

Neuartige Berechnungsmethoden und Forderungen an scherinterferometrische Präzisionsbestimmungen von Diffusionskoeffizienten

OLOF BRYNGDAHL und STIG LJUNGGREN

*Institute für optische Forschung und physikalische Chemie der Kgl. Technischen Hochschule,
Stockholm 70, Schweden*

Herrn Professor Dr. Ole Lamm zum 60. Geburtstag gewidmet

Im Anschluss an die Scherinterferometermethode wird ein neues Evaluierungsverfahren zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten entwickelt. Im Rahmen eines Überblickes über die verschiedenen Möglichkeiten zur Bestimmung des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten und der Polydispersität werden neue Berechnungsmethoden ausführlich diskutiert. Es wird eine Evaluierungsart der Streifenmuster, die bei der Scherinterferometer- und Schlierenmethode entstehen, beschrieben, die es ermöglicht den ganzen Konzentrationsgradienten zu erfassen. Für Präzisionsbestimmungen werden Vorschläge und Forderungen an die experimentellen Anordnungen gegeben.

In den letzten Jahren haben optische Methoden auf dem Gebiete der Diffusionsmessungen immer grösser werdendes Interesse auf sich gelenkt. Bedeutende Beiträge für die Weiterentwicklung mit Hilfe optischer Methoden gab Lamm¹ durch seine jetzt klassisch gewordenen Skalen- und Schlierenmethoden. Diese haben sowohl Impulse als auch Inspiration für neue Methodenvorschläge auf diesem Gebiete gegeben. So hat sich z.B. eine neue Interferometermethode für Präzisionsbestimmungen der Diffusionskoeffizienten herauskristallisiert²⁻⁴. Diese Arbeit geht darauf hinaus, Klarheit in Bezug auf experimentelle Unvollkommenheiten zu schaffen und die früheren Evaluierungsverfahren zu vervollständigen, ebenso Berechnungen der konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten zu empfehlen.

I. OPTISCHE METHODE *

Die Scherinterferometermethode beruht auf der Anwendung von Doppelbrechungsinterferenzen; sie ist für geringe Konzentrationsdifferenzen sehr empfindlich und gibt eine Abbildung von der gesamten Diffusionsäule. Der optische Aufbau ist bereits in früheren Artikeln²⁻⁶ beschrieben worden.

Durch das Einfügen einer doppelbrechenden Doppelkristallplatte (Savartsche Platte) in das parallele Licht nach der Küvette bei der optischen Anordnung erscheint eine Verdopplung der Wellenfront. Wenn gekreuzte Polarisatoren, deren Polarisationsrichtung unter 45° im Verhältnis zu der Hauptebene der Kristallplatte steht, zu beiden Seiten der Savartschen Platte eingesetzt werden, werden Lichtintensitätsminima in den Ortspunkten, wo die optische Wegdifferenz zwischen den beiden Wellenfronten eine gerade Ganzzahl von Wellenlängen ist, hervorgerufen. Die Interferenzstreifen drücken bestimmte Werte der Ableitung $\partial n/\partial x$ aus. Eigentlich stellen die Messungen den Differenzenquotienten $\Delta n/\Delta x$ dar. Die Korrekturen der Ableitung kann man leicht beim Übergange vom Differenzenquotienten zum Differentialquotienten berechnen, wie es im Nachfolgenden gezeigt wird.

II. REGISTRIERUNG UND BERECHNUNG DES DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN

Um den Diffusionskoeffizienten bestimmen zu können, wird eine Anzahl photographischer Aufnahmen des Interferenzmusters zu bestimmten Zeitpunkten während des Diffusionsverlaufes vorgenommen. Man verfolgt ein bestimmtes Interferenzstreifenpaar, welches einen konstanten Wert des Ausdruckes $\Delta n/\Delta x$ in Bezug auf die Zeit darstellt. Aus diesen Messungen kann man bei symmetrischen Diffusionskurven ein Diagramm über $(2x)^2$ als Funktion von t erhalten⁴; $2x$ stellt den Abstand zwischen den Interferenzstreifen und t die dazugehörige Zeit dar. Den Diffusionskoeffizienten erhält man nun durch

* Hinweis: Kürzlich ist ein Artikel "Scherinterferometrische Präzisionsmethoden — für Gradientenuntersuchungen besonders geeignet" in *Monatsh. Chem.* **93** (1962) 984 von O. Bryngdahl herausgegeben worden, der die vielseitige Möglichkeit der Methodenanwendung auf dem Gebiete der Diffusion, Elektrophorese, Sedimentation, Wärmeleitung und Wärmeströmung behandelt.

