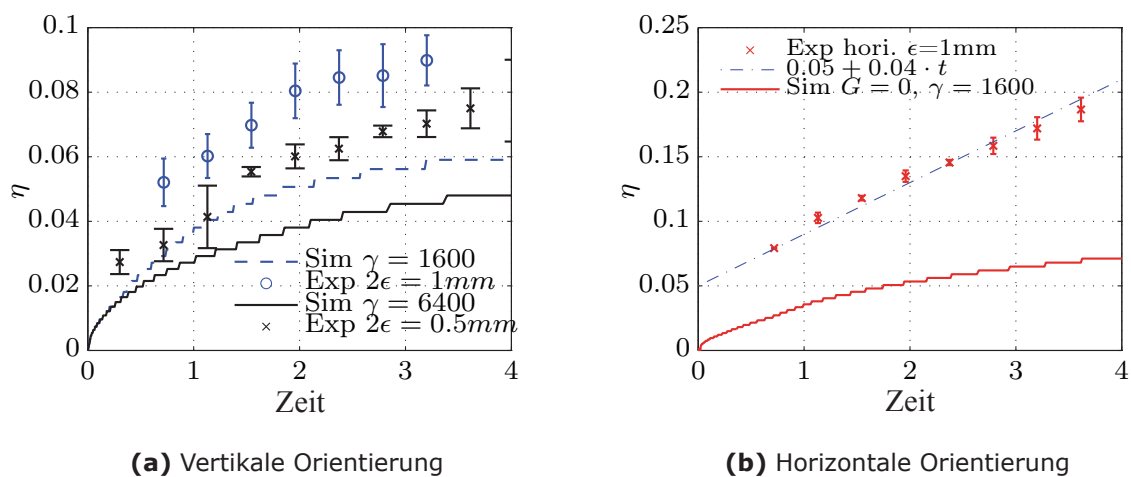


Abbildung 5.10: HS Zelle mit variiertem Spaltbreite und variiertem Orientierung: (a) Zellhöhe bei vertikaler Orientierung für beide Spaltbreiten (Experiment mit $2\epsilon = 0.5$ mm, 1 mm und Simulation von T. Köllner/T. Boeck [74] mit $\gamma = 6400$, $\gamma = 1600$); die Daten für die dünne Zelle aus Abb. 5.7 sind nochmals zum direkten Vergleich aufgetragen. (b) Zellhöhe für horizontale Orientierung für dicke Spaltbreite (Experiment mit $2\epsilon = 1$ mm und Simulation von T. Köllner/T. Boeck [74] mit $G = 0$, $\gamma = 1600$). Die strichpunktierte Linie dient der visuellen Führung. Bezugsgrößen für die dimensionslosen Längen bzw. Zeiten sind 20 mm bzw. 333.3 s.

und Simulation sind auch für die dicke HS Zelle zu beobachten. Hierbei ist zu be-

merken, dass die Zellhöhe in der selben Größenordnung liegt wie die Spaltbreite $2\gamma^{-1/2} = 0.05$. Dementsprechend sind 3D Strömungseffekte zu erwarten.

In Abb. 5.11 sind die experimentellen Strömungsfelder aus PIV-Messungen und die numerischen Strömungsfelder aus den Simulationen für beide Spaltbreiten und vertikale Orientierung dargestellt. Die experimentellen Aufnahmen wurden nur in

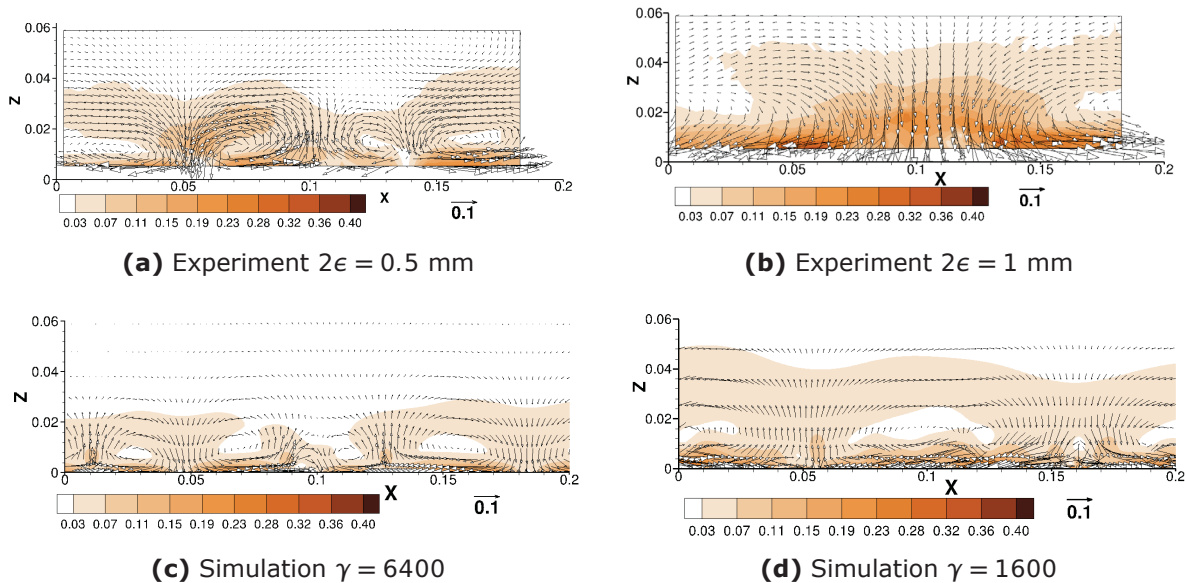


Abbildung 5.11: Vertikale HS Zelle mit variiertem Spaltbreite: Geschwindigkeitsfelder bei $t = 1.6$ aus dem Experiment (oben) und der Simulation von T. Köllner/T. Boeck [74] (unten). Bezugsgrößen für die dimensionslosen Längen bzw. Zeiten sind 20 mm bzw. 333.3 s.

der organischen Phase ($z > 0$) ausgewertet, da die Bewegung der Melaminharz-Tracerpartikel (Partikeldurchmesser $d_p = 3.978 \mu\text{m}$, Dichte $\rho_p = 1.51 \text{ g/cm}^3$) in der wässrigen Phase erheblich durch Sedimentation (weiterhin verstärkt durch fortschreitende Agglomeration der Partikel) beeinflusst wurde. Durch die hohe Viskosität der organischen Phase sind diese Effekte dort unerheblich.

Die Geschwindigkeitsfelder in Abb. 5.11 bestätigen die Befunde aus den Shadowgraph-Aufnahmen. Zum Einen laufen die Experimente im Vergleich zu den Simulationen beschleunigt ab, d.h. mit höheren Geschwindigkeiten und größeren Strukturen bei gleichen Zeiten. Zum Anderen stimmt die prinzipielle Strömungsstruktur der Rollzellen zwischen Experiment und Simulation überein: Es entsteht die typische Doppelwirbelstruktur des stationären Regimes, die in Kap. 2.4.2.1 beschrieben ist. Die höchsten Geschwindigkeitsbeträge treten direkt an der Grenzfläche auf, da ihre Bewegung ursächlich für die Rollzellenkonvektion ist. Die starke Anströmung im Zentrum transportiert fortlaufend butanolreiche Flüssigkeit an die Grenzfläche, die durch den Vergrößerungsprozess aus immer tieferen Bulkregionen stammt. So können auch mit fortschreitendem Stoffübergang hohe vertikale Konzentrations-

gradienten aufrechterhalten werden. Dadurch findet in den Anströmgebieten eine stetige Produktion von kleinen Längenskalen entsprechend der Theorie von Sternling & Scriven (Gl. 2.24, Kap. 2.3) statt, d.h. es entsteht eine Unterstruktur. Die Unterstrukturbildung ist für die große Spaltbreite in den Shadowgraph-Aufnahmen von Abb. 5.9 sowie im Geschwindigkeitsfeld der Simulation in Abb. 5.11(d) als kleinskalige Modulation in Grenzflächennähe erkennbar. In der entsprechenden experimentellen PIV-Aufnahme Abb. 5.11(b) kann dies jedoch nicht eindeutig beobachtet werden. Mögliche Ursachen für die schlechte Sichtbarkeit der kleinen Strukturen sind der Abschattungseffekt des Meniskus, die Überlagerung der kleinskaligen Strömung mit der Meniskuskonvektion (s.u.) und die begrenzte Auflösung des experimentellen Geschwindigkeitsfelds aufgrund der endlichen Größe der Interrogationsfenster. Für das reaktive Stoffübergangssystem in Kap. 5.4.2 ist das Geschwindigkeitsfeld der hierarchischen Rollzellenkonvektion durch die vergleichsweise größeren Strukturen experimentell wiederum besser zugänglich (vgl. Abb. 5.48 und 5.50).

Bei der kleinen Spaltbreite tritt in Experiment und Simulation keine ausgeprägte Unterstrukturierung auf. Die Gegenüberstellung der Geschwindigkeitsfelder für beide Spaltbreiten in Abb. 5.11 veranschaulicht die Ursache der fehlenden Hierarchiebildung. Wegen der hohen Wandreibung mit abnehmender Spaltbreite ist die Konvektion weniger intensiv, d.h. die horizontale und vertikale Ausdehnung der Anströmregionen ist kleiner. Somit ist auch der Vergrößerungsprozess verlangsamt und es kann weniger butanolreiches Fluid an die Grenzfläche herangebracht werden. Infolgedessen bilden sich niedrigere Konzentrationsgradienten aus und die kleinste anregbare Wellenlänge steigt dementsprechend.

Die unterschiedliche Ausprägung der hierarchischen Strukturen in der dicken und dünnen HS Zelle kann auch vor dem Hintergrund der Selbstähnlichkeit (vgl. Kap. 2.4.3) betrachtet werden. Nach [74] ist diese Relation auch für die HS Zelle anwendbar, wenn die Spaltbreite als zusätzliche Abmessung entsprechend skaliert wird, d.h. $2\epsilon \propto (|\sigma_{ref}\alpha_c C_0|)^{-1}$. Dies bedeutet, dass die Strukturen unverändert bleiben, wenn die Spaltbreite verdoppelt und gleichzeitig die Konzentration C_0 halbiert wird.

5.1.2.4 Dicke und *horizontal* orientierte Hele-Shaw Zelle

Die vierte betrachtete Konfiguration der HS Zelle beinhaltet eine große Spaltbreite $2\epsilon = 1$ mm bzw. $\gamma = 1600$ und horizontale Orientierung bzw. $G = 0$ in den Simulationen. In Übereinstimmung mit dem Vergleich horizontal/vertikal für die kleine Spaltbreite zeigen die numerischen Ergebnisse in Abb. 5.12(b) und 5.10(b) eine intensivierte Strömung, d.h. ein beschleunigtes Wachstum der Zellhöhe. Für die große

Spaltbreite drückt sich dies zudem in kleineren Unterstrukturzellen in Abb. 5.12(b) gegenüber der Simulation mit Schwerkräfteinfluss in Abb. 5.9(b) aus. Die expe-

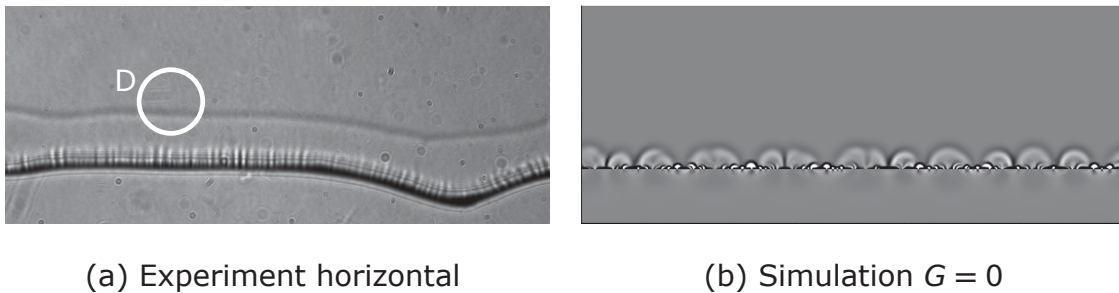


Abbildung 5.12: Dicke, horizontale HS Zelle: Shadowgraph-Aufnahmen bei $t = 1.1$ (a) aus dem Experiment für $2\epsilon = 1$ mm und (b) aus der Simulation von T. Köllner/T. Boeck [74] für $G = 0$, $\gamma = 1600$. Die Größe der Bildausschnitte beträgt 1×0.4 , Bezugsgrößen für die dimensionslosen Längen bzw. Zeiten sind 20 mm bzw. 333.3 s. Die weiße Markierung „D“ kennzeichnet die Konzentrationsfront im Experiment.

rimentellen Strukturen in Abb. 5.12(a) weisen jedoch eine völlig unterschiedliche Erscheinung auf. Statt rollzellenartigen Strukturen breitet sich nun eine Front verarmter Flüssigkeit in die organische Bulkphase aus (Markierung „D“). Direkt an der Grenzfläche bilden sich weitere feinskalige Strukturen, die in ihrem Aussehen ebenfalls von den typischen RC-I der Unterstruktur abweichen.

Die auftretende Front ähnelt stark einer $A + B \rightarrow C$ Reaktionsfront [151, 152], die in der gleichen experimentellen Geometrie bei reaktivem Stoffübergang beobachtet und als dichtegetriebene Konvektion identifiziert werden konnte. Auch in diesem System liegt eine solche Interpretation nahe: Die durch den Stoffübergang verarmte Flüssigkeit in der organischen Phase weist eine höhere Dichte auf als die angrenzende Bulkflüssigkeit. So sinkt sie an der Grenzfläche ab und strömt im unteren Teil des Spalts in das Phasenvolumen, während sich im oberen Teil des Spalts der Rückstrom leichterer Bulkflüssigkeit zur Grenzfläche ausbildet.

Zur theoretischen Abschätzung der Frontgeschwindigkeit schlägt Köllner [74] als vereinfachtes Modell die Hadley-Strömung [5] vor. Dieses 2D Modell betrachtet eine lateral unbegrenzte Flüssigkeitsschicht zwischen zwei horizontalen Platten mit Abstand 2ϵ , in der ein konstanter horizontaler Dichtegradient vorliegt. Die mit diesem Modell berechnete Frontgeschwindigkeit von 0.027 stimmt größenordnungsmäßig mit der experimentell gemessenen Frontgeschwindigkeit von 0.04 überein, vgl. strichpunktierte Linie in Abb. 5.10(b), was die Annahme einer dichtegetriebenen Konvektion im Experiment stützt. In Übereinstimmung dazu ist weiterhin die Erscheinung der feinen Marangoni-getriebenen Strukturen in Grenzflächennähe, die durch die Überlagerung mit der Dichtekonvektion in Richtung der Front gezogen

werden. Diese Strömungscharakteristik wurde ebenfalls beim Stoffübergang mit $A + B \rightarrow C$ Reaktion in Zusammenhang mit der Front beobachtet, vgl. Abb. 6(b) in [151].

5.1.2.5 Diskussion des Vergleichs von Hele-Shaw Experiment und Simulation

Die folgenden Punkte fassen den Vergleich von Experiment und Simulation in der HS Zelle zusammen:

- Dünne, vertikale HS Zelle: Es entstehen Marangoni-Rollzellen ohne Unterstruktur. Die Simulationen reproduzieren die qualitativen Eigenschaften der experimentellen Rollzellenkonvektion.
- Dicke, vertikale HS Zelle: Die geringere Wandreibung intensiviert den Stoffübergang, so dass hierarchische Rollzellen vergleichbar mit denen der 3D Geometrie auftreten. Im Experiment ist das Zellhöhenwachstum ebenfalls beschleunigt, aber die Unterstruktur ist nur schwach erkennbar.
- Dünne, horizontale HS Zelle: In Simulation und Experiment führt der fehlende Einfluss der stabilisierenden Dichteschichtung zu erhöhtem Stoffübergang, d.h. gesteigertem Zellhöhenwachstum.
- Dicke, horizontale HS Zelle: Im Experiment tritt eine sich ausbreitende Konzentrationsfront auf, die nicht durch das spaltgemittelte HS Modell reproduziert werden kann.
- Allgemein erscheint die zeitliche Entwicklung im Experiment beschleunigt gegenüber der Simulation.

Die Abweichungen zwischen Experiment und Simulation lassen sich durch die Grenzen des 2D Modells und die experimentelle Füllprozedur begründen. Mehrere Beobachtungen im Experiment lassen signifikante 3D Effekte, d.h. Konzentrationsunterschiede über die Spaltbreite und Abweichungen vom vorausgesetzten parabolischen Geschwindigkeitsprofil erkennen: Zum Einen sind die Marangoni-Rollzellen, die in den Simulationen auftreten, zum Teil kleiner als die Spaltbreite. Es können also auch mehrere Rollzellen über die Spaltbreite existieren. Zum Anderen induziert der rinnenförmige Meniskus eine Marangoni-Konvektion von der Tripellinie (Linie der Grenzfläche an den Glasplatten der HS Zelle) zum Scheitel (niedrigster Punkt) des Meniskus. Dies ist dadurch begründet, dass die Tripellinie weiter in die substanzabgebende Phase reicht und somit einer höheren Butanolkonzentration ausgesetzt ist. Die zugehörige Meniskushöhe H_M bestimmt maßgeblich den aufgeprägten Konzentrationsgradienten. Sie ist definiert durch den z-Abstand der Tripellinie zum Scheitel

des Meniskus. Im Experiment wurden folgende Werte gemessen: $H_M=0.094$ mm für $2\epsilon = 0.5$ mm bzw. 0.180 mm für $2\epsilon = 1$ mm (entsprechend einer dimensionslosen Meniskushöhe von $h_M = H_M/d^{(1)} = 0.0047$ bzw. 0.009). Besonders deutlich kommt die Abweichung vom 2D Modell bei einer horizontalen Orientierung der experimentellen HS Zelle zum Ausdruck. Der Dichtegradient infolge des Stoffübergangs induziert eine schwerkraftgetriebene Strömung über den HS Spalt. Obwohl der Einfluss der Dichtestabilität für die kleine Spaltbreite nicht so offensichtlich ist, wird sich dieser zusätzliche konvektive Transport auch hier auf die zeitliche Entwicklung der Strukturen auswirken.

Neben den 3D Effekten spielen weiterhin Abweichungen von der vorausgesetzten ebenen Grenzfläche ($z = 0$) eine Rolle für den Grad der Übereinstimmung von Experiment und Simulation. Dazu zählen nicht nur der rinnenförmige Meniskus (Abweichung in y -Richtung) sondern auch die Grenzflächendeformation (Abweichung in x -Richtung), die beim Befüllen der HS Zelle entsteht. Analog zur oben diskutierten Meniskuskonvektion werden auch durch die Deformation in x -Richtung Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche aufgeprägt (siehe auch Kap. 5.4.1.2). Zudem erhöht sich die Kontaktfläche der beiden Phasen durch die gesamte Grenzflächendeformationen um 10-15 %, was den Stoffübergang weiter beschleunigt.

Trotz der Einschränkungen der experimentellen HS Geometrie und des theoretischen Modells konnten durch die Übereinstimmung in den qualitativen Tendenzen wichtige Erkenntnisse zur Auswirkung einer stabilen Dichteschichtung und zum dämpfenden Einfluss der Wandreibung auf die Rollzellenkonvektion abgeleitet werden. Allerdings zeigt die Gegenüberstellung von Experiment und Simulation auch, dass das HS Modell besser für Systeme mit weniger ausgeprägten 3D Effekten geeignet ist, z.B. für großskalige Rollzellen ohne Unterstruktur wie in [69]. Diese Feststellung betrifft gleichermaßen reine 2D Simulationen ohne Berücksichtigung der Wandreibung wie in [105, 168]. Der Vergleich der Strukturentwicklung in der HS Zelle zwischen Experiment und Simulation bestätigt also die intuitive Erwartung, dass der eigentliche Gültigkeitsbereich der 2D Modelle auf Systeme mit $\eta \gg 2\epsilon$ beschränkt ist.

5.2 Relaxationsoszillationswellen

Das Auftreten von Relaxationsoszillationswellen (ROW) wurde schon für das System (Cyclohexanol + *Butanol*)/Wasser in Kap. 5.1.1 beobachtet. Bei absterbenden RC-II wandelt sich der Unterstrukturtyp von den kompakten zellulären Strukturen der RC-I zu den langen Konzentrationsfronten der ROW-I. Für eine detailliertere Untersuchung der ROW wurde ein weiteres Marangoni-instabiles Stoffsystem, Ace-

ton/(Glycerin + 12 Vol.-% Wasser + *Essigsäure*) betrachtet [72], bei dem sich diese wellenförmigen Strukturen besonders gut abbilden lassen. An diesem System gelang es auch, ROW-Strukturen durch den Einsatz eines geeigneten experimentellen Behälters zu isolieren. Dieses Vorgehen basiert darauf, dass eine vorgegebene Systemgeometrie (beispielsweise durch Randeffekte) wesentlichen Einfluss auf die entstehenden Strukturen haben kann [19]. Dazu wurden Experimente in großen Rechteckküvetten mit inneren Abmessungen von $L \times W \times H = 60 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ und in schmalen Küvetten mit $L \times W \times H = 60 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ durchgeführt (Shadowgraph-Aufnahmen jeweils in Draufsicht auf die Grenzfläche). Demzufolge wurde die Phasenhöhe $d^{(1)} = d^{(2)} = 20 \text{ mm}$ konstant gehalten, während die Größe und das Aspektverhältnis der Grenzfläche variiert wurde.

5.2.1 Zeitliche Entwicklung an der ausgedehnten Grenzfläche

Zunächst soll der Ablauf des Experiments an der ausgedehnten Grenzfläche in den großen Küvetten beschrieben werden. Wie Abb. 5.13(a,b) zeigt, stimmt die grundsätzliche Entwicklung des Systems Aceton/(Glycerin + 12 Vol.-% Wasser + *Essigsäure*), d.h. die Hierarchiebildung und Vergrößerung, mit dem System (Cyclohexanol + *Butanol*)/Wasser überein. Diese qualitative Übereinstimmung konnte in entsprechenden Simulationen auch für die Anfangsphase der Strukturbildung gezeigt werden [72]. In Abb. 5.13(c) verbleiben nur noch wenige, sehr großskalige Rollzellen¹, über deren Umbauprozesse die lokale Bildung von ROW gut beobachtet werden kann. Die kreisförmige Markierung hebt eine Stelle hervor, an der eine schwächere Zelle vom Abströmgebiet ihres stärkeren Nachbarn übernommen wird. Dabei nimmt die Intensität der Konvektion und damit der Kontrast in der Shadowgraph-Aufnahme ab und die Abfolge von feinen Konzentrationsfronten der ROW entsteht. Eine solche ROW-Struktur kann für eine relativ kurze Dauer von ca. 3 min beobachtet werden, dann wird sie von den schwachen Konvektionsstrukturen im Abströmgebiet der nun gewachsenen RC-II ersetzt.

Bei großen Zeiten in Abb. 5.13(d) existiert nur noch eine einzige RC-II, deren Konvektion die gesamte Grenzfläche erfasst. Die zugehörige radiale Bewegung der Unterstruktur ist mit Pfeilen gekennzeichnet. Diese RC-II bleibt für mehrere Stunden bestehen, bis das Experiment abgebrochen wird. Im Laufe der Zeit wachsen dabei die Unterstrukturzellen (RC-I) an, da der Vergrößerungsprozess der RC-II nun durch die Küvettenwände behindert ist. Infolge der fortschreitenden Durchmischung sinkt der vertikale Konzentrationsgradient, so dass die Größe der RC-I (wie beobachtet) zunimmt.

¹ Dem visuellen Eindruck nach handelt es sich hierbei möglicherweise bereits um RC-III; es wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer untersucht, ob tatsächlich schon die dritte Hierarchieebene auftritt oder ob in diesem System lediglich besonders große RC-II entstehen.

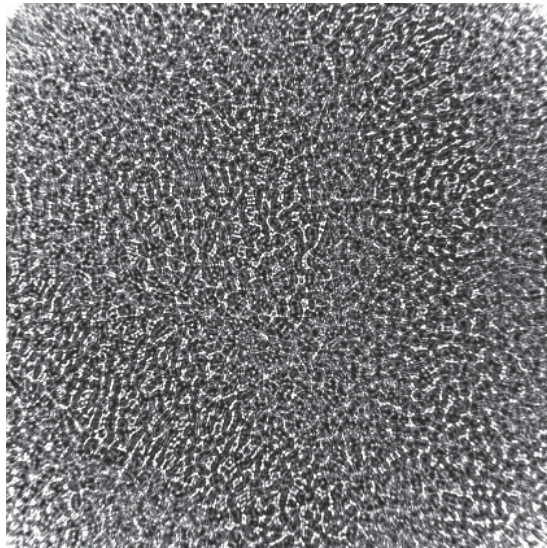
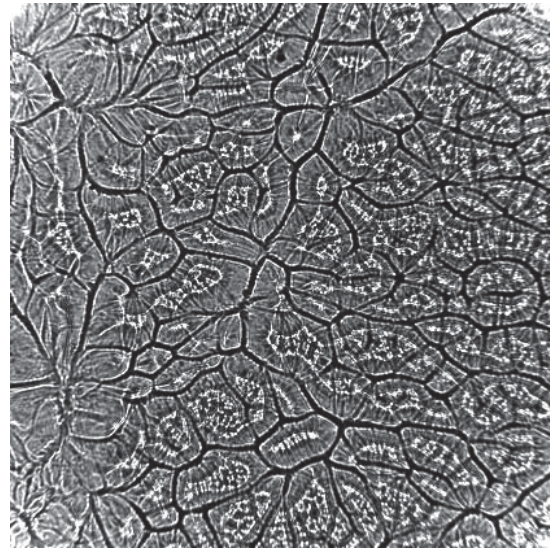
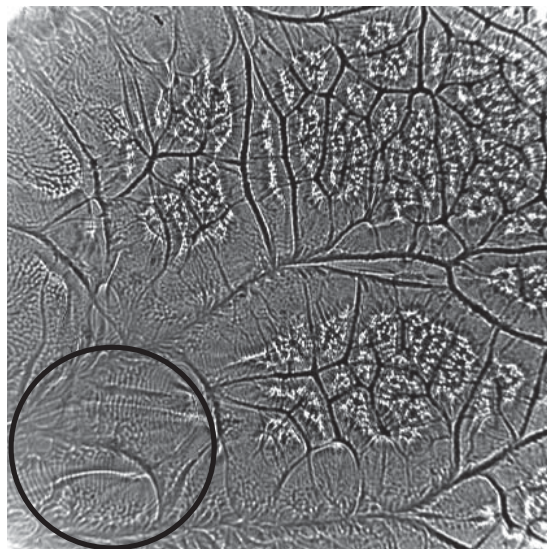
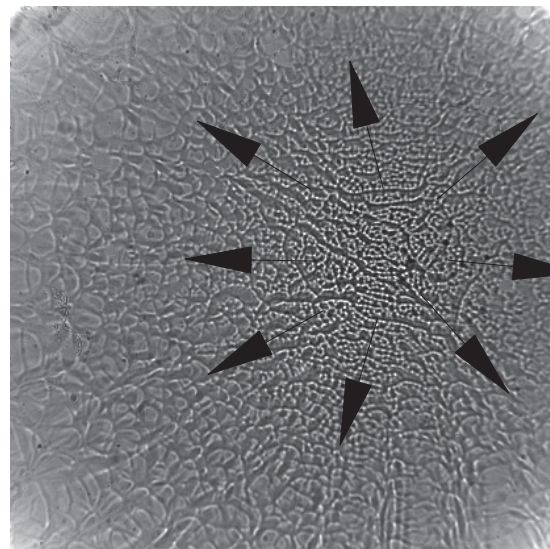
(a) $\tau \approx 30 \text{ s}$ (b) $\tau \approx 130 \text{ sec}$ (c) $\tau \approx 10 \text{ min}$ (d) $\tau \approx 3.5 \text{ h}$

Abbildung 5.13: Entwicklung der Strukturen in den großen Küvetten für das System Aceton/(Glycerin + 12 Vol.-% Wasser + 0.5 Vol.-% Essigsäure). Die Größe des gezeigten Ausschnitts der Shadowgraph-Aufnahmen beträgt 3 cm \times 3 cm.

5.2.2 Zeitliche Entwicklung in den schmalen Küvetten

Die Umwandlung der Strukturen in den schmalen Küvetten in Abb. 5.14 unterscheidet sich mit fortschreitender Zeit merklich von der Entwicklung in den großen Küvetten. Zu Beginn läuft die Vergrößerung der RC-II in Abb. 5.14(a) noch vergleichbar

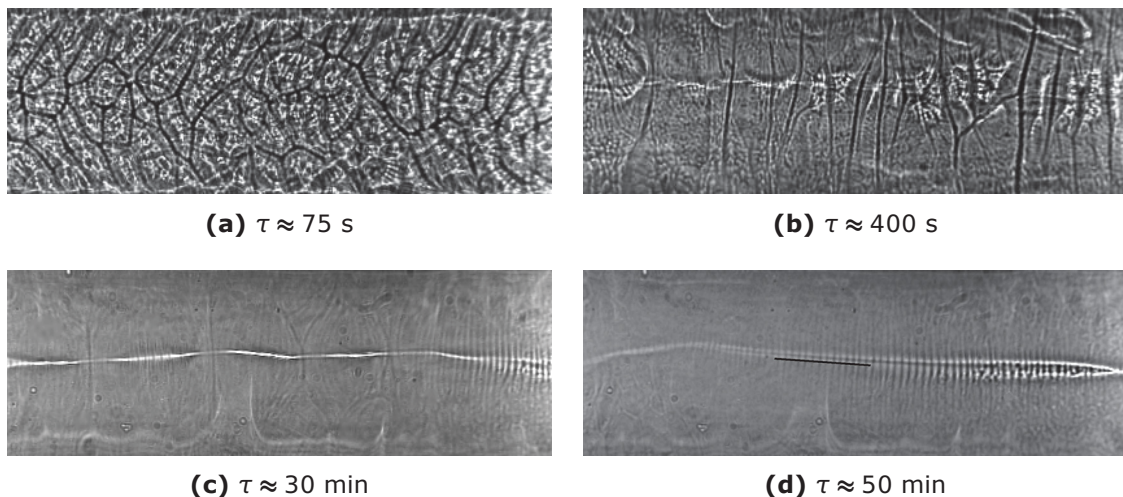


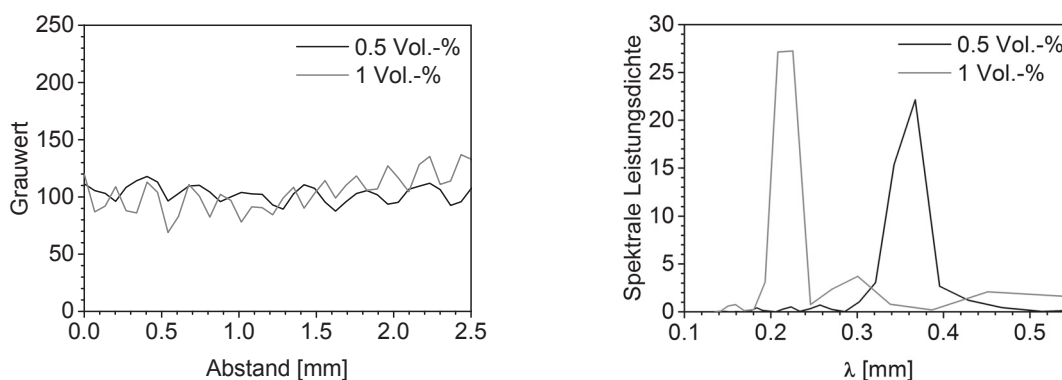
Abbildung 5.14: Entwicklung der Strukturen in der schmalen Küvette für das System Aceton/(Glycerin + 12 Vol.-% Wasser + 0.5 Vol.-% Essigsäure). Die Größe des gezeigten Ausschnitts der Shadowgraph-Aufnahmen beträgt 3 cm × 1 cm, was der linken Hälfte der 6 cm × 1 cm Grenzfläche entspricht. Die ROWs sind in (c,d) als feine Streifenstruktur erkennbar. Die schwarzen Linie in (d) markiert den Bereich für das Grauwertprofil in Abb. 5.15(a).

mit den großen Küvetten ab. Nach einer gewissen Zeit erreichen die RC-II jedoch eine Größe, bei der sie durch den schmalen Wandabstand deutlich beeinflusst werden, wie aus Abb. 5.14(b) ersichtlich ist. Die Anströmpunkte positionieren sich bevorzugt auf der Küvettenlängsachse und die Grenzen zu benachbarten Zellen richten sich dementsprechend senkrecht zur Küvettenlängsachse aus. Eine weitere Vergrößerung der Strukturen in Querrichtung ist nun nicht mehr möglich, vgl. Abb. 5.14(c). In diesem Stadium setzt sich die aktivste RC-II in der Behältermitte (d.h. am rechten Bildrand) durch, erkennbar an der Produktion von zellulärer Unterstruktur. Bei allen anderen RC-II ändert sich der Unterstrukturtyp nahezu zeitgleich zu ROW. Aufgrund der festgelegten Anordnung der RC-II stellt sich auch die Ausrichtung der Konzentrationsfronten der ROW überall senkrecht zur Küvettenlängsachse ein, während die Orientierung der ROW in den großen Küvetten ohne den ausgeprägten Wandeeinfluss zufällig ist. Nach dem Absterben der schwächeren RC-II verbleibt in den schmalen Küvetten die RC-II in der Behältermitte, vgl. Abb. 5.14(d). Nahe des Anströmgebietes entstehen weiterhin RC-I, zu den Abströmgebieten an den seitlichen Küvettenwänden hin (hier in der linken Bildhälfte) wandelt sich die Unter-

struktur zu ROW um. Durch diesen Ablauf können in den schmalen Küvetten über einen langen Zeitraum hinweg (ca. 55 min lang) ROW beobachtet werden. Gegen Ende des Experiments wächst analog zu den großen Küvetten in Abb. 5.13(d) die Wellenlänge der Unterstruktur an. Anhand eines Experiments mit doppelter Konzentration (1 Vol.-% Essigsäure, siehe Abb. 5.15) konnte gezeigt werden, dass der qualitative Ablauf dieser geometriebeeinflussten Entwicklung mit ausgeprägten ROW-Strukturen über einen gewissen Konzentrationsbereich robust ist.

5.2.3 Charakterisierung der ROW

Aus den Shadowgraph-Aufnahmen von Abb. 5.14(c,d) können einige Eigenschaften der ROW abgeleitet werden. Sie treten als parallele, periodische Konzentrationsfronten auf. Demnach kann den ROW wie in Abb. 5.15 dargestellt eine Wellenlänge zugewiesen werden: aus dem Grauwertprofil (a) in Ausbreitungsrichtung wird durch Fouriertransformation eine dominante Wellenlänge bestimmt. Abb. 5.15(b) zeigt das Fourierspektrum über die zugehörigen Wellenlängen für die beiden eingesetzten Konzentrationen von 0.5 und 1 Vol.-% Essigsäure. Als Zeitpunkte wurden $\tau_{c0.5} = 50$ min für 0.5 Vol.-% entsprechend Abb. 5.14(d) und $\tau_{c1} = 12.5$ min für 1 Vol.-% gewählt. Für $\tau_{c1} = 1/4\tau_{c0.5}$ sollten die Strukturen gemäß der Selbstähnlichkeit der hierarchischen Entwicklung ([71], siehe Kap. 2.4.3) übereinstimmen, wenn die Längenskalen der doppelten Konzentration mit dem Faktor 2 multipliziert werden. Die jeweiligen Peaks des Fourierspektrums befinden sich bei einer domi-



(a) Grauwertprofile der ROW entlang einer Linie wie in Abb. 5.14(d) markiert

(b) Fourier-Spektrum aus den Grauwertprofilen der ROW

Abbildung 5.15: Wellenlängen der ROW in der schmalen Küvette für das System Aceton/(Glycerin + 12 Vol.-% Wasser + Essigsäure) bei 0.5 Vol.-%, $\tau = 50$ min und 1 Vol.-%, $\tau = 12.5$ min.

nanten Wellenlänge von $\lambda \approx 0.37$ mm (0.5 Vol.-%) bzw. $\lambda \approx 0.22$ mm (1 Vol.-%). Dieser Vergleich bestätigt zwar die qualitative Tendenz, eine exakte Selbstähnlich-

keit wird jedoch durch die deutlichen Geometrieinflüsse in der schmalen Küvette und vermutlich auch durch zunehmende Dichteeffekte bei fortgeschrittener Zeit verhindert. Zudem können sich mögliche Abweichungen des realen Systems von dem zugrunde liegenden vereinfachten Modell (vgl. Kap. 2.2) auswirken.

Analog zu den Wellen des oszillatorischen Regimes in Kap. 2.4.1 kann auch für die ROW die Abhängigkeit der Phasengeschwindigkeit v von der Wellenlänge λ betrachtet werden. Bei Systemen mit vernachlässigbaren Dichteeffekten und ohne signifikante geometrische Beschränkungen lässt sich aus der Selbstähnlichkeit der Strukturen eine Aussage für den Zusammenhang $v(\lambda)$ ableiten. Da sich die Geschwindigkeiten proportional und die Längenskalen umgekehrt proportional zur charakteristischen Grenzflächenspannungsdifferenz $\Delta\sigma = |\sigma_{ref}\alpha_c C_0|$ verhalten (vgl. Kap. 2.4.3), folgt $dv/d\lambda < 0$, was einer anomalen Dispersion der grenzflächenspannungsgetriebenen ROW entspricht. Eine systematische Variation der Anfangskonzentration C_0 zur experimentellen Bestätigung des Zusammenhangs $v(\lambda)$ wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da im betrachteten System Geometrie- und Dichteeffekte die Entwicklung der ROW bereits deutlich beeinflussen (s.o.).

Das optische Strömungsfeld (siehe Kap. 4.3.3) in Abb. 5.16 zeigt die Bewegung der ROW in der schmalen Küvette beispielhaft zu einem Zeitpunkt $\tau = 50$ min. Die

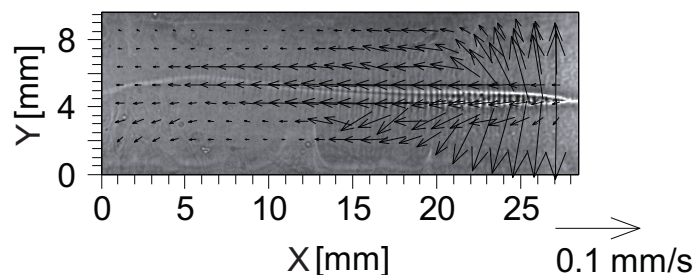


Abbildung 5.16: Optisches Strömungsfeld aus der Bewegung der Strukturen in der schmalen Küvette für das System Aceton/(Glycerin + 12 Vol.-% Wasser + 0.5 Vol.-% Essigsäure) bei $\tau = 50$ min.

dargestellten Geschwindigkeitsvektoren entsprechen in etwa der Phasengeschwindigkeit v der ROW-Fronten in der Shadowgraph-Aufnahme. Durch die finite Größe des Interrogationsfensters bei der Korrelationsauswertung (vgl. Kap. 4.3.3) wird die Geschwindigkeit jedoch über wenige benachbarte ROW-Fronten gemittelt. Am Anströmpunkt in der Küvettenmitte (rechter Bildrand) verursacht die Advektion der kleinskaligen RC-I eine starke Geschwindigkeitskomponente in Y -Richtung. Mit zunehmender Entfernung vom Anströmpunkt verringert sich die Geschwindigkeit und die zelluläre Unterstruktur wandelt sich zu ROW um, die sich zum seitlichen Küvettenrand hin (hier in negative X -Richtung) bewegen. Durch die fehlende Modulation

der ROW in Y -Richtung wird nun nur noch die X -Komponente der Strömung registriert. Die helle Konzentrationsfront entlang der Küvettenlängsachse lässt jedoch vermuten, dass die divergente Strömung in Y -Richtung weiterhin zu einem gewissen Grad bestehen bleibt.

5.2.4 Diskussion der Transition zu ROW

Im Folgenden soll der Einfluss der Behältergeometrie auf die zeitliche Entwicklung und die Fortbewegungsrichtung der ROW diskutiert werden. In den großen Küvetten läuft der Vergrößerungs- und Hierarchiebildungsprozess für eine lange Zeit unbeeinflusst von der äußeren Geometrie ab. An dieser ausgedehnten Grenzfläche entstehen großskalige Strukturen mit unterschiedlicher Intensität, durch deren Konkurrenz im Laufe der Zeit lokale Umbauprozesse zu ROW stattfinden. In den schmalen Küvetten hingegen ist das Wachstum der Strukturen schon früh von den Behälterwänden beschränkt, so dass die verbleibenden RC-II eine einheitliche, durch die Küvettenbreite vorgegebene Größe aufweisen. Um die Systemgeometrie günstig auszunutzen, sind die RC-II entlang der Mittellinie der Küvette angeordnet. Die weitere Entwicklung zugunsten der zentralen RC-II lässt sich wie folgt begründen. In der Behältermitte ist der Einfluss der Wandreibung auf das Anströmgebiet der RC-II am geringsten, so dass der Antransport von konzentrationsreichem Fluid hier am effektivsten erfolgen kann. Des Weiteren ist für das System Aceton/Glycerin-Wasser ein konkaver Meniskus zu erwarten, der ebenfalls eine Anströmung in der Behältermitte begünstigt (umgekehrter Fall wie in Kap. 5.4.1.1, da der Stoffübergang von der unteren in die obere Phase erfolgt).

Die Abströmgebiete konzentrieren wiederum sich auf die äußeren Regionen der Grenzfläche und damit auf den rechten und linken Küvettenrand. Die finale RC-II, die sich über die gesamte schmale Küvette erstreckt, weist also genau diese Strömungsrichtung auf. Für die ROW in der Peripherie dieser RC-II ergibt sich dadurch eine Strömungsrichtung entlang der Küvettenlängsachse vom Zentrum nach außen. Offenbar sind die ROW ein Strukturtyp, der auch noch die schwachen Marangoni-Schubspannungen, die in Richtung der äußersten Abströmgebiete verbleiben, entlang großer Distanzen ausnutzen kann.

Die Skizze in Abb. 5.17 fasst noch einmal die wesentlichen Eigenschaften der ROW zusammen. Ihr Strömungsfeld gleicht vermutlich einer Abfolge von Rollwalzen. Der wellenartige Charakter zeichnet sich durch die einheitliche, aufeinanderfolgende Fortbewegung der einzelnen Fronten aus. Zwei einzelne Fronten sind durch eine Relaxationszone (Abströmregion „A“ in der Mitte von Abb. 5.17) getrennt, in denen der treibende Konzentrationsgradient für die nächste Wellenfront durch Diffusion wiederaufgebaut wird.

Die Bewegungsrichtung der Wellenfronten (in Abb. 5.17 durch einen Blockpfeil markiert) entspricht der Strömung der übergeordneten RC-II in X -Richtung (vgl. Abb. 5.16). Die Geschwindigkeitskomponente in Y -Richtung ist der Einfachheit halber nicht in diese schematische Darstellung aufgenommen. Basierend auf der Er-

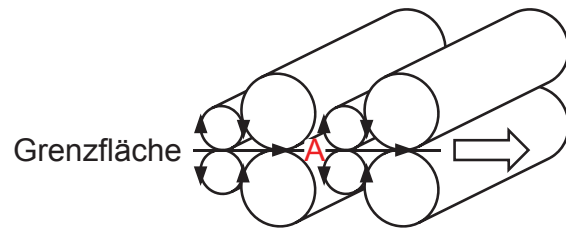


Abbildung 5.17: Schematische Skizze zur Struktur der ROW. Die prinzipielle Strömungsrichtung ist durch Pfeile markiert, der Blockpfeil rechts kennzeichnet die Bewegungsrichtung der ROW-Fronten.

scheinung von ROW höherer Ordnung [48, 57] (siehe auch Abb. 2.10(c)) wird angenommen, dass das Strömungsprofil asymmetrisch in Ausbreitungsrichtung ist. Der auffälligste Unterschied zu den RC ist die elongierte Form der ROW. Durch die geringen Konzentrationsgradienten, die den ROW zugrunde liegen, entfällt die stetige Produktion von kleinskaligen RC-I, so dass die Unterstruktur zu den dargestellten Rollwalzen der ROW degeneriert.

Der Effekt einer beschränkten Systemgeometrie, der in der schmalen Küvette deutlich wurde, konnte auch in Simulationen mit einem sehr kleinen, quadratischen Rechengebiet in horizontaler Richtung beobachtet werden [48]. In dieser Situation bildet sich ebenfalls eine einzelne RC-II aus, die im späten Stadium regelmäßig einzelne Fronten von ROW als Unterstruktur aussendet. Das Erscheinungsbild dieser Struktur entspricht den *unconfined ripples*, die in [16] gegen Ende des Stoffübergangsexperiments auftreten. Die Beobachtung von *ripples confined in stripes* in [16] gleicht wiederum den benachbarten RC-II mit ROW-Unterstruktur in Abb. 5.14(c). Die Erkenntnisse zu den ROW, die in dieser Arbeit gewonnen wurden, unterstützen somit die Einordnung der *ripples* und *stripes* zu diesem Strukturtyp.

5.3 Relaxationsoszillationen

Wie die ROW treten auch die Relaxationsoszillationen der Rollzellen (RO_{RC}) im Zusammenhang mit absterbender Rollzellenkonvektion auf. Allerdings findet bei den RO_{RC} kein sukzessiver Umbauprozess der Unterstruktur als Folge der langsam abnehmenden Konzentrationsgradienten statt. Vielmehr kommt es zu einem plötzlichen Zusammenbrechen der kompletten Rollzellenkonvektion durch eine schnelle Erschöpfung der treibenden Marangoni-Schubspannung. Häufig setzen die RO_{RC} nach einer gewissen Relaxationszeit, in der sich die Triebkraft regeneriert, erneut ein. Aus dieser Beobachtung der wiederholten Anfachung wurde die Bezeichnung der kurzlebigen Strukturform als RO_{RC} abgeleitet [57].

Gemäß Kap. 2.4.2.3 lassen sich die RO_{RC} durch folgende Eigenschaften definieren:

- Ihre Lebensdauer ist typischerweise kleiner als die Zeit, die ein Fluidelement für einen kompletten Wirbelumlauf der Rollzellenkonvektion benötigt.
- Sie treten als kurze Spreitungsbewegung oder pulsierendes Netzwerk benachbarter RO_{RC} auf.
- Im Gegensatz zu den polygonalen Strukturen der quasi-stationären RC ist ihr Erscheinungsbild meist rund.

5.3.1 Anfangsspreitungen

Beim Einsetzen der solutalen Marangoni-Instabilität nach der Überschichtung der beiden Flüssigkeiten bilden sich zunächst RO_{RC} in der Form von Anfangsspreitungen. Diese Entwicklung konnte bislang vor allem in numerischen Simulationen beobachtet werden [48, 71, 72]. Aufgrund ihrer kurzen Dauer und der Überschneidung mit der Überschichtung der Flüssigkeiten ist die Anfangsphase in den meisten experimentellen Systemen nicht zugänglich. Abgesehen von einer kurzen Bemerkung in [57, 108] ist das Auftreten der Anfangsspreitungen in der Literatur noch nicht durch Experimente dokumentiert. In diesem Kapitel soll deshalb das Einsetzen der Instabilität anhand eines binären Flüssig-Flüssig-Stoffübergangssystem untersucht werden. Dazu wurde eine cyclohexanolgesättigte wässrige Phase mit nur zu 50% mit Wasser gesättigtem Cyclohexanol überschichtet. Die Gleichgewichtsdaten des binären Systems sind in [169] dokumentiert, das teilgesättigte Cyclohexanol enthält demzufolge 5.15 Ma.-% Wasser.