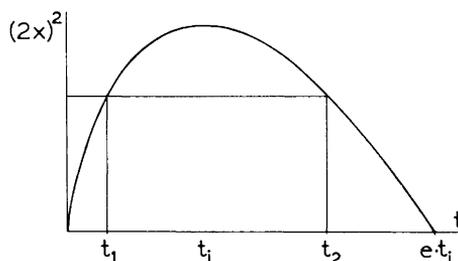


Fig. 1. Quadrat des Streifenabstandes als Funktion der Zeit.

die von Lamm vorgeschlagene Art von Berechnung, indem ein Wert von $(2x)^2$ und die dazugehörigen Zeitpunkte t_1 und t_2 in nachfolgende Gleichung

$$D = \frac{(2x)^2(1/t_1 - 1/t_2)}{8 \ln t_2/t_1} \quad (1)$$

eingesetzt werden.

III. NEUES EVALUIERUNGSVERFAHREN FÜR EXPERIMENTE NACH DER SCHERINTERFEROMETER- UND SCHLIERENMETHODE

Nachstehend wird ein Evaluierungsverfahren schematisiert, welches zu einem linearen Zusammenhange führt, wobei der Diffusionskoeffizient aus einem Neigungskoeffizienten erhalten wird.

Die Gleichung für eindimensionale Diffusion lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2)$$

wobei c die Konzentration der Flüssigkeit bezeichnet. Wenn der Diffusionskoeffizient D konzentrationsunabhängig ist, kann man die Lösung der Diffusionsgleichung (2) in folgender Form zum Ausdruck bringen:

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{\Delta n^\circ}{2\sqrt{\pi Dt'}} \exp(-x^2/4Dt') \quad (3)$$

n ist hier der Brechungsindex der Flüssigkeit, Δn° ist der Brechzahlunterschied zwischen den Ausgangskonzentrationen, d.h. zwischen unterer und oberer Lösungsschicht in der Diffusionszelle.

Bei differentiellen Diffusionsexperimenten kann man allgemein ohne Einschränkung Formel (3) benutzen. Man sollte allerdings für t' in Formel (3) folgende Berücksichtigung treffen — für t' setzt man $t + \Delta t$ ein; dabei ist t die gemessene Zeit und Δt stellt die Nullzeitkorrektur dar. So erhält man:

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{\Delta n^\circ}{2\sqrt{\pi D(t + \Delta t)}} \exp(-x^2/4D(t + \Delta t)) \quad (4)$$

Nach Kapitel II entspricht ein gewisses Interferenzstreifenpaar einem bestimmten konstanten Werte von $\Delta n/\Delta x$:

$$\Delta n/\Delta x = a \quad (5)$$

$\Delta x = b$, gleichbedeutend der Scherstrecke.

Es muss uns nun die Beziehung zwischen $\Delta n/\Delta x$ und $\partial n/\partial x$ bekannt sein; diese wird durch die Taylorsche Reihenformel am einfachsten erhalten:

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta x} \right)_{\Delta x=b} = \frac{\partial n}{\partial x} \left\{ 1 + \frac{1}{2^2 \cdot 3!} \cdot \frac{b^2}{2Dt} \cdot \frac{x^2 - 2Dt}{2Dt} + \frac{1}{2^4 \cdot 5!} \cdot \frac{b^4}{4D^2 t^2} \cdot \frac{x^4 - 12x^2Dt + 12D^2 t^2}{4D^2 t^2} + \dots \right\} \quad (6)$$

Setzen wir nun Gleichung (4) und (6) in Formel (5) ein, so erhalten wir in der Approximation erster Ordnung:

$$a \approx \frac{\Delta n^{\circ}}{2\sqrt{\pi D(t + \Delta t)}} \cdot \left(1 + \frac{b^2}{48Dt} \cdot \frac{x^2 - 2Dt}{2Dt}\right) \cdot \exp(-x^2/4D(t + \Delta t)) \quad (7)$$

oder

$$\exp(x^2/4D(t + \Delta t)) = \frac{\Delta n^{\circ}}{2a\sqrt{\pi D(t + \Delta t)}} \left(1 + \frac{b^2}{48Dt} \cdot \frac{x^2 - 2Dt}{2Dt}\right) \quad (8)$$

Die Logarithmierung beider Gleichungsseiten in (8) ergibt:

$$\frac{(2x)^2}{t + \Delta t} = C - 8D \ln \frac{t + \Delta t}{t_0} + \frac{b^2}{3t} \cdot \frac{x^2 - 2Dt}{2Dt} \quad (9)$$

C ist dabei eine Konstante ($C = 8D(\ln t_i/t_0) + 1$); t_i ist der Zeitpunkt des Durchganges der Inflexionspunkte und t_0 eine angenommene Zeiteinheit). In diesem Fall ist $\ln(1 + \alpha) \approx \alpha$ für kleine α -Werte ausgenützt worden.