Unter der Annahme von thermodynamischen Gleichgewicht an der Phasengrenzfläche ergeben sich in einem binären Flüssig-Flüssig-System (2 Komponenten K und 2 Phasen P) bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur nach der Gibbs'schen Phasenregel $F = K - P + 2$ keine weiteren Freiheitsgrade F [170, 171]. Die Konzentration der teilweise mischbaren Phasen an der Grenzfläche wird in diesem Fall stets der Sättigungskonzentration entsprechen, so dass keine solutalen Marangoni-Effekte auftreten. Es kann jedoch aufgrund der Lösungsenthalpie beim Übergang von Wasser in die ungesättigte Cyclohexanol-Phase ($\Delta_L H = -980$ kJ/kmol [172]) Marangoni-Instabilität entstehen. Die Stabilität solcher binären Systeme wurde in [171–174] experimentell und durch Stabilitätsanalysen untersucht.

Die Grenzflächenspannungsgradienten infolge der thermischen Effekte der Lösungsenthalpie sind typischerweise um mehrere Größenordnungen kleiner als die solutalen Effekte beim Stoffübergang einer grenzflächenaktiven Substanz [14]. Da-

her kann erwartet werden, dass die Entwicklung der Instabilität im binären System Cyclohexanol/Wasser wesentlich langsamer abläuft als beim Stoffübergang von Butanol in Kap. 5.1.1.1. Zudem werden die Strukturen auch dementsprechend größer und folglich leichter mit der Shadowgraph-Optik abzubilden sein. Die Experimente zum binären System wurden in einer niedrigen Rechteckküvette ($L \times W \times H = 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$) mit Kippüberschichtung (siehe Kap. 4.2.1.2) durchgeführt, die Höhe der Flüssigkeitsschichten beträgt in diesem Fall 5 mm.

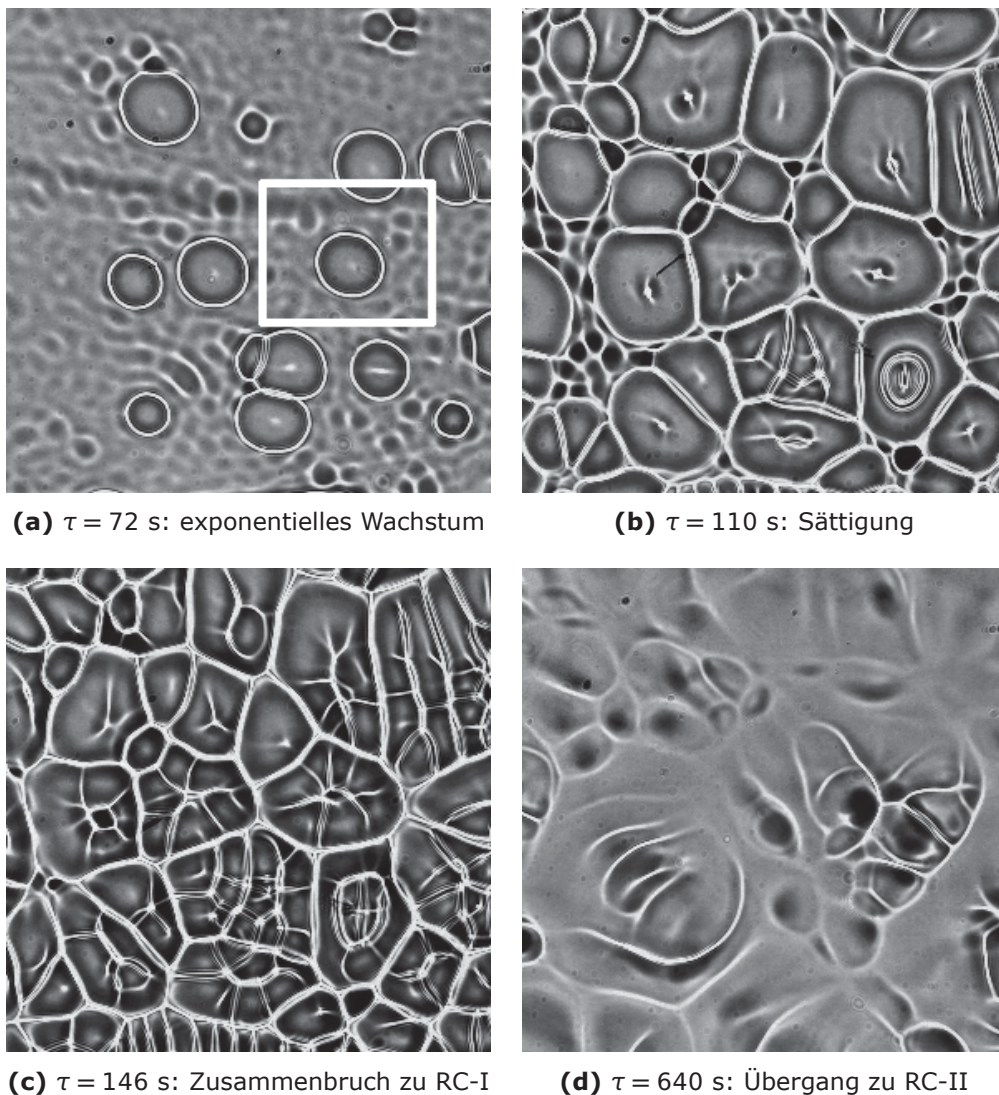


Abbildung 5.18: Zeitliche Entwicklung der Anfangsspreitungen für den Stoffübergang von Wasser in 50% gesättigtes Cyclohexanol. Die Größe des gezeigten Ausschnitts der Shadowgraph-Aufnahmen beträgt $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$. Die weiße Markierung in (a) zeigt die RO_a in Abb. 5.19.

Die zeitliche Entwicklung der Strukturen in der Anfangsphase dieses Systems ist in Abb. 5.18 dargestellt. Ausgangspunkt für das Einsetzen der Instabilität ist der diffusive Grundzustand nach der Überschichtung der Phasen, der mit Anfangsstörungen

gen überlagert ist. Diese zufällig verteilten Anfangsstörungen sind im Experiment durch die Füllprozedur beeinflusst, beispielsweise durch leichte Konzentrationsinhomogenitäten oder Abweichungen vom ruhenden Grundzustand. Somit werden in Abb. 5.18(a) einige Anfangsspreitungen stärker angefacht. Das Einsetzen der Instabilität ist mit einem *exponentiellen Wachstum* der Störungen verbunden. Dies zeigt auch der Geschwindigkeitsverlauf der Simulationen, der zu Beginn exponentiell steigt [71].

Mit fortschreitender Zeit wirken jedoch die viskose Reibung und die Temperaturleitung einem weiteren Anstieg der Geschwindigkeit entgegen, so dass es in Abb. 5.18(b) zu einer *Sättigung* [71] kommt. In diesem Stadium wachsen einige Zellen weiter an, andere werden bereits von stärkeren Nachbarzellen übernommen. Die Konkurrenz gleichrangiger benachbarter Zellen führt dazu, dass die Spreitungsbewegung insgesamt zum Erliegen kommt. Als Folge dieser Konkurrenz bildet sich in Abb. 5.18(b,c) eine polygonale Konvektionsstruktur mit geradlinigen Zellgrenzen aus.

Die Phase der Anfangsspreitungen wird durch den *Zusammenbruch* zu den längerlebigen RC-I beendet. In den größten Anfangsspreitungen kommt es zu einer Instabilität der Anströmzone, sichtbar als helle Konzentrationsfronten in der Mitte einiger Strukturen in Abb. 5.18(b,c). Auf diese Weise teilen sich die Anfangsspreitungen in mehrere kleine, polygonale RC-I auf (vgl. Abb. 5.18(c)). Die beschriebene Entwicklung der Anfangsspreitungen läuft im Vergleich zur weiteren Entwicklung der Strukturen auf einer sehr kurzen Zeitskala ab. Insbesondere erfolgt der Zusammenbruch der Anfangsspreitungen noch bevor ein kompletter Wirbelumlauf der Fluidelemente vollendet werden kann [71]. Dies begründet die Zuordnung der Anfangsspreitungen zur Strukturform der RO_{RC} .

Auch in diesem binären System entwickeln sich nach der Anfangsphase aus den neu gebildeten RC-I über die Prozesse der Hierarchiebildung und Vergrößerung RC-II. Aufgrund der geringen Grenzflächenspannungsgradienten im binären System läuft diese Entwicklung jedoch sehr langsam ab. Zudem beeinflussen mit fortschreitender Zeit thermische Dichteeffekte die Strukturbildung. Wie in Abb. 5.18(d) dargestellt konnten in der Zeitdauer des Experiments daher nur mäßig ausgeprägte RC-II beobachtet werden.

Der oben beschriebene zeitliche Verlauf der Anfangsspreitungen lässt sich über die Strukturgröße λ_{Feret} abbilden, vgl. Abb. 5.19. Dazu wird wie in Abb. 5.18(a) markiert ein Bildausschnitt betrachtet, der eine dominante Anfangsspreitung enthält. Diese Anfangsspreitung wird mit Hilfe der Bildverarbeitungssoftware ImageJ [175] über eine Kantendetektion segmentiert; die entsprechende Bildverarbeitungsroutine ist in Anhang B.2, Abb. B.2 dargestellt. Anschließend wird der maximale Feret-

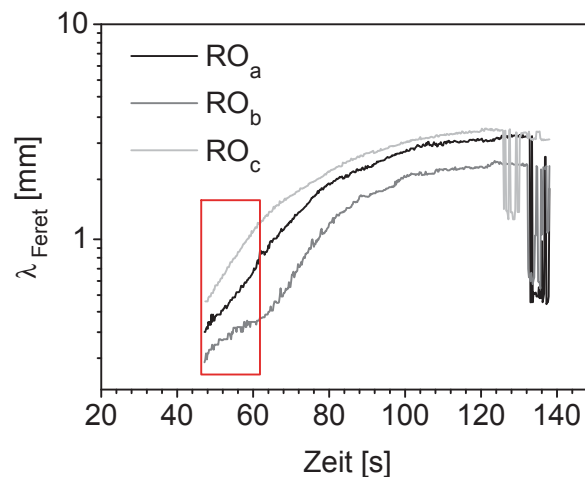


Abbildung 5.19: Zeitliche Entwicklung des Feret-Durchmessers λ_{Feret} für einzelne Anfangsspreitungen. Das rote Rechteck markiert die Phase des exponentiellen Wachstums.

Durchmesser λ_{Feret} [176] der größten Struktur im betrachteten Bildausschnitt ausgegeben. Dieses Längenmaß bietet den Vorteil, dass es nicht schon im frühen Stadium durch die zusätzlich entstehenden Konzentrationsfronten beeinflusst wird. Ein deutlicher Abfall der Strukturgröße wird erst detektiert, wenn die Kanten der RC-I mit dem Zusammenbruch der Anfangsspreitungen deutlich hervortreten.

Zusammen mit der in Abb. 5.18(a) gekennzeichneten RO_a ist in Abb. 5.19 die Entwicklung von λ_{Feret} für zwei weitere Anfangsspreitungen aufgetragen. Wie oben erläutert weichen die einzelnen Anfangsspreitungen in ihrer Größe und in ihrer zeitlichen Entwicklung etwas voneinander ab. In der logarithmierten Darstellung der Größenachse zeigen die beiden stärkeren Anfangsspreitungen RO_a und RO_c im eingezeichneten Fenster in Abb. 5.19 einen linearen Anstieg von λ_{Feret} beim Einsetzen der Instabilität, d.h. das Größenwachstum erfolgt anfangs exponentiell. Die Entwicklung der etwas schwächeren RO_b läuft zunächst etwas verzögert ab. Dies wird vermutlich durch eine Konkurrenz von benachbarten, etwa gleich starken Anfangsstörungen verursacht. Auch die Phasen der Sättigung und des Zusammenbruchs sind in Abb. 5.19 gut zu erkennen: Das Wachstum der Anfangsspreitungen flacht langsam ab und λ_{Feret} nähert sich einem konstanten Wert an. Der anschließende abrupte Abfall zeigt den Übergang zu RC-I an. Die charakteristische Entwicklung der Anfangsspreitungen aus [71] kann demnach durch die experimentellen Beobachtungen im binären System bestätigt werden.

5.3.2 Relaxationsoszillationen im stationären Regime der solutalen Marangoni-Instabilität

Das Auftreten von RO_{RC} in der Hauptphase des Stoffübergangs wurde anhand des (nun wieder ternären) Systems Isopentanol/Wasser mit Stoffübergang von 0.25 Ma.-% Natriumdodecylsulfat (SDS) aus der organischen Phase untersucht. Die relevanten Stoffdaten sind in Anhang A.2 zusammengefasst. Die Untersuchungen von Linde & Schwarz [23, 108] weisen darauf hin, dass in der zeitlichen Entwicklung dieses Systems offensichtlich zwei verschiedene Arten von RO_{RC} auftreten (vgl. Kap. 2.4.2.3):

1. großflächige Spreitungsbewegungen,
2. pulsierendes Netzwerk.

Die Dynamik der RO_{RC} in ihren beiden unterschiedlichen Erscheinungsformen wurde bislang nur sehr knapp und qualitativ diskutiert [109, 115]. Die Aufgabe dieses Kapitels ist deshalb eine quantitative Darstellung dieser Phänomene.

Um eine von der Behältergeometrie möglichst unbeeinflusste Entwicklung der RO_{RC} zu gewährleisten, wurden die Experimente in den großen Rechteckküvetten mit inneren Abmessungen von $L \times W \times H = 60 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ durchgeführt. Zur Charakterisierung wird das optische Strömungsfeld der Spreitungen und die zeitabhängige Änderung der Strukturgrößen durch das Pulsieren der RO_{RC} genutzt. Die Experimente bestätigen die qualitativen Beobachtungen von Linde & Schwarz, wonach die Marangoni-Konvektion in diesem System zu Beginn von anhaltenden, lebhaften Spreitungsbewegungen dominiert wird (vgl. Abb. 5.20), die nach ca. 40 min abklingen und in ein pulsierendes Netzwerk (vgl. Abb. 5.21) übergehen.

5.3.2.1 Spreitungen

Abb. 5.20 stellt die Struktur der Konzentrationsfronten (a-c,g-i) dem optischen Strömungsfeld (d-f,j-l) gegenüber. Aufgrund der geringen Anfangskonzentration des gelösten SDS ist der Kontrast der Shadowgraph-Aufnahmen sehr gering. Deshalb wurde für die Darstellung in Abb. 5.20(a-c,g-i) mit Hilfe von ImageJ [175] die Differenz aus der aktuellen und der um 0.5 s vorhergehenden Shadowgraph-Aufnahme gebildet und anschließend der Bildkontrast angepasst. Dadurch werden statische Störeinflüsse wie Helligkeitsunterschiede aufgrund einer ungleichmäßigen Ausleuchtung des Bildfeldes oder optische Inhomogenitäten (Kratzer, Staubpartikel) eliminiert und die Konzentrationsfronten der dynamischen Spreitungen verstärkt.

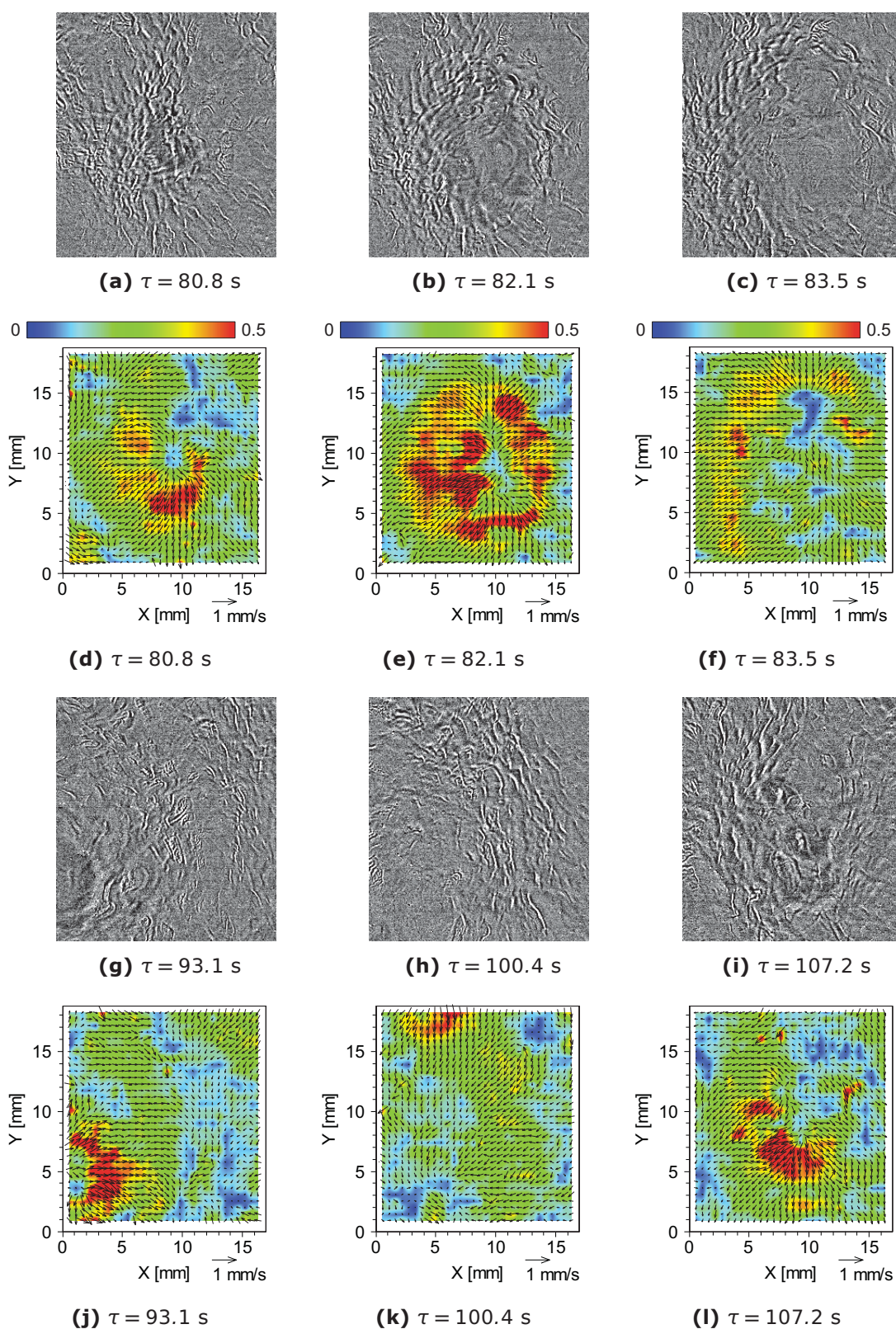


Abbildung 5.20: Spaltungen von RO_{RC-II} im System (Isopentanol + 0.25 Ma.-% SDS)/ Wasser. Die Abbildungen (a-c,g-i) zeigen die Konzentrationsfronten der Spaltungen, die Abbildungen (d-f,j-l) das optische Strömungsfeld aus der Bewegung der Strukturen mit einer Farbkodierung des Geschwindigkeitsbetrages in mm/s. Die Breite des gezeigten Ausschnitts beträgt 16.9 mm.

Abb. 5.20(a-f) zeigt einen einzelnen Spreitungszyklus von der Entstehung bei $\tau = 80.8$ s (a,d) über die maximale Ausbreitungsgeschwindigkeit bei $\tau = 82.1$ s (b,e) bis zum Abklingen bei $\tau = 83.5$ s (c,f). Aus der Struktur der Konzentrationsfronten (a-c) ist ersichtlich, dass sich innerhalb der großflächigen Spreitung eine kleinskalige Unterstruktur bildet, demnach handelt es sich um RO_{RC-II} . Mit Hilfe der Geschwindigkeit der Konzentrationsfronten ($U_f \approx 0.5$ mm/s) und der horizontalen Ausdehnung der Spreitung ($\lambda \approx 10$ mm) kann abgeschätzt werden, dass die Lebensdauer der RO_{RC-II} von wenigen Sekunden (80.8-83.5 s in Abb. 5.20) kleiner ist als die Wirbelumlaufzeit eines Fluidelements in einer entsprechenden stationären Rollzellenkonvektion ($\tau_{um} = \lambda/U_f \approx 20$ s). Nach dem Absterben der RO_{RC-II} werden die kreisförmigen Konzentrationsfronten (c) wieder von benachbarten Spreitungen umverteilt (g,h). Diese Spreitungen finden chaotisch mit variierender Intensität an unterschiedlichen Stellen der Grenzfläche statt (z.B. links unten bei $\tau = 93.1$ s in Abb. 5.20(j), oben bei $\tau = 100.4$ s in Abb. 5.20(k)). Bei $\tau = 107.2$ s (Abb. 5.20(l)) setzt wiederum eine Spreitungsbewegung an derselben Stelle wie in Abb. 5.20(a,d) ein.

5.3.2.2 Pulsierendes Netzwerk

Im späten Stadium des Stoffübergangs im System (Isopentanol + 0.25 Ma.-% SDS)/Wasser kann ein pulsierendes Netzwerk von Relaxationsoszillationen ohne Unterstruktur (RO_{RC-I}) beobachtet werden, siehe Abb. 5.21. Bereits in der vorausgehenden Phase der großflächigen Spreitungen setzte eine Bildung von Emulsionströpfchen ein, die sich nun an den Zellgrenzen zwischen den einzelnen RO_{RC-I} ansammeln. Die Entstehung der Emulsionströpfchen lässt sich durch die Verschiebung der Gleichgewichtszusammensetzung der Grundphasen Isopentanol/Wasser infolge des Stoffübergangs des gelösten SDS begründen. Eine stark ausgeprägte Emulsionsschicht kann die Marangoni-Konvektion deutlich beeinträchtigen, wie die Untersuchungen zum reaktiven Stoffübergang in Kap. 5.4.2.2 und 5.4.2.3 zeigen. Im aktuellen System wurde jedoch kein Absterben der Marangoni-Konvektion durch die Bildung der Emulsionströpfchen beobachtet. Vielmehr erleichtern sie die Visualisierung der pulsierenden RO_{RC-I} , wie in Abb. 5.21(a) zu erkennen ist. Eine leichte Beeinflussung der Strukturdynamik durch die Emulsionströpfchen muss allerdings in Betracht gezogen werden.

Um die pulsierende Bewegung zu verdeutlichen wurden die einzelnen RO_{RC-I} in ImageJ [175] mit Hilfe einer Schwellwert-Operation über die dunklen Zellgrenzen segmentiert. Die erhaltene Folge von Binärbildern in einem Zeitraum von $\tau = 4185 - 5585$ s ist in Abb. 5.21(b) als dreidimensionales Bild dargestellt, wobei die Zeitachse in die vertikale Richtung zeigt. Zur besseren Erkennbarkeit wurde hier ein

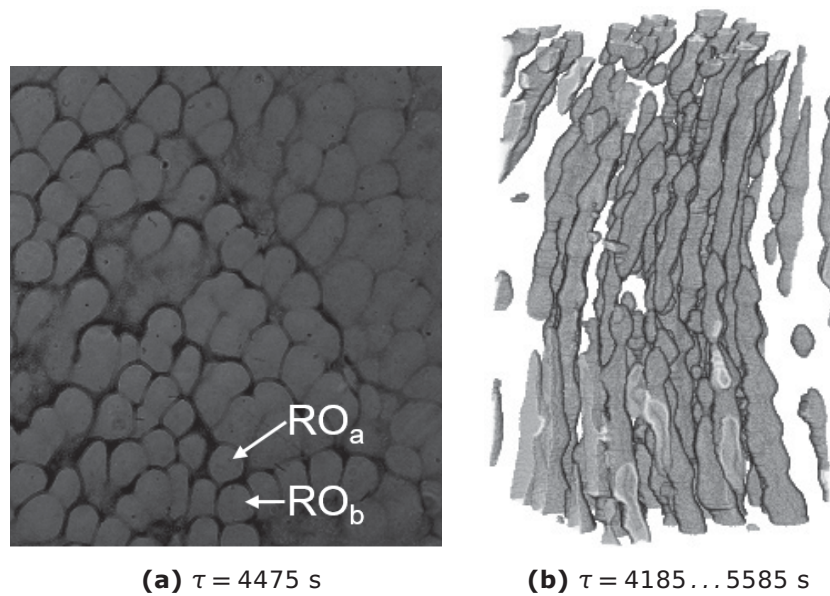


Abbildung 5.21: Pulsierende RO_{RC-I} im System (Isopentanol + 0.25 Ma.-% SDS)/Wasser. (a) Shadowgraph-Aufnahme mit weißen Markierungen für RO_a und RO_b aus Abb. 5.22. Die Breite des gezeigten Ausschnitts beträgt 16.9 mm. (b) Visualisierung der pulsierenden Bewegung benachbarter RO_{RC-I} durch eine 3D-Darstellung einer Zeitsequenz mit der Zeitachse in vertikaler Richtung. Die Größe der „aufeinandergestapelten“ Bildausschnitte beträgt 10 mm \times 10 mm.

etwas kleinerer Ausschnitt der Grenzfläche von 10 mm \times 10 mm als Grundfläche ausgewählt. In dieser Ansicht entspricht eine einzelne RO_{RC-I} einem zusammenhängenden vertikalen „Strang“. Durch die pulsierende Bewegung der RO_{RC-I} variiert der Durchmesser der einzelnen Stränge zeitlich, d.h. in vertikaler Richtung. Eine leichte großskalige Strömung über die gesamte Grenzfläche führt dazu, dass die Stränge nicht exakt geradlinig, sondern etwas deformiert nach oben gehen.

Abb. 5.22 verfolgt die Variation des Durchmessers für zwei benachbarte RO_{RC-I} (markiert als RO_a und RO_b in Abb. 5.21(a)) über einen Zeitraum von 10 min. Für diese quantitative Darstellung wurden die Strukturgrößen analog zu den Anfangspreitungen in Kap. 5.3.1 über eine Kantendetektion (vgl. Anhang B.2) bestimmt, da die Segmentierung über eine reine Schwellwertoperation wie in Abb. 5.21(b) die dunklen Bereiche der Zellgrenzen vernachlässigt. Als Maß für die Strukturgröße ist in Abb. 5.22 der flächengleiche Kreisdurchmesser λ_A aufgetragen. Der zeitliche Verlauf von λ_A der benachbarten RO_{RC-I} ist in etwa gegenläufig, denn die Expansion einer Struktureinheit erfolgt auf Kosten der umgebenden. Allerdings kann der Zusammenhang der Oszillation beider Kurven nicht über eine reine Phasenverschiebung um die halbe Periodendauer beschrieben werden, da sich nicht nur die zwei gezeigten, sondern alle RO_{RC-I} in der Umgebung gegenseitig beeinflussen. Aus dem

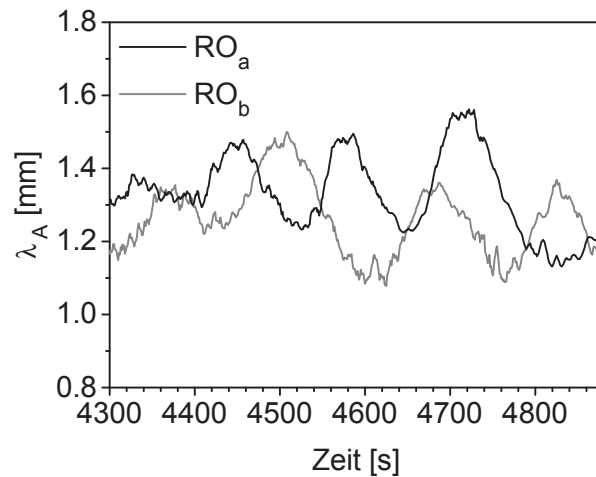


Abbildung 5.22: Zeitliche Änderung des flächenäquivalenten Kreisdurchmessers λ_A zweier benachbarter pulsierender RO_{RC-I} , die in Abb. 5.21(a) markiert sind.

Anstieg der Kurven kann für die pulsierenden RO_{RC-I} eine Spreitungsgeschwindigkeit von max. $1 \cdot 10^{-2}$ mm/s abgeschätzt werden.

5.3.2.3 Möglicher Mechanismus der Relaxationsoszillationen

Im Unterschied zu den in Kap. 5.1 und 5.2 betrachteten Systemen mit Stoffübergang eines einfachen, schwach grenzflächenaktiven Stoffs wird die Marangoni-Konvektion hier durch den Stoffübergang von SDS, einem typischen Tensid, ausgelöst. In diesem Fall muss die Exzesskonzentration des Tensids an der Grenzfläche berücksichtigt werden (vgl. Kap. 2.1.1). In [117] ist der Einfluss eines starken Tensids auf den Zusammenbruch der Marangoni-Konvektion diskutiert, ein ähnlicher Mechanismus trifft möglicherweise auch für die RO_{RC} im System (Isopentanol + SDS)/Wasser zu. Abb. 5.23 skizziert den in [117] vorgeschlagenen Mechanismus. Der Stoffübergang von SDS aus der organischen (2) in die wässrige Phase (1) erfüllt die Bedingungen nach Sternling & Scriven $D^{(2)}/D^{(1)} < 1$, $\nu^{(2)}/\nu^{(1)} > 1$ für das Einsetzen

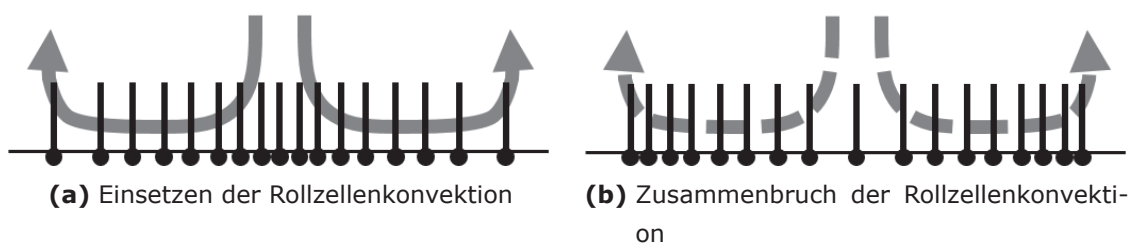


Abbildung 5.23: Schematische Darstellung zum Einfluss der Marangoni-Konvektion auf die Verteilung des an der Grenzfläche adsorbierten Tensids nach [117].

von stationärer Marangoni-Instabilität. Der Antransport von tensidreicher Flüssigkeit aus der organischen Bulkphase im Anströmpunkt einer einsetzenden Rollzelle in Abb. 5.23(a) verstärkt zunächst die vorhandenen Schubspannungsgradienten an der Grenzfläche. Erfolgt die Adsorption bzw. Desorption nicht unverzüglich (diffusionskontrolliert), sondern diffusions- und kinetisch kontrolliert, kann die resultierende Marangoni-Konvektion die Verteilung des Tensids an der Grenzfläche wie in Abb. 5.23(b) dargestellt beeinflussen. Durch die lokale Expansion bzw. Kontraktion der Grenzfläche in den An- und Abströmzonen nimmt dort die Exzesskonzentration des Tensids ab bzw. zu, so dass die anfänglichen Schubspannungsgradienten abgebaut werden und die anlaufende Rollzellenkonvektion wieder zusammenbricht.

Dieser Mechanismus erscheint sowohl für das Absterben der Marangoni-Konvektion bei den großflächigen Spreitungen der Anfangsphase als auch für das pulsierende Netzwerk plausibel. Die unterschiedliche Dynamik der beiden Erscheinungsformen der RO_{RC} lässt sich mit dem abnehmenden Konzentrationsgradienten dC/dZ und der zunehmenden Tensidbedeckung, d.h. Exzesskonzentration Γ der Grenzfläche erklären, da sich das System durch den fortschreitenden Stoffübergang von SDS immer mehr dem Gleichgewichtszustand nähert. Bei steigender Tensidbedeckung der Grenzfläche wird die Grenzflächenspannungsänderung $d\sigma/dC$ geringer (vgl. Abb. A.1, Anhang A.2). Die Marangoni-getriebenen Spreitungen sind somit weniger intensiv, wie ein Vergleich der typischen Geschwindigkeiten zeigt (ca. 0.5 mm/s für die großflächigen Spreitungen der Anfangsphase und ca. $1 \cdot 10^{-2}$ mm/s für das pulsierende Netzwerk). Die Spreitungsbewegungen erreichen zu späteren Zeiten folglich eine geringere Ausdehnung, sind langsamer und weniger häufig als zu Beginn des Stoffübergangs, so dass sie sich zu dem beobachteten pulsierenden Netzwerk anordnen können. Die Abnahme der Marangoni-Triebkraft zeigt sich auch dadurch, dass bei den pulsierenden RO_{RC-I} keine kleinskalige Unterstruktur mehr angeregt werden kann, siehe Gln. 2.24 und 2.25 zum Einfluss von $d\sigma/dC$, dC/dZ und Γ auf die kleinste anregbare Wellenlänge λ_{min} .

Zum aktuellen Stand können diese möglichen Ursachen zum Auftreten der RO_{RC} im System (Isopentanol + SDS)/Wasser jedoch nur vorgeschlagen werden. Um den beschriebenen Mechanismus zu bestätigen, sind weitere umfangreiche Untersuchungen, z.B. zum Einfluss der Emulsionströpfchen auf die Dynamik der Strukturen nötig.

5.3.3 Relaxationsoszillationen durch Rayleigh-Konvektion im Marangoni-stabilen System

Im Unterschied zu den in Kap. 5.1, 5.2 und 5.3.2 betrachteten Systemen wird nun der Stoffübergang einer gelösten Substanz mit $d\sigma/dC < 0$ aus der niedrigviskosen wässrigen (1) in die hochviskose organische Phase (2) untersucht. Die Grundphasen Cyclohexanol und Wasser wurden dabei analog zu den Experimenten in Kap. 5.1 gewählt. Aufgrund der besseren Löslichkeit in der wässrigen Phase wurde als schwach grenzflächenaktive Substanz Isopropanol statt des längerkettigen Butanols eingesetzt. Die Umkehrung der Stoffübergangsrichtung bei ansonsten ähnlichen Materialparametern bedeutet, dass das System gemäß den Bedingungen von Sternling & Scriven ([14], vgl. Kap. 2.3) Marangoni-*stabil* ist, d.h. diese Stabilitätsanalyse sagt das Ausbleiben jeglicher Grenzflächenkonvektion voraus. Es ändert sich jedoch auch das Dichteprofil infolge des Stoffübergangs. Während der Stoffübergang des gelösten leichteren Alkohols aus der organischen Phase in Kap. 5.1 eine insgesamt stabile Dichteschichtung (Grashof-Zahl $G < 0$) zur Folge hatte, ergibt sich nun an der Konzentrationsgrenzschicht in *beiden* Phasen eine *instabile* Dichteschichtung und damit die Voraussetzung für schwerkraftgetriebene Konvektion ($G > 0$). Wie in Kap. 1.1.2 dargelegt, werden die aufsteigenden bzw. abfallenden Dichteschlieren in der oberen bzw. unteren Phase als Rayleigh-Instabilität bezeichnet.

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Rayleigh-Instabilität auf das primär Marangoni-stabile System charakterisiert werden. Zur Visualisierung der entstehenden Strukturen an der ausgedehnten Grenzfläche (siehe Kap. 5.3.3.1) wurden die großen Rechteckküvetten mit Überschiebung der beiden Phasen gemäß Abb. 4.1 (Kap. 4.2.1.1) genutzt. Neben dieser präziseren experimentellen Prozedur wurden außerdem Wiederholungsexperimente in der niedrigen Rechteckküvette mit einfacher Kippüberschiebung (siehe Kap. 4.2.1.2) zur Bestätigung der qualitativen Verläufe durchgeführt. Die Größe der Grenzfläche und die Phasenhöhen betragen für die Überschiebungsküvetten $L_x \times L_y = 60 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$, $d^{(1)}, d^{(2)} = 20 \text{ mm}$ und für die Kippküvette $L_x \times L_y = 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, $d^{(1)}, d^{(2)} = 5 \text{ mm}$. Des Weiteren wurde der zugrunde liegende Mechanismus der Konvektion (siehe Kap. 5.3.3.2) in der HS Zelle mit einer Spaltbreite von $2\epsilon = 0.5 \text{ mm}$ untersucht. Um auch das Einsetzen der Instabilität abbilden zu können, wurde die Füllprozedur mit abschließender Erneuerung der Grenzfläche gemäß Abb. 4.4 (Kap. 4.2.2.2) angewandt. Bei dieser Geometrie der HS Zelle ist $L_x = 15.5 \text{ mm}$ und $d^{(1)}, d^{(2)} \approx 35 \text{ mm}$.

5.3.3.1 Zeitliche Entwicklung der Strukturen an der ausgedehnten Grenzfläche

Aus Abb. 5.24 ist ersichtlich, dass durch die Rayleigh-Instabilität der Konzentrationsgrenzschichten im System Cyclohexanol/(Wasser + 2.5 Vol.-% *Isopropanol*) intensive Marangoni-Konvektion in Form von chaotischen Spreitungen ausgelöst wird. Dieser Strukturtyp wird im Folgenden als Rayleigh-getriebene RO_{RC} bezeichnet. Die Beobachtungen aus den experimentellen Shadowgraph-Aufnahmen in Abb. 5.24(a-c) finden sich in den numerischen Simulationen [177] der Projektpartner an der TU Ilmenau wieder. Für die qualitative Gegenüberstellung in Abb. 5.24 wurden deshalb synthetische Shadowgraphbilder (d-f) mit gleichem Erscheinungsbild ausgewählt. Ein quantitativer Vergleich ist aktuell in Bearbeitung. In diesem Kapitel konzentrieren sich die weiteren Daten (Abb. 5.25 – 5.29) auf die experimentellen Ergebnisse.

Die beiden ersten Aufnahmen (a,d) in Abb. 5.24 zeigen ein Stadium, in dem noch das regelmäßige Muster der anfänglichen Rayleigh-Instabilität zu erkennen ist, insbesondere im linken Bilddrittel von (a,d). Im rechten Teil der Bilder beginnen sich radiale Spreitungsfronten auszubreiten (z.B. innerhalb der Markierungen „A₁“ und „A₂“). In Abb. 5.24(b,e) nehmen die Spreitungsbewegungen bereits die gesamte Grenzfläche ein. Die Spreitungen entstehen an der ausgedehnten Grenzfläche als zufällig verteilte Ereignisse mit variierender Intensität. Ihre Konvektion überlagert sich mit der Rayleigh-Instabilität und führt zu einer Umverteilung der aufsteigenden Dichteschlieren, was zu einer insgesamt chaotischen Erscheinung der Strukturen führt. Im späteren Verlauf des Stoffübergangs wächst die equilibrierte Zone an der Grenzfläche weiter an, so dass sich einzelne Dichteschlieren ablösen und relativ unbehindert aufsteigen können. Solche Strukturen, gekennzeichnet durch die Markierungen „B₁“ und „B₂“ in Abb. 5.24(c,f), sind nahezu unbeeinflusst von den Grenzflächenbewegungen und erscheinen im Vergleich zu den raschen Spreitungen statisch.

Der zeitliche Ablauf einer Rayleigh-getriebenen RO_{RC} ist in Abb. 5.25 durch eine Kombination der experimentellen Shadowgraph-Aufnahmen mit dem optischen Strömungsfeld \mathbf{U}_{of} (vgl. Kap. 4.3.3) detailliert. Bei $\tau = 118$ s (a) keimt in der Mitte des Bildes eine Spreitungsbewegung auf. Sie geht von einer Konzentrationsschlieren, d.h. einem Bereich mit durchmischter Flüssigkeit aus. Die Geschwindigkeit der radialen Bewegung wächst bis zu dem in (b) gezeigtem Stadium an. Daraus kann geschlossen werden, dass in der Bildmitte von (a,b) die Grenzflächenspannung im Vergleich zur Umgebung niedriger ist. Diese Grenzflächenspannungsgradienten werden durch die einsetzende Konvektion weiter verstärkt. In Übereinstimmung

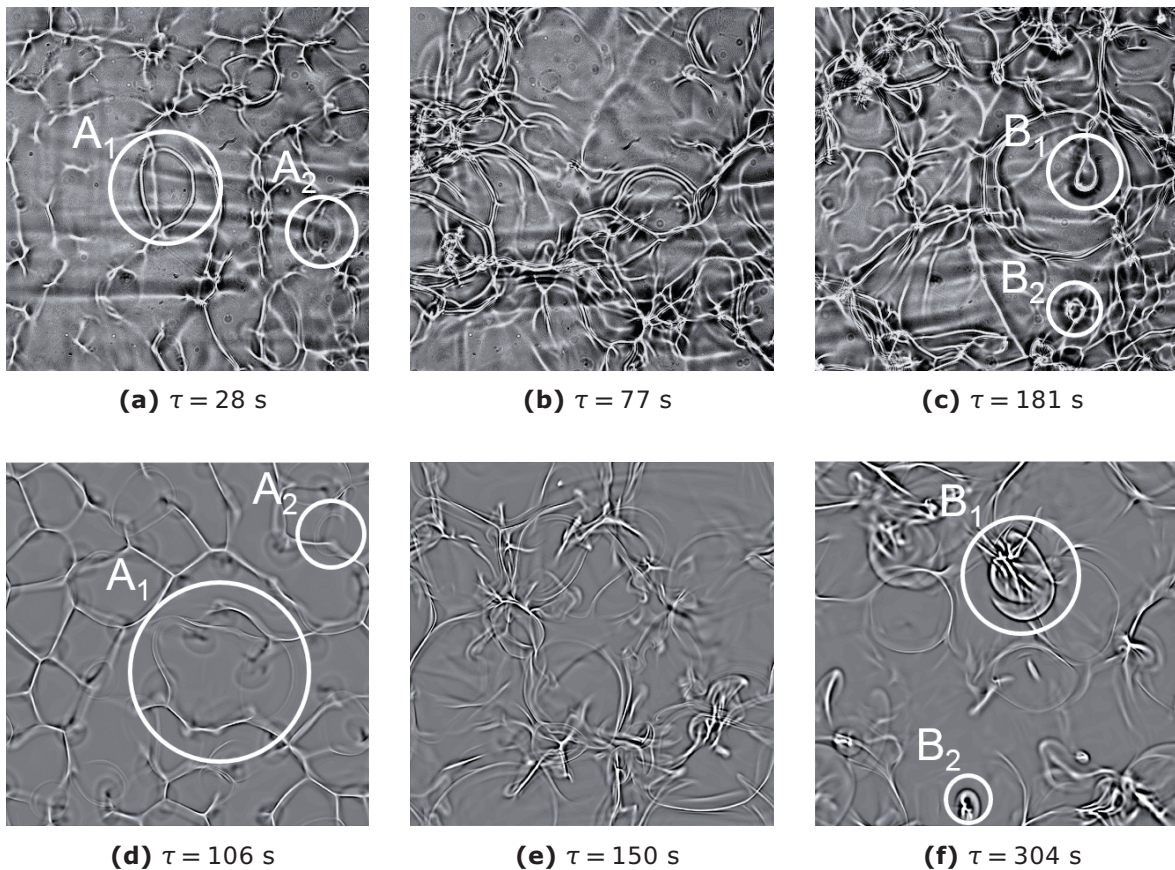


Abbildung 5.24: Zeitliche Entwicklung der Marangoni- und Rayleigh-getriebenen Strukturen im System Cyclohexanol/(Wasser + 2.5 Vol.-% *Isopropanol*). Die oberen Abbildungen (a-c) zeigen experimentelle Shadowgraph-Aufnahmen, die unteren Abbildungen (d-f) synthetische Shadowgraphbilder aus den Simulationen von T. Köllner [177]. Die Größe des Ausschnitts beträgt 15 mm \times 15 mm für das Experiment und die Simulation, die Phasenhöhe beträgt jeweils 20 mm. Die weißen Markierungen sind im Text detailliert.

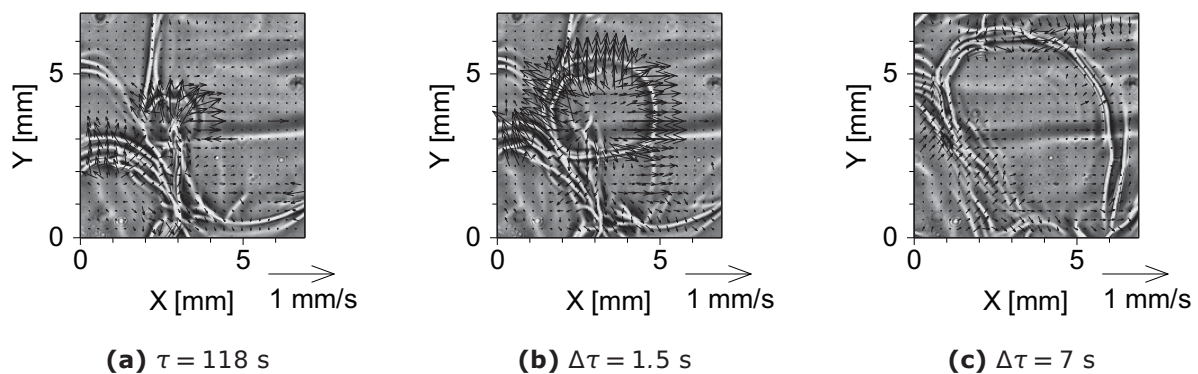
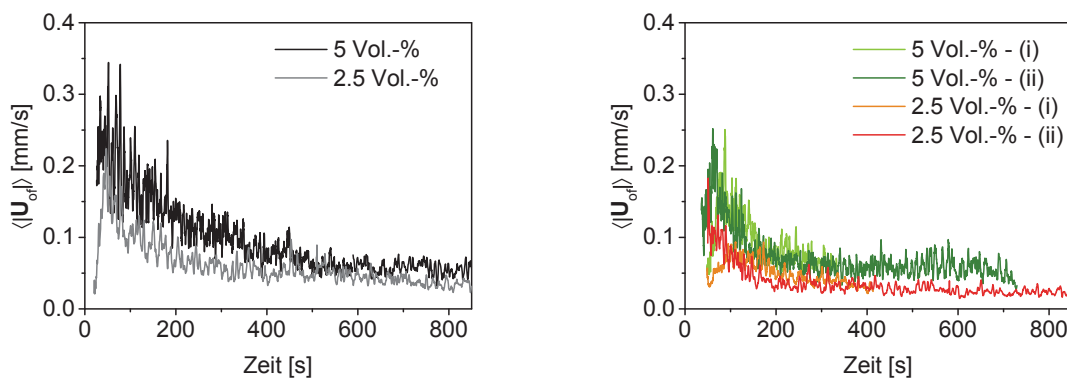


Abbildung 5.25: Ablauf der Spreitung einer Rayleigh-getriebenen RO_{RC} für eine Anfangskonzentration des Isopropanols von 2.5 Vol.-% und eine Phasenhöhe von 20 mm. Gezeigt sind experimentelle Shadowgraph-Aufnahmen in Kombination mit dem optischen Strömungsfeld aus der Bewegung der Strukturen. Die Bildunterschriften geben (a) den Anfangszeitpunkt τ der Spreitung bzw. (b,c) die Zeitdifferenz zum Anfangszeitpunkt $\Delta\tau$ an.

mit dem Strukturtyp RO_{RC} sind die treibenden Grenzflächenspannungsgradienten jedoch rasch erschöpft und die Spreitung klingt ab. Nachdem sie ihre maximale Ausdehnung erreicht hat, werden in (c) die Konzentrationsfronten der durchmischten Zonen an der Peripherie wieder von umliegenden Spreitungsbewegungen verschoben.

Das optische Strömungsfeld wurde nicht nur für den in Abb. 5.25 gezeigten räumlichen und zeitlichen Detailausschnitt ausgewertet, sondern auch für einen größeren Bereich der Grenzfläche ($15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ entsprechend Abb. 5.24) über die gesamte Dauer des Experiments. Der über diesen Ausschnitt der Grenzfläche gemittelte Geschwindigkeitsbetrag $\langle |\mathbf{U}_{of}| \rangle$ aus dem optischen Strömungsfeld ist in Abb. 5.26 für zwei verschiedene Anfangskonzentrationen des Isopropanols von 2.5 und 5 Vol.-% in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. In (a) ist der Verlauf in den



(a) Überschichtung der Phasen in den großen Rechteckküvetten (Phasenhöhe 20 mm) **(b)** Wiederholungsexperimente in der niedrigen Rechteckküvette (Phasenhöhe 5 mm)

Abbildung 5.26: Zeitlicher Verlauf des mittleren Geschwindigkeitsbetrags $\langle |\mathbf{U}_{of}| \rangle$ aus dem optischen Strömungsfeld der experimentellen Shadowgraph-Aufnahmen für Anfangskonzentrationen des Isopropanols von 2.5 und 5 Vol.-%. Zur Berechnung von $\langle |\mathbf{U}_{of}| \rangle$ wurde jeweils ein Ausschnitt von $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ (entsprechend Abb. 5.24) genutzt.

großen Rechteckküvetten mit Überschichtung der beiden Phasen dargestellt, in (b) die Wiederholungsexperimente in den niedrigen Rechteckküvetten mit Kippüberschichtung. Der Zeitpunkt $\tau = 0$ ist für (a) als Anfang des Überschichtungsvorgangs (erster Kontakt der Phasen) definiert, für (b) als Anfang des Kippvorgangs.

Die einzelnen Spreitungseignisse wirken sich zwar immer noch als starke Schwankungen der Kurven aus, der globale Verlauf von $\langle |\mathbf{U}_{of}| \rangle$ ist dennoch deutlich erkennbar. Mit dem Beginn der Spreitungsbewegungen steigt $\langle |\mathbf{U}_{of}| \rangle$ zunächst steil an (vgl. graue Kurve bei 2.5 Vol.-% in Abb. 5.26(a)). Durch das frühere Einsetzen der Marangoni-Konvektion für die höhere Anfangskonzentration von 5 Vol.-% (schwarze Kurve) ist der anfängliche Anstieg von $\langle |\mathbf{U}_{of}| \rangle$ in Abb. 5.26(a) größtenteils vom

Überschichtungsvorgang verdeckt. In der niedrigen Küvette mit Kippüberschichtung kann der Kurvenverlauf beim Einsetzen der Konvektion für die unterschiedlichen Anfangskonzentrationen schlecht bewertet werden, da die Phasen schon während des Füllvorganges vor dem Kippen miteinander in Kontakt standen. Nach der intensiven Anfangsphase nimmt $\langle |\mathbf{U}_{of}| \rangle$ für beide Konfigurationen in Abb. 5.26(a,b) mit fortschreitendem Stoffübergang wieder ab. Durch den vorzeitigen Stoffübergang während des Füllvorganges der niedrigen Küvette treten in (b) insgesamt etwas geringere Geschwindigkeiten auf. In beiden experimentellen Behältern ergeben sich bei einer Anfangskonzentration von 5 Vol.-% höhere Werte für $\langle |\mathbf{U}_{of}| \rangle$. Für den vereinfachten Fall von rein diffusivem Stoffübergang skaliert der vertikale Konzentrationsgradient dC/dZ mit der Anfangskonzentration C_0 (vgl. Gl. 2.9). Die höheren vertikalen Konzentrationsgradienten bei 5 Vol.-% haben sowohl bei der Rayleigh- als auch bei der Marangoni-Konvektion höhere Geschwindigkeiten zur Folge.

5.3.3.2 Mechanismus der Rayleigh-getriebenen Relaxationsoszillationen in der Hele-Shaw Zelle

Die zeitliche Entwicklung in Abb. 5.24 lässt bereits erkennen, dass die Strukturen durch die Kopplung mit der Rayleigh-Instabilität im Vergleich zur grenzflächen-nahen reinen Marangoni-Konvektion eine wesentlich höhere vertikale Ausdehnung erreichen. Daher bietet sich eine Analyse der Strukturen senkrecht zur Grenzfläche in der HS Zelle an, um den Mechanismus der Rayleigh-getriebenen RO_{RC} darzustellen. Durch die quasi zweidimensionale Situation in der HS Zelle ist außerdem der Freiheitsgrad der Konvektion stark eingeschränkt. Folglich laufen die Spreitungsbewegungen im Vergleich zur chaotischen Erscheinung an der ausgedehnten Grenzfläche in einer regelmäßigeren Kopplung ab, die vor allem am Anfang des Experiments gut abgebildet werden kann (vgl. Abb. 5.28).

Neben der Visualisierung in der Shadowgraph-Optik wurden hier PIV-Messungen eingesetzt. Zum Einen bieten die PIV-Messungen exaktere Informationen über die Geschwindigkeitsverteilung als das optische Strömungsfeld, zum Anderen ist in der dabei eingesetzten Optik eine stärkere Vergrößerung der Konvektionsstrukturen möglich. Zudem verliert die Sedimentation der Melaminharz-Tracerpartikel (Partikeldurchmesser $d_p = 3.978 \mu\text{m}$, Dichte $\rho_p = 1.51 \text{ g/cm}^3$) in der wässrigen Phase durch die höheren Geschwindigkeiten in diesem Stoffübergangssystem an Bedeutung, so dass die Tracerbewegung in beiden Phasen ausgewertet werden kann. Abb. 5.27 zeigt PIV-Geschwindigkeitsfelder für charakteristische Stadien der Instabilität. Die Grenzfläche befindet sich etwa bei $Z = 0 \text{ mm}$. Zu Beginn des Stoffübergangs in Abb. 5.27(a) wirkt vornehmlich Rayleigh-Konvektion. Die grenzflächennahe Flüssigkeit, deren Dichte durch den Stoffübergang des leichteren Isopropanols

ab- (in der oberen Phase) bzw. zunimmt (in der unteren Phase), bewegt sich an den Abströmstellen (z.B. am Punkt „C“) in Richtung der Bulkflüssigkeiten. Die Zufuhr von frischer Flüssigkeit aus dem Phasenvolumen findet an den Anströmstellen (z.B. am Punkt „D“) statt. Aus Abb. 5.27 (a,b) ist ersichtlich, dass die Rayleigh-Konvektion in der wässrigen Phase vor allem aufgrund ihrer niedrigeren Viskosität, aber auch wegen des höheren solutalen Volumenexpansionskoeffizienten (vgl. Tab. A.3, Anhang A.3) intensiver ist als in der organischen Phase. Da der Zustrom von isopropanolreicher Flüssigkeit aus der wässrigen Phase überwiegt, wird die Rayleigh-Instabilität zu Beginn vom Marangoni-Effekt unterstützt [177]. Die Grenzflächenspannung an den Anströmstellen ist infolge der hohen Isopropanolkonzentration geringer als in der Umgebung, so dass sich eine Bewegung der Grenzfläche mit der Konvektionsrichtung der Rayleigh-Instabilität einstellt.

Im weiteren Verlauf ändert sich der Einfluss der Marangoni-Konvektion jedoch wesentlich, dazu werden nun die Abströmstellen, d.h. Punkt „C“ in Abb. 5.27(a) betrachtet. In der organischen Phase sammelt sich über diesem Punkt Flüssigkeit hoher Konzentration an, die durch den geringen diffusiven und konvektiven Transport länger in Grenzflächennähe verbleibt. In Abb. 5.27(b) beginnt das System an der Stelle $X = 2.25$ mm, $Z = 0$ mm vom Anfangszustand abzuweichen. Eine positive Konzentrationsfluktuation in der Abströmregion führt entsprechend der Bedingung $D^{(1)}/D^{(2)} > 1$, $\nu^{(1)}/\nu^{(2)} < 1$ zum Einsetzen einer Marangoni-getriebenen Spreitung und damit zur Umkehrung der Strömungsrichtung an dieser Stelle. Durch den Zustrom von isopropanolreicher Flüssigkeit aus dem vorher angesammelten Reservoir wird dieser Prozess in Abb. 5.27(c) weiter verstärkt. Es läuft eine Rollzellenkonvektion an, deren Lebensdauer jedoch durch die Umverteilung der isopropanolreichen Flüssigkeit begrenzt ist. Diese Flüssigkeit sammelt sich in der organischen Phase nun an den Abströmstellen der Marangoni-Konvektion, z.B. über der Stelle $X = 3.3$ mm, $Z = 0$ mm in Abb. 5.27(c). Nach einer kurzen Zeit wird dort wiederum eine weitere RO_{RC} angefacht (vgl. Abb. 5.27(d)), welche die Strömungsrichtung erneut umkehrt.

Abb. 5.28(a) verdeutlicht diese oszillatorische Kopplung. Hier ist der zeitliche Verlauf der vertikalen Geschwindigkeitskomponente $U_Z^{(2)}$ entlang der grenzflächennahen Linie $Z = 0.3$ mm in der organischen Phase (blaue Markierung in Abb. 5.27(a)) als farbkodierte Fläche dargestellt. Mit dem Einsetzen der Spreitungen ab $\tau \approx 40$ s ergeben sich höhere Geschwindigkeitsbeträge, d.h. der Rot-Blau-Kontrast nimmt gegenüber dem unteren Teil des Bildes zu. Zudem lässt sich der zeitliche Wechsel von An- und Abströmzonen in der Abfolge von roten und blauen Regionen erkennen.

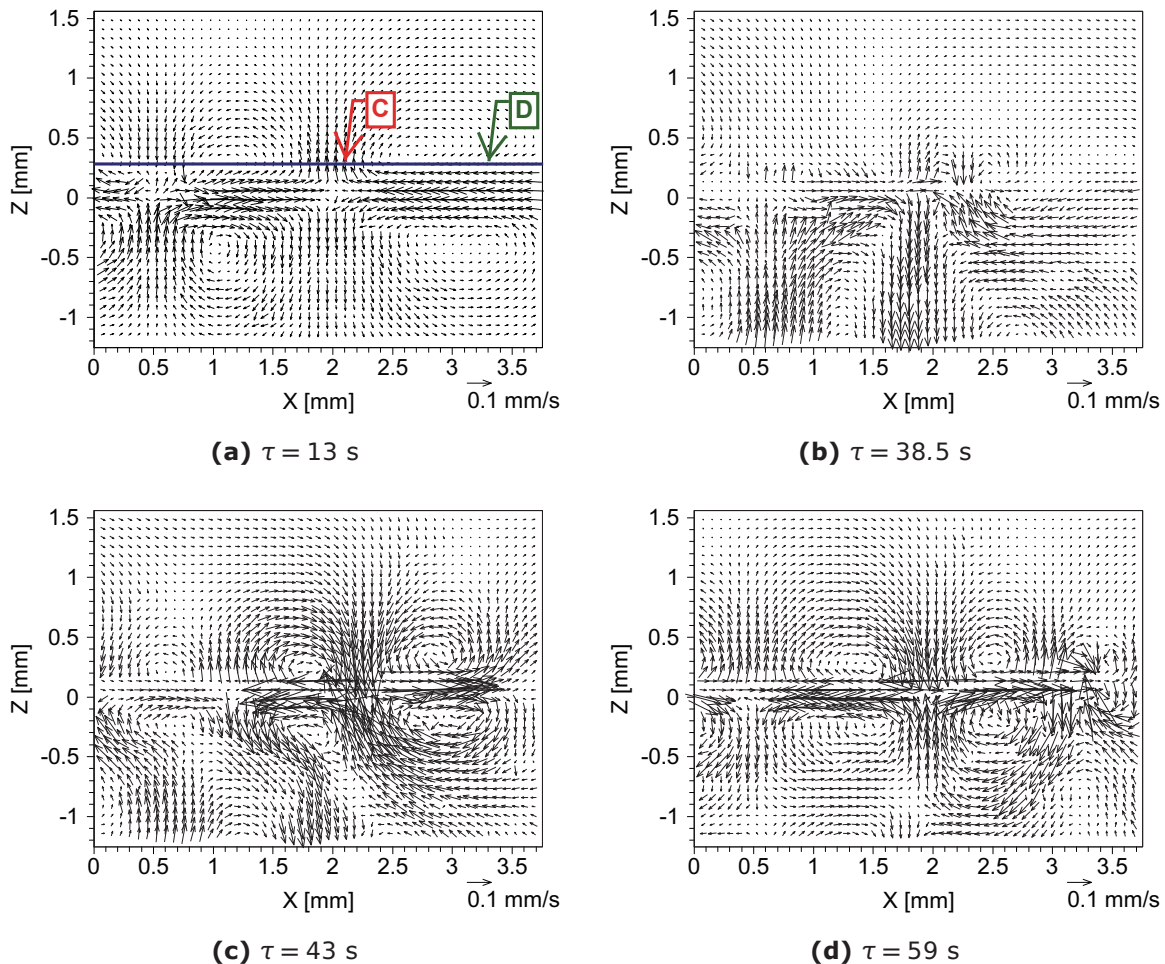


Abbildung 5.27: Geschwindigkeitsfelder aus PIV-Messungen in der HS Zelle für eine Anfangskonzentration des Isopropanols von 5 Vol.-%. Die Markierungen in (a) kennzeichnen die Position der zeitlichen Geschwindigkeitsverläufe in Abb. 5.28. Die Unterabbildungen (a-d) zeigen charakteristische Stadien der Rayleigh-getriebenen RO_{RC} (im Text detailliert): (a) Anfängliche Rayleigh-Instabilität, (b) Einsetzen der Strömungsumkehr durch die Marangoni-getriebene Spreitung aus der angesammelten isopropanolreichen Flüssigkeit oberhalb der Abströmstelle $X = 2.25 \text{ mm}$, $Z = 0 \text{ mm}$, (c) Verstärkung der Spreitungsbewegung der RO_{RC} , (d) erneutes Einsetzen einer Spreitung an der Abströmstelle der vorausgehenden RO_{RC} bei $X = 3.3 \text{ mm}$, $Z = 0 \text{ mm}$, wodurch sich die Strömungsrichtung wieder umkehrt.

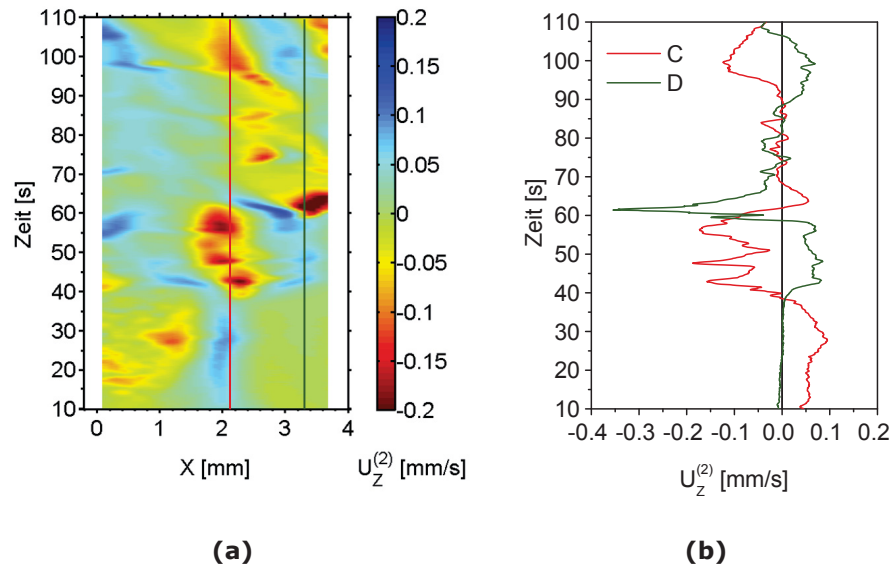


Abbildung 5.28: Zeitlicher Verlauf der vertikalen Geschwindigkeitskomponente in der organischen Phase $U_z^{(2)}$: (a) entlang der Linie $Z = 0.3$ mm, (b) an den Punkten C ($X = 2.1$ mm, $Z = 0.3$ mm) und D ($X = 3.3$ mm, $Z = 0.3$ mm), vgl. Markierungen in (a) und Abb. 5.27(a).

Dieser zeitliche Wechsel ist in Abb. 5.28(b) weiter detailliert. Die Entwicklung von $U_z^{(2)}$ wird an den Punkten „C“ ($X = 2.1$ mm, $Z = 0.3$ mm) und „D“ ($X = 3.3$ mm, $Z = 0.3$ mm) aus Abb. 5.27(a) verfolgt, die den beiden vertikalen Linien in Abb. 5.28(a) entsprechen. Das alternierende Auftreten der Spreitungen infolge der Umverteilung isopropanolreicher Flüssigkeitsgebiete in der organischen Phase führt zu einem gegenläufigen Verlauf der beiden Kurven. Dabei ist die Anfachung der einzelnen RO_{RC} durch einen Vorzeichenwechsel von $U_z^{(2)}$ bei $\tau \approx 40$ s, $\tau \approx 60$ s und $\tau \approx 90$ s gekennzeichnet.

Abb. 5.29(a) zeigt eine Shadowgraph-Aufnahme der vertikalen Strukturen in der HS Zelle in einem fortgeschrittenen Stadium des Stoffübergangs. Zu diesem Zeitpunkt reicht die Rayleigh-Konvektion bereits deutlich in die Bulkflüssigkeiten. Die Konzentrationsschlieren weisen (analog zu Kap. 5.1.2) in der organischen Phase aufgrund des geringen Diffusionskoeffizienten einen höheren Kontrast auf. Anhand des markierten Ausschnitts wird in Abb. 5.29(b,c) die Umverteilung der isopropanolreichen Flüssigkeitsgebiete visualisiert. In dieser Detailansicht wurden jeweils drei Shadowgraph-Aufnahmen bei unterschiedlichen Zeiten mit Hilfe einer Minimum-Operation in ImageJ [175] überlagert. Im Folgenden wird die Struktur in der Bildmitte von Abb. 5.29(b,c) betrachtet, die zugehörigen Konzentrationsschlieren sind entsprechend der zeitlichen Reihenfolge indiziert. Abb. 5.29(b) zeigt das Anwachsen, Abb. 5.29(c) die Abnahme der Strukturhöhe. Im Zeitraum des Anwachsens

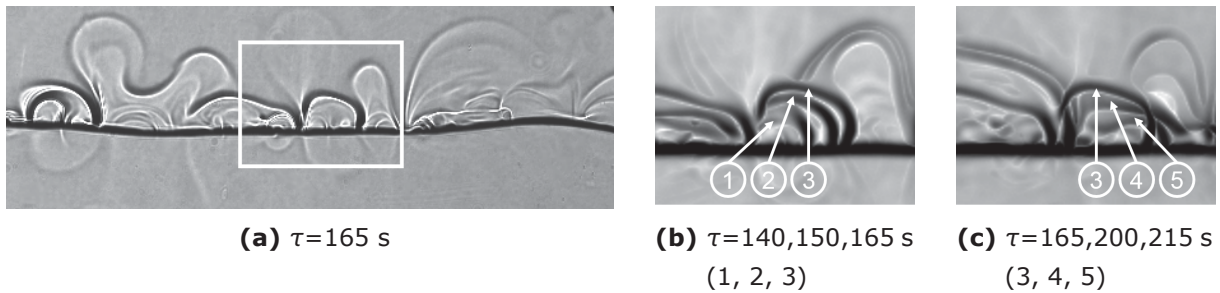


Abbildung 5.29: (a) Shadowgraph-Aufnahme der Marangoni- und Rayleigh-getriebenen Strukturen im System Cyclohexanol/(Wasser + 5 Vol.-% *Isopropanol*) in der HS Zelle. Die Breite des Ausschnitts beträgt 15 mm. Das weiße Rechteck in (a) markiert den in (b,c) gezeigten Ausschnitt zur Darstellung des charakteristischen zeitlichen Verlaufs einer Konzentrationsschliere: Aufstieg durch Rayleigh-Instabilität in (b), Umverteilung durch eine Marangoni-getriebene Spreitung in (c).

kennzeichnen die Konzentrationsschlieren (1–3) die Abströmregion der umliegenden Spreitungen. Dort akkumuliert sich allmählich isopropanolreiche Flüssigkeit durch die Umverteilung in den Spreitungen und den fortschreitenden Stoffübergang. Infolge der Rayleigh-Instabilität steigt dieses Flüssigkeitsgebiet langsam auf. Bei $\tau \approx 165$ s hat die Strukturhöhe ihr Maximum erreicht. Die Abströmregion wandelt sich in Abb. 5.29(b) nun zur Anströmung einer Spreitung, so dass die Struktur (Konzentrationsschlieren 3–5) gleichsam eingesaugt und ihre isopropanolreiche Flüssigkeit erneut in die umliegenden Regionen verteilt wird.

Die Experimente in der HS Zelle erleichtern die Interpretation der Entwicklung in den Rechteckküvetten. Der aufgezeigte Mechanismus der Spreitungen kann im Wesentlichen übertragen werden, auch wenn durch den zusätzlichen Freiheitsgrad an der ausgedehnten Grenzfläche kein so deutlicher Wechsel von An- und Abströmstellen wie in Abb. 5.28 stattfindet. Analog zur HS Zelle kann in Bildsequenzen der Rechteckküvetten die Umverteilung von aufsteigenden Dichteschlieren beobachtet werden. Allerdings ist dort dieses Phänomen durch die Überlagerung der vertikalen Konzentrationsstrukturen in der Phasenhöhe nicht so klar zu visualisieren.

5.4 Zeitliche Periodizität

5.4.1 Reiner Stoffübergang

Wie im vorausgehenden Kapitel gezeigt, weisen vor allem die kurzlebigen RO_{RC} zeitlich periodische Wiederaufbauungen auf. Die Bezeichnung RO_{RC} bezieht sich dabei auf die spezifische Strukturform (siehe S. 81). Auf der ausgedehnten Grenzfläche

können folglich mehrere solcher Konvektionseinheiten nebeneinander existieren. Aber auch die stabileren Strukturen RC und ROW können in einem Relaxationsoszillationsmechanismus wiederholten Zusammenbrüchen und Anfachungen unterliegen (vgl. Kap. 2.4.2.4). Reicht die größte Konvektionseinheit bereits über die gesamte Grenzfläche, so ist ein weiteres Anwachsen der Strukturen zur Kompensation der durchmischten Zone (Vergrößerungsprozess, vgl. Kap. 5.1.2.1) nicht mehr möglich. Daher ist es denkbar, dass die Marangoni-Konvektion aufgrund der fortschreitenden Durchmischung und des damit verbundenen Abfalls der Triebkraft abklingt. In der darauffolgenden Relaxationsphase bauen sich die treibenden Konzentrationsgradienten wieder auf, so dass ein neuer Konvektionszyklus angefacht werden kann.

Aufgrund der Limitierung des Flüssigkeitsvolumens, das für die Vergrößerung der Strukturen zur Verfügung steht, ist die Systemgeometrie demnach ein wichtiger Faktor für das Auftreten von zeitlicher Periodizität. Deshalb soll in diesem Kapitel die experimentelle Konfiguration systematisch variiert werden:

1. Das Stoffübergangsexperiment wird in Rechteckküvetten mit unterschiedlichen Seitenlängen durchgeführt (Kap. 5.4.1.1).
2. Die Geometrie wird in der HS Zelle weiter eingeschränkt (Kap. 5.4.1.2). Dieser Versuchsaufbau erlaubt es zudem, die Grenzflächenkrümmung gezielt vorzugeben.
3. Ins System eingetragene Tropfen und Blasen werden analysiert (Kap. 5.4.1.3). Mit einer typischen Größe von <1 mm stellen sie die kleinste vorgegebene Längenskala dar.

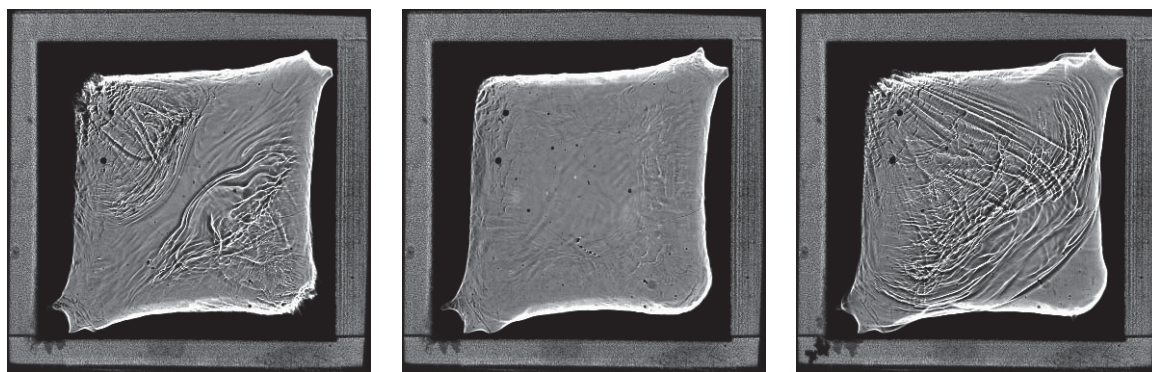
Für die Untersuchungen zur zeitlichen Periodizität der Marangoni-Konvektion wird ein einfaches Stoffübergangssystem ohne komplexe Wechselwirkungen mit Dichtestabilität oder starken Tensiden gewählt: (Paraffinöl + 5 Vol.-% *Isopropanol*)/Wasser. Wie im System (Cyclohexanol + *Butanol*)/Wasser entwickelt sich hier beim Stoffübergang des schwach grenzflächenaktiven Stoffs eine Marangoni-Instabilität begleitet von einer stabilen Dichteschichtung. Das Verteilungsgleichgewicht von Isopropanol liegt mit einem Verteilungskoeffizienten $H = 0.16$ (verglichen mit $H = 31$ im System (Cyclohexanol + *Butanol*)/Wasser) stark auf der Seite der wässrigen Phase. Durch den resultierenden Stoffübergang wird eine intensive Durchmischung der grenzflächennahen Schichten durch die Marangoni-Konvektion erreicht, so dass die erwartete Erschöpfung der Triebkraft bereits nach einer vergleichsweise kurzen Zeit eintritt. Ein weiterer Vorteil ist die vernachlässigbare Löslichkeit der wässrigen und organischen Phase und die geringe Toxizität von Paraffinöl und Isopropanol, was die experimentelle Handhabung deutlich erleichtert. Entsprechend der gerin-

gen Löslichkeit ist allerdings auch die Grenzflächenspannung des Zweiphasensystems Paraffinöl/Wasser hoch. Dies hat deutlichen Einfluss auf die durchgeführten Experimente, wie im Weiteren beschrieben wird.

5.4.1.1 Rechteckküvetten

Um den Vergrößerungsprozess der Strukturen wie oben beschrieben zu limitieren, werden für die Untersuchungen zur zeitlichen Periodizität kleine kubische bzw. schmale Küvetten mit inneren Abmessungen von $L \times W \times H = 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ (kubisch) bzw. $L \times W \times H = 60 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ (schmal) eingesetzt. Aufgrund der hohen Grenzflächenspannung des Zweiphasensystems ist ein einfaches Aufpipettieren der organischen auf die wässrige Phase möglich, so dass hier auf die aufwändige Überschichtungsprozedur (vgl. Abb. 4.1, Kap. 4.2.1.1) verzichtet wurde. Eine Abdeckung der vollständig gefüllten Küvette durch eine Glasplatte verhindert die Verdunstung von Isopropanol im Verlauf des Stoffübergangsexperiments.

Abb. 5.30 zeigt charakteristische Phasen der Konvektion in der kubischen Küvette in Draufsicht auf die Grenzfläche. Nach der Überschichtung bildet sich rasch eine groß-

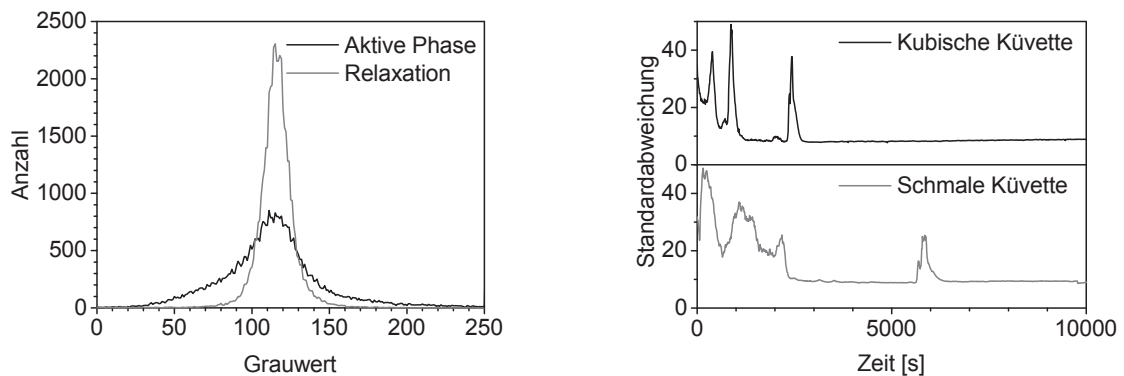


(a) Aktive Phase bei $\tau = 390 \text{ s}$ (b) Relaxationsphase bei $\tau = 620 \text{ s}$ (c) Aktive Phase bei $\tau = 870 \text{ s}$

Abbildung 5.30: Zeitliche Entwicklung der Marangoni-Konvektion in der kubischen Küvette für das System (Paraffinöl + 5 Vol.-% *Isopropanol*)/Wasser. Die Größe des gezeigten Ausschnitts der Shadowgraph-Aufnahmen beträgt $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$.

skalige Konvektion mit Unterstruktur aus, wie in Abb. 5.30(a) zu erkennen ist. Darauf folgt eine Relaxationsphase mit sehr schwacher Konvektion (b), bis die nächste aktive Phase beginnt (c). Bei aktiver Marangoni-Konvektion in Abb. 5.30(a,c) erscheinen intensive Konzentrationsschlieren, die in ihrer Helligkeit vom mittleren Grauwert der Shadowgraph-Aufnahmen abweichen. In der Relaxationsphase (b) hingegen ist der Kontrast sehr gering. Diesen Unterschied visualisiert das Grauwert-

Histogramm in Abb. 5.31(a): Intensive Konzentrationsschlieren ergeben eine breite Häufigkeitsverteilung in der aktiven Phase, während die Relaxationsphase durch einen schmalen Peak bei einem mittleren Grauwert gekennzeichnet ist.



(a) Grauwert-Histogramm für aktive Phase ($\tau = 390$ s) und Relaxationsphase ($\tau = 620$ s) der Marangoni-Konvektion **(b)** Zeitliche Entwicklung der Standardabweichung der Grauwertverteilung

Abbildung 5.31: Auswertung der Grauwertverteilung für wiederholte Anfachungen der Marangoni-Konvektion in den Küvetten.

Die Standardabweichung $s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (G_i - \bar{G})^2}$ der Grauwerte G_i mit dem mittleren

Grauwert $\bar{G} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n G_i$ bietet ein Maß für die Breite der Grauwertverteilung und somit für die Intensität der Konvektion. Durch die Veränderung der Standardabweichung als Funktion der Zeit lassen sich die Wiederanfachungen der Marangoni-Konvektion in Abb. 5.31(b) gut wiedergeben. Diese Abbildung zeigt die Entwicklung sowohl in der kubischen als auch in der schmalen Küvette. Für die kubische Küvette (obere Kurve) ergeben sich drei kurze Peaks der Konvektionsintensität. Nach $\tau = 3000$ s ist die Triebkraft nicht mehr ausreichend, um einen neuen Zyklus der großskaligen Marangoni-Konvektion anzufachen. In der schmalen Küvette beträgt die kleinste Abmessung der Grenzfläche 10 mm, die größte 60 mm. Demnach sind die Längenskalen der Strukturen in Querrichtung noch stärker eingeschränkt, gleichzeitig steht aber ein größeres Flüssigkeitsvolumen der Phasen zur Verfügung. Die zeitliche Entwicklung in der schmalen Küvette (untere Kurve) weist deshalb längere aktive Phasen auf und die letzte Wiederanfachtung erfolgt zu einer späteren Zeit (Peak bei $\tau = 6000$ s).

Neben der Veränderung der Grauwertverteilung lässt Abb. 5.30 ein weiteres Merkmal des Systems (Paraffinöl + *Isopropanol*)/Wasser erkennen. Analog zum Meniskus in der HS Zelle (siehe Kap. 5.1.2) sind auch die wandnahen Bereiche in der Küvette durch die Ablenkung des Lichts an der gekrümmten Grenzfläche abgeschattet.

Die wässrige Phase benetzt das Glas der Küvettenwand besser als die organische, demnach bildet sich ein konkaver Meniskus aus. Die Kapillarlänge $\kappa = \sqrt{\sigma/(g\Delta\rho)}$ beschreibt die charakteristische Größe des Meniskus bei gleichzeitigem Einfluss von Schwerkrafteffekten [178], für das System Paraffinöl/Wasser beträgt sie 6 mm bei einer Grenzflächenspannung von $\sigma = 52 \cdot 10^{-3}$ N/m [179] und einer Dichtedifferenz von $\Delta\rho = 150$ kg/m³ [180]. Im Vergleich zur charakteristischen Länge der Systemgeometrie (Küvettenbreite von 20 mm) ist die Größe des Meniskus folglich nicht vernachlässigbar. Die leicht asymmetrische Grenzflächenkrümmung, sichtbar in den abgeschatteten Bereichen in Abb. 5.30, wird durch die Füllprozedur verursacht. Die Anströmpunkte der Marangoni-Konvektion befinden sich bevorzugt an den höchsten Stellen des konkaven Meniskus, z.B. an der linken oberen und rechten unteren Ecke in Abb. 5.30(a). Da die Form der Grenzfläche die entstehende Marangoni-Konvektion offenbar deutlich beeinflusst, wird dieser Effekt in der HS Zelle detaillierter untersucht.

5.4.1.2 Hele-Shaw Zelle

In der HS Zelle besitzt die Grenzfläche zwei wesentliche Krümmungsrichtungen. Aufgrund der hydrophilen Glasplatten, die bevorzugt von der wässrigen Phase benetzt werden, bildet sich über den schmalen HS Spalt ein konkaver Meniskus. Diese Grenzflächenkrümmung spielt für die durchgeführten Versuche in der HS Zelle jedoch eine eher untergeordnete Rolle. Wichtiger ist hier die zweite Krümmung in Längsrichtung der Grenzfläche, die in der HS Zelle gezielt eingestellt werden kann. Durch das Pinning der Grenzfläche an zwei Kanten der begrenzenden PTFE-Folie (vgl. Kap. 4.2.2) ist es möglich, eine konkave² (Abb. 5.32(a)) oder nahezu ebene Form der Grenzfläche (Abb. 5.32(c)) zu erhalten. Ohne Pinning stellt sich eine konvexe Form der Grenzfläche ein (Abb. 5.32(b)), da die organische Phase die hydrophobe PTFE-Folie besser benetzt. Durch eine dosierte Zugabe von organischer bzw. wässriger Phase am Ende des Füllvorgangs der HS Zelle kann die Grenzflächenkrümmung noch weiter verstärkt werden. In der verwendeten Konfiguration der HS Zelle beträgt die Spaltbreite $2\epsilon = 1$ mm und der Abstand zwischen den seitlichen Kanten der PTFE-Folie 15 mm.

Abb. 5.32 zeigt Shadowgraph-Aufnahmen der Marangoni-Konvektion für die drei unterschiedlich gekrümmten Grenzflächen. Die konkave Grenzfläche in Abb. 5.32(a)

² Gedanklich wird ein Krümmungskreis konstruiert, dessen Kreisbogen annähernd die Form der Grenzfläche beschreibt. Befindet sich der Mittelpunkt dieses Kreises in der organischen (wässrigen) Phase, dann wird die Grenzflächenkrümmung als konkav (konvex) bezeichnet. Die Notation im Rahmen dieser Arbeit orientiert sich dabei an der gängigen Beschreibung der Meniskusform in Kapillaren.

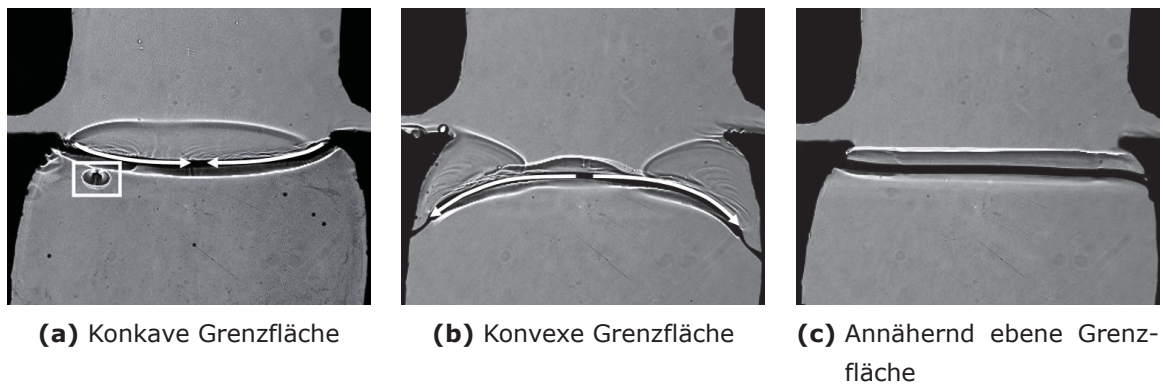


Abbildung 5.32: Vertikale Struktur der Marangoni-Konvektion in der HS Zelle für unterschiedlich gekrümmte Grenzflächen bei $\tau = 100$ s. Die Breite des gezeigten Ausschnitts der Shadowgraph-Aufnahmen beträgt 20.7 mm. Die weißen Pfeile in (a,b) kennzeichnen die prinzipielle Strömungsrichtung an der Grenzfläche. Die weiße Markierung in (a) zeigt einen Tropfen mit zeitlich periodischer Marangoni-Konvektion, der in Kap. 5.4.1.3 als „Tropfen 1“ detaillierter untersucht wird.

bildet die Situation in den Rechteckküvetten aus Kap. 5.4.1.1 ab. Die Anströmung von isopropanolreicher Flüssigkeit aus der organischen Bulkphase zur Grenzfläche findet an den seitlichen Rändern der Grenzfläche in Abb. 5.32(a) statt, d.h. an der höchsten Position der Grenzfläche. Für die konvexe Grenzfläche in Abb. 5.32(b) liegt die Anströmung dementsprechend in Grenzflächenmitte.

Die beabsichtigt starke Grenzflächenkrümmung in Abb. 5.32(a,b) veranschaulicht die Auswirkung auf die Marangoni-Konvektion, die in Kap. 5.1.2.5 bereits diskutiert wurde, besonders deutlich. Diejenigen Stellen der Grenzfläche, die weiter in die substanzabgebende organische Phase reichen, wie die seitlichen Ränder in Abb. 5.32(a) bzw. der Mittelteil in Abb. 5.32(b), sind einer höheren Konzentration an grenzflächenaktiver Substanz ausgesetzt. Die resultierenden Grenzflächenspannungsgradienten bewirken eine Marangoni-Konvektion zu den Stellen der Grenzfläche, die weiter in das Volumen der substanzaufnehmenden Phase reichen. Für die konkave und die konvexe Grenzfläche in Abb. 5.32(a,b) ergibt sich demnach eine entgegengesetzte Strömungsrichtung. An der nahezu ebenen Grenzfläche in Abb. 5.32(c) stellt sich abgesehen von den äußersten Rändern der Grenzfläche keine Vorzugsrichtung ein. Senkrecht zur Beobachtungsebene, d.h. über die Spaltbreite, findet aber durch den Benetzungswinkel am Glas der HS Zelle wieder Meniskuskonvektion statt, die das Wachstum der durchmischten Zone - in der organischen Phase sichtbar als helle Front oberhalb der Grenzfläche - weiter beschleunigt.

Wie die Entwicklung der Standardabweichung der Grauwerte in Abb. 5.33 erkennen lässt, beeinflusst die Grenzflächenkrümmung nicht nur die Form, sondern auch den zeitlichen Verlauf der Marangoni-Konvektion. Nach der intensiven Anfangsphase

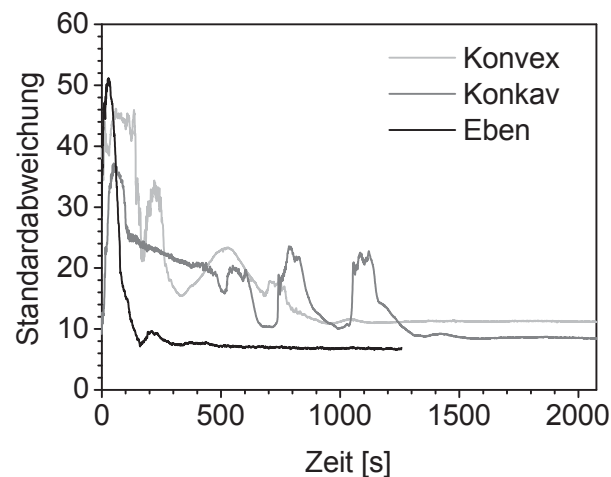


Abbildung 5.33: Zeitliche Entwicklung der Standardabweichung der Grauwertverteilung in der HS Zelle für unterschiedlich gekrümmte Grenzflächen.

können nur für die konkave (dunkelgraue Kurve) und konvexe Grenzfläche (hellgraue Kurve) deutliche Wiederanfahrungen beobachtet werden. Im Fall der nahezu ebenen Grenzfläche (schwarze Kurve) klingt die Aktivität rasch ab.

Während in der HS Zelle die Grenzflächendeformation durch die Füllprozedur erzwungen wurde, betrachtet das nächste Kapitel Tropfen und Blasen im System (Paraffinöl + *Isopropanol*)/Wasser. An diesen von vorneherein gekrümmten Grenzflächen tritt die zeitliche Periodizität besonders ausgeprägt in Form von regelmäßigen Relaxationsoszillationen der Marangoni-Konvektion auf.

5.4.1.3 Tropfen und Blasen

Entwicklung der Konvektion am Tropfen Bei einigen Experimenten in der HS Zelle und in den Küvetten bildeten sich während der Füllprozedur Blasen oder Tropfen, die an der Wand des experimentellen Behälters haften blieben. Ihre typische Größe beträgt 0.1 – 0.5 mm, was einem Volumen von wenigen Nanolitern entspricht. In Abb. 5.32(a) ist ein solcher Tropfen durch eine weiße Markierung gekennzeichnet. Ist der Abstand dieser Tropfen zur Grenzfläche des Zweischichtsystems nicht zu groß, können an der Tropfenoberfläche periodische Wiederanfahrungen von Marangoni-Konvektion beobachtet werden. Innerhalb eines Wiederanfuchungszyklus durchläuft die Konvektion charakteristische Stadien. Abb. 5.34 zeigt diese charakteristischen Stadien für den „Tropfen 1“, der in Abb. 5.32(a) markiert ist.

Der Zyklus beginnt mit dem Anlaufen der Marangoni-Konvektion in Abb. 5.34(a). Auf beiden Seiten des Tropfens bildet sich ein kleiner Wirbel, der bis zum Ma-

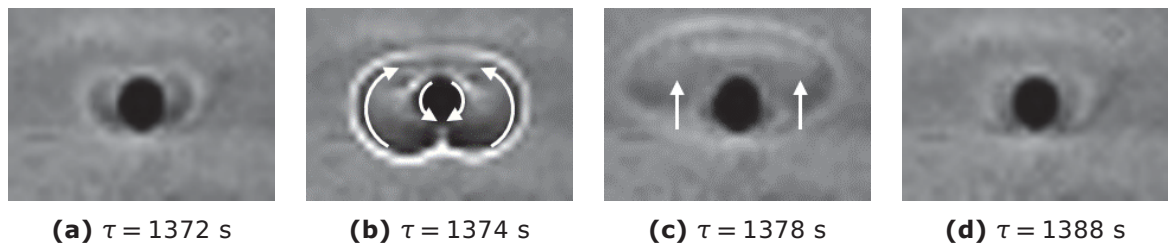


Abbildung 5.34: Wiederaufbauzyklus an einem Paraffinöl-Tropfen in der wässrigen Phase, siehe Abb. 5.32(a). Die weißen Pfeile deuten die qualitative Strömungsrichtung für die aktive (a,b) und Relaxationsphase (c,d) an. Die Breite des gezeigten Ausschnitts beträgt 2.4 mm.

ximum der Marangoni-Konvektion in Abb. 5.34(b) angefacht wird. Die Strömung wird offensichtlich durch die Bedingungen in der Umgebung des Tropfens verursacht. Aufgrund des Stoffübergangs von Isopropanol an der darüberliegenden Grenzfläche des Zweischichtsystems befindet sich der Tropfen in einem vertikalen Konzentrationsgradienten. Somit ist er an der Oberseite einer höheren Isopropanolkonzentration und damit einer niedrigeren Grenzflächenspannung und Dichte ausgesetzt als an der Unterseite. Die Marangoni-Konvektion an der Tropfenoberfläche ist demnach abwärts gerichtet und transportiert leichtere isopropanolreiche Flüssigkeit in tiefere Regionen. Die anfänglich stabile Dichteschichtung der wässrigen Phase wird dadurch gestört, so dass der zusätzliche Auftrieb die Rückströmung in der Umgebung des Tropfens beschleunigt. Diese intensive Durchmischung baut den vertikalen Konzentrationsgradienten in der Umgebung des Tropfens ab, bis die Marangoni-Konvektion zusammenbricht. In der nachfolgenden Relaxationsphase in Abb. 5.34(c) wird der Konzentrationsgradient durch Diffusion und Dichtekonvektion, die die durchmischte leichtere Flüssigkeit nach oben befördert, wiederhergestellt. Abb. 5.34(d) zeigt das Ende der Relaxationsphase, an das sich der nächste Marangoni-Zyklus anschließt. Ein ähnlicher Mechanismus wurde bereits in [128] für andere Fluidkombinationen beobachtet, im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten die Relaxationsoszillationen jedoch erstmalig durch einen direkten Vergleich mit numerischen Simulationen (S. Aland, vgl. Kap. 5.4.1.4) an Tropfengeometrien bestätigt werden.