Für kleine Δt -Werte kann die Formel (9) weiterhin umgeschrieben werden:

$$\frac{(2x)^2}{t} \left(1 - \frac{\Delta t}{t}\right) = C - 8D \ln \frac{t}{t_0} - 8D \frac{\Delta t}{t} + \frac{b^2}{3t} \cdot \frac{x^2 - 2Dt}{2Dt} \quad (10)$$

Nach Vereinfachung ergibt sich:

$$\frac{(2x)^2}{t} = C - 8D \ln \frac{t}{t_0} + \frac{1}{t} \left(\frac{(2x)^2}{t} - 8D \right) \left(\frac{b^2}{24D} + \Delta t \right) \quad (11)$$

Führt man nun die Bezeichnungen

$$\eta = (2x)^2/t \text{ und } \tau = \ln(t/t_0)$$

ein, so sieht Gleichung (11) folgendermassen aus:

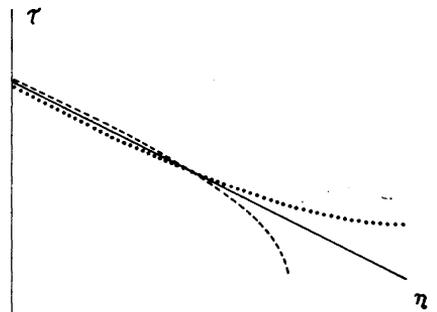
$$\eta = C - 8D\tau + \frac{\eta - 8D}{t} \left(\frac{b^2}{24D} + \Delta t \right) \quad (12)$$

wobei b die Scherstrecke ist. Wir sehen, dass die Abweichung infolge der Registrierung $\Delta n/\Delta x$ in der ersten Approximation wie ein konstanter Beitrag zur Nullzeitkorrektur erscheint:

$$\Delta t_e = \Delta t_w + \frac{b^2}{24D} \quad (13)$$

(e = erscheinend; w = wirklich).

Fig. 2. Diagramm über τ als Funktion von η . $\Delta t_e > 0$ wird punktiert, $\Delta t_e = 0$ durchgezogen und $\Delta t_e < 0$ gestrichelt dargestellt. $\Delta t_e < 0$ trifft nur für die bis lang angewandten Küvetten bei fehlerhaften Zeitbestimmungen oder inkorrekt ausgeführten Versuchen zu.



Am einfachsten geschieht nun die Evaluierung durch die Aufzeichnung von τ als Funktion von η in einem logarithmischen Diagramm (vgl. Fig. 2). Die Nullzeitkorrektur Δt_e wird gemäss Gl. (12) berechnet. Wenn die Nullzeitkorrektur eingeführt wird, geht die Kurve in eine gerade Linie mit der Gleichung

$$\eta = C - 8D\tau \quad (14)$$

über. Der Diffusionskoeffizient D lässt sich nun ganz einfach aus der Neigung der Linie berechnen.

IV. EVALUIERUNG EINES KONZENTRATIONSABHÄNGIGEN DIFFUSIONS-KOEFFIZIENTEN

Auch für den Fall, dass der Diffusionskoeffizient D konzentrationsabhängig ist, kann die vorher beschriebene Evaluierungsart angewandt werden. Wir behandeln in diesem Abschnitt den Fall, wo D eine exponentielle Konzentrationsabhängigkeit hat, d.h.

$$D(c) = D_0 \exp(ac) \quad (15)$$

Für kleine Konzentrationsunterschiede gilt in diesem Falle für Gleichung (2) folgende approximative Lösung ⁷:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{\Delta c \text{ klein}} \approx \frac{\Delta c}{2\sqrt{\pi D_0 t}} \exp(-x^2/4D_0 t) \left\{ 1 - a\bar{c} \left(\frac{1}{2} - \frac{x^2}{4D_0 t} \right) + \frac{\alpha^2 \bar{c}^2}{8} \left[7 - 8 \frac{x^2}{4D_0 t} + 4 \left(\frac{x^2}{4D_0 t} \right)^2 \right] \right\} \quad (16)$$

$c = (c_I + c_{II})/2$ stellt die mittlere Konzentration dar.

Damit erhält Gleichung (8) folgendes Aussehen:

$$\exp(x^2/4D_0(t + \Delta t)) = \frac{\Delta n^0}{2a\sqrt{\pi D_0(t + \Delta t)}} \left(1 + \frac{b^2}{48D_0 t} \cdot \frac{x^2 - 2D_0 t}{2D_0 t} \right) \times \left\{ 1 - a\bar{c} \left(\frac{1}{2} - \frac{x^2}{4D_0 t} \right) + \frac{\alpha^2 \bar{c}^2}{8} \left[7 - 8 \frac{x^2}{4D_0 t} + 4 \left(\frac{x^2}{4D_0 t} \right)^2 \right] \right\} \quad (17)$$