Die Intensität der Marangoni-Konvektion, die den Konzentrationsgradienten in der Umgebung des Tropfens verändert, kann wieder durch die Standardabweichung der Grauwertverteilung in Abb. 5.35 beschrieben werden. Der Detailausschnitt vergrößert drei Zyklen am Tropfen 1 und lässt das Sägezahnprofil dieses zeitlichen Verlaufs erkennen. Der steile Anstieg der Standardabweichung entspricht der kurzen, impulsiven Phase der Marangoni-Konvektion. Der Wiederaufbau des Konzentrationsgradienten in der Relaxationsphase dauert aufgrund der langsameren Prozesse von

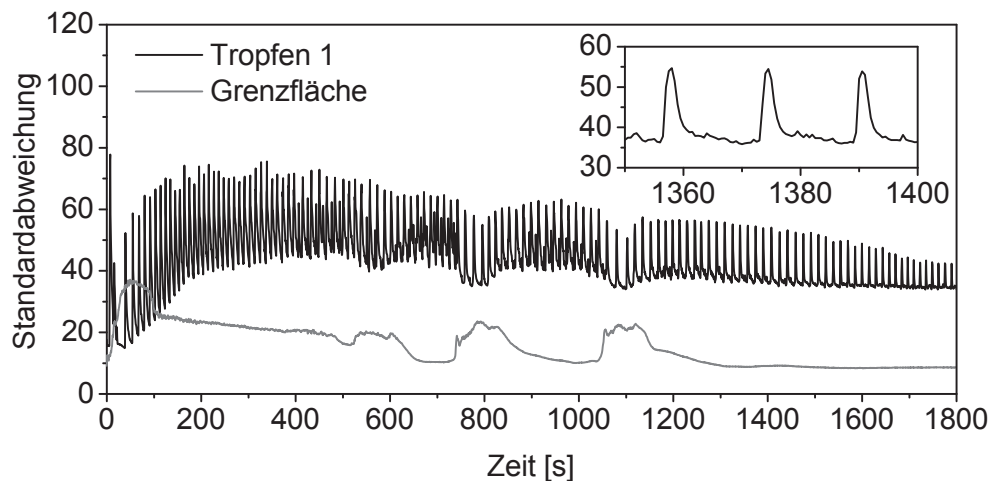


Abbildung 5.35: Zeitlicher Verlauf der Standardabweichung der Grauwertverteilung für Tropfen 1, vgl. Abb. 5.32(a), und die darüberliegende Grenzfläche des Zweischichtsystems. Der Detailausschnitt vergrößert drei Zyklen am Tropfen 1.

Diffusion und Dichtekonvektion länger an. Dieser wiederholte Ablauf von Verbrauch und Restauration der Marangoni-Triebkraft ist demnach ebenfalls durch einen Relaxationsszillationsmechanismus gekennzeichnet. Das Hauptdiagramm zeigt, dass Tropfen 1 über eine halbe Stunde hinweg etwa hundert regelmäßige Oszillationszyklen durchläuft (schwarze Kurve). Da sich dieser Tropfen nahe an der Grenzfläche des Zweischichtsystems befindet, ist sein zeitlicher Verlauf zu einem gewissen Grad von der darüberliegenden großskaligen Marangoni-Konvektion beeinflusst. Deshalb ist die Konvektionsintensität an der Grenzfläche des Zweischichtsystems (konkaver Fall in Abb. 5.33) hier zum Vergleich noch einmal aufgetragen (graue Kurve). Es lässt sich erkennen, dass während der aktiven Marangoni-Konvektion des Zweischichtsystems, d.h. bei einem Anstieg der grauen Kurve, die Frequenz der Relaxationsszillationen an Tropfen 1 sinkt. Durch die zusätzliche Durchmischung dauert es länger, bis der Konzentrationsgradient am Tropfen für das Einsetzen des nächsten Oszillationszyklus wiederhergestellt ist.

Abhängigkeit vom Konzentrationsgradienten Mit dem Fortschreiten des Konzentrationsgradienten des Zweischichtsystems in die Bulkflüssigkeit setzt die Konvektion neben Tropfen 1 auch an anderen Tropfen ein, die sich in größerem Abstand zur Grenzfläche befinden (Tropfen 2–4 in Abb. 5.36(a)). Da der Konzentrationsgradient mit dem Abstand zur Grenzfläche abfällt, reduziert sich auch der Kontrast der Konzentrationsschlieren, die durch die Marangoni-Konvektion gebildet werden, für Tropfen 2–4 in Abb. 5.36(a). Im zeitlichen Verlauf der Standardabweichung in Abb. 5.36(b) sinkt daher die Amplitude der Oszillation von Tropfen 1 zu 3 ab. Zudem lässt dieses Diagramm erkennen, dass auch die Oszillationsfrequenz von der

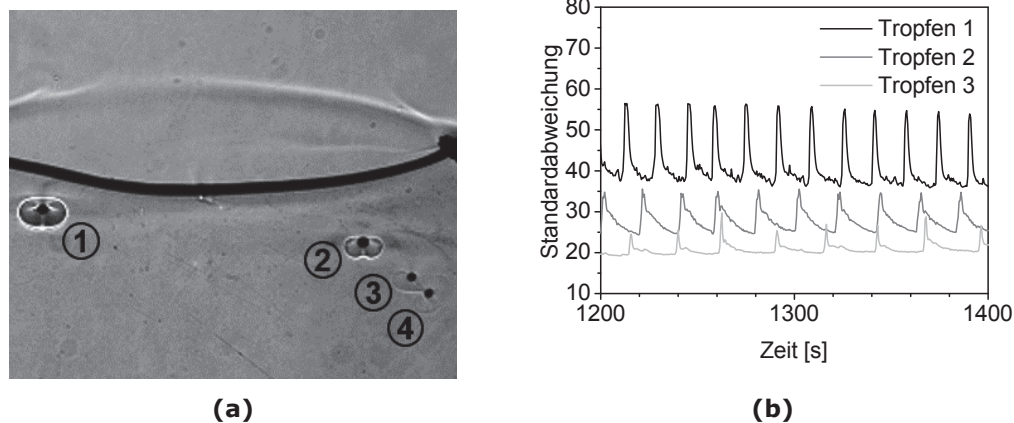


Abbildung 5.36: Relaxationsoszillationen für verschiedene Tropfen in der wässrigen Phase: (a) Shadowgraph-Aufnahme der aktiven Phase für weitere Tropfen, die Breite des gezeigten Ausschnitts beträgt 15 mm, (b) zeitlicher Verlauf der Standardabweichung der Grauwertverteilung für Tropfen 1–3.

Tropfenposition, d.h. vom Konzentrationsgradienten beeinflusst ist. Die Entwicklung der Konvektion an Tropfen 4 ist hier nicht mit aufgetragen, da sie stark von dem nahe darüberliegenden Tropfen 3 beeinflusst ist, vgl. Abb. 5.38, 5.39.

Der wirkende Konzentrationsgradient ist jedoch nicht nur von der Tropfenposition, sondern auch von der Zeitdauer des Experiments abhängig. Deshalb ist in Abb. 5.37(a) die Frequenz der Relaxationsoszillationen für Tropfen 1–3 über der Zeit nach Beenden des Füllvorgangs aufgetragen. Die Frequenz $f = 1/\tau_p$ ist dabei

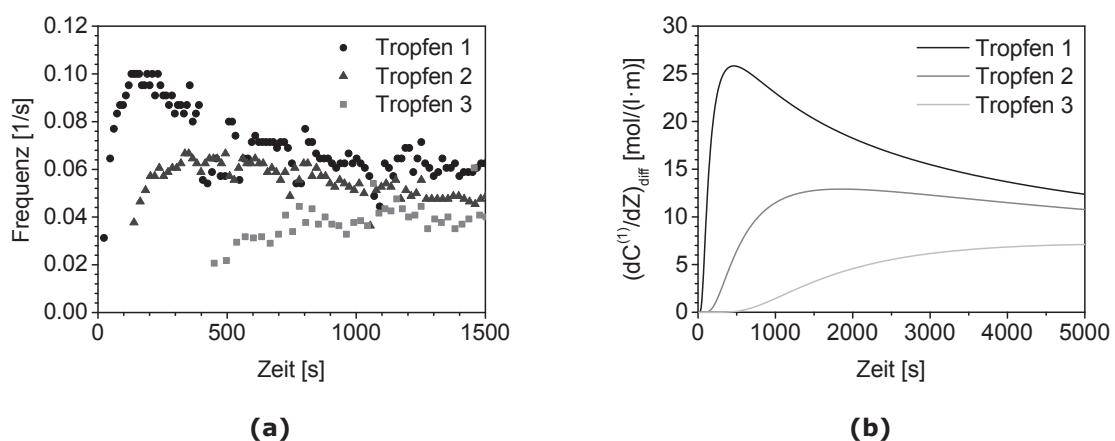


Abbildung 5.37: Gegenüberstellung des zeitlichen Verlaufs der Oszillationsfrequenz für Tropfen 1–3 (a) und des Konzentrationsgradienten $(dC^{(1)}/dZ)_{diff}$ für diffusiven Stoffübergang am Zweischnittsystem (b).

als die inverse Periodendauer τ_p , d.h. der Zeit zwischen zwei benachbarten Peaks der Standardabweichung, definiert. In Abhängigkeit von der Tropfenposition erge-

ben sich charakteristische Verläufe der Oszillationsfrequenz. Die Kurve für Tropfen 1 (schwarze Kreise) steigt rasch auf ein Maximum von $0.1/s$ an und sinkt anschließend wieder ab. Die diskreten Werte der Frequenz resultieren aus der Bildrate der Shadowgraph-Aufnahmen von 2 Hz. Tropfen 2 (dunkelgraue Dreiecke) zeigt einen vergleichsweise flacheren Verlauf der Oszillationsfrequenz, bei Tropfen 3 (hellgraue Quadrate) ist in der Zeitdauer des Experiments kein eindeutiges Maximum zu erkennen.

Da der anliegende Konzentrationsgradient die Relaxationsoszillationen an den Tropfen verursacht, soll dessen orts- und zeitabhängiger Verlauf zur Interpretation der Frequenzwerte herangezogen werden. Für den diffusiven Stoffübergang zwischen zwei unendlich ausgedehnten Phasen existiert eine analytische Lösung (Gl. 2.9 in Kap. 2.1.3). Abb. 5.37(b) zeigt den so berechneten Konzentrationsgradienten als Funktion der Zeit für einen Abstand zur Grenzfläche entsprechend Tropfen 1 (1 mm, schwarze Kurve), Tropfen 2 (2 mm, dunkelgraue Kurve) und Tropfen 3 (3.6 mm, hellgraue Kurve). Die Kurvenverläufe stimmen qualitativ sehr gut mit der Entwicklung der Oszillationsfrequenz aus Abb. 5.37(a) überein. Dieser Vergleich lässt vermuten, dass der anliegende Konzentrationsgradient die Charakteristik der Relaxationsoszillationen bestimmt und leichte Veränderungen von anderen Parametern wie der Viskosität der Flüssigkeiten oder der Tropfengröße im Laufe des Stoffübergangs einen eher untergeordneten Einfluss haben. Ist der Tropfen einem größeren Konzentrationsgradienten ausgesetzt, ergeben sich höhere Geschwindigkeiten sowohl für die Marangoni- als auch für die Dichtekonvektion am Tropfen. Dadurch laufen die Prozesse sowohl in der aktiven Phase als auch in der Relaxationsphase beschleunigt ab.

Zur Gegenüberstellung mit der Oszillationsfrequenz wurde für den diffusiven Konzentrationsgradienten in Abb. 5.37(b) ein größerer Zeitbereich gewählt, da die Marangoni-Konvektion an der Grenzfläche im Vergleich zum rein diffusiven Prozess eine beschleunigende Wirkung auf den Stoffübergang im Zweischichtsystem hat [74]. Sie beeinflusst zwar auch die Form des vertikalen Konzentrationsverlaufs [71], dieser Aspekt wird für die näherungsweise Betrachtung in Abb. 5.37 jedoch vernachlässigt.

Wechselwirkung zwischen zwei Tropfen Wie im vorausgehenden Abschnitt erläutert kann die Approximation über die analytische Lösung des diffusiven Stoffübergangs das tatsächliche Konzentrationsfeld nicht vollständig erfassen. Auch in der näheren Umgebung der Tropfen treibt die intensive Durchmischung in der aktiven Phase den Konzentrationsgradienten weiter in die Bulkflüssigkeit voran. Dadurch können sogar Relaxationsoszillationen an benachbarten Tropfen angeregt

werden. Abb. 5.38 verdeutlicht eine solche Wechselwirkung zwischen Tropfen 3 und 4. An Tropfen 3 wirkt aufgrund seines geringeren Abstands zur Grenzfläche des

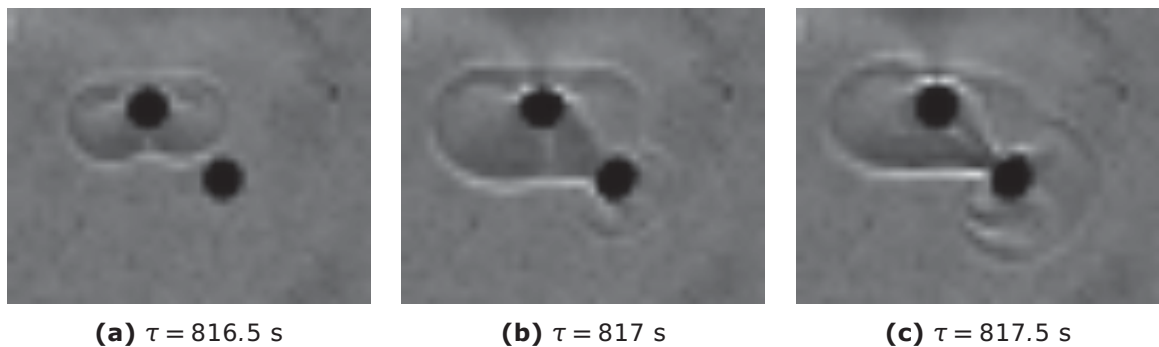


Abbildung 5.38: Wechselwirkung der Marangoni-Konvektion zwischen Tropfen 3 und 4. Die Position der Tropfen im Zweischichtsystem kann aus Abb. 5.36(a) entnommen werden. Die Breite des gezeigten Ausschnitts beträgt 2.8 mm.

Zweischichtsystems ein höherer Konzentrationsgradient. Deshalb geht das Anlaufen der Marangoni-Konvektion in Abb. 5.38(a) von diesem Tropfen aus. Die Ausdehnung der durchmischten Zone erreicht in (b) Tropfen 4 und bringt isopropanolreiche Flüssigkeit an die linke Oberseite des Tropfens, wodurch auch hier Marangoni-Konvektion initiiert wird. Dieser Marangoniwirbel saugt in (c) weiter Flüssigkeit mit hoher Konzentration aus der Umgebung von Tropfen 3 an und wird so verstärkt. Anschließend kommt die aktive Phase analog zum Einzeltropfen durch die intensive Durchmischung zum Erliegen.

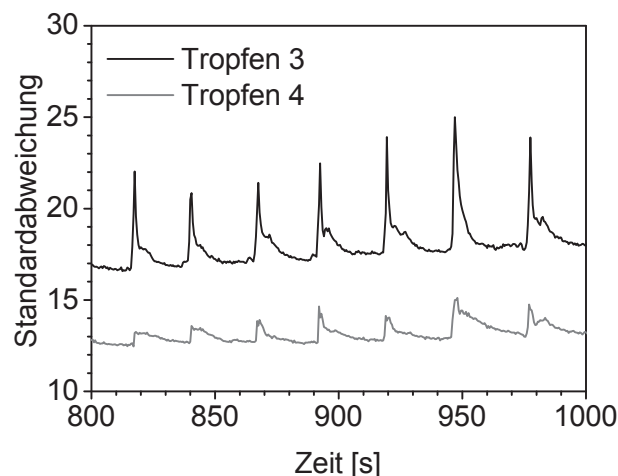


Abbildung 5.39: Zeitlicher Verlauf der Standardabweichung der Grauwertverteilung für die Wechselwirkung von Tropfen 3 und 4.

Wie in Abb. 5.39 zu erkennen ist, überträgt Tropfen 3 durch diese Wechselwirkung gleichsam seine Oszillationsfrequenz auf Tropfen 4. Die Peaks im zeitlichen Verlauf der Standardabweichung stimmen für beide Tropfen nahezu überein, Tropfen 3

eilt dabei leicht voraus. Eine solche Kopplung zwischen zeitlichen oder räumlichen Periodizitäten, bei der durch einen überlagerten Effekt eine bestimmte Frequenz aufgeprägt wird, ist ein bekanntes Phänomen in nichtlinearen Systemen [181].

Weitere Tropfen und Blasen Die Relaxationsoszillationen sind nicht nur auf die gezeigten Paraffinöltropfen in der wässrigen Phase beschränkt, sondern konnten in verschiedenen Experimenten am System (Paraffinöl + *Isopropanol*)/Wasser beobachtet werden. Auch für die umgekehrte Kombination von Tropfen- und umgebender Flüssigkeit in Abb. 5.40(a), d.h. ein Wassertropfen in der organischen Phase, bilden sich periodische Wiederanfahrungen der Marangoni-Konvektion. Durch

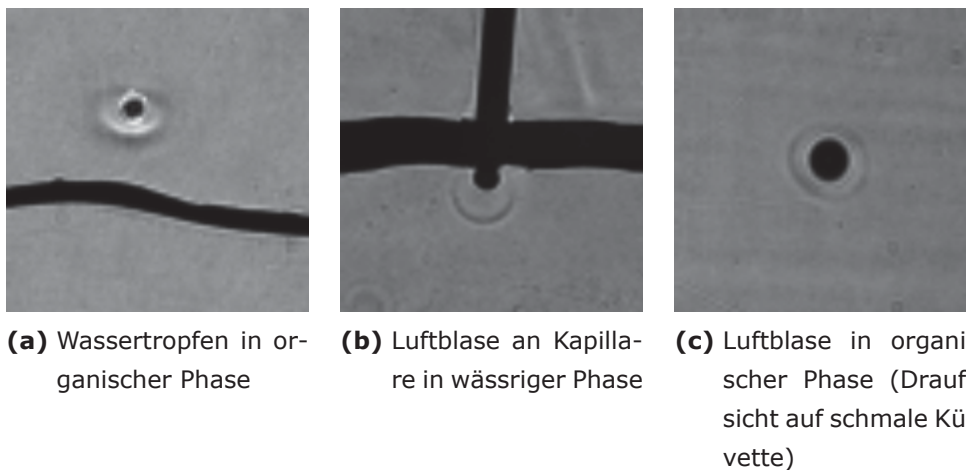


Abbildung 5.40: Aktive Phase der Relaxationsoszillationen für weitere Tropfen und Blasen; die Größe der gezeigten Ausschnitte beträgt 5 mm × 5 mm.

den Stoffübergang von Isopropanol im Zweischichtsystem sind in der organischen Phase qualitativ die selben Voraussetzungen hinsichtlich des vertikalen Konzentrationsgradienten und der anfänglich stabilen Dichteschichtung vorhanden. Die beobachtete Frequenz der Relaxationsoszillationen ist jedoch viel geringer (ca. um den Faktor 10), wenn die umgebende Phase aus Paraffinöl besteht. Dieser Unterschied wird vermutlich durch die höhere Viskosität des Paraffinöls verursacht, die sowohl Konvektions- als auch Diffusionsprozesse verlangsamt. Zudem beträgt die Dichteänderung des Paraffinöls mit steigender Isopropanolkonzentration nur ca. 1/3 des Werts in der wässrigen Phase (vgl. Tab. A.4, Anhang A.4).

Um die Robustheit und den Mechanismus der Relaxationsoszillationen zu überprüfen, wurde zusätzlich die Konvektion an Luftblasen sowohl in der wässrigen als auch in der organischen Phase untersucht. Die Luftblase in der organischen Phase in Abb. 5.40(c) befindet sich direkt unterhalb des Abdeckglases der schmalen Küvette; die Shadowgraph-Aufnahme ist hier in Draufsicht. In der wässrigen Phase (Abb. 5.40(b)) wurde die Luftblase an der Spitze einer Kapillare eingebracht,

um ihren schwerkraftgetriebenen Aufstieg zu verhindern³. An beiden Blasen finden Relaxationsoszillationen statt, was in Abb. 5.40(b,c) an den kreisförmigen Konzentrationsfronten um die Blasenoberfläche zu erkennen ist. Der zeitliche Verlauf der Relaxationsoszillationen an der Luftblase von Abb. 5.40(b) ist in Abb. 5.43(b) aufgetragen. Im Gegensatz zu den Tropfen ist es offensichtlich gerechtfertigt, den Stoffübergang von Isopropanol in die Luftblase zu vernachlässigen. Da in beiden Fällen der gleiche Typ von Relaxationsoszillationen auftritt, kann angenommen werden, dass der Stoffübergang in die Tropfen ebenfalls eine untergeordnete Rolle spielt. Dies wird gestützt durch die Tatsache, dass das Tropfenvolumen sehr klein ist, so dass die Flüssigkeit im Tropfeninneren schnell die Gleichgewichtskonzentration zur umgebenden Phase erreicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Wechselspiel zwischen Abbau und Regeneration des vertikalen Konzentrationsgradienten die wahrscheinlichste Ursache für die Relaxationsoszillationen an den Tropfen und Blasen ist. Allerdings ist aus der Literatur (vgl. Kap. 2.4.2) bekannt, dass an der Grenzfläche adsorbierte Tenside ebenfalls periodische Zusammenbrüche und Wiederanfachungen der Marangoni-Konvektion verursachen können. Zwar wurde im Paraffinöl/Wasser-System mit Isopropanol ein einfacher Alkohol als grenzflächenaktiver Stoff ausgewählt, doch kann der Einfluss einer Adsorptions-/Desorptionskinetik auch hier nicht von vorneherein vollständig ausgeschlossen werden. Zudem sind die Experimente aufgrund der hohen Grenzflächenspannung zwischen Paraffinöl und Wasser empfindlich gegenüber Verunreinigungen (vgl. Kap. 4.1), die ebenfalls stark an der Grenzfläche adsorbieren können. Um eine solche Ursache auszuschließen, wurden auch für dieses System in einem Kooperationsprojekt numerische Simulationen durchgeführt. Dazu wurde ein vereinfachtes mathematisches Modell betrachtet ([59], vgl. Kap. 5.4.1.4), das jedoch alle nötigen physikalischen Effekte beinhaltet, um den vorgeschlagenen Mechanismus zu beschreiben.

5.4.1.4 Vergleich mit Simulationen an Tropfen und Blasen

Mathematisches Modell Für die Simulationen ([59], S. Aland, TU Dresden) zu den Relaxationsoszillationen an einer Tropfen-/Blasengeometrie in der HS Zelle wurde ein *diffuse interface model* [182, 183] eingesetzt. Wie bereits in Kap. 5.1.2 wurde zur Beschreibung der Strömung ein spaltgemittelttes 2D HS Modell angenommen. Betrachtet wird ein Tropfen bzw. eine Blase in einer umgebenden wässrigen Isopropanol-Lösung, vgl. Abb. 5.41.

³ Um das Einsetzen der Kapillare zu vereinfachen, beträgt die Spaltbreite der HS Zelle in diesem Fall $2\epsilon = 3$ mm.

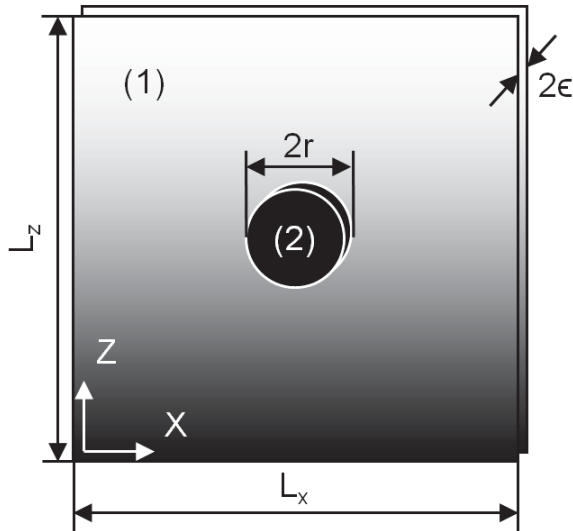


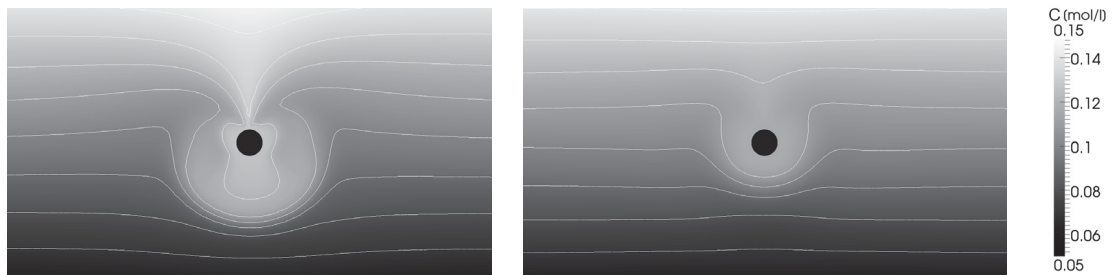
Abbildung 5.41: Skizze der Modellgeometrie (nicht maßstabsgetreu) für die Simulationen zu den Relaxationsoszillationen an einem Tropfen/einer Blase (2) in der wässrigen Phase (1).

Die experimentellen Ergebnisse in Kap. 5.4.1.3 zeigen, dass der vertikale Konzentrationsgradient ($dC^{(1)}/dZ$) in der umgebenden Phase für die Relaxationsoszillationen entscheidend ist. Als einfacher Fall wird deshalb ein anfänglich linearer Konzentrationsverlauf $C^{(1)}(Z)$ über das gesamte Gebiet vorausgesetzt, d.h. $(dC^{(1)}/dZ) = \text{konst.}$ Im 2D Modell nimmt der Tropfen/die Blase eine zylindrische Form zwischen den Platten der HS Zelle an. Die Grenzflächenspannung und die Dichte der Lösung hängen analog zu Gl. (2.10, 2.11)

linear von der Isopropanolkonzentration ab, Adsorption und Stoffübergang an der Tropfen-/Blasenoberfläche werden vernachlässigt.

Die Simulationen basieren auf zwei unterschiedlichen Parametersätzen, die einem Paraffinöltropfen (vgl. Tab. A.4, Anhang A.4) bzw. einer Luftblase (vgl. Tab. A.5, Anhang A.4) in einer wässrigen Isopropanol-Lösung entsprechen. Der Durchmesser des Tropfens und der Blase wurde mit $2r = 0.3 \text{ mm}$ an die Größe von Tropfen 1 in Kap. 5.4.1.3 angepasst. Für den vertikalen Konzentrationsgradienten wurde der Wert des diffusiven Stoffübergangs $(dC^{(1)}/dZ)_{diff} = 25 \text{ mol}/(\text{l}\cdot\text{m})$ bei einer Zeit von 600 s und einem Abstand zur Grenzfläche von 1 mm eingesetzt. Der Abstand von 1 mm wurde wieder entsprechend der Position von Tropfen 1 zur darüberliegenden Grenzfläche gewählt. Die Zeit von 600 s liegt in der Nähe des Maximums von $(dC^{(1)}/dZ)_{diff}$ (siehe Abb. 5.37(b), schwarze Kurve). Dieser Konzentrationsgradient sollte daher ausreichen, um die im Experiment beobachtete Marangoni-Konvektion auszulösen.

Simulationsergebnisse In der Tat sind die Simulationen dazu in der Lage, die periodischen Zusammenbrüche und Wiederanfahrungen der Marangoni-Konvektion abzubilden [59]. Abb. 5.42 zeigt zwei Momentaufnahmen der Konzentrationsverteilung um den Tropfen für einen Zeitpunkt aktiver Marangoni-Konvektion (a) und am Ende der Relaxationsphase (b), was in etwa Abb. 5.34(b) bzw. (d) im Experiment entspricht. Die beobachtete Struktur der Konzentrationsverteilung stimmt mit dem Mechanismus überein, der in Kap. 5.4.1.3 vorgeschlagen wurde. Im aktiven Stadi-



(a) Aktive Phase der Marangoni-Konvektion entsprechend dem lokalen Maximum bei $\tau = 57$ s in Abb. 5.43(a)

(b) Ende der Relaxationsphase entsprechend dem lokalen Minimum bei $\tau = 103$ s in Abb. 5.43(a)

Abbildung 5.42: Numerisch von S. Aland berechnete Konzentrationsverteilungen des Isopropanol um einen Paraffinöltropfen in einer wässrigen Lösung [59]. Der gezeigte Ausschnitt des Rechengebiets beträgt $5.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$.

um ist an der Tropfenoberseite die starke Anströmung isopropanolreicher Flüssigkeit sichtbar. Um den Tropfen herum bildet sich die durchmischte Zone aus. Die Isolinen der Konzentration umschließen den Tropfen mit fortschreitender Durchmischung immer mehr, so dass die Grenzflächenkonvektion letztendlich zusammenbricht. In der anschließenden Relaxationsphase findet nur eine sehr schwache Marangoni-Strömung statt, zusammen mit Diffusion und schwerkraftgetriebener Konvektion in der wässrigen Phase. Am Ende der Relaxationsphase nähern sich die Isolinen wieder einer horizontalen Form an. Dies zeigt die Regeneration des vertikalen Konzentrationsgradienten an, d.h. nun ist wieder ausreichend Marangoni-Triebkraft vorhanden um die Grenzflächenströmung zu verstärken und der nächste aktive Zyklus setzt ein.

Die zeitliche Entwicklung der Relaxationsoszillationen in den Simulationen ist in Abb. 5.43(a) anhand der mittleren Isopropanolkonzentration an der Oberfläche des Paraffinöltropfens (schwarze Kurve) und der Luftblase (graue Kurve) dargestellt. In der aktiven Phase wird in der Anströmzone der Marangoni-Konvektion isopropanolreiche Flüssigkeit an die Tropfenoberfläche gesaugt, wodurch die mittlere Grenzflächenkonzentration stark ansteigt. Da der anfängliche Konzentrationsgradient über das gesamte Gebiet hinweg als konstant vorausgesetzt wird, ist die Marangoni-Konvektion im ersten Zyklus am intensivsten, während die nachfolgenden Perioden aus einem vorgemischten Zustand anlaufen. In den zwischenliegenden Relaxationsphasen sinkt die Konzentration an der Grenzfläche langsam ab, da sich das System wieder etwas dem Anfangszustand annähert. Analog zum Experiment kann eine Vielzahl von wiederholten Relaxationsoszillationen beobachtet werden.

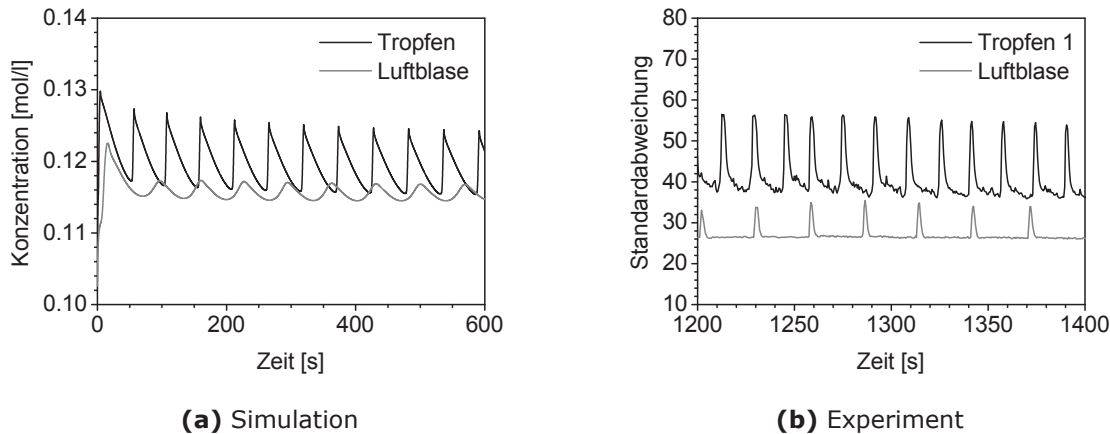


Abbildung 5.43: Relaxationsoszillationen an einem Paraffinöltropfen bzw. einer Luftblase in einer wässrigen Isopropanol-Lösung. Die numerischen Ergebnisse in (a) zeigen die mittlere Isopropanolkonzentration an der Tropfen- bzw. Blasenoberfläche (S. Aland, [59]), die experimentellen Ergebnisse in (b) die Standardabweichung der Grauwertverteilung für Tropfen 1 und die Blase in Abb. 5.40(b).

Die experimentellen Ergebnisse sind in Abb. 5.43(b) noch einmal zum direkten Vergleich aufgetragen. Dabei ist zu beachten, dass die beiden Abbildungen 5.43(a,b) aus Gründen der Zugänglichkeit unterschiedliche Größen zeigen. Die mittlere Isopropanolkonzentration an der Tropfen- bzw. Blasenoberfläche aus den Simulationen ist der Standardabweichung der Grauwertverteilung aus den experimentellen Shadowgraph-Aufnahmen gegenübergestellt. Demzufolge ergibt sich eine etwas abweichende Form des zeitlichen Verlaufs in Abb. 5.43(a,b). Der abgebildete Zeitbereich in (b) ist aus dem späteren Verlauf des Experiments, da die Konvektion um den Tropfen/die Blase hier weniger durch die Marangoni-Konvektion an der darüberliegenden Grenzfläche beeinflusst ist. Die Relaxationsoszillationen der Simulationsrechnungen stimmen qualitativ mit dem Experiment überein. In Abb. 5.43(a) sind Frequenz und Amplitude für die Simulation der Luftblase geringer als für den Paraffinöltropfen. Dies gilt auch für das Experiment (b). Hier bewirkt die weniger intensive Konvektion um die Luftblase einen niedrigeren Kontrast der Konzentrationsfront der durchmischten Zone (vgl. Abb. 5.40(b)). Ein direkter Vergleich wird im Experiment allerdings erschwert, da beispielsweise ein zusätzlicher Einfluss der Kapillare berücksichtigt werden muss. Dadurch verändert sich zu einem gewissen Grad die Anströmung der isopropanolreichen Flüssigkeit auf der Oberseite der Luftblase.

Die Größenordnung der Oszillationsfrequenz in den Simulationen ist im Hinblick auf die Vereinfachungen im zugrunde liegenden theoretischen Modell zufriedenstellend. Neben den Linearisierungen für die Abhängigkeit der Grenzflächen- bzw. Oberflächenspannung und der Dichte der wässrigen Lösung von der Isopropanolkonzentration, und allgemeinen Unsicherheiten in den Materialparametern, ist das

2D HS Modell eine wesentliche Ursache für die auftretenden Abweichungen. Da die Tropfengröße (0.3 mm) deutlich kleiner ist als die Spaltbreite der HS Zelle (1 mm), berührt im Experiment nur eine Seite des Tropfens die Behälterwand, während das mathematische Modell eine zylindrische Form des Tropfens im HS Spalt annimmt. Im Experiment liegen somit signifikante 3D Effekte vor, die die zeitliche Entwicklung möglicherweise beschleunigen. Nichtsdestotrotz eignet sich das vereinfachte mathematische Modell, um das Auftreten der Relaxationsoszillationen auf der Basis des vorgeschlagenen Mechanismus grundsätzlich zu überprüfen – mit dem Vorteil eines stark reduzierten Rechenaufwandes im Vergleich zu vollen 3D Simulationen.

5.4.1.5 Diskussion der zeitlichen Periodizität im Stoffübergangssystem

Die Simulationen erlauben wichtige Schlussfolgerungen zum Einfluss einer Adsorptions-/Desorptionskinetik. Zwar ist denkbar, dass im System (Paraffinöl + *Isopropanol*)/Wasser Teile der beobachteten Dynamik, z.B. das Absterben der Marangoni-Konvektion, zu einem gewissen Grad von solchen Effekten unterstützt werden. So sind sicherlich auch aufwändigere Modelle, die von nichtlinearen Adsorptionsisothermen ausgehen, in der Lage, die Relaxationsoszillationen zu reproduzieren. Als primäre Ursache für die Periodizität der Marangoni-Konvektion kann eine Adsorptions-/Desorptionskinetik des Isopropanols oder eventueller Verunreinigungen im System jedoch ausgeschlossen werden, da das hier verwendete Modell eine Anreicherung von gelöster Substanz an der Grenzfläche vernachlässigt. Dieses einfache Modell unterstreicht somit, dass der Durchmischungseffekt der Marangoni-Konvektion in der umgebenden wässrigen Phase für den Zusammenbruch der aktiven Phase wesentlich ist. Zudem bestätigen die Simulationen die Schlussfolgerung aus den Experimenten mit Luftblasen, dass der Stoffübergang in den Tropfen ebenfalls nicht der bestimmende Faktor ist. Anhand der Konvektionsstruktur in den experimentellen Shadowgraph-Aufnahmen und der zeitlichen Charakteristik der Tropfen-Relaxationsoszillationen konnte in Kap. 5.4.1.3 das Zusammenspiel von Marangoni-Konvektion in der aktiven Phase mit Diffusion und Dichtekonvektion in der Relaxationsphase beschrieben werden. Die Simulationsergebnisse geben diese Beobachtungen wieder. Der vorgeschlagene Mechanismus der Relaxationsoszillationen basierend auf einer Wechselwirkung zwischen Verbrauch und Regeneration des vertikalen Konzentrationsgradienten in der Tropfenumgebung kann demnach als berechtigt angesehen werden.

Die zeitliche Entwicklung der Marangoni-Konvektion an den Tropfen ist nicht nur als alleinstehendes Phänomen interessant. Das universelle Auftreten der Relaxationsoszillationen für verschiedene Tropfen und Blasen im System (Paraffinöl + *Isopropanol*)/Wasser legt nahe, dass ein vergleichbarer Mechanismus auch bei den pe-

riodischen Zusammenbrüchen und Wiederanfahrungen im Zweischichtsystem mit gekrümmter Grenzfläche wirksam ist. Da die Tropfen sowohl eine definierte Grenzflächenkrümmung aufweisen als auch mit ihrem Durchmesser eine sehr kleine charakteristische Längenskala der Marangoni-Konvektion festlegen, nimmt die zeitliche Periodizität gegenüber dem Zweischichtsystem in der Küvette oder in der HS Zelle eine ausgesprochen regelmäßige Form an. Dennoch sind die Bedingungen der geometrischen Begrenzung, der intensiven Durchmischung durch die Marangoni-Konvektion und der begünstigten Instabilität durch die Grenzflächenkrümmung auch dort gegeben. Diese Argumentation wird durch das Ausbleiben einer ausgeprägten zeitlichen Periodizität bei einer nahezu ebenen Grenzfläche (vgl. Kap. 5.4.1.2) gestützt. Im Fall einer vollkommen ebenen Grenzfläche müsste der vertikale Konzentrationsgradient über die gesamte durchmischte Zone durch Diffusion wiederhergestellt werden. Dies konnte innerhalb der Laufzeit der Experimente nicht beobachtet werden, da die charakteristische Zeit der Diffusion in der substanzabgebenden Phase $\tau_{diff} \sim H_{mix}^2/D^{(2)}$ über die Höhe der durchmischten Zone H_{mix} in der Größenordnung mehrerer Stunden liegt. Mit ausgeprägter Grenzflächenkrümmung können sich die Grenzflächenspannungsgradienten leicht regenerieren, da die höherliegenden Stellen der Grenzfläche praktisch aus der durchmischten Zone herausragen. Die Grenzflächenkrümmung ist demnach ein bestimmender Faktor für die Periodizität der Marangoni-Konvektion im System (Paraffinöl + *Isopropanol*)/Wasser. Dies kann gleichermaßen für andere Flüssigkeitskombinationen gelten, wenn die Kapillarlänge κ nicht zu klein im Vergleich zu den geometrischen Abmessungen des Zweischichtsystems ist.

5.4.2 Reaktiver Stoffübergang

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur zeitlichen Periodizität der Marangoni-Konvektion auf ein reaktives System erweitert, d.h. während des Stoffübergangs werden grenzflächenaktive Substanzen produziert oder verbraucht. Die Marangoni-Konvektion beeinflusst wiederum die Nachlieferung der Reaktanden. Durch diese Kopplung ändern sich die Bedingungen für das Einsetzen der Marangoni-Instabilität [116, 184–190], folglich sind die einfachen Kriterien von Sternling & Scriven [14] (vgl. Kap. 2.3) nicht mehr anwendbar.

Die Komplexität der reaktiven Systeme erschwert zwar eine universelle Interpretation der experimentellen Beobachtungen, sie öffnet aber auch ein weites Feld für das Auftreten neuer Phänomene [31]. Die chemische Reaktion beeinflusst neben der Grenzflächenspannung auch die Dichteverteilung in den Bulkflüssigkeiten, wodurch es zu Wechselwirkungen mit Auftriebseffekten kommen kann. Aufgrund der Mehr-

komponentendiffusion der Edukte und Produkte entwickelt sich im hier betrachteten System [150] nicht nur Rayleigh-, sondern auch doppelt diffusive Konvektion. Der Einfluss der doppelt diffusiven Konvektion auf die kritischen Bedingungen für das *Einsetzen* von thermischer Marangoni-Instabilität wurde in [191] experimentell und durch eine lineare Stabilitätsanalyse untersucht. Die Experimente zum hier betrachteten reaktiven System fokussieren sich dagegen auf die *weitere* zeitliche Entwicklung. Dabei zeigt sich [150], dass eine bemerkenswerte Kopplung zwischen Marangoni-Rollzellen und doppelt diffusiven Fingern auftreten kann.

5.4.2.1 Chemisches System

Als Grundlage zum Verständnis der ablaufenden Prozesse beim reaktiven Stoffübergang werden vorab die wesentlichen Eigenschaften des reaktiven Systems erläutert. Das Flüssig-Flüssig-System besteht aus Hexan (obere Phase) und Wasser (untere Phase). Als reaktive Stoffe werden Oktansäure, R-COOH mit $R = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$, in der organischen und Natriumhydroxid (NaOH) in der wässrigen Phase gelöst. Dabei werden unterschiedliche Anfangskonzentrationen der Säure $C_{A0}^{(2)}$ und Base $C_{B0}^{(1)}$ zwischen 0 und 0.5 mol/l eingesetzt. Oktansäure ist in Wasser nur in sehr geringen Mengen löslich. Der Verteilungskoeffizient von Oktansäure zwischen organischen Lösungsmitteln und Wasser hängt stark von ihrer Konzentration und vom pH-Wert ab [192], da der pH-Wert den Dissoziationsgrad der Säure in der wässrigen Phase beeinflusst. In [193] wurde das Verteilungsgleichgewicht bei niedrigen pH-Werten gemessen, bei denen die Säure überwiegend undissoziiert vorliegt. Beispielsweise nimmt der Verteilungskoeffizient H für eine Anfangskonzentration der Oktansäure in Hexan von $C_{A0}^{(2)} = 0.1$ mol/l einen Wert von $H \approx 200$ an, für $C_{A0}^{(2)} = 1$ mol/l ist $H \approx 725$. Demzufolge findet ohne die Erhöhung der Dissoziation durch die chemische Reaktion kein spontaner Stoffübergang der Oktansäure über die Grenzfläche statt. Im Beisein von NaOH läuft an der Grenzfläche folgende Neutralisationsreaktion ab



Eine Vorbedingung für diese Reaktion ist die Diffusion der Reaktanden zur Grenzfläche. Anschließend erfolgt eine Monomerisierung der Oktansäure, die in der organischen Phase typischerweise als Dimer vorliegt (Dimerisierungskonstante ca. $K_D = 6000$ [193]). Der dritte Schritt ist die Dissoziation der Oktansäure. Schließlich geht das Produkt der Neutralisationsreaktion, d.h. das Salz Natriumoktanoat, aufgrund der hohen Löslichkeit in Wasser (34.8 Ma% bei 35 °C [194]) in die wässrige Phase über. Der Stoffübergang des Salzes in die organische Phase wird als vernachlässigbar betrachtet. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass keine Marangoni-

Konvektion entsteht, wenn eine wässrige Natriumoktanoatlösung mit Hexan überschichtet wird.

Weitere wichtige Materialeigenschaften sind hier zusammengefasst:

1. **Dichte der Lösungen:** Die Dichte der wässrigen Phase $\rho^{(1)}$ verringert sich mit fortschreitender Reaktion, da die Dichte einer NaOH-Lösung größer ist als die einer äquimolaren Natriumoktanoatlösung (vgl. Abb. A.2(a), Anhang A.5). Die Dichte der organischen Phase $\rho^{(2)}$ nimmt mit fortschreitender Reaktion, d.h. mit sinkender Oktansäurekonzentration ebenfalls ab (vgl. Abb. A.2(b), Anhang A.5).
2. **Viskosität der Flüssigkeiten:** Hexan hat eine niedrigere Viskosität als Wasser. Die Viskositäten der wässrigen $\mu^{(1)}$ bzw. organischen Phase $\mu^{(2)}$ nehmen mit der Konzentration des gelösten Natriumoktanoats $C_S^{(1)}$ bzw. der gelösten Oktansäure $C_A^{(2)}$ deutlich zu (vgl. Tab. A.8, Anhang A.5).
3. **Grenzflächenaktivität:** Sowohl die Säure als auch das Salz sind grenzflächenaktiv, wobei das Salz die Grenzflächenspannung σ bei gleicher Konzentration etwas stärker herabsetzt, d.h. $d\sigma/dC_S^{(1)} > d\sigma/dC_A^{(2)}$ (vgl. Tab. A.6, Anhang A.5).
4. **Diffusivität in der wässrigen Phase:** Der Diffusionskoeffizient von NaOH in Wasser ist höher als der Diffusionskoeffizient von Natriumoktanoat in Wasser, d.h. $D_B^{(1)} > D_S^{(1)}$ (vgl. Tab. A.7, Anhang A.5).

Gemäß Punkt (1) ist zu erwarten, dass in der organischen Phase Rayleigh-Instabilität (vgl. Kap. 1.1.1, 1.1.2) als Folge des reaktiven Stoffübergangs auftritt. In der wässrigen Phase bildet sich ein statisch stabiler Dichtegradient aus, d.h. zunächst liegt eine leichtere salzreiche Flüssigkeitsschicht über einer schwereren NaOH-reichen Flüssigkeitsschicht. Aufgrund der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten (Punkt 4) kann es, wie in Kap. 5.4.2.4 gezeigt wird, dennoch zu einer schwerkraftgetriebenen Instabilität kommen.

Für die Untersuchungen zur zeitlichen Periodizität des reaktiven Systems wurde eine HS Zelle mit einer Spaltbreite von $2\epsilon = 1$ mm, einer Breite der Grenzfläche von $L_x = 30$ mm und einer vertikalen Orientierung verwendet. Zur Ermittlung des Schwerkräfteinflusses wurden zusätzlich Experimente in einer horizontalen (Abb. 5.52) und kopfstehenden HS Zelle (Abb. 5.54(a)) durchgeführt.