Nach Logarithmierung ergibt sich:

$$\frac{(2x)^2}{t + \Delta t} = C - 8D_0 \ln \frac{t + \Delta t}{t_0} + \frac{b^2}{3t} \cdot \frac{x^2 - 2D_0 t}{2D_0 t} - 16D_0 a\bar{c} \left(\frac{1}{2} - \frac{x^2}{4D_0 t} \right) + 2D_0 \alpha^2 \bar{c}^2 \left[7 - 8 \frac{x^2}{4D_0 t} + 4 \left(\frac{x^2}{4D_0 t} \right)^2 \right] \quad (18)$$

Nach Einführung von τ und η in Übereinstimmung mit Kapitel III erhält man in der ersten Approximation

$$\eta \approx C - 8D_0 \tau + \frac{\eta - 8D_0}{t} \left(\frac{b^2}{24D_0} + \Delta t \right) + a\bar{c}(\eta - 8D_0) \quad (19)$$

Dies kann man auch auf nachstehende Art schreiben:

$$\eta \approx C' - 8D'\tau + \frac{\eta - 8D_0}{t} \left(\frac{b^2}{24D_0} + \Delta t \right) (1 + \alpha\bar{c}) \quad (20)$$

Dieses Resultat zeigt, dass die gemessene Diffusionskonstante $D' = D_0(1 + \alpha\bar{c})$ für Werte der mittleren Konzentration gilt.

Dadurch dass $\partial c/\partial x$ nach Gleichung (16) eine gerade Funktion von x ist, kann man im Ausdruck (20) wie auch in (12) $2x$ durch den Abstand zwischen zwei symmetrisch liegenden Interferenzstreifen ersetzen.

V. WIENERSCHE SCHIEFENEINWIRKUNG AUF DIE EVALUIERUNG

Die Aberrationen, die die Wienersche Schiefe⁸ bedingen, verschwinden nach Berechnung von Svensson⁹, wenn man auf 1/3 der Zelldicke von der vorderen Küvettenwand betrachtet fokussiert. Wenn man dagegen die Fokussierung auf die Zellmitte vornimmt, werden die Interferenzstreifen um ein Stück

$$\Delta x = \frac{d^2}{6m} \cdot \frac{\partial n}{\partial x}$$

seitlich verschoben. d ist die Zelldicke und m ist der Brechungsindex der Zellflüssigkeit bei der Fokussierung. Bei dieser Evaluierungsmethode ist $\partial n/\partial x =$ konstant und die seitliche Verschiebung der Interferenzstreifen übt keinerlei Einfluss auf den η -Wert in Figur 2 aus.

Daraus geht hervor, dass diese Aberrationsart die Methodenanwendung nicht beeinflusst.

VI. POLYDISPERSITÄTSUNTERSUCHUNGEN MIT HILFE DER SCHERINTERFEROMETERMETHODE

Wir betrachten hier die Verteilungsfunktion $f(D)$ bezüglich des Diffusionskoeffizienten D . Um die Verteilung $f(D)$ in einer polydispersen Lösung zu erhalten, übertragen wir eine Methode nach Freund und Daune¹⁰ in die bei dieser Scherinterferometermethode erhaltene experimentelle Kurve. Durch eine doppelte Fouriersche Transformation wird die Funktion $f(D)$ erhalten wie folgt:

(a) Bei gewöhnlichen Diffusionsversuchen ist

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \int_0^\infty \frac{\exp(-x^2/4Dt)}{2\sqrt{\pi Dt}} f(D) dD \quad (21)$$

$f(D)$ ist eine Verteilungsfunktion solcher Art, dass $f(D)dD$ als der Beitrag zum Brechungsindex von Molekülen, deren Diffusionskoeffizienten zwischen D und $D + dD$ liegen, aufgefasst werden kann.

Durch folgende Variablensubstitution

$\xi = \ln(x^2/4t) = 2 \ln \zeta$ (ermöglicht dadurch, dass der Integrand in (21) eine gerade Funktion von x ist),

$$\vartheta = \ln D$$

erhält Gleichung (21) folgendes Aussehen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial x} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\{-\exp(\xi-\vartheta)\}}{2\sqrt{\pi t} \exp(\vartheta/2)} \cdot \exp(\vartheta) \cdot f\{\exp(\vartheta)\} d\vartheta = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{-\exp(\xi-\vartheta)\} \cdot \exp(\vartheta/2) \cdot f\{\exp(\vartheta)\} d\vartheta \end{aligned} \quad (22)$$

(b) Bei Bodenschichtdiffusion¹¹ geht Gleichung (21) über in

$$\frac{\partial n}{\partial x} = - \int_0^{\infty} \frac{x \cdot \exp(-x^2/4Dt)}{2Dt\sqrt{\pi Dt}} f(D) dD \quad (23)$$

Lässt man gleiche Variablensubstitution wie oben gelten, so erhält man:

$$\frac{\partial n}{\partial x} = - \frac{\exp(\xi/2)}{t\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{-\exp(\xi-\vartheta)\} \cdot \exp(-\vartheta/2) \cdot f\{\exp(\vartheta)\} d\vartheta \quad (24)$$

Wir wollen nun zeigen wie die Scherinterferometermethode in diesem Zusammenhang angewandt werden kann und wählen hier Fall (a) aus.

Nach Gleichung (22) ist

$$\frac{\partial n}{\partial x} \cdot 2\sqrt{\pi t} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi-\vartheta) \cdot g(\vartheta) d\vartheta \quad (25)$$

dabei ist $g(\vartheta) = \exp(\vartheta/2) \cdot f\{\exp(\vartheta)\}$

und $\varphi(\xi-\vartheta) = \exp\{-\exp(\xi-\vartheta)\}$

Die linke Seite der Formel (25) ist eine Funktion von ξ , somit können wir

$$\psi(\xi) = \frac{\partial n}{\partial x} 2\sqrt{\pi t}$$

eingeführen, sodass (25) in

$$\psi(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi-\vartheta) \cdot g(\vartheta) d\vartheta = \varphi * g \quad (26)$$

übergeht, d.h. also ein Faltungsprodukt. Da nun bei der Scherinterferometermethode für jedes Streifenpaar $\partial n/\partial x = \text{konstant}$ ist, gilt

$$\psi(\xi) = A\sqrt{t}$$

wobei A eine Konstante ist.

Wenn die Fouriersche Transformation mit F ($F(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) \exp(2\pi i x \xi) d\xi$) bezeichnet wird, so ergibt sich aus Formel (26) mit Hilfe des Faltungssatzes

$$F(\psi) = F(\varphi) \cdot F(g)$$

oder

$$F(g) = F(\psi)/F(\varphi) \quad (27)$$

$F(\psi)$ kann graphisch oder numerisch aus einem Diagramm über \sqrt{t} ($= \psi(\xi)/A$) als Funktion von ξ ($= \ln(x^2/4t) = \ln(\eta/16)$) erhalten werden. Nach Division mit $F(\varphi)$ kennen wir nun $F(g)$. Durch inverse Fouriersche Transformation von $F(g)$ erhält man $f(g)$ und danach lässt sich $f(D)$ durch die Relation im Anschluss an Gleichung (25) entwickeln.

Eine andere Möglichkeit $f(D)$ zu bestimmen ist durch die Entwicklung der Momente gegeben. Die Momente von f kann man nämlich aus den Momenten von $\partial n/\partial x$ (M_r) erhalten wie folgt:

$$M_r = \int_{-\infty}^{+\infty} x^r \frac{\partial n}{\partial x} dx \quad (28)$$

Nach Gleichung (21) ist nun

$$M_r = \int_{-\infty}^{+\infty} x^r dx \int_0^{\infty} \frac{\exp(-x^2/4Dt)}{2\sqrt{\pi Dt}} f(D) dD \quad (29)$$

Durch die Substitution

$$x = x/2\sqrt{Dt}$$

kann der Ausdruck (29) in nachstehende Form transformiert werden:

$$M_r = \frac{2^r t^{r/2}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} f(D) D^{r/2} dD \int_{-\infty}^{+\infty} x^r \exp(-x^2) dx \quad (30)$$

Indem wir nun

$$\mu_{r/2} = \int_0^{\infty} f(D) D^{r/2} dD \quad (31)$$

oder

$$\mu_r = \int_0^{\infty} f(D) D^r dD \quad (32)$$

einführen, erhalten wir

$$M_r = \frac{2^r t^{r/2}}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{r+1}{2}\right) \cdot \mu_{r/2} \quad (33)$$

wenn r eine gerade Ganzzahl > 0 ist,
oder

$$M_{2r} = \frac{2^{2r} t^r}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(r + \frac{1}{2}\right) \cdot \mu_r = 2^r \frac{\Gamma(2r)}{\Gamma(r)} \cdot \mu_r \quad (34)$$

wo r jetzt eine beliebige Ganzzahl > 0 ist.

Da ein einfacher Zusammenhang zwischen μ_r und dem Moment M_{2r} besteht (vgl. Abschnitt VII), kann $f(D)$ aus der Kurve über $\partial n/\partial x$ als Funktion von x erhalten werden.

VII. AUSDRUCK DER MOMENTE BEI DER ANWENDUNG DER SCHERINTERFEROMETERMETHODE

Die Gleichung (2) ist für den Fall des beiderseitigen unendlichen Halbraumes von Boltzmann behandelt worden¹². Unter der Voraussetzung, dass der Diffusionskoeffizient entweder konzentrationsunabhängig ist, oder nur von der Konzentration abhängt, lässt sich die Konzentration c mit Hilfe einer einzigen Variablen

$$\zeta = x/2\sqrt{t}$$

ausdrücken; $c = c(\zeta)$ — daraus folgt auch für den polydispersen Fall, da wie bekannt eine Summe von Funktionen von ζ auch eine Funktion von ζ sein muss, dass $n = n(\zeta)$ ist.