5.4.2.2 Charakteristische Stadien der Konvektion

Im Wesentlichen ist die zeitliche Entwicklung der Konvektion in diesem reaktiven System durch einen periodischen Wechsel zweier Strukturformen – Marangoni-

Rollzellen und Fingerstrukturen – in einem Relaxationsoszillationsmechanismus geprägt. Eine solche Abfolge ist in Abb. 5.44 dargestellt. Die Shadowgraph-Aufnahme in Abb. 5.44(a) zeigt das System kurz nach dem Füllvorgang. Unmittelbar an der Grenzfläche können kleinskalige Marangoni-Strukturen beobachtet werden. Etwa in der Mitte befindet sich die Anströmzone einer übergeordneten großskaligen Rollzelle, d.h. es entsteht eine RC-II. Durch den fortschreitenden Stoffübergang wachsen die beiden seitlichen Abströmregionen der RC-II mit durchmischter Flüssigkeit in (b) weiter an. In (c) bricht die RC-II zusammen, während die kleinskaligen Strukturen bestehen bleiben. Nach einer kurzen Pause wird die RC-II als Doppelwirbel in der Mitte der Grenzfläche wiederangefacht. Die durchmischten Zonen wachsen schnell bis zu dem in (d) gezeigten Stadium an. Die Fingerkonvektion, die zu Beginn nur ansatzweise zwischen zwei RC-II-Zyklen zu erkennen ist (e), kann sich zu späteren Zeiten (f) voll ausbilden. Nach einiger Zeit erscheint jedoch auch hier wieder eine RC-II (g), die anschließend zugunsten der Fingerkonvektion zusammenbricht (h). Die Periodendauer der Zyklen nimmt dabei mit fortschreitender Zeit zu. Dies ist dadurch begründet, dass die treibenden Konzentrationsgradienten im Laufe des reaktiven Stoffübergangs abnehmen.

Des Weiteren fällt auf, dass in Abb. 5.44 die Marangoni-Konvektion in der wässrigen Phase wesentlich deutlicher sichtbar ist als in der organischen. Da die Diffusivität in der organischen Phase aufgrund ihrer niedrigen Viskosität (vgl. Tab. A.8, Anhang A.5) höher ist, sind die Konzentrationsschlieren und demzufolge auch der Kontrast in den Shadowgraph-Aufnahmen geringer. Zudem wirkt dort Rayleigh-Konvektion in der Form von solutalen Dichteschlieren, die aus der verarmten Konzentrationsgrenzschicht auf der organischen Seite der Grenzfläche aufsteigen, vgl. Abb. 5.44(b-d). Die Neutralisationsenthalpie verstärkt diese dichtegetriebene Instabilität zu einem gewissen Grad. Aus Untersuchungen an einem ähnlichen reaktiven System in der HS Zelle [195] ist jedoch bekannt, dass der thermische Beitrag zur Dichteänderung vergleichsweise gering ist. Die Dichteschlieren erscheinen vor allem zu frühen Zeiten des Experiments als Folge der intensiven Marangoni-Konvektion, z.B. in Abb. 5.44(b-d), während sie in Abb. 5.44(e-h) durch die reduzierte Aktivität der Marangoni-Konvektion und den sinkenden Kontrast mit abnehmenden Konzentrationsgradienten in der organischen Phase nicht mehr beobachtet werden können. Gleichzeitig beeinflusst ihre vertikale Strömung die Rollzellenkonvektion. In der wässrigen Phase bildet sich die typische Doppelwirbelstruktur der Marangoni-Rollzelle aus, in der organischen Phase hingegen lösen sich die durchmischten Flüssigkeitsbereiche in den aufsteigenden Dichteschlieren von der Grenzfläche ab.

Die oben beschriebene zeitliche Periodizität tritt innerhalb eines großen, aber dennoch begrenzten Konzentrationsbereichs des reaktiven Systems auf, der in Abb. 5.45

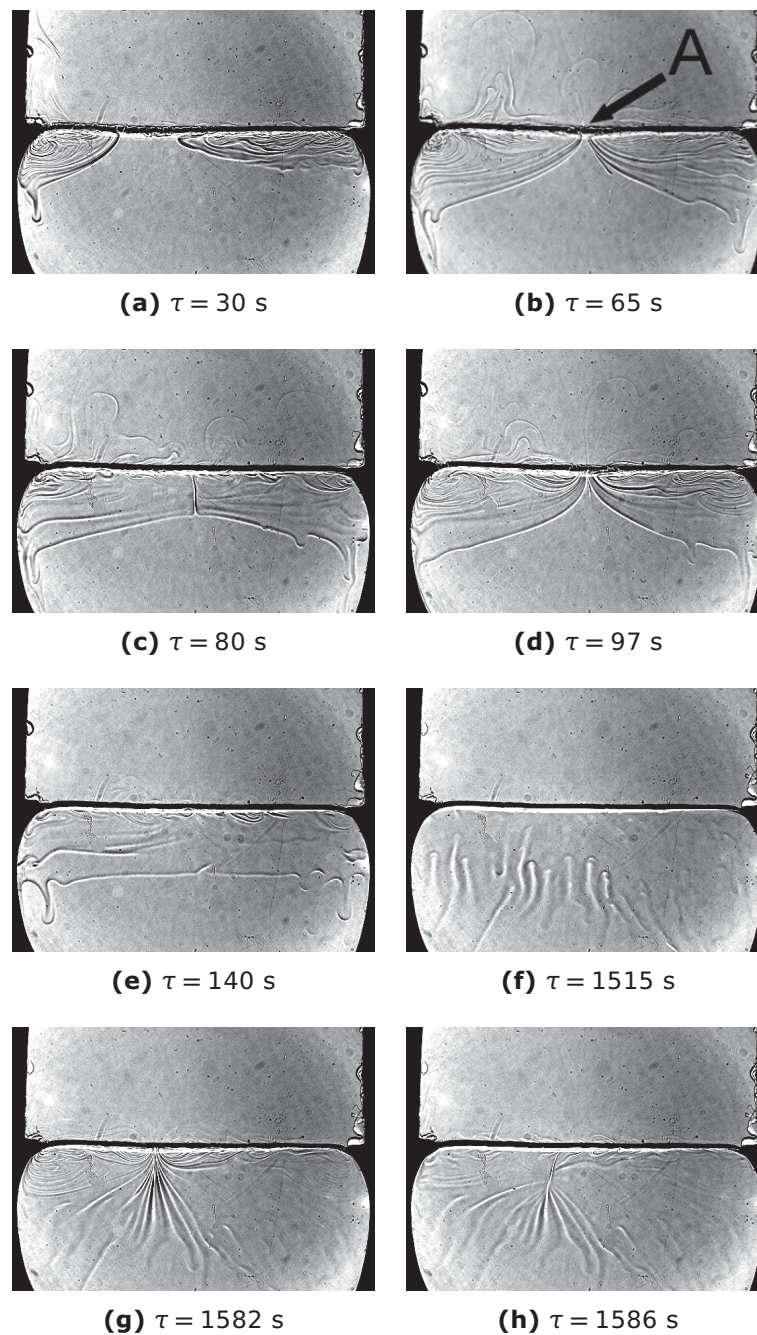


Abbildung 5.44: Zeitliche Entwicklung der Konvektion für den reaktiven Stoffübergang zwischen Hexan und Wasser mit $C_{A0}^{(2)} = 0.25 \text{ mol/l}$ und $C_{B0}^{(1)} = 0.2 \text{ mol/l}$: Marangoni-Rollzellen bei $\tau = 30 \text{ s}$ (a), Anwachsen der RC-II bei $\tau = 65 \text{ s}$ (b), Zusammenbruch der RC-II bei $\tau = 80 \text{ s}$ (c), Wiederaufbau der RC-II bei $\tau = 97 \text{ s}$ (d), Beginn der Fingerkonvektion bei $\tau = 140 \text{ s}$ (e), ausgebildete Fingerkonvektion bei $\tau = 1515 \text{ s}$ (f), zehnte Wiederaufbau der RC-II bei $\tau = 1582 \text{ s}$ (g), Zusammenbruch der RC-II bei $\tau = 1586 \text{ s}$ (h). Die Breite der Grenzfläche beträgt 30 mm. Die Markierung „A“ in (b) kennzeichnet die Anströmzone der RC-II.

durch die schattierte Fläche gekennzeichnet ist. Sind die Anfangskonzentrationen

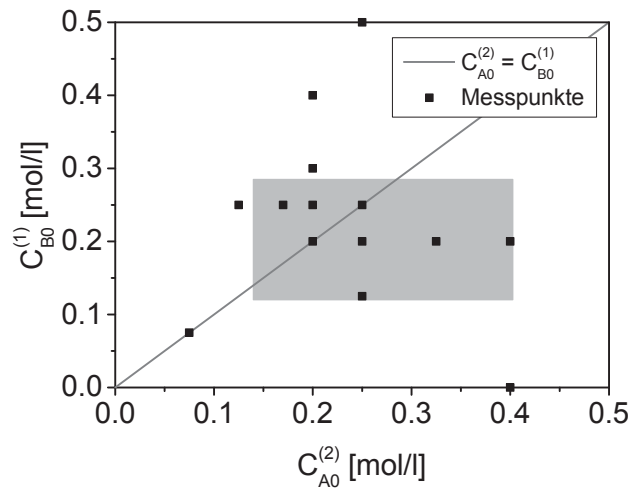


Abbildung 5.45: Phasendiagramm des Systems, d.h. $C_{B0}^{(1)}$ über $C_{A0}^{(2)}$. Die Datenpunkte kennzeichnen die untersuchten Anfangskonzentrationen, die schattierte Region markiert den geeigneten Konzentrationsbereich für die zeitliche Periodizität.

$C_{A0}^{(2)}$ und $C_{B0}^{(1)}$ zu hoch, bildet sich eine Emulsionsschicht an der Grenzfläche, die das Entstehen von sichtbarer Marangoni-Konvektion verhindert. Die Emulsionsschicht tritt vor allem bei erhöhten Basenkonzentrationen auf, da die Ionenstärke der wässrigen Phase das Emulsionsverhalten eines solchen Systems beeinflusst [196]. Die Bildung von Emulsionströpfchen an der Grenzfläche setzt ab einer Anfangskonzentration der Base $C_{B0}^{(1)} = 0.3$ mol/l ein. Ist die Säurekonzentration zu hoch, werden zusätzlich maßgebliche Systemparameter wie die Viskosität (vgl. Tab. A.8, Anhang A.5) oder die Löslichkeit des Salzes in der organischen Phase verändert [197]. Die Anfangskonzentration der Säure wurde auf $C_{A0}^{(2)} \leq 0.4$ mol/l begrenzt, da in diesem Bereich die grundlegenden Merkmale der zeitlichen Entwicklung gleich bleiben. Andererseits treten bei zu kleinen Anfangskonzentrationen $C_{A0}^{(2)}$ und $C_{B0}^{(1)}$ keine oder nur sehr wenige kleine Marangoni-Rollzellen auf. Die Fingerkonvektion entwickelt sich jedoch auch bei sehr niedrigen Konzentrationen der Reaktanten, z.B. $C_{A0}^{(2)} = C_{B0}^{(1)} = 0.075$ mol/l.

5.4.2.3 Regime der Marangoni-Rollzellen

Konzentrationsabhängigkeit Abb. 5.46 zeigt die Charakteristika der Marangoni-Rollzellen im schattierten Konzentrationsbereich von Abb. 5.45. Zur Vergleichbarkeit wurde für das jeweilige Experiment die dritte Wiederanfachung der RC-II ausgewählt. Es sind zwei deutliche Tendenzen für steigende $C_{A0}^{(2)}$ bei konstantem $C_{B0}^{(1)}$ in den Abbildungen 5.46(a,c,e) zu erkennen. Zum Einen reicht die Konvektion mit höherer Säurekonzentration tiefer in die wässrige Bulkphase. Zum Anderen ist die

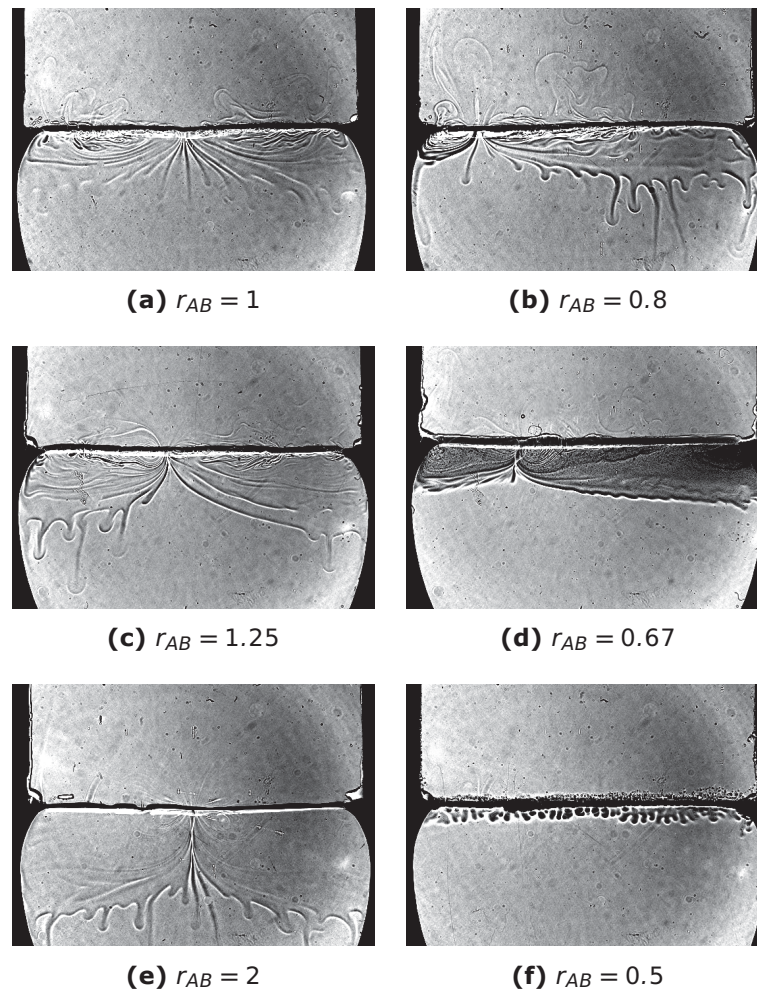


Abbildung 5.46: Charakteristika der Marangoni-Rollzellen bei verschiedenen Säure-Base-Verhältnissen $r_{AB} = C_{A0}^{(2)}/C_{B0}^{(1)}$. Linke Spalte: steigende Säurekonzentration $C_{A0}^{(2)}$ bei konstanter Basenkonzentration $C_{B0}^{(1)} = 0.2 \text{ mol/l}$, rechte Spalte: $C_{B0}^{(1)}$ steigend bei $C_{A0}^{(2)} = 0.2 \text{ mol/l}$.

kleinskalige Unterstruktur zunehmend *schwächer* ausgeprägt. Mit steigender Basenkonzentration bei gleichbleibender Säurekonzentration ist in Abb. 5.46(d) in der wässrigen Phase bereits die beginnende Bildung kleiner Emulsionströpfchen nahe der Grenzfläche zu beobachten. In Abb. 5.46(f) lagert sich eine regelrechte Emulsionsschicht an der Grenzfläche ab. In diesem Fall wird die Bildung der Rollzellen verhindert und es entsteht nur eine Fingerstruktur.

Die Änderung des Aspektverhältnisses der RC-II ist in Abb. 5.47 als relative Zellhöhe $R = H^{(1)}/L_x$, d.h. die vertikale Zellhöhe $H^{(1)}$ in der wässrigen Phase bezogen auf die Ausdehnung der Grenzfläche in X-Richtung $L_x = 30$ mm, in Abhängigkeit von der Säurekonzentration $C_{A0}^{(2)}$ aufgetragen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Geometrie der HS-Zelle die Ausdehnung der entstehenden RC-II vor allem in lateraler Richtung beschränkt. Diese Darstellung dient daher eher dazu, die Tendenz zu größeren Eindringtiefen mit steigender Säurekonzentration noch einmal hervorzuheben, als die exakte Form der RC-II zu beschreiben.

Mit steigender Säurekonzentration nimmt R deutlich zu. Der Einfluss der Basenkonzentration ist in den drei Datenpunkten bei $C_{A0}^{(2)} = 0.2$ mol/l abgebildet. Hier wurde $C_{B0}^{(1)} = 0.3, 0.2, 0.25$ mol/l eingestellt, während allen anderen Punkten eine konstante Basenkonzentration von $C_{B0}^{(1)} = 0.2$ mol/l zugrunde liegt. Aus Abb. 5.47 lässt sich ableiten, dass $\Delta R/\Delta C_{A0}^{(2)} > \Delta R/\Delta C_{B0}^{(1)}$. Die variierte Basenkonzentration wirkt sich demnach in geringerem Maße auf die Charakteristik der RC-II aus.

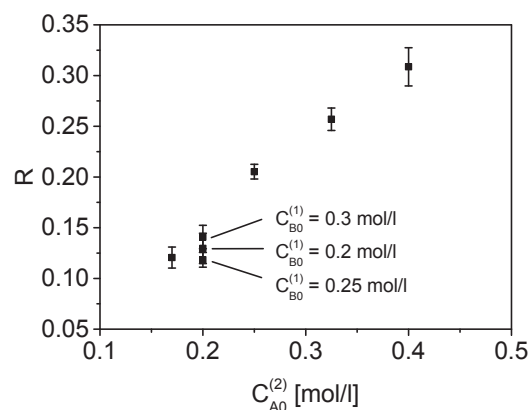


Abbildung 5.47: Relative Eindringtiefe $R = H^{(1)}/L_x$ der RC-II in die wässrige Phase in Abhängigkeit von der Säurekonzentration $C_{A0}^{(2)}$. Es ist jeweils der Mittelwert von R aus drei aufeinanderfolgenden Zellzyklen mit der Standardabweichung als Fehlerbalken gezeigt.

Geschwindigkeitsverteilung Die großskaligen RC-II, die über die gesamte Grenzfläche der HS Zelle reichen, eignen sich gut für Messungen des Geschwindigkeitsfeldes durch PIV. Zwar begrenzt auch hier der Einfluss des Meniskus zu einem gewissen Grad die Auflösung nahe der Grenzfläche (s.u.), die hierarchische Struktur der RC-II kann jedoch im Vergleich zum reinen Stoffübergang in Kap. 5.1.2.3 bedeutend besser erfasst werden. Für die PIV-Messungen wurden Polystyrol-Partikel (Partikeldurchmesser $d_p = 9.6 \mu\text{m}$, Dichte $\rho_p = 1.05 \text{ g/cm}^3$) als Tracer in der wässrigen Phase eingesetzt. Aufgrund des nahezu dichteneutralen Materials blieben die Par-

tikel in der wässrigen Phase gut dispergiert, während in der organischen Phase bei allen verwendeten Tracermaterialien (Polystyrol-, Melaminharzpartikel, Hohlglaskugeln) signifikante Sedimentation, Agglomeration oder Akkumulation der Partikel an der Grenzfläche und an der Glaswand der HS Zelle auftraten. Deshalb wurden die PIV-Messungen nur in der wässrigen Phase durchgeführt.

Abbildung 5.48 zeigt das Geschwindigkeitsfeld einer RC-II für $C_{A0}^{(2)} = 0.25 \text{ mol/l}$ und $C_{B0}^{(1)} = 0.2 \text{ mol/l}$, d.h. entsprechend Abb. 5.46(c), in zwei verschiedenen Stadien des Konvektionszyklus. Der dargestellte Bereich liegt im oberen Teil der wässrigen

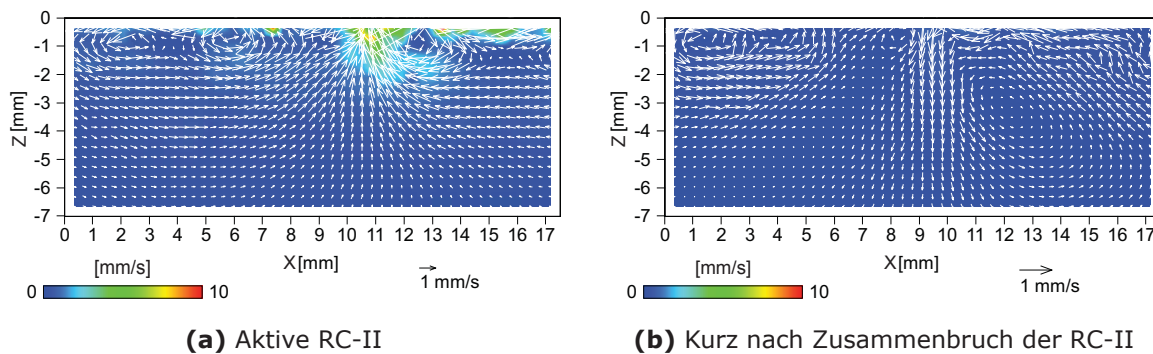


Abbildung 5.48: Geschwindigkeitsfeld der großskaligen RC-II in zwei verschiedenen Stadien des Konvektionszyklus für $C_{A0}^{(2)} = 0.25 \text{ mol/l}$, $C_{B0}^{(1)} = 0.2 \text{ mol/l}$.

Phase, d.h. $Z = 0 \text{ mm}$ ist die ungefähre Position der Grenzfläche. Abb. 5.48(a) gibt die Strömung einer aktiven RC-II wieder. Bei $X \approx 11 \text{ mm}$ befindet sich der Anströmpunkt, an dem frische Reaktanden aus den Bulkflüssigkeiten an die Grenzfläche herangebracht werden. Kurz bevor die Grenzfläche erreicht wird, kehrt sich die Rollzellenkonvektion in der Umgebung des Anströmpunktes seitwärts. Diese Strömung tangential zur Grenzfläche ist im Geschwindigkeitsfeld der RC-II in Abb. 5.48(a) nur teilweise zu erkennen. Dies lässt sich zum Einen dadurch begründen, dass die Tracerpartikel in unmittelbarer Grenzflächennähe aufgrund des Abschattungseffektes des Meniskus schlecht abgebildet werden können. Zum Anderen ist die Auflösung des PIV-Geschwindigkeitsfeldes aufgrund der endlichen Größe der Interrogationsfenster (vgl. Kap. 4.3.2) begrenzt. Für die PIV-Messungen an der Unterstruktur in Abb. 5.50 wurde eine höhere optische Vergrößerung verwendet, so dass die Strömung in Grenzflächennähe deutlicher wird. Die Unterstrukturzellen selbst sind jedoch auch bei der geringeren räumlichen Auflösung in Abb. 5.48(a) sichtbar. Zwei solcher kleinskaliger Wirbel, die von der Strömung der übergeordneten RC-II advektiert werden, treten in Grenzflächennähe bei $X = 2 \text{ mm}$ und $X = 6 \text{ mm}$ auf. Die Unterstrukturzellen weisen in diesem reaktiven System eine sehr kurze Lebensdauer in der Größenordnung von wenigen Zehntelsekunden auf. Bei einer lateralen Ausdehnung der Wirbel von 2–5 mm und einer charakteristischen Geschwindigkeit

von ca. 1 mm/s kann in dieser Zeit kein vollständiger Umlauf eines Fluidelementes erreicht werden. Daher können die kleinskaligen Strukturen als RO_{RC-I} klassifiziert werden.

Die hohen Geschwindigkeiten der Grenzflächenkonvektion in Abb. 5.48(a) verschwinden sofort mit dem Zusammenbruch der großskaligen RC-II in Abb. 5.48(b). Besonders interessant ist jedoch die Veränderung des Geschwindigkeitsfeldes im Zentrum der RC-II, die in Abb. 5.49(b) weiter unterlegt ist (s.u.). Die vertikale Geschwindigkeitskomponente, die bei aktiver Marangoni-Konvektion die starke Anströmung zur Grenzfläche hin wiedergibt (nach oben gerichtete Geschwindigkeitspfeile bei $X \approx 11$ mm in Abb. 5.48(a)), wechselt das Vorzeichen, d.h. es findet nun eine schwache Strömung in Richtung der wässrigen Bulkflüssigkeit statt (nach unten gerichtete Geschwindigkeitspfeile bei $X \approx 9.5$ mm in Abb. 5.48(b)).

Die Geschwindigkeitsprofile für die vertikale ($U_Z^{(1)}$) und horizontale ($U_X^{(1)}$) Geschwindigkeitskomponente einer aktiven RC-II werden in Abb. 5.49(a) analysiert. Die Kur-

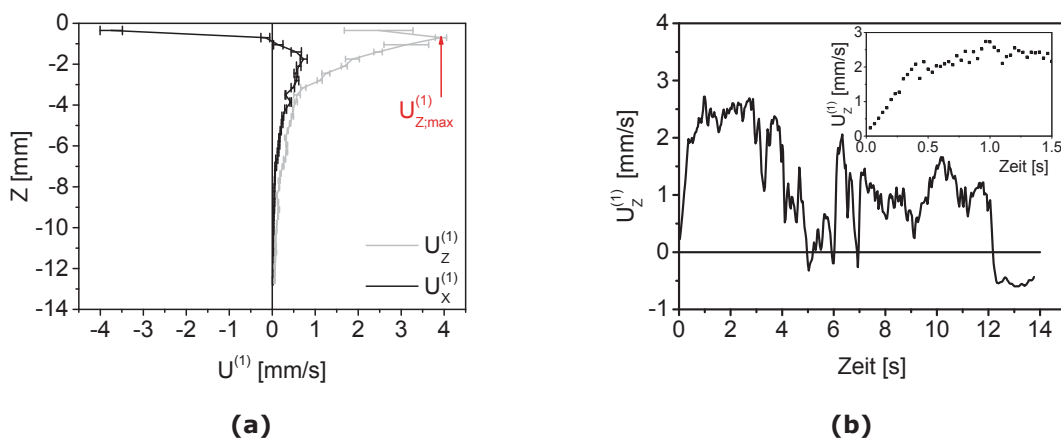


Abbildung 5.49: Geschwindigkeitsdaten der RC-II aus den PIV-Messungen ($C_{A0}^{(2)} = 0.25$ mol/l, $C_{B0}^{(1)} = 0.2$ mol/l): (a) Profile der vertikalen ($U_Z^{(1)}$) und horizontalen ($U_X^{(1)}$) Geschwindigkeitskomponente. (b) Zeitlicher Verlauf der maximalen vertikalen Geschwindigkeit $U_Z^{(1)}$ unter dem Anströmpunkt. Der Ausschnitt detailliert das Einsetzen der aktiven Phase der Marangoni-Konvektion.

ven zeigen gemittelte Werte aus drei aufeinanderfolgenden ($\Delta\tau = 33$ ms) Geschwindigkeitsfeldern mit der Standardabweichung als Fehlerbalken. Das Geschwindigkeitsprofil für $U_X^{(1)}$ befindet sich bei $X = 4$ mm im PIV-Fenster von Abb. 5.48, während das $U_Z^{(1)}$ -Profil direkt am Anströmpunkt, d.h. bei $X = 10.5$ mm ermittelt wurde. Beide Profile beginnen in Grenzflächennähe ($Z = 0$ mm) und sind bis zu einer Tiefe von $Z = -12.6$ mm in der wässrigen Phase aufgenommen.

Die vertikale Geschwindigkeitskomponente steigt von $U_Z^{(1)} = 0$ in der wässrigen Bulkphase mit kleiner werdender Distanz zur Grenzfläche an und erreicht bei einer

Position von $Z \approx -0.5 \dots -1$ mm unterhalb der Grenzfläche ein Maximum (Markierung $U_{Z;max}^{(1)}$ in Abb. 5.49(a)). Nahe der Grenzfläche fällt $U_Z^{(1)}$ wieder ab, da unter Annahme einer undeformierbaren Grenzfläche $U_Z^{(1)}(Z = 0) = 0$ gilt. Die horizontale Geschwindigkeit $U_X^{(1)}$ weist in Grenzflächennähe stark negative Werte auf (das Profil befindet sich auf der linken Seite des Anströmpunktes). Mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche fällt der Geschwindigkeitsbetrag steil ab. Nach dem Nulldurchgang erreicht $U_X^{(1)}$ in der tieferliegenden Rückströmzone der RC-II ein zweites, kleineres Maximum mit entgegengesetztem Vorzeichen. Direkt an der Grenzfläche können die Tracerpartikel aufgrund des Abschattungseffektes des Meniskus nicht detektiert werden. Deshalb wird die Grenzflächengeschwindigkeit indirekt aus der Bewegung der kleinen Unterstrukturzellen in einer zeitlichen Sequenz von PIV-Aufnahmen ermittelt. Die Advektionsgeschwindigkeit der Unterstruktur durch die Strömung der RC-II erreicht Werte von bis zu ca. 30 mm/s.

Abb. 5.49(b) beschreibt die zeitliche Entwicklung der maximalen vertikalen Geschwindigkeit unter dem Anströmpunkt der RC-II. Da die Position des Anströmpunktes leicht schwankt, wurde nicht allein der in Abb. 5.49(a) markierte Wert $U_{Z;max}^{(1)}$ bei $X = 10.5$ mm, sondern der Mittelwert aus zusätzlich je zwei (rechts und links) benachbarten horizontalen Gitterpunkten des PIV-Geschwindigkeitsfeldes verwendet. Der Ausschnitt verdeutlicht das Anlaufen der aktiven Phase der RC-II, bis bei $\tau = 1.5$ s ein Maximum von etwa $U_Z^{(1)} \approx 2.5$ mm/s erreicht ist. Nach einer Zeit von $\tau = 3$ s wird die Konvektion der RC-II sehr unregelmäßig. Die Anströmgeschwindigkeit fällt einige Male ab und steigt anschließend wieder an. Am Ende der aktiven Phase der RC-II bricht die Anströmung vollständig zusammen und die Geschwindigkeit unter dem Anströmpunkt wechselt bei $\tau = 12$ s das Vorzeichen, vgl. Abb. 5.48(b). Dies ist der Ausgangspunkt einer weiteren Phase der Fingerkonvektion, die in Kap. 5.4.2.4 ausgeführt ist.

Zuvor soll nun noch die kleinskalige Unterstruktur charakterisiert werden. Abb. 5.50 zeigt das Geschwindigkeitsfeld zweier Unterstrukturzellen mit den Wirbelaugen bei $X = 1.5$ mm und $X = 6.3$ mm. Das dargestellte PIV-Fenster befindet sich auf der rechten Seite des Anströmpunktes der übergeordneten RC-II. Dementsprechend ist die tangentielle Strömung an der Grenzfläche nach rechts gerichtet.

Die Advektion der Unterstruktur durch die Strömung der RC-II wird in Abb. 5.51(a) analysiert. Dazu wird die vertikale Geschwindigkeitskomponente der Unterstrukturzellen an der mittleren vertikalen Position ihrer Wirbelaugen, bei $Z \approx -0.5$ mm unterhalb der Grenzfläche, über der Zeit verfolgt. Die horizontale Position bleibt fest bei $X = 4.4$ mm in Abb. 5.50. Da die Geschwindigkeit in den Wirbelaugen null ist, bewirkt jede Passage einer Unterstrukturzelle durch die vorgegebene Stelle einen paarweisen Wechsel der vertikalen Geschwindigkeitskomponente in beide

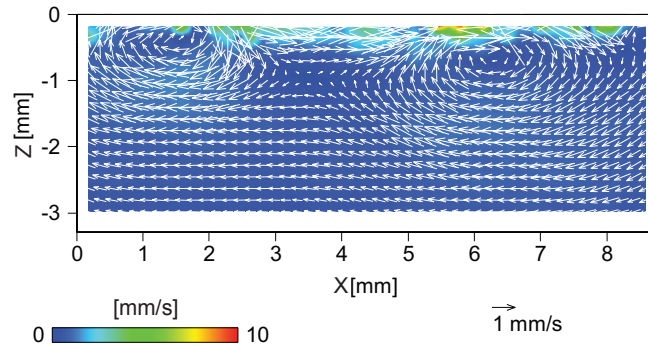


Abbildung 5.50: Geschwindigkeitsfeld (mit höherer Vergrößerung aufgenommen) für zwei kleinskalige Unterstrukturzellen auf der rechten Seite des Anströmpunktes der RC-II ($C_{A0}^{(2)} = 0.25 \text{ mol/l}$, $C_{B0}^{(1)} = 0.2 \text{ mol/l}$).

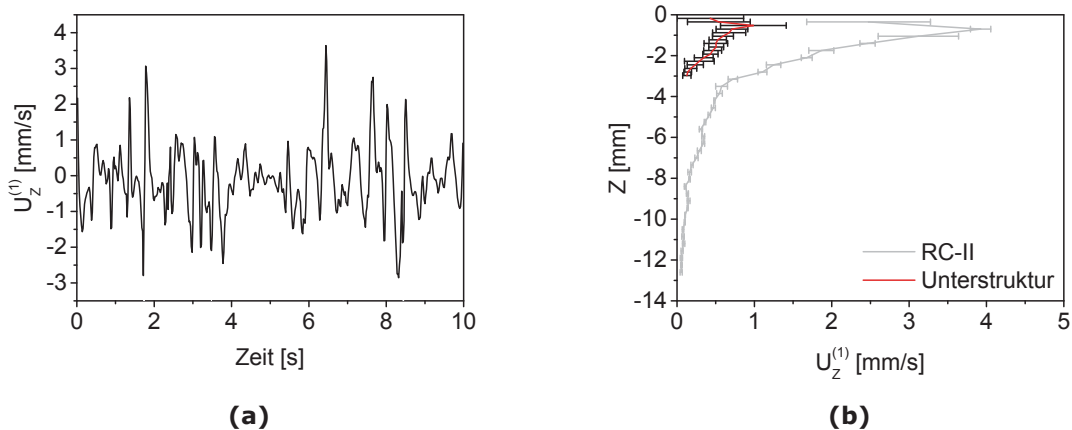


Abbildung 5.51: Geschwindigkeitsdaten der Unterstrukturzellen aus den PIV-Messungen ($C_{A0}^{(2)} = 0.25 \text{ mol/l}$, $C_{B0}^{(1)} = 0.2 \text{ mol/l}$): (a) Zeitlicher Verlauf der vertikalen Geschwindigkeit $U_z^{(1)}$ an der Position der Wirbelaugen der Unterstrukturzellen, (b) Vergleich des Geschwindigkeitsprofils der vertikalen Geschwindigkeitskomponente $U_z^{(1)}$ unter dem Anströmpunkt für die Unterstrukturzellen und die großskalige RC-II.

Richtungen (+ und -). Die Unterstrukturzellen bewegen sich eher unregelmäßig als periodisch durch diese Stelle. Zudem kann aus den zeitlichen Schwankungen von $U_Z^{(1)}$ in Abb. 5.51(a) abgeleitet werden, dass die Intensität und die Größe der Unterstruktur stark variieren.

Abb. 5.51(b) vergleicht die vertikalen Geschwindigkeitsprofile $U_Z^{(1)}(Z)$ unter dem Anströmpunkt der Unterstrukturzellen und der großskaligen RC-II. Grundsätzlich weisen die beiden Kurvenverläufe dieselbe Form auf, jedoch unterscheiden sie sich in ihrem Betrag und ihrer Reichweite. Das Geschwindigkeitsprofil der RC-II dehnt sich zwangsläufig weiter in die wässrige Bulkphase aus. Die kleinskalige Strömung der Unterstruktur wirkt dagegen nur in unmittelbarer Grenzflächennähe. Gleichzeitig ist die maximale vertikale Geschwindigkeit der Unterstruktur verglichen mit der RC-II um den Faktor vier kleiner.

Wechselwirkung mit Schwerkräfteeffekten Die zeitliche Entwicklung der Strukturen in Abb. 5.44 deutet darauf hin, dass die Marangoni-Konvektion stark durch die schwerkraftgetriebenen Instabilitäten beeinflusst wird. Um dies zu überprüfen, wurden Experimente in einer horizontal orientierten HS Zelle durchgeführt, siehe Abb. 5.52. In dieser Konfiguration weisen die RC-II im Vergleich zu den 10 – 20 s

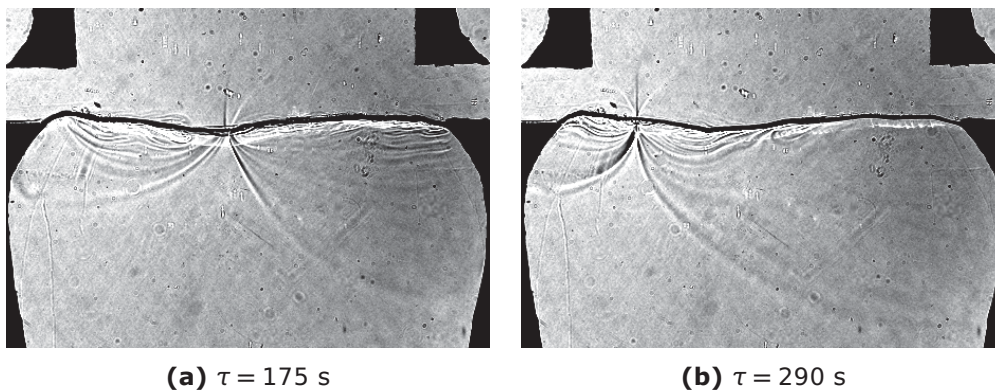
(a) $\tau = 175$ s(b) $\tau = 290$ s

Abbildung 5.52: RC-II in einer horizontalen HS Zelle ($C_{A0}^{(2)} = 0.25$ mol/l, $C_{B0}^{(1)} = 0.2$ mol/l).

in der vertikalen HS Zelle eine wesentlich höhere Lebensdauer in der Größenordnung mehrerer Minuten auf. Dennoch ist die Rollzellenkonvektion auch hier nicht über die gesamte Lebensdauer konstant, sondern zeigt ähnliche Schwankungen wie im vertikalen Fall in Abb. 5.49(b). Dichteschlieren und Fingerkonvektion bleiben wie erwartet aus. Weiterhin ist interessant, dass sich der Anströmpunkt bei horizontaler Orientierung der HS Zelle mit der Zeit deutlich verschieben kann, wie in Abb. 5.52(a,b) zu erkennen ist. Dies ist möglicherweise auf die Interaktion der Marangoni-Konvektion mit Grenzflächendeformationen zurückzuführen, da in der

horizontalen HS Zelle der stabilisierende Dichteunterschied zwischen der organischen und wässrigen Phase an Bedeutung verliert. Ein weiterer Erklärungsansatz ist eine sich verstärkende Störung des anfangs symmetrischen Konzentrationsgradienten entlang der Grenzfläche, durch die eine Seite der RC-II auf Kosten der anderen anwächst. Infolge der längeren Lebensdauer der RC-II ist dann im horizontalen Fall eine deutliche Verschiebung des Anströmpunktes sichtbar. Um die genaue Ursache dieser Beobachtung aufzuklären, sind jedoch weitere Untersuchungen erforderlich, beispielsweise mit einer beabsichtigt starken Deformation der Grenzfläche durch die Füllprozedur.

5.4.2.4 Regime der Fingerkonvektion

Nach dem Ende der aktiven Phase einer RC-II kann wieder vornehmlich Fingerkonvektion stattfinden. Die Zeitspanne zwischen zwei Rollzellenphasen wird deshalb im Folgenden als τ_{Finger} bezeichnet. In Abb. 5.53 ist die Dauer von τ_{Finger} für unterschiedliche Anfangskonzentrationen der Reaktanden in Abhängigkeit von der Gesamtzeit aufgetragen, d.h. ab dem Beenden des Füllvorgangs. Es ergibt sich

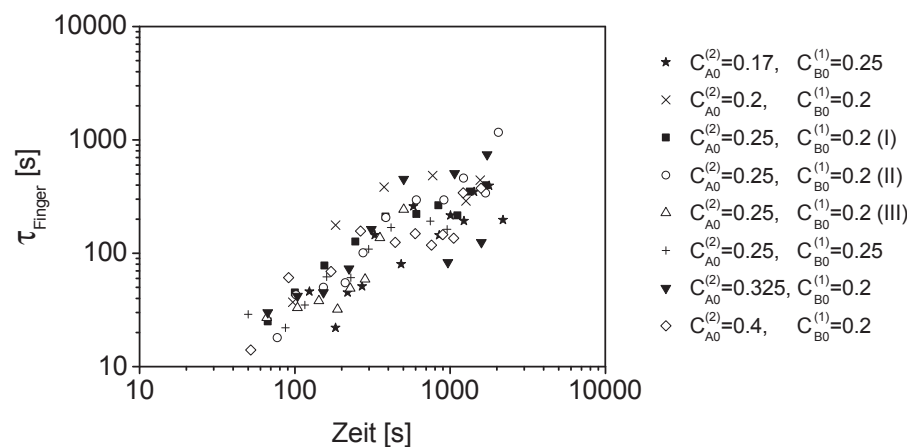


Abbildung 5.53: Dauer der Fingerkonvektionsphasen τ_{Finger} in Abhängigkeit von der Gesamtzeit für 9 unabhängige Experimente.

ein annähernd linearer Anstieg⁴, der im Wesentlichen unabhängig von den verschiedenen Anfangskonzentrationen der Experimente ist. Dies bedeutet, dass die Fingerkonvektion stets umso länger anhält, je älter das System ist und sich näherungsweise proportional zur Gesamtzeit verhält.

Um den Mechanismus der Fingerkonvektion aufzuklären wurden zwei weitere Experimente durchgeführt. Im ersten Experiment wurde die HS Zelle unmittelbar nach

⁴ Auch bei linearer Skalierung der Achsen liegen die Werte näherungsweise auf einer Geraden; die doppeltlogarithmische Skalierung wurde gewählt, um in etwa äquidistante Datenpunkte zu erhalten.

dem Füllvorgang so gekippt, dass sie eine etwas kopfstehende Position erhält (entsprechend einem Kippwinkel von $\alpha = 120^\circ$ in Abb. 4.3(b), Kap. 4.2.2.1). Dadurch befindet sich die schwerere wässrige Phase in Abb. 5.54(a) nun oberhalb der leichteren organischen. In dieser Konfiguration können aufsteigende Dichteschlieren in der wässrigen Phase beobachtet werden, zusammen mit kleinskaligen Marangoni-Strukturen an der Grenzfläche. Die großskaligen RC-II bleiben hingegen aus. Verglichen mit der Konvektion in der organischen Phase bei einer vertikalen Orientierung der HS Zelle sind die Dichteschlieren in der wässrigen Phase in Abb. 5.54(a) weniger intensiv, d.h. ihre Aufstiegs geschwindigkeit ist wesentlich geringer. Jedoch zeigt die Rayleigh-Instabilität in der gekippten wässrigen Phase, dass die Konzentrationsgrenzschicht instabil ist und damit *leichter* als die wässrige Bulkflüssigkeit. Somit kann eine Rayleigh-Instabilität als Ursache für die Fingerkonvektion in der *vertikalen* Orientierung ausgeschlossen werden, da diese eine *schwerere* Konzentrationsgrenzschicht über der wässrigen Bulkflüssigkeit erfordert.

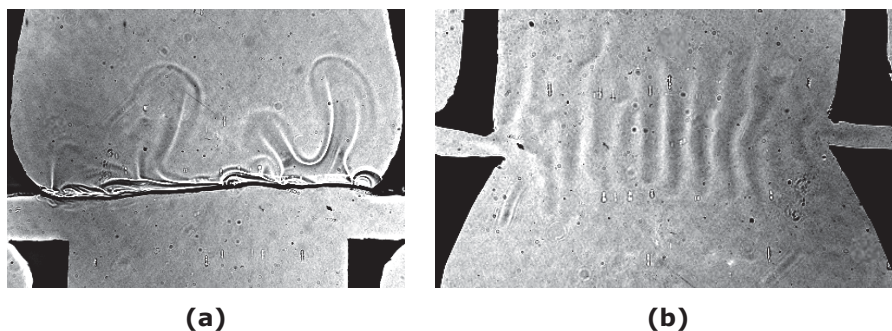


Abbildung 5.54: Experimente zur Aufklärung des Mechanismus der Fingerkonvektion: (a) Konvektionsstrukturen bei einer kopfstehenden Position der HS Zelle ($C_{A0}^{(2)} = 0.25 \text{ mol/l}$, $C_{B0}^{(1)} = 0.2 \text{ mol/l}$). Die wässrige Phase befindet sich hier im oberen Teil des Bildes. (b) Fingerstruktur bei der Überschichtung zweier wässriger Lösungen mit folgender Zusammensetzung: obere Schicht 0.1 mol/l NaOH und $0.1 \text{ mol/l Natriumoktanoat}$, untere Schicht 0.2 mol/l NaOH .

Aus diesem Grund wurde ein zweites Experiment durchgeführt, das nur die wässrige Phase betrachtet, d.h. ein vollständig mischbares System. Dazu wurde eine wässrige Lösung von 0.1 mol/l NaOH und $0.1 \text{ mol/l Natriumoktanoat}$ über eine 0.2 mol/l NaOH -Lösung geschichtet. Aus Abb. 5.54(b) ist ersichtlich, dass hier in der Tat eine Fingerstruktur wie im reaktiven Zweiphasensystem entsteht. Demzufolge bildet das mischbare System die Situation in der wässrigen Phase ab. Dort liegt die durchmischte Zone der RC-II über der noch unreaktierten wässrigen Bulkphase. Da die Beobachtungen in Abb. 5.54 zudem mit den gemessenen Dichtedaten (vgl. Abb. A.2(a) in Anhang A.5) übereinstimmen, kann ein doppelt diffusiver Mechanismus für die Fingerkonvektion vorausgesetzt werden, der später im nächsten Abschnitt (S. 135) erläutert wird.

5.4.2.5 Diskussion der Beobachtungen im reaktiven System

Die Beobachtungen aus den Experimenten zum reaktiven System können wie folgt zusammengefasst werden:

- In der vertikalen HS Zelle erscheinen drei Arten von Konvektionsstrukturen: (i) Marangoni-Rollzellen, (ii) Fingerkonvektion in der wässrigen Phase, (iii) aufsteigende Dichteschlieren als Folge der Rayleigh-Instabilität in der organischen Phase.
- Die Marangoni-Rollzellen treten zum Einen als großskalige Konvektion mit eingebetteter Unterstruktur auf, d.h. als hierarchische RC-II, zum Anderen können die kleinskaligen Strukturen auch separat beobachtet werden. Mit steigender Säurekonzentration wachsen die RC-II weiter an, dabei verschwindet die Unterstruktur jedoch allmählich.
- Beide Arten der Rollzellenkonvektion sind unbeständig, wobei die Lebensdauer der großskaligen Zellen ca. 10 – 20 s und die der kleinskaligen Zellen wenige Zehntelsekunden beträgt. Daher werden die großskaligen Rollzellen als RC-II, die kleinskaligen Strukturen als RO_{RC-I} klassifiziert. Die RC-II zeigen zahlreiche Zyklen von Zusammenbruch und Wiederanfachung in einem Relaxationsoszillationsmechanismus.
- In den Relaxationszeiten findet Fingerkonvektion statt. Die Fingerstrukturen entstehen durch eine doppelt diffusive Instabilität.