Wir suchen nun die Relation zwischen den Momenten von $dn/d\zeta$ (M_r) und den von $\partial n/\partial x$ (M_r). Führen wir $\zeta = x/2\sqrt{t}$ in die Gleichung (28) ein, so erhalten wir:

$$M_r = 2^r t^{r/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \zeta^r \frac{dn}{d\zeta} d\zeta = 2^r t^{r/2} \mathcal{M}_r \quad (35)$$

Überträgt man dies auf die Gleichung (34) in dem vorangegangenen Abschnitt (VI), so ergibt sich:

$$\mu_r = 2^{2r-1} \frac{\Gamma(r)}{\Gamma(2r)} \mathcal{M}_{2r} \quad (36)$$

Folglich kann auch $f(D)$ als eine Funktion von \mathcal{M}_{2r} geschrieben werden. Nach Zernike¹³ ist

$$f(D) = \frac{\exp(-D^2/2\sigma^2)}{\sigma\sqrt{2\pi}} \left\{ 1 + \sum_{i=3}^{\infty} \frac{k_i}{i!} H_i(D/\sigma) \right\} \quad (37)$$

wobei H_i das i -te Hermitesche Polynom, $\sigma^2 = \mu_2 - 2\mu_1^2 = \frac{4}{3} \mathcal{M}_4 - 8 \mathcal{M}_2^2$ ist und k_i in den Momenten wie folgt ausgedrückt werden kann:

$$\begin{aligned} k_3 &= \frac{2^5 \Gamma(3)}{\sigma^3 \Gamma(6)} \mathcal{M}_6 \\ k_4 &= \frac{2^7 \Gamma(4)}{\sigma^4 \Gamma(8)} \mathcal{M}_8 - 3 \\ k_5 &= \frac{2^9 \Gamma(5)}{\sigma^5 \Gamma(10)} \mathcal{M}_{10} - 10 \frac{2^5 \Gamma(3)}{\sigma^3 \Gamma(6)} \mathcal{M}_6 \\ k_6 &= \frac{2^{11} \Gamma(6)}{\sigma^6 \Gamma(12)} \mathcal{M}_{12} - 15 \frac{2^7 \Gamma(4)}{\sigma^4 \Gamma(8)} \mathcal{M}_8 + 30 \end{aligned}$$

usw.

Wegen der hohen Ordnung der einbegriffenen Momente ist dieser Ausdruck hauptsächlich von theoretischem Interesse.

VIII. VERSUCHE MIT KONZENTRATIONSABHÄNGIGEM DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN IM ALLGEMEINEN FALLE MIT DEM SCHERINTERFEROMETER

Durch Einführen der neuen Variablen $\zeta = x/2\sqrt{t}$ kann man Gleichung (2) in eine gewöhnliche Differentialgleichung umformen, da nach Boltzmann¹² $c = c(\zeta)$ ist, kann auch D als eine Funktion von ζ betrachtet werden und die Differentialgleichung kann in der folgenden Weise geschrieben werden:

$$-2\zeta \frac{dc}{d\zeta} = \frac{d}{d\zeta} \left\{ D(\zeta) \frac{dc}{d\zeta} \right\} \quad (38)$$

Wir wollen nun D bestimmen, deshalb integrieren wir (38) von $-\infty$ bis ζ so erhalten wir

$$D(\zeta) \frac{dc}{d\zeta} \int_{-\infty}^{\zeta} = -2 \int_{-\infty}^{\zeta} \zeta' c_{\zeta}(\zeta') d\zeta' \quad (39)$$

wobei wir $dc/d\zeta = c_{\zeta}$ abgekürzt haben.

Da $D(\zeta) \cdot c_{\zeta}$ für $\zeta = -\infty$ verschwindet, ergibt sich:

$$D(\zeta) = -\frac{2}{c_{\zeta}(\zeta)} \int_{-\infty}^{\zeta} \zeta' c_{\zeta}(\zeta') d\zeta' \quad (40)$$

Nach Zernike^{13,14} kann nun $dc/d\zeta$ durch

$$\frac{dc}{d\zeta} = \frac{\exp(-\zeta^2/D_0)}{\sqrt{\pi D_0}} \left\{ 1 + \sum_{i=3}^{\infty} \frac{k_i}{i!} H_i(\zeta/\sqrt{D_0}/2) \right\} \quad (41)$$

wobei D_0 eine Konstante ist, ausgedrückt werden; H_i ist das i -te Hermitesche Polynom und k_i kann in den Momenten entwickelt werden (vgl. Formel (37)). Diese Entwicklung ist aber infolge ihrer langsamen Konvergenz in der Praxis undurchführbar. Um die Momente für eine Lösung anwenden zu können, muss man nach einer einfacheren Entwicklung (mit schnellerer Konvergenz) streben.

Wir wollen nun zeigen wie die Evaluierungen praktisch auf eine einfache Art bei der Scherinterferometermethode durchgeführt werden.

Die Skalenmethode und ähnliche geben primär $\partial c/\partial x$ als Funktion von x . Die Scherinterferometer- und Schlierenmethode liefern dagegen nur den x -Wert für $\partial c/\partial x = a$ (die Interferenzstreifen stellen die x -Werte dar, wo $\partial c/\partial x$ approximativ gleich einem bestimmten konstanten a -Wert ist). Dies wirkt zunächst wie eine Einschränkung der Anwendung der Scherinterferometermethode, wir wollen aber im Nachfolgenden beweisen, dass dies in keiner Weise der Fall ist.

Wir haben

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{dc}{d\zeta} \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{t}} \cdot \frac{dc}{d\zeta} \quad (42)$$

dabei ist $\zeta = x/2\sqrt{t}$, oder übertragen auf die Scherinterferometermethode, wo $\partial c/\partial x = a$ ist, erhalten wir:

$$\frac{dc}{d\zeta} = 2\sqrt{t} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = 2a\sqrt{t} \quad (43)$$

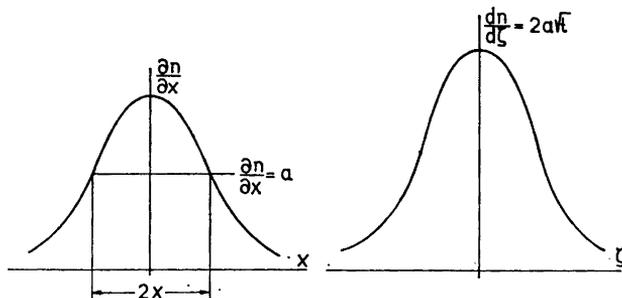


Fig. 3. Veranschaulichung der ganzen Gradientenkurve durch die Registrierungen der Interferenzstreifenlage. Links wird gezeigt, wie ein bestimmtes Streifenpaar den Abstand zwischen den Punkten, wo der Gradient $\partial n/\partial x = a$ ist, darstellt. Rechts ist $dn/d\zeta$ als Funktion von ζ aufgezeichnet ($\zeta = x/2\sqrt{t}$). Die Kurve wird erhalten, wenn $2a\sqrt{t}$ gegen ζ gesetzt wird.

Dies gilt auch für Versuche mit konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten, wenn nur, wie nach Boltzmann¹², $c = c(\zeta)$ ist.

Aus diesem geht hervor, dass, wenn $2a\sqrt{t}$ in einem Diagramm gegen ζ gesetzt wird, $dc/d\zeta$ demnach als eine Funktion von ζ hervortreten muss.

Bei einem konstanten t -Wert gilt andererseits, dass $\zeta (= x/2\sqrt{t}) = x \cdot \text{Konstante}$ und $dc/d\zeta [= (1/2\sqrt{t})(\partial c/\partial x)] = (\partial c/\partial x) \cdot \text{Konstante}$ ist. Zeichnet man nun \sqrt{t} als Funktion von ζ in ein Diagramm, stellt diese Kurve bei einem gewissen bekannten Masstabe $\partial c/\partial x$ als Funktion von x dar, wenn nur $c = c(\zeta)$ ist (vgl. Figur 3). Dies ist ja bei beiden, dem konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten und bei Polydispersität der Fall, und sogar bei gleichzeitigem Auftreten beider.

Dies hier vorgelegte einfache Evaluierungsverfahren bei Anwendung der Scherinterferometer- oder Schlierenmethode ist hervorragend, denn es ist den Registrierungen von $\partial c/\partial x$ zu allen Zeitpunkten völlig gleichwertig.

Gl. (40) lässt sich jetzt bei Anwendung von Gl. (43) in folgender Weise schreiben:

$$D(\zeta) = -\frac{2}{\sqrt{t(\zeta)}} \int_{-\infty}^{\zeta} \zeta' \sqrt{t(\zeta')} d\zeta' \quad (44)$$

dabei ist selbstverständlich

$$c(\zeta) = c(-\infty) + \int_{-\infty}^{\zeta} c_{\zeta}(\zeta') d\zeta' = c(-\infty) + \frac{2a}{dn/dc} \int_{-\infty}^{\zeta} \sqrt{t(\zeta')} d\zeta' \quad (45)$$

Wenn man einen analytischen Ausdruck für $D(\zeta)$ aus der experimentellen Kurve erhalten kann, so kann man folgendes für die Kontrolle der Gl. (40) anwenden. Man kann aus Gleichung (38) die Konzentration $c(\zeta)$ bestimmen, wenn $D(\zeta)$ bekannt ist. Somit kann der Ausdruck (38) wie nachstehend geschrieben werden:

$$\frac{d^2c}{d\zeta^2} = -\frac{2\zeta + D'(\zeta)}{D(\zeta)} \frac{dc}{d\zeta} \quad (46)$$