Zunächst soll der Mechanismus der Marangoni-Rollzellen diskutiert werden, denn in diesem reaktiven System ist keine einfache Abschätzung des Instabilitätsverhaltens gemäß den Kriterien von Sternling & Scriven [14] (vgl. Kap. 2.3) möglich. Analog zum reinen Stoffübergang in Kap. 2.1.3 kann jedoch auch hier eine qualitative Überlegung das Auftreten der Marangoni-Instabilität verdeutlichen. Das Ausbleiben der Rollzellenkonvektion in Abwesenheit der Base NaOH zeigt klar, dass die Marangoni-Instabilität durch die Grenzflächenreaktion verursacht wird. Nun werden wieder stochastische Konzentrationsfluktuationen der gelösten Substanzen betrachtet. An einer Stelle der Grenzfläche, beispielsweise an Punkt „A“ in Abb. 5.44(b), ist die Oktansäurekonzentration etwas erhöht. Durch die Reaktion (Gl. 5.1), die im Gegensatz zur Diffusion der langkettigen Säure als schnell angesehen wird, wandelt sich die Oktansäure nahezu unverzüglich in das Salz um. Demzufolge ist nun die Konzentration des etwas grenzflächenaktiveren Salzes am Punkt „A“ höher als in der Umgebung. Die resultierende Marangoni-Konvektion verstärkt die Anfangsstörung durch den Zustrom frischer Reaktanden aus den Bulkflüssigkeiten, so dass Rollzellenkonvektion einsetzt.

In den PIV-Daten in Kap. 5.4.2.3 drücken sich die hohen Marangoni-Schubspannungen als starke Anströmung im Zentrum der Rollzelle aus. Entsprechend der RC-II beim reinen Stoffübergang in Kap. 5.1 kommt es an dieser Stelle zur Produktion von kleinskaliger Unterstruktur. Allerdings unterscheidet sich das reaktive System in zwei wesentlichen Aspekten von den Beobachtungen am reinen Stoffübergangssystem. Erstens ist mit steigender Oktansäurekonzentration immer weniger Unterstruktur sichtbar, während es in Kap. 5.1.1.3 bei hohen Anfangskonzentrationen zu einer stärker ausgeprägten Hierarchiebildung kommt. Zweitens erscheinen die kleinskaligen Strukturen in den Relaxationszeiten des reaktiven Systems auch als eigenständige Konvektionsart.

Einen Erklärungsansatz für die verschwindende Unterstruktur der RC-II bietet die Zunahme der Viskosität der Phasen bei höheren Säure- bzw. Salzkonzentrationen (vgl. Tab. A.8, Anhang A.5). Die größere Marangoni-Triebkraft unterliegt dem Effekt der steigenden viskosen Reibung. Analog zur Verkleinerung der Spaltbreite der HS Zelle in Kap. 5.1.2 werden dadurch die kleinskaligen Strukturen gedämpft. Zudem ist die Erscheinung der RC-II zu einem gewissen Grad von der lateralen Beschränkung in der HS Zellengeometrie beeinflusst. Die vertikale Größe der RC-II nimmt mit steigender Säurekonzentration zu, ein Anwachsen in horizontaler Richtung ist jedoch nicht möglich. Somit ist der Platz neben der starken zentralen Anströmung der RC-II möglicherweise zu klein für eine deutliche Ausbildung der Unterstruktur.

Der zweite o.g. Aspekt ist eng mit der Frage verknüpft, ob das wiederholte Zusammenbrechen der Rollzellenkonvektion beider Hierarchieebenen ein intrinsisches Phänomen ist oder primär durch die Wechselwirkung mit der Dichtekonfiguration in beiden Phasen verursacht wird. Für diese Diskussion sollen die Experimente in der horizontalen HS Zelle herangezogen werden, bei denen weder Fingerkonvektion in der wässrigen noch Rayleigh-Instabilität in der organischen Phase beobachtet werden konnten. Durch das Ausbleiben der Rayleigh-Instabilität ist in Abb. 5.52 die Marangoni-Konvektion in der organischen Phase besser zu erkennen. Gleichzeitig ist die Lebensdauer der RC-II deutlich verlängert. Trotzdem brechen sie auch in diesen Experimenten mehrmals zusammen. Daraus kann geschlossen werden, dass das Absterben der RC-II wie in Kap. 5.4.1 auf der intensiven Durchmischung der grenzflächennahen Flüssigkeit durch die Marangoni-Konvektion basiert. In dem Flüssigkeitsreservoir, das für die Marangoni-Konvektion zugänglich ist, werden die Reaktanden zunehmend verbraucht. Ein weiteres Anwachsen der Strukturen in vertikaler Richtung ist wegen der geometrischen Beschränkung nicht möglich, so dass die Marangoni-Schubspannungen an der Grenzfläche abnehmen und die Konvektion letztendlich zusammenbricht. Das Absterben der RC-II wird durch zwei weitere Einflussfaktoren unterstützt. Aufgrund der stabilen Dichtestratifikation in der wäss-

rigen Phase ist zusätzliche Arbeit nötig, um die schwerere Flüssigkeit nach oben zu befördern. Da die Schwerkrafteffekte in der horizontalen Orientierung der HS Zelle an Bedeutung verlieren, hält die Konvektion der RC-II in diesem Fall länger an. Zudem ist die Adsorption des Natriumoktanoats im Gegensatz zum kurz-kettigen Isopropanol in Kap. 5.4.1 vermutlich nicht vernachlässigbar. Die Kompri-mierung der Adsorptionsschicht in den Abströmregionen bzw. ihre Expansion in den Anströmregionen baut die treibenden Grenzflächenspannungsgradienten zu-sätzlich ab. Diese Umverteilung des adsorbierten Tensids, die bereits in Abb. 5.23 (Kap. 5.3.2.3) dargestellt wurde, begünstigt demnach das Zusammenbrechen der Marangoni-Konvektion.

Die Lebensdauer der kleinskaligen Strukturen lässt dagegen in der horizontalen HS Zelle keine deutliche Veränderung erkennen. Wegen ihrer geringen Reichweite för-dern sie kein frisches Fluid aus den tieferen Bulkregionen, sondern sind einer nied-rigen Konzentration der Reaktanden ausgesetzt. Diese schwache Triebkraft lässt in Kombination mit der oben beschriebenen Umverteilung des adsorbierten Tensids auch bei der horizontalen Orientierung der HS Zelle nur eine kurze Lebensdauer zu. Allerdings können die kleinskaligen Strukturen bereits eine schmale Konzentra-tionsgrenzschicht zu einem kurzen Anlaufen der Konvektion ausnutzen, während sich die treibenden Konzentrationsgradienten der RC-II in den Relaxationszeiten über eine große Distanz wiederaufbauen müssen.

Die Experimente mit variiertem Orientierung der HS Zelle zeigen außerdem den Ein-fluss der schwerkraftgetriebenen Instabilitäten auf die Wiederanfischung der RC-II. Während in der horizontalen HS Zelle zu Beginn lange aktive Konvektionsphasen der RC-II auftreten, erscheinen sie zu späteren Zeiten deutlich weniger häufig als in der vertikalen HS Zelle. Dies lässt sich durch den zusätzlichen konvektiven Transport der Dichteschlieren in der organischen Phase und der Fingerstrukturen in der wäss-rigen Phase begründen, die im vertikalen Fall frische Reaktanden an die Grenzfläche bringen. Mehrfach konnte in den Experimenten beim Auftreffen einer Fingerstruk-tur auf die Grenzfläche die Wiederanfischung eines neuen RC-II Zyklus exakt von dieser Stelle aus beobachtet werden. In der horizontalen HS Zelle ist die schwer-kraftgetriebene Konvektion deutlich reduziert, so dass der Transport der gelösten Substanzen primär über Diffusion erfolgt. In der kopfstehenden Position liegt da-gegen in der organischen Phase eine stark stabilisierende Dichteschichtung vor, die bereits ab dem Zeitpunkt des Kippens der HS Zelle nach dem Füllvorgang die Entstehung von großskaligen RC-II unterdrückt.

Nach den Überlegungen zur Rollzellenkonvektion soll nun der doppelt diffusive Ur-sprung der Fingerkonvektion in der wässrigen Phase erläutert werden. Aus den pyk-nometrischen Messungen (vgl. Abb. A.2, Anhang A.5) ist bekannt, dass sich die

Dichte der wässrigen Phase $\rho^{(1)}$ mit fortschreitender Reaktion verringert. Demzufolge liegt in der vertikalen HS Zelle nach dem Zusammenbruch der Marangoni-Konvektion eine leichtere salzreiche Lösung über der schwereren basenreichen Bulkflüssigkeit. Diese Situation kann durch das Dichteverhältnis $r_\rho^{(1)}$ und das Diffusionskoeffizientenverhältnis $r_D^{(1)}$ in der wässrigen Phase ausgedrückt werden [29, 133, 198]:

$$r_\rho^{(1)} = \rho_{aq,B}^{(1)} / \rho_{aq,S}^{(1)}, \quad r_D^{(1)} = D_B^{(1)} / D_S^{(1)}, \quad (5.2)$$

wobei die Indizes $_{aq,S}$ die obere salzreiche Schicht und $_{aq,B}$ die untere basenreiche Schicht bezeichnen. Mit den Diffusionskoeffizienten der Base $D_B^{(1)}$ und des Salzes $D_S^{(1)}$ aus Tab. A.7 (Anhang A.5) gilt in der wässrigen Phase die Bedingung $r_\rho^{(1)}, r_D^{(1)} > 1$. Dadurch kann doppelt diffusive Instabilität auftreten [29, 133, 198], denn das langsam diffundierende Salz verbleibt in der oberen Schicht, während sich die schnell diffundierende Base aus der unteren Schicht vertikal verteilt. Dies erhöht lokal die Dichte in der oberen Schicht und verringert sie in der unteren. Dementsprechend entsteht ein instabiles vertikales Dichteprofil und die salzreiche Lösung sinkt in einer doppelt diffusiven Fingerkonvektion ab.

Basierend auf der Diskussion in diesem Abschnitt kann nun auch die Entwicklung der Fingerzeit in Abb. 5.53 interpretiert werden. Eine höhere Oktansäurekonzentration hat durch die Intensivierung der Grenzflächenreaktion eine größere Marangoni-Triebkraft zur Folge. Nach dem Zusammenbruch der RC-II sind die kritischen Bedingungen für das Einsetzen eines neuen RC-II-Zyklus bei höheren Oktansäurekonzentrationen somit schneller wieder erreicht. Allerdings wächst die Größe der RC-II mit der Oktansäurekonzentration an. Die Durchmischung über die Marangoni-Konvektion reicht dann weiter in die Bulkflüssigkeiten und es sind längere Relaxationszeiten erforderlich, um die treibenden Konzentrationsgradienten wiederaufzubauen. Offensichtlich haben diese beiden Effekte eine entgegengesetzte Wirkung, so dass die Entwicklung der Fingerzeit zwischen zwei aktiven Zyklen der RC-II in Abb. 5.53 relativ unabhängig von der eingesetzten Oktansäurekonzentration ist.

Zusammenfassend konnten die zugrunde liegenden Mechanismen für die Marangoni- und schwerkraftgetriebenen Strukturen im reaktiven System aufgeklärt und die Wechselwirkungen zwischen den Instabilitäten charakterisiert werden. Während die schnellen Dichteschlieren in der organischen Phase gleichzeitig mit den Rollzellen auftreten und sich beide Konvektionsarten gegenseitig verstärken, kann sich die langsame Fingerkonvektion in der wässrigen Phase nur in den Relaxationszeiten zwischen zwei RC-II-Zyklen entwickeln. Trotzdem unterstützt auch die doppelt diffusive Konvektion die Regeneration der Marangoni-Triebkraft, da sie ebenso wie die Rayleigh-Konvektion weit in die Bulkflüssigkeit hineinreicht und frische Reaktanden zur Grenzfläche transportiert.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

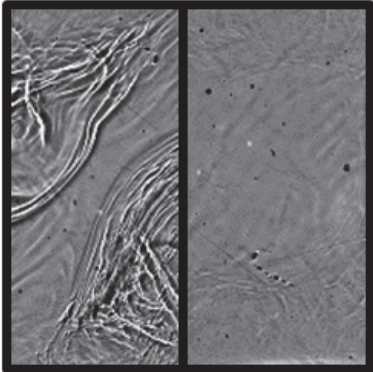
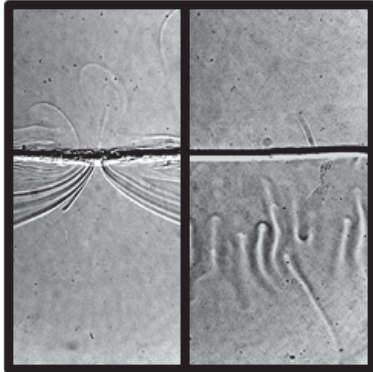
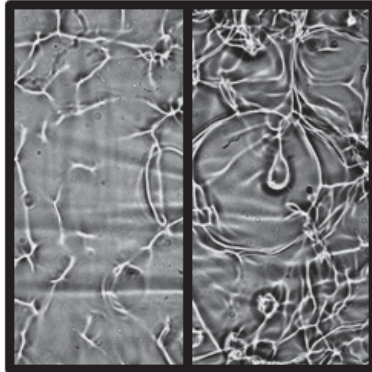
Der Aufbau dieser Arbeit macht deutlich, dass die Klassifizierung der Strukturen nach [48, 57] einen wichtigen Beitrag zur Klärung des sogenannten Grenzflächenturbulenz-Problems (vgl. Kap. 2.4.2) leistet. Ausgehend von den zentralen Thesen in Kap. 3 konnte die Vielfalt der Erscheinungsformen der stationären solutalen Marangoni-Instabilität aufgeschlüsselt werden. Auf dieser Grundlage wurden wesentliche Eigenschaften der Strukturen und Zusammenhänge in ihrer Entwicklung analysiert. Tab. 6.1 fasst die Thesen zur Marangoni-getriebenen Strukturbildung noch einmal zusammen und hebt die Erkenntnisse dieser Arbeit zu den jeweiligen Aspekten stichpunktartig hervor. Der linke Teil von Tab. 6.1 fokussiert sich auf die drei grundlegenden Strukturtypen (Marangoni-Rollzellen RC, Relaxationsoszillationswellen ROW, Relaxationsoszillationen der Rollzellen RO_{RC}) und die Hierarchiebildung. Der rechte Tabellenteil gibt einen Überblick über die zeitliche Periodizität der Grenzflächenkonvektion und die Wechselwirkung mit Dichteeffekten.

Zunächst wurden die RC als zentrale Struktur der stationären solutalen Marangoni-Instabilität betrachtet. Anhand des Übergangs von den primären RC ohne Unterstruktur (RC-I) zu den hierarchischen Rollzellen zweiter Ordnung (RC-II) in einem einfachen Stoffübergangssystem wurde der zugrunde liegende Mechanismus der Hierarchiebildung als Zusammenspiel von Vergrößerungsprozessen und sukzessiver Unterstrukturierung identifiziert. Die Entwicklung der Strukturen und der Verlauf der Längenskalen konnten kontinuierlich erfasst und mit den Simulationen der Projektpartner T. Köllner/T. Boeck verglichen werden. Aus der guten qualitativen und quantitativen Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation lässt sich schließen, dass das angenommene Modell einer ebenen Henry-Grenzfläche für dieses System geeignet ist. Die größere Ausprägung der Hierarchie mit steigender Konzentration des übergehenden Stoffs zeigt, dass die hierarchischen Strukturen der Marangoni-Konvektion aus der nichtlinearen und geometrisch unbeschränkten Entwicklung bei hohen Triebkräften resultieren und nicht durch komplexe Sorptionskinetiken oder Wechselwirkungen mit Grenzflächendeformationen bedingt sind. Somit wirkt diese Arbeit entscheidend an der Lösung der seit Jahrzehnten offenen Fragestellung nach den Ursachen der Hierarchiebildung mit.

Tabelle 6.1: Übersicht zu den wesentlichen Erkenntnissen aus dieser Arbeit in Bezug auf

<p>These 1: Aufbau aus grundlegenden Strukturtypen RC, ROW, RO_{RC}</p> <p>These 2: Bildung von n Hierarchieebenen mit $(n - 1)$-facher Unterstrukturierung</p> <p>These 3: Unterschiedliches Triebkraftniveau der einzelnen Strukturen/Hierarchieebenen</p>		
<p>Hierarchische RC</p>	<p>ROW</p>	<p>RO_{RC}</p>
		
<p>Wesentliche Erkenntnisse</p>		
<ul style="list-style-type: none"> • Übergang von RC-I zu RC-II als Teil einer universellen hierarchischen Entwicklung • Hierarchiebildung begründet durch Prozesse der Konkurrenz/Vergrößerung und Unterstrukturierung • Hierarchische Strukturen bereits am einfachen Henry-Stoffübergangssystem mit ebener Grenzfläche • Höhere Ausprägung der Hierarchie bei großen Triebkräften im unbeschränkten System entsprechend der Selbstähnlichkeit • Gedämpfte Konvektion durch Wandreibung in HS-Geometrie verhindert Unterstrukturbildung 	<ul style="list-style-type: none"> • Treten in dieser Arbeit nur als Unterstruktur auf • Begleiten das Absterben ihrer übergeordneten RC-II im Prozess der Konkurrenz/Vergrößerung • Resultieren aus fehlender Produktion kleiner Skalen bei geringen Triebkräften • Transienter Zustand der ROW ist bei geometrischer Isolation einer Struktureinheit verlängert • Dispersionsrelation der ROW kann qualitativ aus der Selbstähnlichkeit der Strukturen abgeleitet werden • Einordnung der Erscheinungsformen <i>ripples</i> und <i>stripes</i> in der Literatur als ROW 	<ul style="list-style-type: none"> • Intensive Konvektion auf hohem Triebkraftniveau mit stark begrenztem Reservoir • Stoffübergangssystem mit starkem Tensid stellt diese Bedingungen bereit • RO-Mechanismus durch Umverteilung des adsorbierten Tensids • Typische Erscheinungsformen als großflächige Spreitungsbewegungen und pulsierendes Netzwerk in Abhängigkeit vom Systemalter • Im einfachen Stoffübergangssystem sind RO_{RC} Teil der charakteristischen zeitlichen Entwicklung in Form von Anfangsspreitungen

die zugrunde liegenden Thesen.

These 4: Zeitlich periodische Wiederanfahrungen der Grenzflächenkonvektion These 5: Wechselwirkung mit Dichteeffekten infolge des Stoffübergangs		
Wiederanfahrungen bei reinem Stoffübergang	Wiederanfahrungen/Dichte- effekte im reaktiven System	Rayleigh-getriebene RO _{RC}
		
Wesentliche Erkenntnisse		
<ul style="list-style-type: none"> • Verbrauch und Regeneration der Triebkraft auf unterschiedlichen Zeitskalen • Intensive lokale Durchmischung durch geometrisch limitierte Marangoni-Konvektion • Restaurierende Effekte von Diffusion und Dichtekonvektion • Unterstützung durch aufgeprägte Grenzflächenspannungsgradienten an gekrümmter Grenzfläche • Frequenzverlauf an Tropfen zeigt entscheidende Rolle des Konzentrationsgradienten als zugrundeliegende Triebkraft • Benachbarte Tropfen zeigen gekoppelte zeitliche Periodizität 	<ul style="list-style-type: none"> • Kopplung mit Dichteeffekten entsprechend Zeitskalen der aktiven und Relaxationsphasen • Schnelle Rayleigh-Konvektion verstärkt aktive Marangoni-Rollzellen • Langsame doppelt diffusive Konvektion unterstützt Regeneration in Relaxationsphasen • Rollzellen mit geringer Reichweite zeigen häufige Wiederanfahrungen, bei großer Reichweite erfolgen lange Relaxationsphasen • Größe der RC-II im reaktiven System erlaubt Analyse der hierarchischen Strömungsstruktur über PIV-Messungen 	<ul style="list-style-type: none"> • Dichteeffekte sind in der Lage, RO_{RC}-artige Grenzflächenkonvektion im Marangoni-stabilen System auszulösen • Interpretation der Entwicklung an ausgedehnter Grenzfläche durch 2D Situation in HS Zelle • Primäre Rayleigh-Instabilität baut konzentrationsreiche Gebiete in organischer Phase auf • Einsetzen der Spreitungen entsprechend dem Marangoni-Instabilitätsmechanismus kehrt die Konvektionsrichtung um • Umverteilung der konzentrationsreichen Gebiete löst neue Spreitungen an anderer Stelle aus

Auch in der Hele-Shaw (HS) Zelle decken sich die qualitativen Trends in Experiment und Simulation, so dass hier ebenfalls allgemeine Aussagen zur Charakteristik der Rollzellenkonvektion abgeleitet werden können: Bei Abwesenheit einer stabilen Dichteschichtung reichen die Strukturen weiter in die Bulkphasen. Des Weiteren führt die höhere Wandreibung bei kleiner Spaltbreite der HS Zelle zu einer weniger intensiven Konvektion und dadurch zu einer Dämpfung der Unterstrukturbildung. Allerdings ergibt sich in der HS Zelle keine quantitative Übereinstimmung der Zellgrößen, was einerseits die Grenzen der Anwendbarkeit des stark vereinfachenden HS Modells zeigt, andererseits aber auch die Abweichungen der experimentellen Konfiguration von einer reinen 2D Situation verdeutlicht.

Für den zweiten Strukturtyp ROW bieten die Experimente in dieser Arbeit folgende Erkenntnisse. Die wellenförmigen Konzentrationsfronten konnten in den ausgewählten Stoffsystemen nur als Unterstruktur beobachtet werden. An der ausgedehnten Grenzfläche bildet sich diese ROW-Unterstruktur im transienten Zustand beim Absterben ihrer übergeordneten RC-II. Mit Hilfe einer geometrischen Beschränkung der Grenzfläche lassen sich die ROW über einen langen Zeitraum hinweg darstellen. Dadurch konnten einige charakteristische Eigenschaften dieser Strukturklasse analysiert werden, die sie von den kompakten RC abgrenzen.

Die RO_{RC} als dritter Strukturtyp entstehen unter verschiedenen Bedingungen. Beim Stoffübergang eines starken Tensids treten RO_{RC} in Abhängigkeit vom Fortschritt des Stoffübergangs sowohl als großflächige Spreitungsbewegungen als auch in Form eines pulsierenden Netzwerks auf. Im binären System, das insgesamt ein sehr niedriges Triebkraftniveau besitzt, läuft die kurze, intensive Phase der Anfangspreitungen auf einer experimentell beobachtbaren Zeitskala ab. Zudem werden durch ein Zusammenspiel mit Dichtekonvektion RO_{RC} -ähnliche Strukturen sogar in der eigentlich Marangoni-stabilen Stoffübergangsrichtung eines einfachen Alkohols ausgelöst (s.u.). Alle Erscheinungsformen der RO_{RC} zeichnen sich durch eine vergleichsweise heftige Konvektion aus, die bald zusammenbricht. Demnach liegt ihnen eine hohe Triebkraft zugrunde, die jedoch nur über einen kurzen Zeitraum aufrechterhalten werden kann. Im Stoffübergangssystem mit starkem Tensid wird dies durch die Umverteilung des adsorbierten Tensids hervorgerufen. So wird die Triebkraft an anderer Stelle oder nach einer anschließenden Relaxationsphase wiederaufgebaut und weitere RO_{RC} können initiiert werden.

Ein solcher Relaxationsoszillationsmechanismus kann auch die gesamte Grenzfläche in einen Wechsel von unterschiedlich intensiven Konvektionsstrukturen versetzen. Die zeitliche Periodizität der Marangoni-Konvektion resultiert demnach aus der Interaktion von Triebkraft verbrauchenden und regenerierenden Prozessen, die auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen. Über eine gezielte Variation der Grenzflä-

chenform zusammen mit Experimenten zur zeitlich periodischen Marangoni-Konvektion an Tropfen- bzw. Blasenoberflächen wurde gezeigt, dass eine signifikante Grenzflächenkrümmung die Regeneration der Marangoni-Triebkraft deutlich unterstützen kann. Gleichsam unterstützend wirkt ein Zusammenspiel mit schwerkraftgetriebener Konvektion wie im reaktiven System. Bei dieser Kopplung wirken sich die unterschiedlichen Zeitskalen der aktiven und Relaxationsphasen deutlich aus. Während die schnelle Rayleigh-Konvektion in der organischen Phase des reaktiven Systems die aktiven Marangoni-Rollzellen verstärkt, unterstützt die langsame doppelt diffusive Konvektion in der wässrigen Phase die Regeneration in den Relaxationsphasen.

Ein signifikanter Einfluss von Dichteeffekten ist bei den Rayleigh-getriebenen RO_{RC} besonders offensichtlich. Erst durch das Aufbauen konzentrationsreicher Gebiete in der organischen Phase durch die primäre Rayleigh-Instabilität kann eine Grenzflächenkonvektion in der Form von Spreitungsbewegungen ausgelöst werden. Diese chaotischen Strukturen wurden in der Literatur zumeist nur als ein weiterer Aspekt des Grenzflächenturbulenz-Problems eingeordnet. In der 2D Situation der HS Zelle können die Abläufe an der ausgedehnten Grenzfläche jedoch nachvollzogen und anhand der Umverteilung der konzentrationsreichen Gebiete interpretiert werden.

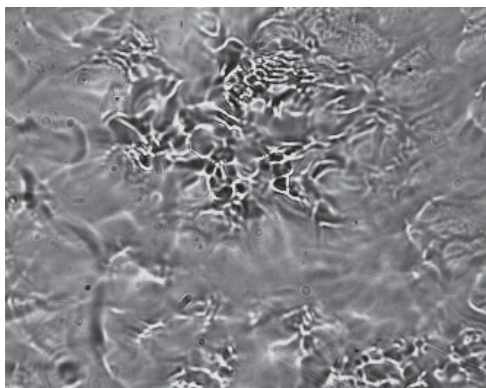
Insgesamt scheint ein System diejenigen Strukturen auszuwählen, die vorhandene Ressourcen am effektivsten dissipieren. Im Vergrößerungsprozess der RC-II werden kleinere, schwache Zellen von größeren übernommen, um die wachsende verarmte Zone an der Grenzfläche zu kompensieren. Hohe Triebkräfte, die nur begrenzt nachgeliefert werden können, werden durch die intensiven, kurzlebigen RO_{RC} rasch abgebaut. Dagegen sind die ROW offenbar an eine Mangelsituation wie in der beschränkten Systemgeometrie angepasst. Der zeitlich periodische Wechsel unterschiedlich intensiver Konvektionsphasen weist wiederum Analogien zu biologischen Prozessen wie Räuber-Beute-Beziehungen [199] auf. Die oszillatorische Kopplung über das Nahrungsangebot für die Räuberpopulation und die Dezimierung bzw. Erholung der Beutepopulation gleicht dabei dem Verbrauch und der Regeneration der Marangoni-Triebkraft. So kann die Entwicklung der Marangoni-getriebenen Strukturen auch als Modellsituation für andere dynamische Systeme dienen.

6.2 Ausblick

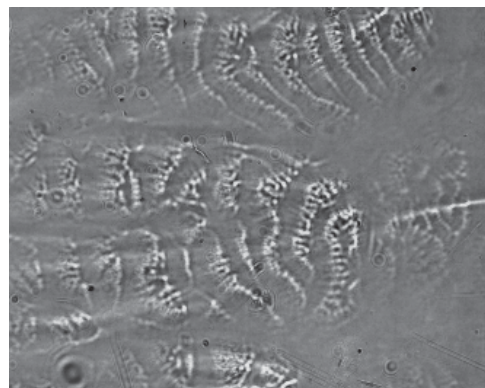
6.2.1 Offene Fragestellungen zur Klassifizierung der Strukturen

Im Rahmen dieser Arbeit konnten große Teile des Konzeptes von Linde *et al.* [48, 57] bestätigt werden. Für folgende Fragestellungen sind zum aktuellen Stand jedoch noch weitere Untersuchungen mit angepassten experimentellen Methoden nötig:

- Kann eine dritte oder höhere Hierarchieebene, die sich in einigen experimentellen Aufnahmen andeutet, nachgewiesen und charakterisiert werden? Welchen Einfluss hat hier eine aufgeprägte großskalige Strömung, beispielsweise aufgrund von Meniskuseffekten?
- Ist das Auftreten von RO_{RC} auch in Systemen mit Stoffübergang einer schwach grenzflächenaktiven Substanz möglich, die sich durch ein Henry-Modell beschreiben lässt?
- Können mit Hilfe einer geometrischen Beschränkung ROW als eigenständige Struktur, d.h. als ROW höherer Ordnung isoliert werden?



(a) Konzentrationsfronten von Spreitungsbewegungen



(b) Wellenförmige Strömungsmuster mit Unterstruktur

Abbildung 6.1: Shadowgraph-Aufnahmen der Strukturen im System (Isopentanol + 10% *Methanol*)/Wasser (eigene Vorversuche). Die Breite des gezeigten Ausschnitts beträgt 11.5 mm.

Wie einzelne Aufnahmen von Linde & Schwarz [57] und eigene Vorversuche (vgl. Abb. 6.1) zeigen, ist Isopentanol/Wasser mit einem einfachen Alkohol, z.B. *Methanol* als übergehender Substanz ein aussichtsreiches System zur Untersuchung dieser Aspekte. Durch eine Variation der Kettenlänge des übergehenden Alkohols kann

zudem der Einfluss des Verteilungsgleichgewichts bei näherungsweise konstanten sonstigen Materialparametern ermittelt werden. Trotz der hohen Bedeutung des Henry-Koeffizienten für praktische Anwendungen in der Verfahrenstechnik findet sich eine solche Parameterstudie bislang nicht in der Literatur. Des Weiteren könnte eine definierte Silanisierung der Glasoberflächen das Einstellen von unterschiedlichen Meniskusgeometrien bzw. Grenzflächenkrümmungen in den Rechteckküvetten erlauben.

Um eine große Spanne von schwachen bis intensiven Konzentrationsstrukturen zu visualisieren, sollte die im Vergleich zum Shadowgraph empfindlichere Schlierenoptik eingesetzt werden. Eine Ausstattung mit variabler optischer Vergrößerung würde zudem die Möglichkeit bieten, sowohl kleinskalige Strukturen als auch einen Überblick über die gesamte Grenzfläche zu erfassen.

6.2.2 Erweiterte experimentelle Untersuchungen

Aufbauend auf den experimentellen Beobachtungen in dieser Arbeit ergeben sich weitere interessante Richtungen für anknüpfende Forschungsvorhaben. Ein Beispiel hierfür ist die Analogie der solutalen zur thermischen Marangoni-Konvektion für den Fall des Henry-Modells (vgl. Kap. 2). Während es in der thermischen Konfiguration relativ einfach möglich ist, einen definierten Temperaturgradienten vorzugeben, liegt in den betrachteten Stoffübergangssystemen ein nichtlineares, transientes Konzentrationsprofil vor. Eine konstante Konzentrationsdifferenz zwischen beiden Phasen wie in Abb. 6.2(a) ist zwar aufwändig herzustellen, kann aber beispielsweise durch die Verwendung einer oberen und unteren Strömungskammer [200] realisiert werden. Eine andere, möglicherweise störungsärmere Variante ist eine Modifikation der HS Geometrie mit einem Zustrom der beiden Phasen durch einen porösen Strömungskanal in einem definierten Abstand zur Grenzfläche. Eine solche Konfiguration könnte Aufschluss darüber geben, ob in diesem quasi-stationären Zustand, der eher mit dem thermischen Fall übereinstimmt, auch hierarchische Strukturen aufrecht erhalten werden können.

Des Weiteren verdient die bemerkenswerte Kopplung der zeitlich periodischen Marangoni-Konvektion an benachbarten Tropfen in Kap. 5.4.1.3 eine detailliertere Analyse. Neben Parameterstudien, z.B. zum Einfluss der Tropfengröße und des anliegenden Konzentrationsgradienten auf die Reichweite der Marangoni-Konvektion, sind Untersuchungen an Tropfenreihen (vgl. Abb. 6.2(b)) interessant: Tritt bei einem genügend kleinen Abstand der Einzeltropfen eine synchronisierte Marangoni-Konvektion des gesamten Kollektivs ein? Außerdem stellt sich die Frage, wie schnell

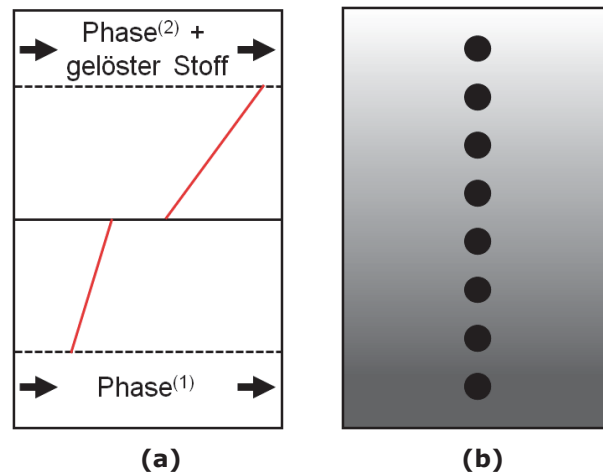


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung experimenteller Konfigurationen zur Untersuchung weiterer Aspekte der Marangoni-Konvektion: (a) Konstante Konzentrationsdifferenz zwischen oberer und unterer Phase. Die roten Linien kennzeichnen das Konzentrationsprofil, die Pfeile den Zustrom der Phasen. (b) Tropfenreihe im vertikalen Konzentrationsgradienten.

eine punktuell applizierte Lösungsmenge im Vergleich zur reinen Diffusion eindringt. Dies zeigt, dass hier auch technische Anwendungen, beispielsweise zur passiven Mischung in mikrofluidischen Kanälen, denkbar sind.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Thomson. On certain curious motions observable at the surfaces of wine and other alcoholic liquors. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 10:330–333, 1855.
- [2] C. Marangoni. Über die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen. *Annalen der Physik*, 219:337–354, 1871.
- [3] A. Nepomnyashchy, M. Velarde, & P. Colinet. *Interfacial phenomena and convection*, volume 124. CRC Press, 2002.
- [4] A. Nepomnyashchy, I. Simanovskii, & J. Legros. *Interfacial Convection in Multilayer Systems*. Springer Science+Business Media, New York, 2006.
- [5] M. Lappa. *Thermal convection: patterns, evolution and stability*. John Wiley & Sons, 2009.
- [6] H. Bénard. Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide - Méthodes optiques d'observation et d'enregistrement. *J. Phys. Theor. Appl.*, 10:254–266, 1901.
- [7] L. Rayleigh. On convection currents in a horizontal layer of fluid, when the higher temperature is on the under side. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 32:529–546, 1916.
- [8] M. J. Block. Surface tension as the cause of Bénard cells and surface deformation in a liquid film. *Nature*, 178:650–651, 1956.
- [9] J. Pearson. On convection cells induced by surface tension. *Journal of Fluid Mechanics*, 4:489–500, 1958.
- [10] K. Sigwart & H. Nassenstein. Vorgänge an der Grenzfläche zweier flüssiger Phasen. *Naturwissenschaften*, 42:458–459, 1955.
- [11] H. Kroepelin & H. Neumann. Über die Entstehung von Grenzflächeneruptionen bei dem Stoffaustausch an Tropfen. *Naturwissenschaften*, 43:347–348, 1956.
- [12] T. Sherwood & J. Wei. Interfacial phenomena in liquid extraction. *Industrial & Engineering Chemistry*, 49:1030–1034, 1957.

- [13] H. Linde. Untersuchungen über den Stoffübergang an ebenen und waagerechten flüssig-flüssig-Phasengrenzen unter der Bedingung starker erzwungener Konvektion bei verschiedenartigem Einsatz grenzflächenaktiver Stoffe. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 60:826–829, 1958.
- [14] C. V. Sternling & L. E. Scriven. Interfacial turbulence: Hydrodynamic instability and the Marangoni effect. *AIChE Journal*, 5:514–523, 1959.
- [15] E. Koschmieder & M. Biggerstaff. Onset of surface-tension-driven Bénard convection. *Journal of Fluid Mechanics*, 167:49–64, 1986.
- [16] A. Orell & J. W. Westwater. Spontaneous interfacial cellular convection accompanying mass transfer: Ethylene glycol-acetic acid-ethyl acetate. *AIChE Journal*, 8:350–356, 1962.
- [17] C. Bakker, F. Fentener van Vlissingen, & W. Beek. The influence of the driving force in liquid-liquid extraction - a study of mass transfer with and without interfacial turbulence under well-defined conditions. *Chemical Engineering Science*, 22:1349 – 1355, 1967.
- [18] F. Chauvet, S. Dehaeck, & P. Colinet. Threshold of Bénard-Marangoni instability in drying liquid films. *EPL (Europhysics Letters)*, 99:34001, 2012.
- [19] K. Eckert, M. Bestehorn, & A. Thess. Square cells in surface-tension-driven Bénard convection: experiment and theory. *Journal of Fluid Mechanics*, 356:155–197, 1998.
- [20] M. F. Schatz, S. J. VanHook, W. McCormick, J. Swift, & H. L. Swinney. Time-independent square patterns in surface-tension-driven Bénard convection. *Physics of Fluids*, 11:2577, 1999.
- [21] H. Linde & E. Schwarz. Über großräumige Rollzellen der freien Grenzflächenkonvektion. *Monatsberichte Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 7:330–338, 1964.
- [22] J. Zhang, A. Oron, & R. P. Behringer. Novel pattern forming states for Marangoni convection in volatile binary liquids. *Physics of Fluids*, 23:072102, 2011.
- [23] H. Linde & E. Schwarz. Untersuchungen zur Charakteristik der freien Grenzflächenkonvektion beim Stoffübergang an fluiden Grenzen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 224:331–352, 1963.
- [24] L. Changxu, Z. Aiwu, Y. Xigang, & Y. Guocong. Experimental study on mass transfer near gas-liquid interface through quantitative schlieren method. *Chemical Engineering Research and Design*, 86:201–207, 2008.

- [25] N. M. Kovalchuk. Spontaneous oscillations due to solutal Marangoni instability: air/water interface. *Central European Journal of Chemistry*, 10:1423–1441, 2012.
- [26] S. Chandrasekhar. *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*. Dover Books on Physics. Clarendon Press, 1961.
- [27] G. M. Homsy. Viscous fingering in porous media. *Annual review of fluid mechanics*, 19:271–311, 1987.
- [28] V. Pimienta, M. Brost, N. Kovalchuk, S. Bresch, & O. Steinbock. Complex shapes and dynamics of dissolving drops of dichloromethane. *Angewandte Chemie International Edition*, 50:10728–10731, 2011.
- [29] J. S. Turner. Double-diffusive phenomena. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 6:37–54, 1974.
- [30] B. Ruddick & A. E. Gargett. Oceanic double-diffusion: introduction. *Progress in Oceanography*, 56:381 – 393, 2003.
- [31] A. De Wit, K. Eckert, & S. Kalliadasis. Introduction to the focus issue: Chemohydrodynamic patterns and instabilities. *Chaos-Woodbury*, 22:037101, 2012.
- [32] T. Köllner, M. Rossi, F. Broer, & T. Boeck. Chemical convection in the methylene-blue–glucose system: Optimal perturbations and three-dimensional simulations. *Phys. Rev. E*, 90:053004, 2014.
- [33] D. J. Harris & J. A. Lewis. Marangoni effects on evaporative lithographic patterning of colloidal films. *Langmuir*, 24:3681–3685, 2008.
- [34] S. I. Jun & H. S. Lee. The effect of Bénard-Marangoni convection on percolation threshold in amorphous polymer-multiwall carbon nanotube composites. *Current Applied Physics*, 12:467–472, 2012.
- [35] W. Bi, X. Wu, & E. K. Yeow. Unconventional multiple ring structure formation from evaporation-induced self-assembly of polymers. *Langmuir*, 28:11056–11063, 2012.
- [36] B. Arendt, D. Dittmar, & R. Eggers. Interaction of interfacial convection and mass transfer effects in the system CO₂-water. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47:3649 – 3657, 2004.
- [37] D. Yang, P. Tontiwachwuthikul, & Y. Gu. Interfacial interactions between reservoir brine and CO₂ at high pressures and elevated temperatures. *Energy & Fuels*, 19:216–223, 2005.

- [38] M. A. Budroni, L. A. Riolfo, L. Lemaigre, F. Rossi, M. Rustici, & A. De Wit. Chemical control of hydrodynamic instabilities in partially miscible two-layer systems. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5:875–881, 2014.
- [39] D. Olander & L. Reddy. The effect of concentration driving force on liquid-liquid mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 19:67–73, 1964.
- [40] H. Sawistowski. Interfacial phenomena. In C. Hanson, editor, *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction*, pages 291–358. Pergamon Press, 1971.
- [41] E. Ruckenstein. Mass transfer in the case of interfacial turbulence induced by the Marangoni effect. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 11:1753 – 1760, 1968.
- [42] A. Golovin. Mass transfer under interfacial turbulence: kinetic regulaties. *Chemical Engineering Science*, 47:2069 – 2080, 1992.
- [43] M. Wegener & A. Paschedag. Mass transfer enhancement at deformable droplets due to Marangoni convection. *International Journal of Multiphase Flow*, 37:76 – 83, 2011.
- [44] L. Steiner, G. Oezdemir, & S. Hartland. Single-drop mass transfer in the water-toluene-acetone system. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29:1313–1318, 1990.
- [45] M. Henschke & A. Pfennig. Mass-transfer enhancement in single-drop extraction experiments. *AIChE Journal*, 45:2079–2086, 1999.
- [46] A. Grahn. Two-dimensional numerical simulations of Marangoni-Bénard instabilities during liquid-liquid mass transfer in a vertical gap. *Chemical Engineering Science*, 61:3586 – 3592, 2006.
- [47] Z. Mao, P. Lu, G. Zhang, & C. Yang. Numerical simulation of the Marangoni effect with interphase mass transfer between two planar liquid layers. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16:161–170, 2008.
- [48] K. Schwarzenberger, T. Köllner, H. Linde, T. Boeck, S. Odenbach, & K. Eckert. Pattern formation and mass transfer under stationary solutal Marangoni instability. *Advances in Colloid and Interface Science*, 206:344 – 371, 2014.
- [49] Z.-S. Mao & J. Chen. Numerical simulation of the Marangoni effect on mass transfer to single slowly moving drops in the liquid-liquid system. *Chemical Engineering Science*, 59:1815 – 1828, 2004.

- [50] M. Wegener, T. Eppinger, K. Bäumlner, M. Kraume, A. Paschedag, & E. Bänsch. Transient rise velocity and mass transfer of a single drop with interfacial instabilities - numerical investigations. *Chemical Engineering Science*, 64: 4835 – 4845, 2009.
- [51] J. Wang, Z. Wang, P. Lu, C. Yang, & Z.-S. Mao. Numerical simulation of the Marangoni effect on transient mass transfer from single moving deformable drops. *AIChE Journal*, 57:2670–2683, 2011.
- [52] H. Wu & T.-W. Chung. Effects of surface tension on mass transfer devices. In M. El-Amin, editor, *Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications*, pages 273–300. InTech, 2011.
- [53] N. Bassou & Y. Rharbi. Role of Bénard- Marangoni instabilities during solvent evaporation in polymer surface corrugations. *Langmuir*, 25:624–632, 2008.
- [54] F. Doumenc, E. Chénier, B. Trouette, T. Boeck, C. Delcarte, B. Guerrier, & M. Rossi. Free convection in drying binary mixtures: Solutal versus thermal instabilities. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 63:336 – 350, 2013.
- [55] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, & T. A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389:827–829, 1997.
- [56] S. Karpitschka & H. Riegler. Noncoalescence of sessile drops from different but miscible liquids: Hydrodynamic analysis of the twin drop contour as a self-stabilizing traveling wave. *Physical Review Letters*, 109:066103, 2012.
- [57] H. Linde, K. Schwarzenberger, & K. Eckert. Pattern formation emerging from stationary solutal Marangoni instability: A roadmap through the underlying hierarchic structures. In R. Rubio, Y. Ryazantsev, V. Starov, G.-X. Huang, A. Chetverikov, P. Arena, A. Nepomnyashchy, A. Ferrus, & E. Morozov, editors, *Without Bounds: A Scientific Canvas of Nonlinearity and Complex Dynamics*, Understanding Complex Systems, pages 105–121. Springer, 2013.
- [58] D. M. Anderson, G. B. McFadden, & A. A. Wheeler. Diffuse-interface methods in fluid mechanics. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 30:139–165, 1998.
- [59] K. Schwarzenberger, S. Aland, H. Domnick, S. Odenbach, & K. Eckert. Relaxation oscillations of solutal Marangoni convection at curved interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 481:633–643, 2015.

- [60] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition*. Elsevier Science, 2011.
- [61] K. Tsujii. *Surface Activity: Principles, Phenomena, and Applications*. Series in polymers, interfaces, and biomaterials. Academic Press, 1998.
- [62] H. Dörfler. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*. Springer, 2002.
- [63] S. Dukhin, G. Kretzschmar, & R. Miller. *Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces: Theory, Experiment, Application*. Studies in Interface Science. Elsevier Science, 1995.
- [64] M. Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley, 2004.
- [65] J. Lyklema, H. van Leeuwen, M. Vliet, & A. Cazabat. *Fundamentals of Interface and Colloid Science: Fundamentals*. Academic Press, 1991.
- [66] R. Miller, V. Fainerman, V. Pradines, V. Kovalchuk, N. Kovalchuk, E. Aksenenko, L. Liggieri, F. Ravera, G. Loglio, A. Sharipova, Y. Vysotsky, D. Vollhardt, N. Mucic, R. Wüstneck, J. Krägel, & A. Javadi. Surfactant Adsorption Layers at Liquid Interfaces. In L. Romstedt, editor, *Surfactant Science and Technology: Retrospects and Prospects*, pages 149–170. CRC Press, 2014.
- [67] S. Berg. Marangoni-driven spreading along liquid-liquid interfaces. *Physics of Fluids*, 21:032105, 2009.
- [68] J. Crank. *The mathematics of diffusion*, Clarendon. Oxford, 1975.
- [69] K. Eckert, M. Acker, R. Tadmouri, & V. Pimienta. Chemo-Marangoni convection driven by an interfacial reaction: Pattern formation and kinetics. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, 22:037112–037112, 2012.
- [70] J. Reichenbach & H. Linde. Linear perturbation analysis of surface-tension-driven convection at a plane interface (Marangoni instability). *Journal of Colloid and Interface Science*, 84:433 – 443, 1981.
- [71] T. Köllner, K. Schwarzenberger, K. Eckert, & T. Boeck. Multiscale structures in solutal Marangoni convection: Three-dimensional simulations and supporting experiments. *Physics of Fluids*, 25:092109, 2013.
- [72] K. Schwarzenberger, T. Köllner, H. Linde, S. Odenbach, T. Boeck, & K. Eckert. On the transition from cellular to wave-like patterns during solutal Marangoni convection. *The European Physical Journal Special Topics*, 219:121–130, 2013.

- [73] T. Köllner & T. Boeck. Numerical simulation of solutal Rayleigh-Bénard-Marangoni convection in a layered two-phase system. *PAMM*, 14:643–644, 2014.
- [74] T. Köllner, K. Schwarzenberger, K. Eckert, & T. Boeck. Solutal Marangoni convection in a Hele-Shaw geometry: impact of orientation and gap width. *The European Physical Journal Special Topics*, 224:261–276, 2015.
- [75] T. Boeck, A. Nepomnyashchy, I. Simanovskii, A. Golovin, L. Braverman, & A. Thess. Three-dimensional convection in a two-layer system with anomalous thermocapillary effect. *Physics of Fluids*, 14:3899, 2002.
- [76] E. Schwarz. Zum Auftreten von Marangoni-Instabilität. *Wärme- und Stoffübertragung*, 3:131–133, 1970.
- [77] M. Hennenberg, T. S. Sørensen, & A. Sanfeld. Deformational instability of a plane interface with transfer of matter. Part 1.—Non-oscillatory critical states with a linear concentration profile. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 73:48–66, 1977.
- [78] K. H. Kang, C. K. Choi, & I. G. Hwang. Onset of solutal Marangoni convection in a suddenly desorbing liquid layer. *AIChE journal*, 46:15–23, 2000.
- [79] Z. Sun. Onset of Rayleigh-Bénard-Marangoni convection with time-dependent nonlinear concentration profiles. *Chemical Engineering Science*, 68:579–594, 2012.
- [80] M. Mendes-Tatsis & E. Perez de Ortiz. Marangoni instabilities in systems with an interfacial chemical reaction. *Chemical engineering science*, 51:3755–3761, 1996.
- [81] Y. A. Buyevich, L. Rabinovich, & A. Vyazmin. Chemo-Marangoni convection: I. Linear analysis and criteria of instability. *Journal of colloid and interface science*, 157:202–210, 1993.
- [82] N. Kovalchuk & D. Vollhardt. Marangoni instability and spontaneous nonlinear oscillations produced at liquid interfaces by surfactant transfer. *Advances in Colloid and Interface Science*, 120:1 – 31, 2006.
- [83] S. Slavtchev, M. Hennenberg, J.-C. Legros, & G. Lebon. Stationary solutal Marangoni instability in a two-layer system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 203:354 – 368, 1998.
- [84] H. Linde. Versuche zur Deutung des Einflusses der erzwungenen Konvektion auf die Grenzflächendynamik beim Stoffübergang. *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 6b:710–719, 1966.

- [85] H. Linde, E. Schwarz, & K. Gröger. Zum Auftreten des oszillatorischen Regimes der Marangoniinstabilität beim Stoffübergang. *Chemical Engineering Science*, 22:823 – 836, 1967.
- [86] H. Linde & M. Kunkel. Einige neue qualitative Beobachtungen beim oszillatorischen Regime der Marangoni-Instabilität. *Heat and Mass Transfer*, 2: 60–64, 1969.
- [87] P. D. Weidman, H. Linde, & M. G. Velarde. Evidence for solitary wave behavior in Marangoni–Bénard convection. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 4: 921–926, 1992.
- [88] H. Linde, X. Chu, & M. G. Velarde. Oblique and head-on collisions of solitary waves in Marangoni–Bénard convection. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 5:1068, 1993.
- [89] H. Linde, X.-L. Chu, M. Velarde, & W. Waldhelm. Wall reflections of solitary waves in Marangoni–Bénard convection. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 5:3162, 1993.
- [90] H. Linde, M. G. Velarde, A. Wierschem, W. Waldhelm, K. Loeschcke, & A. Y. Rednikov. Interfacial wave motions due to Marangoni instability: I. Traveling periodic wave trains in square and annular containers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 188:16 – 26, 1997.
- [91] A. Wierschem, M. Velarde, H. Linde, & W. Waldhelm. Interfacial wave motions due to Marangoni instability: II. Three-dimensional characteristics of surface waves in annular containers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212: 365 – 383, 1999.
- [92] H. Linde, M. Velarde, W. Waldhelm, & A. Wierschem. Interfacial wave motions due to Marangoni instability: III. Solitary waves and (periodic) wave trains and their collisions and reflections leading to dynamic network (cellular) patterns in large containers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 236:214 – 224, 2001.
- [93] A. Wierschem, H. Linde, & M. G. Velarde. Internal waves excited by the Marangoni effect. *Phys. Rev. E*, 62:6522–6530, 2000.
- [94] A. Wierschem, H. Linde, & M. G. Velarde. Properties of surface wave trains excited by mass transfer through a liquid surface. *Phys. Rev. E*, 64:022601, 2001.
- [95] H. Linde, M. G. Velarde, W. Waldhelm, K. Loeschcke, & A. Wierschem. On the various wave motions observed at a liquid interface due to Marangoni

- stresses and instability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44: 1396–1412, 2005.
- [96] A. N. Garazo & M. G. Velarde. Dissipative Korteweg-de Vries description of Marangoni-Bénard oscillatory convection. *Physics of Fluids A*, 3:2295–2300, 1991.
- [97] A. A. Nepomnyashchy & M. G. Velarde. A three-dimensional description of solitary waves and their interaction in Marangoni-Bénard layers. *Physics of Fluids*, 6:187, 1994.
- [98] A. Rednikov, P. Colinet, M. Velarde, & J. C. Legros. Rayleigh-Marangoni oscillatory instability in a horizontal liquid layer heated from above: coupling and mode mixing of internal and surface dilational waves. *Journal of fluid mechanics*, 405:57–77, 2000.
- [99] M. Bestehorn. *Hydrodynamik und Strukturbildung*. Springer, 2006.
- [100] C. Christov & M. Velarde. Dissipative solitons. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 86:323 – 347, 1995.
- [101] J. Bragard & M. Velarde. Bénard-Marangoni convection: planforms and related theoretical predictions. *Journal of Fluid Mechanics*, 368:165–194, 1998.
- [102] C. A. P. Bakker, P. M. van Buytenen, & W. J. Beek. Interfacial phenomena and mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 21:1039 – 1046, 1966.
- [103] Z. F. Sun, K. T. Yu, S. Y. Wang, & Y. Z. Miao. Absorption and desorption of carbon dioxide into and from organic solvents: Effects of Rayleigh and Marangoni instability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41:1905–1913, 2002.
- [104] S. Chen, B. Fu, X. Yuan, H. Zhang, W. Chen, & K. Yu. Lattice Boltzmann method for simulation of solutal interfacial convection in gas-liquid system. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51:10955–10967, 2012.
- [105] Y. Sha, H. Chen, Y. Yin, S. Tu, L. Ye, & Y. Zheng. Characteristics of the Marangoni convection induced in initial quiescent water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49:8770–8777, 2010.
- [106] D. A. Bratsun & A. D. Wit. On Marangoni convective patterns driven by an exothermic chemical reaction in two-layer systems. *Physics of Fluids*, 16: 1082–1096, 2004.
- [107] J. C. Berg & C. R. Morig. Density effects in interfacial convection. *Chemical Engineering Science*, 24:937 – 946, 1969.

- [108] E. Schwarz. *Hydrodynamische Regime der Marangoni-Instabilität beim Stoffübergang über eine fluide Phasengrenze*. PhD thesis, HU Berlin, 1967.
- [109] H. Linde, P. Schwartz, & H. Wilke. Dissipative structures and nonlinear kinetics of the Marangoni-instability. In *Dynamics and instability of fluid interfaces*, pages 75–119. Springer, 1979.
- [110] Y. Nakaike, Y. Tadenuma, T. Sato, & K. Fujinawa. An optical study of interfacial turbulence in a liquid-liquid system. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 14:1951–1961, 1971.
- [111] A. Okhotsimskii & M. Hozawa. Schlieren visualization of natural convection in binary gas-liquid systems. *Chemical Engineering Science*, 53:2547–2573, 1998.
- [112] B. Trouette, E. Chenier, F. Doumenc, C. Delcarte, & B. Guerrier. Transient Rayleigh-Bénard-Marangoni solutal convection. *Physics of Fluids*, 24: 074108, 2012.
- [113] P. Colinet, F. Chauvet, & S. Dehaeck. Genesis of Bénard-Marangoni patterns in thin liquid films drying into air. In R. G. Rubio, Y. S. Ryazantsev, V. M. Starov, G.-X. Huang, A. P. Chetverikov, P. Arena, A. A. Nepomnyashchy, A. Ferrus, & E. G. Morozov, editors, *Without Bounds: A Scientific Canvas of Nonlinearity and Complex Dynamics*, Understanding Complex Systems, pages 95–104. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [114] W. Ying & H. Sawistowski. Interfacial and mass transfer characteristics of binary liquid-liquid systems. In *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference*, volume 2, pages 840–851, 1971.
- [115] H. Linde & P. Schwartz. Zeitabhängiges Verhalten und Regelmäßigkeit bei hydrodynamischen dissipativen Strukturen. *Nova acta Leopoldina NF*, 61: 105–125, 1989.
- [116] E. Nakache, M. Dupeyrat, & M. Vignes-Adler. The contribution of chemistry to new Marangoni mass-transfer instabilities at the oil/water interface. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 77:189–196, 1984.
- [117] R. Tadmouri, N. Kovalchuk, V. Pimienta, D. Vollhardt, & J.-C. Micheau. Transfer of oxyethylated alcohols through water/heptane interface: Transition from non-oscillatory to oscillatory behaviour. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 354:134 – 142, 2010.
- [118] N. Imaishi, M. Hozawa, K. Fujinawa, & Y. Suzuki. Theoretical study of interfacial turbulence in gas-liquid mass transfer, applying Brian's linear-stability

- analysis and using numerical analysis of unsteady Marangoni convection. *International Chemical Engineering*, 23:466–476, 1983.
- [119] R. Sczech, K. Eckert, & M. Acker. Convective instability in a liquid-liquid system due to complexation with a crown ether. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112:7357–7364, 2008.
- [120] O. Steinbock, A. Lange, & I. Rehberg. Density oscillator: Analysis of flow dynamics and stability. *Phys. Rev. Lett.*, 81:798–801, 1998.
- [121] J.-M. Ginoux & C. Letellier. Van der Pol and the history of relaxation oscillations: Toward the emergence of a concept. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, 22:023120, 2012.
- [122] N. Imaishi, K. Fujinawa, & T. Tadaki. Effect of oscillatory instability on stability of two-fluid layers. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 13:360–365, 1980.
- [123] D. Lavabre, V. Pradines, J.-C. Micheau, & V. Pimienta. Periodic Marangoni instability in surfactant (CTAB) liquid/liquid mass transfer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109:7582–7586, 2005.
- [124] N. M. Kovalchuk & D. Vollhardt. Oscillation of interfacial tension produced by transfer of nonionic surfactant through the liquid/liquid interface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112:9016–9022, 2008.
- [125] H. Linde. Zur Kinetik des Stoffüberganges über die Grenzfläche zweier flüssiger Phasen. *Monatsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1:586–595, 1959.
- [126] N. Kovalchuk & D. Vollhardt. Spontaneous nonlinear oscillation produced by alcohol transfer through water/alkane interface: An experimental study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 291:101–109, 2006.
- [127] N. M. Kovalchuk & D. Vollhardt. Effect of buoyancy on appearance and characteristics of surface tension repeated auto-oscillations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109:15037–15047, 2005.
- [128] K. Kostarev, A. Shmyrov, A. Zuev, & A. Viviani. Convective and diffusive surfactant transfer in multiphase liquid systems. *Experiments in Fluids*, 51:457–470, 2011.
- [129] M. Lappa, C. Piccolo, & L. Carotenuto. Fluid dynamics and dissolution kinetics in immiscible organic systems with dispersed droplets. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 261:177–186, 2005.

- [130] A. Shioi, H. Kumagai, Y. Sugiura, & Y. Kitayama. Oscillation of interfacial tension and spontaneous interfacial flow at a water/oil interface composed of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *Langmuir*, 18:5516–5522, 2002.
- [131] Y. Ikezoe, S. Ishizaki, T. Takahashi, H. Yui, M. Fujinami, & T. Sawada. Hydrodynamically induced chemical oscillation at a water/nitrobenzene interface. *Journal of colloid and interface science*, 275:298–304, 2004.
- [132] T. Miyaoka, J. Nishimura, Y. Iida, S. Maki, & A. Shioi. Ion-selective Marangoni instability - chemical sensing of specific cation for macroscopic movement. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, 22:037111–037111, 2012.
- [133] P. M. J. Trevelyan, C. Almarcha, & A. De Wit. Buoyancy-driven instabilities of miscible two-layer stratifications in porous media and Hele-Shaw cells. *Journal of Fluid Mechanics*, 670:38–65, 2011.
- [134] J. Eggers. Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows. *Rev. Mod. Phys.*, 69:865–930, 1997.
- [135] H. Neumann-Heyme, K. Eckert, & C. Beckermann. Dendrite fragmentation in alloy solidification due to sidearm pinch-off. *Physical Review E*, 92:060401, 2015.
- [136] D. Lide. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Press, 2004.
- [137] A. Leo & C. Hansch. Linear free energy relations between partitioning solvent systems. *The Journal of Organic Chemistry*, 36:1539–1544, 1971.
- [138] A. Mizev. Influence of an adsorption layer on the structure and stability of surface tension driven flows. *Physics of Fluids*, 17:122107, 2005.
- [139] J. Li & P. W. Carr. Accuracy of empirical correlations for estimating diffusion coefficients in aqueous organic mixtures. *Analytical Chemistry*, 69:2530–2536, 1997.
- [140] H. Sawistowski. Surface-tension-induced interfacial convection and its effect on rates of mass transfer. *Chemie Ingenieur Technik*, 45:1093–1098, 1973.
- [141] J. Thornton. Interfacial phenomena and mass transfer in liquid-liquid extraction. *Chemistry and Industry*, 6:193–196, 1987.
- [142] J. Berg & A. Acrivos. The effect of surface active agents on convection cells induced by surface tension. *Chemical Engineering Science*, 20:737 – 745, 1965.

- [143] L. K. Mudge & W. J. Heideger. The effect of surface active agents on liquid-liquid mass transfer rates. *AIChE Journal*, 16:602–608, 1970.
- [144] L.-H. Chen & Y.-L. Lee. Adsorption behavior of surfactants and mass transfer in single-drop extraction. *AIChE Journal*, 46:160–168, 2000.
- [145] H. Sawistowski & B. R. James. Einfluss von Oberflächeneigenschaften auf die Stoffdurchgangszahlen bei der flüssig-flüssig-Extraktion. *Chemie Ingenieur Technik*, 35:175–179, 1963.
- [146] H. Sawistowski & G. Goltz. The effect of interface phenomena on mass-transfer rates in liquid-liquid extraction. *Trans. Inst. Chem. Eng*, 41:174–181, 1963.
- [147] Y. Shi & K. Eckert. A novel Hele-Shaw cell design for the analysis of hydrodynamic instabilities in liquid-liquid systems. *Chemical Engineering Science*, 63:3560–3563, 2008.
- [148] H. Linde, S. Pfaff, & C. Zirkel. Strömungsuntersuchungen zur hydrodynamischen Instabilität flüssig-gasförmiger Phasengrenzen mit Hilfe der Kapillarspaltmethode. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 225:72–100, 1964.
- [149] Y. Shi & K. Eckert. Orientation-dependent hydrodynamic instabilities from chemo-Marangoni cells to large scale interfacial deformations. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 15:748 – 753, 2007.
- [150] K. Schwarzenberger, K. Eckert, & S. Odenbach. Relaxation oscillations between Marangoni cells and double diffusive fingers in a reactive liquid-liquid system. *Chemical Engineering Science*, 68:530–540, 2012.
- [151] K. Eckert, L. Rongy, & A. De Wit. $A + B \rightarrow C$ reaction fronts in Hele-Shaw cells under modulated gravitational acceleration. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14:7337–7345, 2012.
- [152] Y. Shi & K. Eckert. Acceleration of reaction fronts by hydrodynamic instabilities in immiscible systems. *Chemical Engineering Science*, 61:5523 – 5533, 2006.
- [153] K. Eckert, M. Acker, & Y. Shi. Chemical pattern formation driven by a neutralization reaction. I. Mechanism and basic features. *Physics of Fluids*, 16:385–399, 2004.
- [154] W. Boos & A. Thess. Thermocapillary flow in a Hele-Shaw cell. *Journal of Fluid Mechanics*, 352:305–330, 1997.

- [155] D. Bratsun & A. De Wit. Buoyancy-driven pattern formation in reactive immiscible two-layer systems. *Chemical Engineering Science*, 66:5723–5734, 2011.
- [156] C. Almarcha, Y. R'Honi, Y. De Decker, P. M. Trevelyan, K. Eckert, & A. De Wit. Convective mixing induced by acid–base reactions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115:9739–9744, 2011.
- [157] K.-Y. Chu & A. R. Thompson. Densities and refractive indices of alcohol-water solutions of n-propyl, isopropyl, and methyl alcohols. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 7:358–360, 1962.
- [158] W. Merzkirch. *Flow visualization*. Academic Press, London, 1987.
- [159] G. S. Settles. *Schlieren and Shadowgraph Techniques: Visualizing Phenomena in Transparent Media*. Springer, 2001.
- [160] *DS-21-02M30 and DS-22-02M30 User's Manual*. DALSA Corp., Waterloo, Canada, 2003.
- [161] M. Raffel, C. Willert, S. Wereley, & J. Kompenhans. *Particle Image Velocimetry - a practical guide*. Springer, 2007.
- [162] PIVTEC GmbH. Pivview2c, version 3.1.2, 2011. Göttingen, www.pivtec.com.
- [163] *PIVview2C User Manual*. PIVTEC GmbH, 2010.
- [164] R. J. Adrian. Particle-imaging techniques for experimental fluid mechanics. *Annual review of fluid mechanics*, 23:261–304, 1991.
- [165] J. Barron, D. Fleet, & S. Beauchemin. Performance of optical flow techniques. *International Journal of Computer Vision*, 12:43–77, 1994.
- [166] K. Schwarzenberger, T. Köllner, T. Boeck, S. Odenbach, & K. Eckert. Hierarchical Marangoni roll cells - Experiments and direct numerical simulations in three and two dimensions, in: *Computational Methods for Complex Liquid-Fluid Interfaces*, chapter 23, pages 481–501. CRC Press, 2015, in press.
- [167] D. K. Agble. *Interfacial mass transfer in binary liquid-liquid systems with added surfactants*. PhD thesis, Imperial College London, 1998.
- [168] R. Birikh, A. Zuev, K. Kostarev, & R. Rudakov. Convective self-oscillations near an air-bubble surface in a horizontal rectangular channel. *Fluid Dynamics*, 41:514–520, 2006.
- [169] A. A. Sayar. Liquid-liquid equilibria of some water + 2-propanol + solvent ternaries. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 36:61–65, 1991.

- [170] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. WILEY-VCH Verlag, 2001.
- [171] S. Slavtchev & M. Mendes. Marangoni instability in binary liquid-liquid systems. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47:3269 – 3278, 2004.
- [172] E. Perez de Ortiz & H. Sawistowski. Interfacial stability of binary liquid-liquid systems - II. Stability behaviour of selected systems. *Chemical Engineering Science*, 28:2063 – 2069, 1973.
- [173] L. Austin, W. Ying, & H. Sawistowski. Interfacial phenomena in binary liquid-liquid systems. *Chemical Engineering Science*, 21:1109–1110, 1966.
- [174] E. Perez de Ortiz & H. Sawistowski. Interfacial stability of binary liquid-liquid systems - I. Stability analysis. *Chemical Engineering Science*, 28:2051 – 2061, 1973.
- [175] W. Rasband. ImageJ, 1997-2014. <http://imagej.nih.gov/ij/>.
- [176] M. Stieß. *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [177] T. Köllner & T. Boeck. Persönliche Mitteilung.
- [178] P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, & D. Quéré. *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*. Springer, 2004.
- [179] E. Santini, L. Liggieri, L. Sacca, D. Clausse, & F. Ravera. Interfacial rheology of Span 80 adsorbed layers at paraffin oil-water interface and correlation with the corresponding emulsion properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 309:270 – 279, 2007.
- [180] Carl Roth GmbH & Co. KG. *Specification of paraffin oil, Ph.Eur., DAB, low viscosity*, 2014.
- [181] H. Haucke & R. Ecke. Mode-locking and chaos in Rayleigh-Bénard convection. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 25:307 – 329, 1987.
- [182] K. E. Teigen, P. Song, J. Lowengrub, & A. Voigt. A diffuse-interface method for two-phase flows with soluble surfactants. *Journal of Computational Physics*, 230:375–393, 2011.
- [183] S. Aland, J. Lowengrub, & A. Voigt. A continuum model of colloid-stabilized interfaces. *Physics of Fluids*, 23:062103, 2011.
- [184] E. Ruckenstein & C. Berbente. The occurrence of interfacial turbulence in the case of diffusion accompanied by chemical reaction. *Chemical Engineering Science*, 19:329–347, 1964.

- [185] A. Sanfeld & A. Steinchen. Coupling between a transconformation surface reaction and hydrodynamic motion. *Biophysical Chemistry*, 3:99–106, 1975.
- [186] M. Hennenberg, T. S. Sorensen, A. Steinchen-Sanfeld, & A. Sanfeld. Stabilité mécanique et chimique d'une interface plane. *Journal de Chimie Physique*, 72:1202–1208, 1975.
- [187] W. Dalle Vedove, P. M. Bisch, & A. Sanfeld. Interfacial hydrodynamic instability induced by stable surface chemical reactions. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 5:35–53, 1980.
- [188] Y. A. Buyevich, L. M. Rabinovich, & A. V. Vyazmin. Chemo-Marangoni convection: I. Linear analysis and criteria of instability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 157:202 – 210, 1993.
- [189] M. A. Mendes-Tatsis & E. S. Perez De Ortiz. Marangoni instabilities in systems with an interfacial chemical reaction. *Chemical Engineering Science*, 51:3755 – 3761, 1996.
- [190] S. A. Ermakov, A. A. Ermakov, O. N. Chupakhin, & D. V. Vaissov. Mass transfer with chemical reaction in conditions of spontaneous interfacial convection in processes of liquid extraction. *Chemical Engineering Journal*, 84:321–324, 2001.
- [191] J. Tanny, C. C. Chen, & C. F. Chen. Effects of interaction between Marangoni and double-diffusive instabilities. *Journal of Fluid Mechanics*, 303:1–21, 1995.
- [192] J. Bahtz, D. Knorr, C. Tedeschi, M. Leser, B. Valles-Pamies, & R. Miller. Adsorption of octanoic acid at the water/oil interface. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74:492 – 497, 2009.
- [193] G. K. Schweitzer & D. K. Morris. The partition and dimerization of octanoic acid in several organic-aqueous systems. *Analytica Chimica Acta*, 45:65 – 70, 1969.
- [194] A. S. Kertes, L. Tsimering, & N. Garti. Enthalpies of solution in sodium octanoate + water + alcohol mixtures. *Colloid & Polymer Science*, 263:67–74, 1985.
- [195] C. Almarcha, Y. R'Honi, Y. De Decker, P. M. J. Trevelyan, K. Eckert, & A. De Wit. Convective mixing induced by acid-base reactions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115:9739–9744, 2011.

- [196] M. H. Selle, J. Sjöblom, & R. Skurtveit. Emulsions under elevated pressure and temperature conditions : II. The model system water (electrolyte)-octanoic acid-sodium octanoate-n-heptane at 20°C. *Journal of Colloid and Interface Science*, 144:36 – 44, 1991.
- [197] P. Ekwall & L. Mandell. Solutions of alkali soaps and water in fatty acids. *Colloid & Polymer Science*, 233:938–944, 1969.
- [198] C. A. Cooper, R. J. Glass, & S. W. Tyler. Experimental investigation of the stability boundary for double-diffusive finger convection in a Hele-Shaw cell. *Water Resour. Res.*, 33:517–526, 1997.
- [199] W. Ebeling & R. Feistel. *Physics of Self-Organization and Evolution*. Wiley, 2011.
- [200] B. Gross & A. Hixson. Interferometric study of interfacial turbulence accompanying mass transfer: Water - acetic acid - benzene. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 8:296–302, 1969.
- [201] H. Linde & D. Thiessen. Über Richtungsabhängigkeit und hydrodynamische Instabilität beim Stoffübergang der Na-Alkylsulfate im System Wasser-iso-Amylalkohol. *Monatsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 4:710–715, 1962.
- [202] M. Vermeulen & P. Joos. Dynamic (steady state) interfacial tensions during mass transfer of organic acids through a hexane/water interface. *Colloids and Surfaces*, 33:337 – 346, 1988.
- [203] A. K. Chatterjee & D. K. Chattoraj. Adsorption of short-chain fatty acids and their ions at the oil/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26:1 – 9, 1968.
- [204] A. K. Chatterjee & D. K. Chattoraj. Adsorption of octanoate ions at the oil-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26:140 – 145, 1968.
- [205] W. Schermuly. *Dreikomponenten-Stoffübergang bei der Extraktion mit dem Stoffsystem Glycerin-Aceton-Wasser*. PhD thesis, TU München, 1990.
- [206] M. Hampe & W. Schermuly. The system acetone–water–glycerol and its application in liquid-liquid extraction of proteins. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 93:988–994, 1989.
- [207] 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 counter-current extraction column. *Chemical Engineering & Technology*, 14:253–263, 1991.
- [208] 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. *Chemical Engineering & Technology*, 14:186–191, 1991.
- [209] R. M. Weinheimer, D. Evans, & E. Cussler. Diffusion in surfactant solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 80:357 – 368, 1981.
- [210] G. W. Paul & L. E. M. De Chazal. Interfacial tensions in ternary liquid-liquid systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 12:105–107, 1967.
- [211] W. Hayduk & H. Laudie. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE Journal*, 20:611–615, 1974.
- [212] C. Wilke & P. Chang. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1:264–270, 1955.
- [213] H. Iwata & K. Shimada. *Formulas, Ingredients and Production of Cosmetics: Technology of Skin- and Hair-Care Products in Japan*. Springer Japan, 2012.
- [214] G. Vazquez, E. Alvarez, & J. M. Navaza. Surface tension of alcohol + water from 20 to 50 °C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 40:611–614, 1995.
- [215] B. Lindman & B. Brun. Translational motion in aqueous sodium n-octanoate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 42:388–399, 1973.
- [216] IFA. Gestis-Stoffdatenbank, 2011. gestis.itrust.de.
- [217] A. N. Campbell, E. M. Kartzmark, & G. R. Lakshminarayanan. Conductances of aqueous solutions of sodium octanoate at 25° and 30° and the limiting conductance of the octanoate ion. *Canadian Journal of Chemistry*, 40:839–844, 1962.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Konvektion an einer von unten beheizten Flüssigkeitsschicht nach [4].	2
1.2	Rayleigh-Taylor-Instabilität beim Auflösen eines schwereren Dichlormethantropfens in einer wässrigen CTAB-Lösung: (a) Interferometer-Aufnahme, entstanden in Zusammenarbeit mit V. Pimienta (Université Toulouse III). (b) Skizze der schwerkraftgetriebenen Konvektion.	5
1.3	Schematische Darstellung der doppelt diffusiven Instabilität durch Überschichtung von kaltem Wasser mit einer warmen wässrigen Salzlösung nach [30]. Die entstehenden Konvektionsstrukturen werden als „Salzfinger“ bezeichnet [29].	6
2.1	(a) Veranschaulichung der Wechselwirkungskräfte im Bulkvolumen der Flüssigkeiten und an der Grenzfläche. (b) Adsorptionsisothermen für das Langmuir- und Henry-Modell.	11
2.2	Marangoni-Effekt: (a) Radiale Spreitungsbewegung durch Auftropfen einer Tensidlösung auf eine Flüssigkeitsoberfläche oder -grenzfläche. Die Ausbreitungsrichtung der kreisförmigen Spreitungsfrent ist mit Pfeilen gekennzeichnet. (b) Strömungsprofil eines Zweiphasensystems zwischen zwei unendlich ausgedehnten, parallelen Platten nach [3]. Die Strömung wird durch einen konstanten Grenzflächenspannungsgradienten $d\sigma/dX$ angetrieben.	13
2.3	Solutale Marangoni-Instabilität: (a) Beispiel für ein zugrunde liegendes diffusives Konzentrationsprofil. (b) Geschwindigkeitsfeld einer Marangoni-Rollzellenkonvektion [69]. Die Markierungen verdeutlichen die Zusammenhänge beim Einsetzen der Instabilität.	15
2.4	Skizze des Stoffübergangssystems, Notation nach T. Köllner/T. Boeck [71].	15
2.5	Übersicht der Bedingungen nach Sternling & Scriven [14], aus [48].	21
2.6	Oszillatorisches Regime bei der Absorption von Hexan in Benzol in einem quadratischen Behälter [48, 92]. Die weißen Pfeile markieren die Ausbreitungsrichtung der Wellen. Die Größe des Bildausschnitts beträgt ca. 4 cm × 3.5 cm.	23

- 2.7 (a) Visualisierung der Strömungsstruktur von einfachen Marangoni-Rollzellen durch Tracerpartikel im System Isopentanol/Wasser mit Stoffübergang von Natriumhexadecylsulfat aus der organischen Phase, (b) Geschwindigkeitsbetrag (Farbkodierung, dunkle Farbe entspricht hoher Geschwindigkeit) und Geschwindigkeitsvektoren aus Simulationsrechnungen von T. Köllner/T. Boeck zum System Cyclohexanol/Wasser mit Stoffübergang von Butanol aus der organischen Phase. 25
- 2.8 Unterschiedliche Hierarchieebenen der Marangoni-Rollzellen [48, 57]: von Rollzellen erster Ordnung (RC-I) in (a) bis RC-III in (c). Die Pfeile markieren die Strömungsrichtung der jeweiligen Hierarchieebene vom Zentrum zur Peripherie der Rollzelle. 27
- 2.9 Shadowgraph-Aufnahmen von hierarchischen Marangoni-Rollzellen: (a) System Cyclohexanol/Wasser mit Stoffübergang von Butanol aus der organischen Phase, (b) System Aceton/Glycerin-Wasser-Mischung mit Stoffübergang von Essigsäure aus der wässrigen Phase. 27
- 2.10 Unterschiedliche Formen von Relaxationsoszillationswellen: (a) planare ROW-I [108] im System Cyclohexanol/Wasser mit Stoffübergang von Butanol aus der organischen Phase, (b) Unterstruktur von konzentrischen ROW-I [48, 57] im System Aceton/Glycerin-Wasser-Mischung mit Stoffübergang von Essigsäure aus der wässrigen Phase, (c) planare ROW-II [48, 57] im System Isopentanol/Wasser mit Stoffübergang von Natriumdodecylsulfat aus der organischen Phase, die Pfeile zeigen die Ausbreitungsrichtung der ROW-II. 29
- 2.11 Unterschiedliche Formen von Relaxationsoszillationen: (a) pulsierende RO_{RC-I} im System Isopentanol/Wasser mit Stoffübergang von Natriumdodecylsulfat aus der organischen Phase [23, 48, 57], (b) RO_{RC-II} im System Benzol/Wasser mit Stoffübergang von Dioxan aus der wässrigen Phase (die Spreitungsrichtung ist mit Pfeilen markiert) [48, 57], (c) RO_{RC-III} im gleichen System wie in (b) [48, 57]. 30
- 2.12 Bildfolge der Marangoni-Strukturen im System Benzol/Wasser mit Stoffübergang von Dioxan aus der wässrigen Phase [48, 57]. Die Zeit nach Phasenkontakt ist unter den jeweiligen Abbildungen angegeben. . . . 32
- 4.1 Experimenteller Aufbau zur Überschichtung der beiden Phasen. In (a) kennzeichnet der blaue Blockpfeil die Überschiebungsrichtung, die roten Linienpfeile den Strahlengang der Shadowgraph-Optik. 44

4.2	Überschichtung der Phasen in der Kippküvette. Die Flüssigkeiten werden in aufrechter Position der Küvette eingefüllt (links), anschließend wird die Küvette gekippt (angedeutet durch den grauen Blockpfeil in der Mitte), so dass die ausgedehnte Grenzfläche vorliegt (rechts). Die roten Linienpfeile rechts kennzeichnen den Strahlengang der Shadowgraph-Optik.	46
4.3	Hele-Shaw Zelle: (a) Skizze der experimentellen Geometrie entsprechend [74, 147]. Der grau schattierte Bereich kennzeichnet das Gebiet der Simulationsrechnungen von T. Köllner/T. Boeck [74]. (b) Experimenteller Aufbau zur Variation der Orientierung der HS Zelle entsprechend [148–150].	47
4.4	Shadowgraph-Aufnahme während des Gegenfüllens der beiden Phasen in der HS Zelle. Die Pfeile skizzieren die Strömungsrichtung der Flüssigkeiten.	49
4.5	Skizze des experimentellen Aufbaus zum Einbringen eines Tropfens bzw. einer Luftblase mit Hilfe einer Kapillare.	50
4.6	Brechungsindex einer Isopropanol-Wasser-Lösung in Abhängigkeit vom Massenanteil des Isopropanols bei 20°C [157].	50
4.7	Unterschiedliche Geometrien eines homogenen Materials mit höherem Brechungsindex im Vergleich zur Umgebung veranschaulichen die Ablenkung paralleler Lichtstrahlen im Konzentrations- bzw. Brechungsindexfeld für folgende Fälle [158]: (a) konstanter Brechungsindex, (b) konstanter Brechungsindexgradient, (c) konstante zweite Ableitung des Brechungsindexverlaufs, (d) variable zweite Ableitung des Brechungsindexverlaufs.	51
4.8	Schematischer Aufbau der Shadowgraph-Optik, nach [159].	52
4.9	Kreuzkorrelation eines Bildpaars: Ein 32 x 32 Pixel Ausschnitt einer PIV-Aufnahme (a) wird mit der nachfolgenden PIV-Aufnahme korreliert. Die entsprechenden Ausschnitte der zweiten PIV-Aufnahme bzw. der Korrelationsebene sind in (b) bzw. (c) dargestellt. Das Intensitätsmaximum relativ zur Bildmitte in (c) zeigt die mittlere Verschiebung der Partikelabbildungen an.	54

- 5.1 Marangoni-Rollzellen im System (Cyclohexanol + 7.5 Vol.-% *Butanol*)/Wasser in der Entwicklung von RC-I (a,d) zu RC-II (b,c,e,f). Die oberen Abbildungen zeigen experimentelle Shadowgraph-Aufnahmen, die unteren Abbildungen synthetische Shadowgraphbilder aus den Simulationen von T. Köllner/T. Boeck [71]. Die Größe des Ausschnitts beträgt 10 mm x 10 mm (bzw. 0.5 x 0.5) für das Experiment und die Simulation mit Ausnahme der Unterabbildung (d), die einen Ausschnitt von 6 mm x 6 mm (bzw. 0.3 x 0.3) zeigt. Bezugsgrößen für die dimensionslosen Zeiten bzw. Längen sind 333.3 s bzw. 20 mm. Die weißen Markierungen „A“ in (c,e) kennzeichnen RC-II mit ROW-I als Unterstruktur. 58
- 5.2 Zeitliche Entwicklung der Längenskalen λ_F im System (Cyclohexanol + 7.5 Vol.-% *Butanol*)/Wasser für Experiment und Simulation (T. Köllner/T. Boeck [71]). Bezugsgrößen für die dimensionslosen Zeiten bzw. Längen sind 333.3 s bzw. 20 mm. 59
- 5.3 Marangoni-Rollzellen im System (Cyclohexanol + *Butanol*)/Wasser bei $t = 1.44$ für eine Anfangskonzentration von 7.5 und 5 Vol.-% in den experimentellen Shadowgraph-Aufnahmen (oben) und in der Konzentrationsverteilung an der Grenzfläche $c^{(2)}(z = 0)$ aus den Simulationen von T. Köllner/T. Boeck [71] (unten). Die Größe des Ausschnitts beträgt 6 mm x 6 mm (bzw. 0.3 x 0.3) für das Experiment und die Simulation. Bezugsgrößen für die dimensionslosen Zeiten bzw. Längen sind 333.3 s bzw. 20 mm. Zusätzlich sind Zeiten in relativen Grenzflächeneinheiten angegeben (vgl. Kap. 2.4.3). 61
- 5.4 Entwicklung der Strukturgrößen im System (Isobutanol + *Essigsäure*)/Wasser für verschiedene Anfangskonzentrationen aus experimentellen Daten von Bakker *et al.* [102] bei Skalierung in Grenzflächeneinheiten. 62
- 5.5 Hierarchische Struktur einer voll ausgebildeten RC-II im System (Cyclohexanol + 7.5 Vol.-% *Butanol*)/Wasser: großskalige radiale Strömung der RC-II aus der Bewegung der Unterstruktur im Experiment (a), Advektion der Unterstruktur im hochaufgelösten Geschwindigkeitsfeld der Simulationen von T. Köllner/T. Boeck [71] (b). Bezugsgrößen für die dimensionslosen Zeiten bzw. Längen sind 333.3 s bzw. 20 mm. 63

- 5.6 *Dünne, vertikale HS Zelle*: Shadowgraph-Aufnahmen aus dem Experiment (linke Spalte) für $2\epsilon = 0.5$ mm, zugehörige Simulation von T. Köllner/T. Boeck [74] (rechte Spalte) für $\gamma = 6400$ (vgl. Kap. 4.2.2.1). Die Größe der Bildausschnitte beträgt 1×0.4 , Bezugsgrößen für die dimensionslosen Längen bzw. Zeiten sind 20 mm bzw. 333.3 s. Der vertikale Abstand zwischen den weißen horizontalen Linien kennzeichnet die ermittelten Zellhöhen η , vgl. Abb. 5.7. Markierungen mit „B“ kennzeichnen Anströmgebiete, „C“ kennzeichnet ein Abströmgebiet. Die Skala in (b) ist auf die Werte der synthetischen Shadowgraph-Bilder s (vgl. Gl. 4.2) bezogen. 65
- 5.7 *Dünne HS Zelle mit variierter Orientierung*: Zellhöhe η der Rollzellen in Abhängigkeit von der Zeit für das Experiment mit $2\epsilon = 0.5$ mm und die Simulation von T. Köllner/T. Boeck [74] mit $\gamma = 6400$. Bezugsgrößen für die dimensionslosen Längen bzw. Zeiten sind 20 mm bzw. 333.3 s. 67
- 5.8 *Dünne, horizontale HS Zelle*: Shadowgraph-Aufnahmen bei $t = 4.0$ (a) aus dem Experiment für $2\epsilon = 0.5$ mm und (b) aus der Simulation von T. Köllner/T. Boeck [74] für $G = 0$, $\gamma = 6400$. Die Größe der Bildausschnitte beträgt 1×0.4 , Bezugsgrößen für die dimensionslosen Längen bzw. Zeiten sind 20 mm bzw. 333.3 s. 68
- 5.9 *Dicke, vertikale HS Zelle*: Shadowgraph-Aufnahmen bei $t = 1.1$ (a) aus dem Experiment für $2\epsilon = 1$ mm und (b) aus der Simulation von T. Köllner/T. Boeck [74] für $\gamma = 1600$. Die Größe der Bildausschnitte beträgt 1×0.4 , Bezugsgrößen für die dimensionslosen Längen bzw. Zeiten sind 20 mm bzw. 333.3 s. 69
- 5.10 *HS Zelle mit variierter Spaltbreite und variierter Orientierung*: (a) Zellhöhe bei vertikaler Orientierung für beide Spaltbreiten (Experiment mit $2\epsilon = 0.5$ mm, 1 mm und Simulation von T. Köllner/T. Boeck [74] mit $\gamma = 6400$, $\gamma = 1600$); die Daten für die dünne Zelle aus Abb. 5.7 sind nochmals zum direkten Vergleich aufgetragen. (b) Zellhöhe für horizontale Orientierung für dicke Spaltbreite (Experiment mit $2\epsilon = 1$ mm und Simulation von T. Köllner/T. Boeck [74] mit $G = 0$, $\gamma = 1600$). Die strichpunktierte Linie dient der visuellen Führung. Bezugsgrößen für die dimensionslosen Längen bzw. Zeiten sind 20 mm bzw. 333.3 s. . . 69
- 5.11 *Vertikale HS Zelle mit variierter Spaltbreite*: Geschwindigkeitsfelder bei $t = 1.6$ aus dem Experiment (oben) und der Simulation von T. Köllner/T. Boeck [74] (unten). Bezugsgrößen für die dimensionslosen Längen bzw. Zeiten sind 20 mm bzw. 333.3 s. 70

5.12	<i>Dicke, horizontale HS Zelle</i> : Shadowgraph-Aufnahmen bei $t = 1.1$ (a) aus dem Experiment für $2\epsilon = 1$ mm und (b) aus der Simulation von T. Köllner/T. Boeck [74] für $G = 0$, $\gamma = 1600$. Die Größe der Bildausschnitte beträgt 1×0.4 , Bezugsgrößen für die dimensionslosen Längen bzw. Zeiten sind 20 mm bzw. 333.3 s. Die weiße Markierung „D“ kennzeichnet die Konzentrationsfront im Experiment.	72
5.13	Entwicklung der Strukturen in den großen Küvetten für das System Aceton/(Glycerin + 12 Vol.-% Wasser + 0.5 Vol.-% <i>Essigsäure</i>). Die Größe des gezeigten Ausschnitts der Shadowgraph-Aufnahmen beträgt $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$	76
5.14	Entwicklung der Strukturen in der schmalen Küvette für das System Aceton/(Glycerin + 12 Vol.-% Wasser + 0.5 Vol.-% <i>Essigsäure</i>). Die Größe des gezeigten Ausschnitts der Shadowgraph-Aufnahmen beträgt $3 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, was der linken Hälfte der $6 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ Grenzfläche entspricht. Die ROWs sind in (c,d) als feine Streifenstruktur erkennbar. Die schwarzen Linie in (d) markiert den Bereich für das Grauwertprofil in Abb. 5.15(a).	77
5.15	Wellenlängen der ROW in der schmalen Küvette für das System Aceton/(Glycerin + 12 Vol.-% Wasser + <i>Essigsäure</i>) bei 0.5 Vol.-%, $\tau = 50$ min und 1 Vol.-%, $\tau = 12.5$ min.	78
5.16	Optisches Strömungsfeld aus der Bewegung der Strukturen in einer schmalen Küvette für das System Aceton/(Glycerin + 12 Vol.-% Wasser + 0.5 Vol.-% <i>Essigsäure</i>) bei $\tau = 50$ min.	79
5.17	Schematische Skizze zur Struktur der ROW. Die prinzipielle Strömungsrichtung ist durch Pfeile markiert, der Blockpfeil rechts kennzeichnet die Bewegungsrichtung der ROW-Fronten.	81
5.18	Zeitliche Entwicklung der Anfangsspreitungen für den Stoffübergang von Wasser in 50% gesättigtes Cyclohexanol. Die Größe des gezeigten Ausschnitts der Shadowgraph-Aufnahmen beträgt $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$. Die weiße Markierung in (a) zeigt die RO_a in Abb. 5.19.	83
5.19	Zeitliche Entwicklung des Feret-Durchmessers λ_{Feret} für einzelne Anfangsspreitungen. Das rote Rechteck markiert die Phase des exponentiellen Wachstums.	85
5.20	Spreitungen von RO_{RC-II} im System (Isopentanol + 0.25 Ma.-% <i>SDS</i>)/Wasser. Die Abbildungen (a-c,g-i) zeigen die Konzentrationsfronten der Spreitungen, die Abbildungen (d-f,j-l) das optische Strömungsfeld aus der Bewegung der Strukturen mit einer Farbkodierung des Geschwindigkeitsbetrages in mm/s. Die Breite des gezeigten Ausschnitts beträgt 16.9 mm.	87

- 5.21 Pulsierende RO_{RC-I} im System (Isopentanol + 0.25 Ma.-% *SDS*)/Wasser.
 (a) Shadowgraph-Aufnahme mit weißen Markierungen für RO_a und RO_b aus Abb. 5.22. Die Breite des gezeigten Ausschnitts beträgt 16.9 mm.
 (b) Visualisierung der pulsierenden Bewegung benachbarter RO_{RC-I} durch eine 3D-Darstellung einer Zeitsequenz mit der Zeitachse in vertikaler Richtung. Die Größe der „aufeinandergestapelten“ Bildausschnitte beträgt 10 mm × 10 mm. 89
- 5.22 Zeitliche Änderung des flächenäquivalenten Kreisdurchmessers λ_A zweier benachbarter pulsierender RO_{RC-I} , die in Abb. 5.21(a) markiert sind. 90
- 5.23 Schematische Darstellung zum Einfluss der Marangoni-Konvektion auf die Verteilung des an der Grenzfläche adsorbierten Tensids nach [117]. 90
- 5.24 Zeitliche Entwicklung der Marangoni- und Rayleigh-getriebenen Strukturen im System Cyclohexanol/(Wasser + 2.5 Vol.-% *Isopropanol*). Die oberen Abbildungen (a-c) zeigen experimentelle Shadowgraph-Aufnahmen, die unteren Abbildungen (d-f) synthetische Shadowgraph-Bilder aus den Simulationen von T. Köllner [177]. Die Größe des Ausschnitts beträgt 15 mm × 15 mm für das Experiment und die Simulation, die Phasenhöhe beträgt jeweils 20 mm. Die weißen Markierungen sind im Text detailliert. 94
- 5.25 Ablauf der Spreitung einer Rayleigh-getriebenen RO_{RC} für eine Anfangskonzentration des Isopropanols von 2.5 Vol.-% und eine Phasenhöhe von 20 mm. Gezeigt sind experimentelle Shadowgraph-Aufnahmen in Kombination mit dem optischen Strömungsfeld aus der Bewegung der Strukturen. Die Bildunterschriften geben (a) den Anfangszeitpunkt τ der Spreitung bzw. (b,c) die Zeitdifferenz zum Anfangszeitpunkt $\Delta\tau$ an. 94
- 5.26 Zeitlicher Verlauf des mittleren Geschwindigkeitsbetrags $\langle |\mathbf{U}_{of}| \rangle$ aus dem optischen Strömungsfeld der experimentellen Shadowgraph-Aufnahmen für Anfangskonzentrationen des Isopropanols von 2.5 und 5 Vol.-%. Zur Berechnung von $\langle |\mathbf{U}_{of}| \rangle$ wurde jeweils ein Ausschnitt von 15 mm × 15 mm (entsprechend Abb. 5.24) genutzt. 95

- 5.27 Geschwindigkeitsfelder aus PIV-Messungen in der HS Zelle für eine Anfangskonzentration des Isopropanols von 5 Vol.-%. Die Markierungen in (a) kennzeichnen die Position der zeitlichen Geschwindigkeitsverläufe in Abb. 5.28. Die Unterabbildungen (a-d) zeigen charakteristische Stadien der Rayleigh-getriebenen RO_{RC} (im Text detailliert): (a) Anfängliche Rayleigh-Instabilität, (b) Einsetzen der Strömungsumkehr durch die Marangoni-getriebene Spreitung aus der angesammelten isopropanolreichen Flüssigkeit oberhalb der Abströmstelle $X = 2.25$ mm, $Z = 0$ mm, (c) Verstärkung der Spreitungsbewegung der RO_{RC} , (d) erneutes Einsetzen einer Spreitung an der Abströmstelle der vorausgehenden RO_{RC} bei $X = 3.3$ mm, $Z = 0$ mm, wodurch sich die Strömungsrichtung wieder umkehrt. 98
- 5.28 Zeitlicher Verlauf der vertikalen Geschwindigkeitskomponente in der organischen Phase $U_Z^{(2)}$: (a) entlang der Linie $Z = 0.3$ mm, (b) an den Punkten C ($X = 2.1$ mm, $Z = 0.3$ mm) und D ($X = 3.3$ mm, $Z = 0.3$ mm), vgl. Markierungen in (a) und Abb. 5.27(a). 99
- 5.29 (a) Shadowgraph-Aufnahme der Marangoni- und Rayleigh-getriebenen Strukturen im System Cyclohexanol/(Wasser + 5 Vol.-% *Isopropanol*) in der HS Zelle. Die Breite des Ausschnitts beträgt 15 mm. Das weiße Rechteck in (a) markiert den in (b,c) gezeigten Ausschnitt zur Darstellung des charakteristischen zeitlichen Verlaufs einer Konzentrationschliere: Aufstieg durch Rayleigh-Instabilität in (b), Umverteilung durch eine Marangoni-getriebene Spreitung in (c). 100
- 5.30 Zeitliche Entwicklung der Marangoni-Konvektion in der kubischen Küvette für das System (Paraffinöl + 5 Vol.-% *Isopropanol*)/Wasser. Die Größe des gezeigten Ausschnitts der Shadowgraph-Aufnahmen beträgt 25 mm × 25 mm. 102
- 5.31 Auswertung der Grauwertverteilung für wiederholte Anfachungen der Marangoni-Konvektion in den Küvetten. 103
- 5.32 Vertikale Struktur der Marangoni-Konvektion in der HS Zelle für unterschiedlich gekrümmte Grenzflächen bei $\tau = 100$ s. Die Breite des gezeigten Ausschnitts der Shadowgraph-Aufnahmen beträgt 20.7 mm. Die weißen Pfeile in (a,b) kennzeichnen die prinzipielle Strömungsrichtung an der Grenzfläche. Die weiße Markierung in (a) zeigt einen Tropfen mit zeitlich periodischer Marangoni-Konvektion, der in Kap. 5.4.1.3 als „Tropfen 1“ detaillierter untersucht wird. 105
- 5.33 Zeitliche Entwicklung der Standardabweichung der Grauwertverteilung in der HS Zelle für unterschiedlich gekrümmte Grenzflächen. 106

- 5.34 Wiederaufbauzyklus an einem Paraffinöl-Tropfen in der wässrigen Phase, siehe Abb. 5.32(a). Die weißen Pfeile deuten die qualitative Strömungsrichtung für die aktive (a,b) und Relaxationsphase (c,d) an. Die Breite des gezeigten Ausschnitts beträgt 2.4 mm. 107
- 5.35 Zeitlicher Verlauf der Standardabweichung der Grauwertverteilung für Tropfen 1, vgl. Abb. 5.32(a), und die darüberliegende Grenzfläche des Zweischichtsystems. Der Detailausschnitt vergrößert drei Zyklen am Tropfen 1. 108
- 5.36 Relaxationsoszillationen für verschiedene Tropfen in der wässrigen Phase: (a) Shadowgraph-Aufnahme der aktiven Phase für weitere Tropfen, die Breite des gezeigten Ausschnitts beträgt 15 mm, (b) zeitlicher Verlauf der Standardabweichung der Grauwertverteilung für Tropfen 1–3. 109
- 5.37 Gegenüberstellung des zeitlichen Verlaufs der Oszillationsfrequenz für Tropfen 1–3 (a) und des Konzentrationsgradienten $(dC^{(1)}/dZ)_{diff}$ für diffusiven Stoffübergang am Zweischichtsystem (b). 109
- 5.38 Wechselwirkung der Marangoni-Konvektion zwischen Tropfen 3 und 4. Die Position der Tropfen im Zweischichtsystem kann aus Abb. 5.36(a) entnommen werden. Die Breite des gezeigten Ausschnitts beträgt 2.8 mm. 111
- 5.39 Zeitlicher Verlauf der Standardabweichung der Grauwertverteilung für die Wechselwirkung von Tropfen 3 und 4. 111
- 5.40 Aktive Phase der Relaxationsoszillationen für weitere Tropfen und Blasen; die Größe der gezeigten Ausschnitte beträgt 5 mm × 5 mm. . . . 112
- 5.41 Skizze der Modellgeometrie (nicht maßstabsgetreu) für die Simulationen zu den Relaxationsoszillationen an einem Tropfen/einer Blase (2) in der wässrigen Phase (1). 114
- 5.42 Numerisch von S. Aland berechnete Konzentrationsverteilungen des Isopropanol um einen Paraffinöltropfen in einer wässrigen Lösung [59]. Der gezeigte Ausschnitt des Rechengebiets beträgt 5.5 mm × 3 mm. 115
- 5.43 Relaxationsoszillationen an einem Paraffinöltropfen bzw. einer Luftblase in einer wässrigen Isopropanol-Lösung. Die numerischen Ergebnisse in (a) zeigen die mittlere Isopropanolkonzentration an der Tropfen- bzw. Blasenoberfläche (S. Aland, [59]), die experimentellen Ergebnisse in (b) die Standardabweichung der Grauwertverteilung für Tropfen 1 und die Blase in Abb. 5.40(b). 116

- 5.44 Zeitliche Entwicklung der Konvektion für den reaktiven Stoffübergang zwischen Hexan und Wasser mit $C_{A0}^{(2)} = 0.25 \text{ mol/l}$ und $C_{B0}^{(1)} = 0.2 \text{ mol/l}$: Marangoni-Rollzellen bei $\tau = 30 \text{ s}$ (a), Anwachsen der RC-II bei $\tau = 65 \text{ s}$ (b), Zusammenbruch der RC-II bei $\tau = 80 \text{ s}$ (c), Wiederanfächung der RC-II bei $\tau = 97 \text{ s}$ (d), Beginn der Fingerkonvektion bei $\tau = 140 \text{ s}$ (e), ausgebildete Fingerkonvektion bei $\tau = 1515 \text{ s}$ (f), zehnte Wiederanfächung der RC-II bei $\tau = 1582 \text{ s}$ (g), Zusammenbruch der RC-II bei $\tau = 1586 \text{ s}$ (h). Die Breite der Grenzfläche beträgt 30 mm. Die Markierung „A“ in (b) kennzeichnet die Anströmzone der RC-II. 122
- 5.45 Phasendiagramm des Systems, d.h. $C_{B0}^{(1)}$ über $C_{A0}^{(2)}$. Die Datenpunkte kennzeichnen die untersuchten Anfangskonzentrationen, die schattierte Region markiert den geeigneten Konzentrationsbereich für die zeitliche Periodizität. 123
- 5.46 Charakteristika der Marangoni-Rollzellen bei verschiedenen Säure-Base-Verhältnissen $r_{AB} = C_{A0}^{(2)}/C_{B0}^{(1)}$. Linke Spalte: steigende Säurekonzentration $C_{A0}^{(2)}$ bei konstanter Basenkonzentration $C_{B0}^{(1)} = 0.2 \text{ mol/l}$, rechte Spalte: $C_{B0}^{(1)}$ steigend bei $C_{A0}^{(2)} = 0.2 \text{ mol/l}$ 124
- 5.47 Relative Eindringtiefe $R = H^{(1)}/L_x$ der RC-II in die wässrige Phase in Abhängigkeit von der Säurekonzentration $C_{A0}^{(2)}$. Es ist jeweils der Mittelwert von R aus drei aufeinanderfolgenden Zellzyklen mit der Standardabweichung als Fehlerbalken gezeigt. 125
- 5.48 Geschwindigkeitsfeld der großskaligen RC-II in zwei verschiedenen Stadien des Konvektionszyklus für $C_{A0}^{(2)} = 0.25 \text{ mol/l}$, $C_{B0}^{(1)} = 0.2 \text{ mol/l}$ 126
- 5.49 Geschwindigkeitsdaten der RC-II aus den PIV-Messungen ($C_{A0}^{(2)} = 0.25 \text{ mol/l}$, $C_{B0}^{(1)} = 0.2 \text{ mol/l}$): (a) Profile der vertikalen ($U_z^{(1)}$) und horizontalen ($U_x^{(1)}$) Geschwindigkeitskomponente. (b) Zeitlicher Verlauf der maximalen vertikalen Geschwindigkeit $U_z^{(1)}$ unter dem Anströmpunkt. Der Ausschnitt detailliert das Einsetzen der aktiven Phase der Marangoni-Konvektion. 127
- 5.50 Geschwindigkeitsfeld (mit höherer Vergrößerung aufgenommen) für zwei kleinskalige Unterstrukturzellen auf der rechten Seite des Anströmpunktes der RC-II ($C_{A0}^{(2)} = 0.25 \text{ mol/l}$, $C_{B0}^{(1)} = 0.2 \text{ mol/l}$). 129
- 5.51 Geschwindigkeitsdaten der Unterstrukturzellen aus den PIV-Messungen ($C_{A0}^{(2)} = 0.25 \text{ mol/l}$, $C_{B0}^{(1)} = 0.2 \text{ mol/l}$): (a) Zeitlicher Verlauf der vertikalen Geschwindigkeit $U_z^{(1)}$ an der Position der Wirbelaugen der Unterstrukturzellen, (b) Vergleich des Geschwindigkeitsprofils der vertikalen Geschwindigkeitskomponente $U_z^{(1)}$ unter dem Anströmpunkt für die Unterstrukturzellen und die großskalige RC-II. 129

5.52	RC-II in einer horizontalen HS Zelle ($C_{A0}^{(2)} = 0.25 \text{ mol/l}$, $C_{B0}^{(1)} = 0.2 \text{ mol/l}$). 130	
5.53	Dauer der Fingerkonvektionsphasen τ_{Finger} in Abhängigkeit von der Gesamtzeit für 9 unabhängige Experimente.	131
5.54	Experimente zur Aufklärung des Mechanismus der Fingerkonvektion: (a) Konvektionsstrukturen bei einer kopfstehenden Position der HS Zelle ($C_{A0}^{(2)} = 0.25 \text{ mol/l}$, $C_{B0}^{(1)} = 0.2 \text{ mol/l}$). Die wässrige Phase befindet sich hier im oberen Teil des Bildes. (b) Fingerstruktur bei der Über- schichtung zweier wässriger Lösungen mit folgender Zusammenset- zung: obere Schicht 0.1 mol/l NaOH und 0.1 mol/l Natriumoktanoat, untere Schicht 0.2 mol/l NaOH.	132
6.1	Shadowgraph-Aufnahmen der Strukturen im System (Isopentanol + 10% <i>Methanol</i>)/Wasser (eigene Vorversuche). Die Breite des gezeigten Ausschnitts beträgt 11.5 mm.	142
6.2	Schematische Darstellung experimenteller Konfigurationen zur Unter- suchung weiterer Aspekte der Marangoni-Konvektion: (a) Konstante Konzentrationsdifferenz zwischen oberer und unterer Phase. Die roten Linien kennzeichnen das Konzentrationsprofil, die Pfeile den Zustrom der Phasen. (b) Tropfenreihe im vertikalen Konzentrationsgradienten.	144
A.1	Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der SDS-Konzentration nach [201].	179
A.2	Dichtedaten des reaktiven Systems bei unterschiedlichen Konzentra- tionen der gelösten Stoffe in den Phasen. Die Fehlerbalken kennzeich- nen die abgeschätzte Messunsicherheit durch mögliche Abweichungen bei der Probenpräparation.	184
B.1	Auswertebispiel zur Bestimmung der horizontalen Zellgröße: (a) Sha- dowgraphaufnahme hierarchischer Marangoni-Rollzellen, (b) zugehö- rige zweidimensionale Fouriertransformierte, (c) Amplitudenverteilung in Abhängigkeit von der Wellenlänge.	186
B.2	Schritte der ImageJ [175] Auswerteroutine zur Ermittlung des Feret- Durchmessers einzelner Anfangsspreitungen in Abb. 5.19, Kap. 5.3.1. Die Abbildungen zeigen RO_a , die in Abb. 5.18 markiert ist.	187

Tabellenverzeichnis

2.1	Dimensionslose Parameter, die den Simulationen von T. Köllner/T. Boeck zugrunde liegen [71].	18
4.1	Materialeigenschaften des Systems (Cyclohexanol + <i>Butanol</i>)/Wasser entsprechend [71]. Phase ⁽¹⁾ ist die wässrige, Phase ⁽²⁾ die organische, cyclohexanolreiche Phase. Die Datenquellen sind im Text ausgeführt.	40
4.2	Übersicht der eingesetzten Stoffsysteme zur Untersuchung unterschiedlicher Aspekte bei der Marangoni-getriebenen Strukturbildung. Das Verhalten gegenüber Marangoni-Instabilität nach [14] ist in der zweiten Spalte aufgelistet, die entstehende Dichteschichtung im Laufe des Stoffübergangs in der dritten Spalte. Mit N/A sind Systeme gekennzeichnet, bei denen die einfachen Stabilitätsbetrachtungen nicht anwendbar sind.	42
6.1	Übersicht zu den wesentlichen Erkenntnissen aus dieser Arbeit in Bezug auf	138
A.1	Materialeigenschaften des Systems Aceton/(Glycerin-Wasser-Mischung + <i>Essigsäure</i>). Phase ⁽¹⁾ ist die untere, glycerinreiche Phase, Phase ⁽²⁾ die obere, acetonreiche Phase. Die Datenquellen sind im Text weiter ausgeführt.	177
A.2	Eigenschaften des Systems (Isopentanol + <i>SDS</i>)/Wasser. Phase ⁽¹⁾ ist die wässrige, Phase ⁽²⁾ die organische, isopentanolreiche Phase.	178
A.3	Materialeigenschaften des Systems Cyclohexanol/(Wasser + <i>Isopropanol</i>). Phase ⁽¹⁾ ist die wässrige Phase, Phase ⁽²⁾ die organische, cyclohexanolreiche Phase. Die Datenquellen sind im Text weiter ausgeführt. Für die Dichten der Lösungen und die resultierenden Volumenexpansionskoeffizienten $\beta_c^{(i)}$ wurden eigene pyknometrische Messungen bei einer Temperatur von 20°C durchgeführt.	180
A.4	Materialeigenschaften des Systems (Paraffinöl + <i>Isopropanol</i>)/Wasser. Phase ⁽¹⁾ ist die wässrige, Phase ⁽²⁾ die organische Phase. Die Datenquellen sind im Text weiter ausgeführt.	182
A.5	Materialeigenschaften des Systems Luft/(Wasser + <i>Isopropanol</i>). Die Datenquellen sind im Text weiter ausgeführt.	182

A.6	Änderung der Grenzflächenspannung σ in Abhängigkeit von der Oktansäurekonzentration $C_A^{(2)}$ (zweite und dritte Spalte, aus [202, 203]) und der Natriumoktanoatkonzentration $C_S^{(1)}$ (vierte und fünfte Spalte, aus [204]). [202] bezieht sich auf eine Hexan-Wasser-Grenzfläche, während in [203, 204] an einer Petrolether-Wasser-Grenzfläche gemessen wurde (Petrolether besteht zum größten Teil aus Hexan und Heptan). Die Konzentrationen der Oktansäure in der organischen Phase, die sich auf [203] beziehen, wurden mit Hilfe der Verteilungskoeffizienten von [193] abgeschätzt.	183
A.7	Diffusionskoeffizienten der Substanzen in der wässrigen Phase.	185
A.8	Viskositäten der eingesetzten Flüssigkeiten.	185
A.9	Vom Hersteller angegebene Reinheit der Substanzen.	185

A Stoffdaten

Dieser Abschnitt fasst wesentliche Eigenschaften der eingesetzten Stoffsysteme zusammen. Wie in Kap. 4.1 begründet, werden die Stoffdaten bei Raumtemperatur, d.h. bei 20°C oder 25°C angenommen, wobei der Unterschied der Werte in diesem Temperaturbereich vernachlässigt wird.

A.1 System Aceton/Glycerin-Wasser-Mischung mit Essigsäure

Anhand des Stoffsystems Aceton/(Glycerin-Wasser-Mischung + *Essigsäure*) lassen sich in Kap. 5.2 die Relaxationsoszillationswellen vorteilhaft abbilden. Relevante Materialparameter der Reinstoffe sind in [136] dokumentiert. Die Eigenschaften der Grundphasen, d.h. des ternären Systems Glycerin-Aceton-Wasser wurden in den Arbeiten von Schermuly *et al.* [205–208] untersucht. Tab. A.1 zeigt die Stoffdaten für die hier verwendete Zusammensetzung im Phasengleichgewicht von 200 ml Aceton, 24 ml Wasser und 176 ml Glycerin. Diese ergeben sich durch lineare Interpolation der von Schermuly *et al.* gemessenen Werte bzw. aus abgeleiteten Korrelationen [205]. Aufgrund des gleichen molaren Volumens werden die von Schermuly *et al.* bestimmten Diffusionskoeffizienten von Aceton in diesem System auf die gelöste Essigsäure übertragen. Die Größenordnung der Grenzflächenspannungsänderung pro mol/l gelöster Essigsäure $\sigma_{ref}\alpha_C$ und des Verteilungskoeffizienten H wurde anhand eines qualitativen Vergleichs der Strukturen zwischen Simulation und Experiment abgeschätzt [72], deshalb sind in Tab. A.1 hierfür nur überschlägige Werte angegeben.

Tabelle A.1: Materialeigenschaften des Systems Aceton/(Glycerin-Wasser-Mischung + Essigsäure). Phase⁽¹⁾ ist die untere, glycerinreiche Phase, Phase⁽²⁾ die obere, acetonreiche Phase. Die Datenquellen sind im Text weiter ausgeführt.

Beschreibung	Symbol	Einheit	Wert	Quelle
Molare Masse Essigsäure	M_A	g/mol	60.052	[136]
Dichte (1)	$\rho_{ref}^{(1)}$	kg/m ³	$1.165 \cdot 10^3$	[205]
Dichte (2)	$\rho_{ref}^{(2)}$	kg/m ³	$0.81 \cdot 10^3$	[205]
Dichte Essigsäure	ρ_A	kg/m ³	$1.045 \cdot 10^3$	[136]
Kinematische Viskosität (1)	$\nu^{(1)}$	m ² /s	$72 \cdot 10^{-6}$	[205]
Kinematische Viskosität (2)	$\nu^{(2)}$	m ² /s	$0.5 \cdot 10^{-6}$	[205]
Verteilungskoeffizient $C_{eq}^{(2)}/C_{eq}^{(1)}$	H	(mol/l)/(mol/l)	1	[72]
Diffusivität Essigsäure (1)	$D^{(1)}$	m ² /s	$3.41 \cdot 10^{-11}$	[205]
Diffusivität Essigsäure (2)	$D^{(2)}$	m ² /s	$1 \cdot 10^{-9}$	[205]
Grenzflächenspannung Grundphasen	σ_{ref}	N/m	$4.35 \cdot 10^{-3}$	[205]
Grenzflächenspannungsänderung pro mol/l C ⁽¹⁾	$\sigma_{ref} \alpha_c$	N/m/(mol/l)	$(-8 \pm 4) \cdot 10^{-3}$	[72]
Anfangskonzentration für $y_A^{(2)} = 0.5$ Vol.-%	C_0	mol/l	0.087	
Anfangskonzentration für $y_A^{(2)} = 1$ Vol.-%	C_0	mol/l	0.174	

A.2 System Isopentanol/Wasser mit Natriumdodecylsulfat (SDS)

Tabelle A.2 beschreibt einige relevante Materialparameter des Systems Isopentanol/Wasser mit Stoffübergang von Natriumdodecylsulfat ($C_{12}H_{25}NaO_4S$, SDS) für die Untersuchungen zu den Relaxationsoszillationen im stationären Regime der Marangoni-Instabilität (vgl. Kap. 5.3.2).

Tabelle A.2: Eigenschaften des Systems (Isopentanol + SDS)/Wasser. Phase⁽¹⁾ ist die wässrige, Phase⁽²⁾ die organische, isopentanolreiche Phase.

Beschreibung	Symbol	Einheit	Wert	Quelle
Molare Masse SDS	M_{SDS}	g/mol	288.379	[136]
Dichte Wasser ges. Isopentanol	$\rho_{ref}^{(1)}$	kg/m ³	$0.995 \cdot 10^3$	[108]
Dichte Wasser ges. Isopentanol + 0.25 Ma.-% SDS	$\rho^{(1)}$	kg/m ³	$0.995 \cdot 10^3$	[108]
Dichte Isopentanol ges. Wasser	$\rho_{ref}^{(2)}$	kg/m ³	$0.829 \cdot 10^3$	[108]
Dichte Isopentanol ges. Wasser + 0.25 Ma.-% SDS	$\rho^{(2)}$	kg/m ³	$0.829 \cdot 10^3$	[108]
Kinematische Viskosität (1)	$\nu^{(1)}$	m ² /s	$1.15 \cdot 10^{-6}$	[108]
Kinematische Viskosität (2)	$\nu^{(2)}$	m ² /s	$5.21 \cdot 10^{-6}$	[108]
bei 0.25 Ma.-% SDS				
Verteilungskoeffizient $C_{eq}^{(2)}/C_{eq}^{(1)}$	H	(mol/l)/(mol/l)	0.7	[201]
Diffusivität SDS (1)	$D^{(1)}$	m ² /s	$1.76 \cdot 10^{-10}$	[209]
Grenzflächenspannung Grundphasen	σ_{ref}	N/m	$5.2 \cdot 10^{-3}$	[108]
Anfangskonzentration für 0.25 Ma.-% SDS	C_0	mol/l	$7.2 \cdot 10^{-3}$	

Für die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung σ bei Zusatz von SDS im Phasengleichgewicht gibt [201] den in Abb. A.1 gezeigten logarithmischen Zusammenhang an.

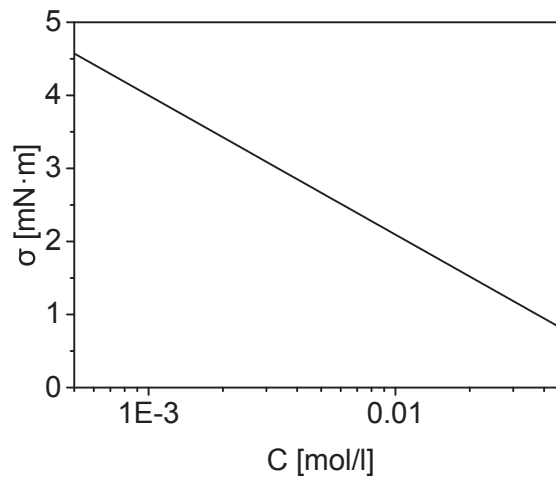


Abbildung A.1: Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der SDS-Konzentration nach [201].

A.3 System Cyclohexanol/Wasser mit Isopropanol

Das System Cyclohexanol/(Wasser + *Isopropanol*) zeigt Rayleigh-getriebene Relaxationsoszillationen, die in Kap. 5.3.3 analysiert werden. Aufgrund der Ähnlichkeit der eingesetzten Substanzen unterscheiden sich die Stoffparameter dieses Systems (vgl. Tab. A.3) nur wenig vom Referenzsystem (Cyclohexanol + *Butanol*)/Wasser, das in Kap. 4.1 detailliert ist. Die deutlichste Abweichung ergibt sich für die Verteilung im Phasengleichgewicht $C_{eq}^{(2)}/C_{eq}^{(1)} = H$. Beim Isopropanol ist der Einfluss der polaren Hydroxygruppe gegenüber dem kürzerkettigen, verzweigten Alkylrest stärker als beim 1-Butanol. In [169] sind Zusammensetzungen des ternären Systems Wasser-Isopropanol-Cyclohexanol im Phasengleichgewicht angegeben. Daraus wurde ein Wert von $H = 1.6$ für den hier relevanten Konzentrationsbereich abgeschätzt.

Für die Simulationsrechnungen [177] zu den Rayleigh-getriebenen Relaxationsoszillationen wurden die Dichten der gesättigten Grundphasen Cyclohexanol/Wasser sowie die solutalen Volumenexpansionskoeffizienten des gelösten Isopropanols in beiden Phasen durch eigene pyknometrische Messungen bestimmt. Über entsprechende Messwerte für das Isomer 1-Propanol wurde der Diffusionskoeffizient [136] in der wässrigen Phase und die Grenzflächenspannungsänderung [108] pro mol/l gelöstes Isopropanol in der wässrigen Phase angenähert [177]. Der Diffusionskoeffizient des Isopropanols in der organischen Phase wurde mit Hilfe der Scheibel-Korrelation abgeschätzt [139, 177].

Tabelle A.3: Materialeigenschaften des Systems Cyclohexanol/(Wasser + Isopropanol). Phase⁽¹⁾ ist die wässrige Phase, Phase⁽²⁾ die organische, cyclohexanolreiche Phase. Die Datenquellen sind im Text weiter ausgeführt. Für die Dichten der Lösungen und die resultierenden Volumenexpansionskoeffizienten $\beta_c^{(i)}$ wurden eigene pyknometrische Messungen bei einer Temperatur von 20°C durchgeführt.

Beschreibung	Symbol	Einheit	Wert	Quelle
Molare Masse Wasser	$M^{(1)}$	g/mol	18.02	[136]
Molare Masse Cyclohexanol	$M^{(2)}$	g/mol	100.12	[136]
Molare Masse Isopropanol	M_P	g/mol	60.10	[136]
Dichte Wasser ges. Cyclohexanol	$\rho_{ref}^{(1)}$	kg/m ³	$0.997 \cdot 10^3$	
Dichte Cyclohexanol ges. Wasser	$\rho_{ref}^{(2)}$	kg/m ³	$0.955 \cdot 10^3$	
Dichte Isopropanol	ρ_P	kg/m ³	$0.781 \cdot 10^3$	[136]
Kinematische Viskosität (1)	$\nu^{(1)}$	m ² /s	$1.2 \cdot 10^{-6}$	[108]
Kinematische Viskosität (2)	$\nu^{(2)}$	m ² /s	$24.89 \cdot 10^{-6}$	[108]
Verteilungskoeffizient $C_{eq}^{(2)}/C_{eq}^{(1)}$	H	(mol/l)/(mol/l)	1.6	[169]
Diffusivität Isopropanol (1)	$D^{(1)}$	m ² /s	$9 \cdot 10^{-10}$	[136]
Diffusivität Isopropanol (2)	$D^{(2)}$	m ² /s	$7 \cdot 10^{-11}$	[139]
Grenzflächenspannung Grundphasen	σ_{ref}	N/m	$3.4 \cdot 10^{-3}$	[108]
Solutaler Volumenexpansionskoeffizient (1)	$\beta_c^{(1)}$	l/mol	-0.0104	
Solutaler Volumenexpansionskoeffizient (2)	$\beta_c^{(2)}$	l/mol	-0.0096	
Grenzflächenspannungsänderung pro mol/l $C^{(1)}$	$\sigma_{ref} \alpha_c$	N/m/(mol/l)	$-1.13 \cdot 10^{-3}$	[108]
Anfangskonzentration für $y_p^{(2)} = 2.5$ Vol.-%	C_0	mol/l	0.32	
Anfangskonzentration für $y_p^{(2)} = 5$ Vol.-%	C_0	mol/l	0.65	

A.4 System Paraffinöl/Wasser mit Isopropanol

Das Stoffsystem (Paraffinöl + *Isopropanol*)/Wasser wurde für die Untersuchungen zur zeitlichen Periodizität der Marangoni-Instabilität in Kap. 5.4.1 eingesetzt. Die entsprechenden Materialparameter sind in Tab. A.4 aufgelistet.

Dabei wird zur Abschätzung des solutalen Volumenexpansionskoeffizienten $\beta_c^{(i)}$ unter Vernachlässigung des Exzessvolumens der Lösung zwischen den Dichten der reinen Phasen $\rho_{ref}^{(i)}$ und der Dichte von Isopropanol ρ_P linear interpoliert. Die Grenzflächenspannung des binären Systems Paraffinöl/Wasser und die als linear angenommene Änderung der Grenzflächenspannung mit der Isopropanolkonzentration $\sigma_{ref}\alpha_c$ werden durch Messungen am System Hexan/Wasser/Isopropanol [210] angenähert. Die Gleichgewichtsdaten dieses ternären Systems sind ebenfalls in [210] aufgeführt und werden genutzt, um den Verteilungskoeffizienten $H = C_{eq}^{(2)}/C_{eq}^{(1)}$ zu berechnen. Die Näherung mit Hilfe von Hexan ist durch den ähnlichen chemischen Aufbau des Paraffinöls begründet, das eine Mischung von Alkanen mit längeren Kohlenstoffketten ist. Allerdings hängen die Viskosität $\mu^{(2)}$ und der Diffusionskoeffizient $D^{(2)}$ stark von der Kettenlänge der Alkanmoleküle ab. Für Paraffinöl wird in der Literatur ein typischer Bereich von 16–32 Alkylgruppen angegeben [213]. Das niedrigviskose Paraffinöl, das in dieser Arbeit verwendet wurde, enthält vermutlich mehr kürzere Ketten, so dass eine mittlere Kettenlänge von 20 Alkylgruppen für die molare Masse $M^{(2)}$ in Tab. A.4 angenommen wird. Auf dieser Basis wird die Diffusivität von Isopropanol in Paraffinöl $D^{(2)}$ über die Korrelation nach Wilke & Chang [212] berechnet. Eine Abweichung in der Kettenlänge von ± 4 Alkylgruppen entspricht dabei einer Unsicherheit des Diffusionskoeffizienten von 10 %. Somit ist dieser abgeschätzte Wert robust hinsichtlich seiner Größenordnung.

Zusätzlich zum System (Paraffinöl + *Isopropanol*)/Wasser werden in Kap. 5.4.1 Luftblasen in der wässrigen Phase mit einem Konzentrationsgradienten von Isopropanol betrachtet. Tab. A.5 fasst die Materialparameter zur Beschreibung der Marangoni-Konvektion an der Blasenoberfläche zusammen. Analog zur Grenzflächenspannungsänderung wird eine lineare Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Isopropanolkonzentration in der wässrigen Phase vorausgesetzt. Da der Stoffübergang in die Luftblase vernachlässigt wird (vgl. Kap. 5.4.1.4), müssen nur die Dichte ρ_L und die Viskosität μ_L der Luftblase bekannt sein.

Tabelle A.4: Materialeigenschaften des Systems (Paraffinöl + *Isopropanol*)/Wasser. Phase⁽¹⁾ ist die wässrige, Phase⁽²⁾ die organische Phase. Die Datenquellen sind im Text weiter ausgeführt.

Beschreibung	Symbol	Einheit	Wert	Quelle
Molare Masse Wasser	$M^{(1)}$	g/mol	18.02	[136]
Molare Masse Paraffinöl (Eicosan)	$M^{(2)}$	g/mol	282.55	[136]
Molare Masse Isopropanol	M_P	g/mol	60.10	[136]
Dichte Wasser	$\rho_{ref}^{(1)}$	kg/m ³	998	[136]
Dichte Paraffinöl	$\rho_{ref}^{(2)}$	kg/m ³	850	[180]
Dichte Isopropanol	ρ_P	kg/m ³	781	[136]
Dynamische Viskosität Wasser	$\mu^{(1)}$	Pa·s	$1.00 \cdot 10^{-3}$	[136]
Kinematische Viskosität Paraffinöl	$\nu^{(2)}$	m ² /s	$34 \cdot 10^{-6}$	[180]
Verteilungskoeffizient $C_{eq}^{(2)}/C_{eq}^{(1)}$	H	(mol/l)/(mol/l)	0.16	[210]
Diffusivität Isopropanol in Wasser	$D^{(1)}$	m ² /s	$1.08 \cdot 10^{-9}$	[211]
Diffusivität Isopropanol in Paraffinöl	$D^{(2)}$	m ² /s	$9 \cdot 10^{-11}$	[212]
Grenzflächenspannung Paraffinöl/Wasser	σ_{ref}	N/m	$50.1 \cdot 10^{-3}$	[210]
Grenzflächenspannungsänderung pro mol/l $C^{(1)}$	$\sigma_{ref}\alpha_C$	N/m/(mol/l)	-0.136	[210]
Volumenexpansionskoeffizient Isopropanol in Wasser	$\beta_C^{(1)}$	l/mol	-0.0167	
Volumenexpansionskoeffizient Isopropanol in Paraffinöl	$\beta_C^{(2)}$	l/mol	-0.0062	
Anfangskonzentration für $y_P^{(2)} = 5$ Vol.-%	C_0	mol/l	0.649	

Tabelle A.5: Materialeigenschaften des Systems Luft/(Wasser + *Isopropanol*). Die Datenquellen sind im Text weiter ausgeführt.

Beschreibung	Symbol	Einheit	Wert	Quelle
Dichte Luft	ρ_L	kg/m ³	1.161	[136]
Dynamische Viskosität Luft	μ_L	Pa·s	$1.86 \cdot 10^{-5}$	[136]
Oberflächenspannung Wasser	$\gamma_{s,ref}$	N/m	$72.01 \cdot 10^{-3}$	[214]
Oberflächenspannungsänderung pro mol/l $C^{(1)}$	$\gamma_{s,ref}\alpha_C^*$	N/m/(mol/l)	-0.0274	[214]

A.5 Reaktives System

Für den reaktiven Stoffübergang in Kap. 5.4.2 wurde folgendes Zweiphasensystem verwendet:

- Obere Phase (1): Hexan mit gelöster Oktansäure. Die Oktansäure wird durch die Neutralisationsreaktion an der Grenzfläche verbraucht.
- Untere Phase (2): Wasser mit gelöstem Natriumhydroxid (NaOH) und Natriumoktanoat. Die Base NaOH wird durch die Neutralisationsreaktion an der Grenzfläche verbraucht, das Salz Natriumoktanoat gebildet.

Tabelle A.6: Änderung der Grenzflächenspannung σ in Abhängigkeit von der Oktansäurekonzentration $C_A^{(2)}$ (zweite und dritte Spalte, aus [202, 203]) und der Natriumoktanoatkonzentration $C_S^{(1)}$ (vierte und fünfte Spalte, aus [204]). [202] bezieht sich auf eine Hexan-Wasser-Grenzfläche, während in [203, 204] an einer Petrolether-Wasser-Grenzfläche gemessen wurde (Petrolether besteht zum größten Teil aus Hexan und Heptan). Die Konzentrationen der Oktansäure in der organischen Phase, die sich auf [203] beziehen, wurden mit Hilfe der Verteilungskoeffizienten von [193] abgeschätzt.

C	σ (für $C_A^{(2)}$)	$d\sigma/dC_A^{(2)}$	σ (für $C_S^{(1)}$)	$d\sigma/dC_S^{(1)}$
[mol/l]	[10^{-3} N/m]	[10^{-3} N/(m·mol/l)]	[10^{-3} N/m]	[10^{-3} N/(m·mol/l)]
0.025	34.2 [202]	-160.1 [202]		
	37.7 [203]	-145.1 [203]	42.2 [204]	-188.2 [204]
0.1	28.8 [202]	-40.0 [202]		
	32.3 [203]	-44.2 [203]	31.7 [204]	-92.7 [203]

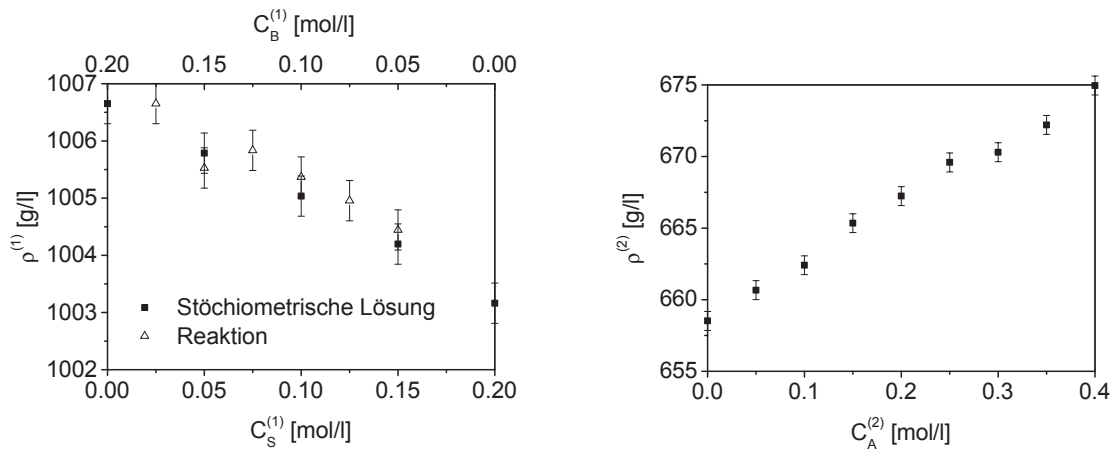
Tab. A.6 beschreibt die Änderung der Grenzflächenspannung σ mit der Konzentration der beiden grenzflächenaktiven Stoffe Oktansäure $C_A^{(2)}$ und Natriumoktanoat $C_S^{(1)}$. Zusätzlich wird der Anstieg $d\sigma/dC$ verglichen. Sowohl die Säure als auch das Salz sind grenzflächenaktiv, d.h. sie senken die Grenzflächenspannung. Obwohl die Größenordnung von $d\sigma/dC$ für die Säure und das Salz ähnlich sind, scheint das Salz (vor allem bei höheren Konzentrationen) grenzflächenaktiver zu sein.

Die Dichten der wässrigen $\rho^{(1)}$ und organischen Phase $\rho^{(2)}$ wurden pyknometrisch bei verschiedenen Konzentrationen der gelösten Substanzen bestimmt, vgl. Abb. A.2. Unter der Annahme, dass ein zweiter gelöster Stoff den solutalen Volumenexpansionskoeffizienten des ursprünglich gelösten Stoffes nicht beeinflusst, setzt sich die Dichte der wässrigen Phase wie folgt zusammen:

$$\rho^{(1)} = \rho_{ref}^{(1)} + \rho_{ref}^{(1)}\beta_{c,B}^{(1)}C_B^{(1)} + \rho_{ref}^{(1)}\beta_{c,S}^{(1)}C_S^{(1)}, \quad (\text{A.1})$$

mit der Dichte von Wasser $\rho_{ref}^{(1)}$ und dem solutalen Volumenexpansionskoeffizienten der Base $\beta_{c,B}^{(1)}$ und des Salzes $\beta_{c,S}^{(1)}$. Der Einfluss der Säure auf die Dichte der wässrigen Phase wird vernachlässigt, da das Verteilungsgleichgewicht der undissoziierten Säure stark auf der Seite der organischen Phase liegt (vgl. Kap. 5.4.2.1, S. 119).

Die Dichtedaten in Abb. A.2(a) beziehen sich auf eine 0.2 mol/l NaOH-Lösung als Beispiel für eine typische Konzentration in der wässrigen Phase. Beim reaktiven



(a) Wässrige Phase mit abnehmender Basenkonzentration und stöchiometrisch zunehmender Salzkonzentration

(b) Organische Phase mit zunehmender Säurekonzentration

Abbildung A.2: Dichtedaten des reaktiven Systems bei unterschiedlichen Konzentrationen der gelösten Stoffe in den Phasen. Die Fehlerbalken kennzeichnen die abgeschätzte Messunsicherheit durch mögliche Abweichungen bei der Probenpräparation.

Stoffübergang in diesem Zweiphasensystem sinkt die Basenkonzentration mit der Zeit, während die Salzkonzentration zunimmt. Die angegebenen Konzentrationen wurden eingestellt, indem eine entsprechende Menge Oktansäure auf die 0.2 mol/l NaOH-Lösung pipettiert wurde. Anschließend lief unter langsamem Rühren die Neutralisationsreaktion ab, bis die aufpipettierte Oktansäure verbraucht war. Zusätzlich wurden die gleichen Konzentrationswerte durch Lösen einer von Versuchspunkt zu Versuchspunkt verringerten Menge an NaOH und einer äquimolar steigenden Menge an kommerziellen Natriumoktanoat hergestellt (in Abb. A.2(a) als stöchiometrische Lösung bezeichnet). Die Dichtedaten der beiden Methoden stimmen gut überein. Abb. A.2(a) zeigt, dass die Dichte der wässrigen Lösung mit fortschreitender Reaktion leicht abnimmt, d.h. $\beta_{c,B}^{(1)} > \beta_{c,S}^{(1)}$.

Die Dichte der organischen Phase $\rho^{(2)} = \rho_{ref}^{(2)} + \rho_{ref}^{(2)} \beta_{c,A}^{(2)} C_A^{(2)}$ steigt mit zunehmender Säurekonzentration, siehe Abb. A.2(b). Daraus kann der solutale Volumenexpansionskoeffizient der Oktansäure in Hexan $\beta_{c,A}^{(2)}$ zu 0.06 l/mol bestimmt werden.

Tab. A.7 und A.8 fassen die relevanten Diffusivitäten und Viskositäten zusammen.

Tabelle A.7: Diffusionskoeffizienten der Substanzen in der wässrigen Phase.

Gelöster Stoff	$D^{(1)}$ [10^{-9} m ² /s]
NaOH	2.129 [136]
Natriumoktanoat	0.609 [215]

Tabelle A.8: Viskositäten der eingesetzten Flüssigkeiten.

Flüssigkeit	Dynamische Viskosität [10^{-3} Pa · s]
Wasser	1.00 [136]
Hexan	0.326 [136]
Oktansäure	5.8 [216]
0.5 mol/l Natriumoktanoatlösung	1.524 [217]

A.6 Reinheit der Substanzen

Tab. A.9 gibt eine Übersicht über die Reinheit der verwendeten Substanzen.

Tabelle A.9: Vom Hersteller angegebene Reinheit der Substanzen.

Substanz	Hersteller	Reinheit
Wasser	Sigma-Aldrich	HPLC-Qualität
Cyclohexanol	Sigma-Aldrich	>99 %
1-Butanol	AppliChem	reinst, >99 %
Glycerin	Carl Roth	p. a., >99.5 %
Aceton	Carl Roth	HPLC-Qualität, >99.9 %
Essigsäure	Carl Roth	p. a., >99.8 %
Isopentanol	Fisher Scientific	>99 %
Natriumdodecylsulfat	Carl Roth	>99.5 %
Isopropanol	Carl Roth	HPLC-Qualität, >99.9 %
Paraffinöl	Carl Roth	Ph.Eur., DAB
n-Hexan	Fluka	p. a., >99 %
Oktansäure	Sigma-Aldrich	>99 %
Natronlauge (NaOH)	Carl Roth	1 mol/l Maßlösung

B Auswertemethoden

B.1 Größe der hierarchischen Marangoni-Rollzellen

Die horizontalen Zellgrößen λ_F (Index F für Fourier) der RC-II in Kap. 5.1.1.2 werden über die dominanten Fourier-Moden der Shadowgraphbilder bestimmt. Abb. B.1 zeigt diese Auswertung an einem Beispielbild mit Kantenlänge L . Zuerst wird eine

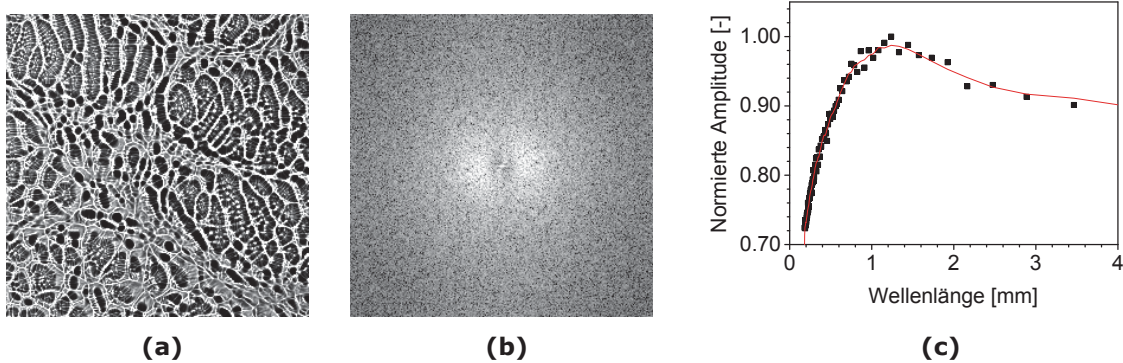


Abbildung B.1: Auswertebispiel zur Bestimmung der horizontalen Zellgröße: (a) Shadowgraphaufnahme hierarchischer Marangoni-Rollzellen, (b) zugehörige zweidimensionale Fouriertransformierte, (c) Amplitudenverteilung in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

zweidimensionale Fouriertransformation der Shadowgraphaufnahme in (a) durchgeführt. Abb. B.1(b) zeigt die resultierende Amplitudenverteilung. Das Intensitätsmaximum in einem bestimmten Abstand um den Bildmittelpunkt deutet bereits die dominante Wellenzahl an. Für kleine Wellenlängen der RC-II, d.h. hohe Wellenzahlen, ist der Abstand zum Bildmittelpunkt groß, mit dem Wachstum der RC-II verringert sich der Abstand dementsprechend. Die Amplitudenverteilung wird ausgehend vom Bildmittelpunkt radial gemittelt und in (c) über die zugehörigen Wellenlängen $\lambda = L/m$ der Mittelungsintervalle m aufgetragen. Um Fluktuationen in den Rohdaten zu glätten, wird der gleitende Mittelwert über fünf benachbarte Datenpunkte gebildet (rote Kurve in Abb. B.1(c)). Das mit der unteren Schichthöhe $d^{(1)}$ entdimensionierte Maximum dieser gemittelten Kurve entspricht der dominanten Wellenlänge λ_F [71].

B.2 Größe der Anfangsspreitungen

Abb. B.2 zeigt die einzelnen Schritte der ImageJ [175] Auswerteroutine, über die der Feret-Durchmesser λ_{Feret} einzelner Anfangsspreitungen für Abb. 5.19, Kap. 5.3.1 ermittelt wurde. Ausgehend von einem Bildausschnitt (a) um die zu betrachtende

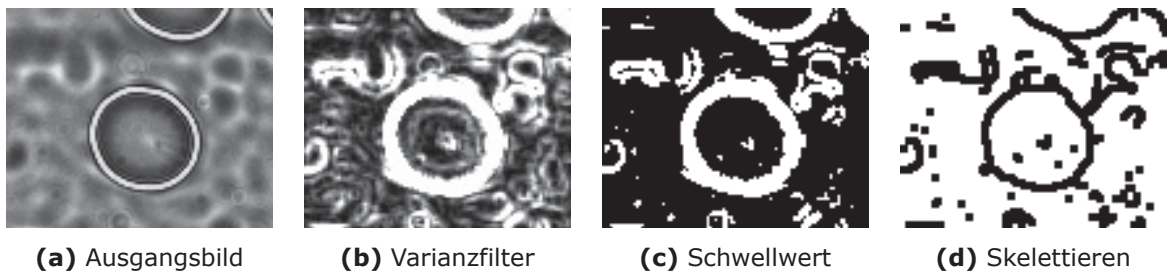


Abbildung B.2: Schritte der ImageJ [175] Auswerteroutine zur Ermittlung des Feret-Durchmessers einzelner Anfangsspreitungen in Abb. 5.19, Kap. 5.3.1. Die Abbildungen zeigen RO_a , die in Abb. 5.18 markiert ist.

RO wird zunächst eine Kantendetektion (b) über einen Varianzfilter durchgeführt. Dabei wird jeder Pixel durch die Varianz der Grauwerte der 3×3 -Pixelumgebung ersetzt. Die Varianz s^2 der Grauwerte G_i ist definiert als $s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (G_i - \bar{G})^2$ mit dem mittleren Grauwert $\bar{G} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n G_i$. Anschließend wird das Bild durch Setzen eines Schwellwerts binarisiert. Die Umrisse der Strukturen werden über eine Skelettierungsoperation ermittelt. Dabei werden wiederholt Pixel vom Rand des Objektes abgetragen, bis wie in (d) dargestellt die Skelettlinie extrahiert ist.