Setzt man nun

$$u = dc/d\zeta$$

ein, geht die Formel (46) in

$$\frac{du}{d\zeta} = - \frac{2\zeta + D'(\zeta)}{D(\zeta)} \quad (47)$$

über. Die Lösung dieser Gleichung ist:

$$u = u_0 \exp\left\{- \int_{\zeta_0}^{\zeta} \frac{2\zeta' + D'(\zeta')}{D(\zeta')} d\zeta'\right\} \quad (48)$$

daraus entwickelt sich

$$c(\zeta) = u_0 \int_{\zeta_0}^{\zeta} \exp\left\{- \int_{\zeta_0}^{\zeta'} \frac{2\zeta'' + D'(\zeta'')}{D(\zeta'')} d\zeta''\right\} d\zeta' \quad (49)$$

Den Nullpunkt der Kurve (hierbei gleichbedeutend mit der Lage $\zeta = 0$) über $\partial c/\partial\zeta$ als Funktion von ζ erhält man einfach aus $\mathcal{M}_1 = 0$, denn

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \zeta \frac{dc}{d\zeta} d\zeta = - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{d\zeta} \left\{ D(\zeta) \frac{dc}{d\zeta} \right\} d\zeta = \\ &= - \frac{1}{2} D(\zeta) \frac{dc}{d\zeta} \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0 \end{aligned}$$

hierbei ist Gleichung (38) zur Anwendung gekommen.

Bei den Versuchen benutzt man als provisorische Referenz die Einritzung eines Striches in das Zellfenster und im Verhältnis zu diesem wird die Lage der Interferenzstreifen gemessen (Beachte: die Interferenzstreifen liegen im allgemeinen nicht symmetrisch).

IX. BEDEUTUNG DES BEGRIFFES "REDUZIERTES MOMENT"

Bei den Methoden, deren Experimente $\partial c/\partial x$ als Funktion von x geben, pflegt man bisweilen bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten das reduzierte Moment anzuwenden. Folgende Definition wird hier für das reduzierte Moment aufgestellt:

$$\mathcal{D}_p^p = \frac{\Gamma(p)}{t^p \Gamma(2p)} \cdot \frac{M_{2p}}{M_0} \quad (50)$$

In dem idealen Falle, d.h. mit nur einem diffundierenden Stoff und konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten \bar{D} , tritt mit dieser Definition folgender Zusammenhang auf:

$$\mathcal{D}_p = \bar{D} \quad (51)$$

der für $p = 1, 2, 3, \dots$ gilt.

Bei Polydispersität folgt aus Gleichung (34), dass

$$\mathcal{D}_p = (\mu_p/\mu_0)^{1/p} \quad (52)$$

Dabei ist

$$\mu_p = \int_0^{\infty} f(D) D^p dD$$

d.h.

$$\mathcal{D}_p^p = \frac{\int_0^{\infty} f(D) D^p dD}{\int_0^{\infty} f(D) dD} \quad (53)$$

Wir sehen nun, dass, wenn $f(D) = \text{Konst.} \cdot \delta(D-\bar{D})$ ist (δ repräsentiert eine Deltafunktion), sich die Gleichung (51) bildet.

Bei konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten ergibt sich:

$$\mathcal{D}_1 = \frac{1}{c_2 - c_1} \int_{c_1}^{c_2} D(c) dc$$

und

$$\mathcal{D}_{\frac{1}{2}} = 0$$

Die anderen (höheren) \mathcal{D}_p -Werte erhalten in diesem Falle einen komplizierteren Ausdruck.

Auf Grund der in Abschnitt VIII beschriebenen praktischen Evaluierungsmöglichkeiten kann die in diesem Teil beschriebene Berechnungsart ebenso bei der Scherinterferometermethode wie eine Alternative zu dem Lammschen- oder dem logarithmischen Evaluierungsverfahren angewandt werden.

X. BEHANDLUNG DER SYSTEME MIT NICHT VERNACHLÄSSIGBAREM VOLUMENEFFEKT BEI DIFFUSION

Für Fälle, wo sich die Volumeneffekte bei Mischungen geltend machen, gilt folgende Gleichung:¹⁵

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_v \frac{\partial c}{\partial x} + c \int_{-\infty}^x \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial c} \right) \frac{D_v}{1 - \bar{v}c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 dx \right\} \quad (54)$$

D_v ist der Diffusionskoeffizient und \bar{v} ist der Lösung partielles spezifisches Volumen. Wenn \bar{v} konstant ist, geht die Formel (54) in die gewöhnliche Diffusionsgleichung über.

Wie Fujita¹⁶ betont hat, ist $c = c(\zeta)$ und die Transformation $\zeta = x/2\sqrt{t}$ kann eingeführt werden. Die Formel (54) erhält dann in Folge das Aussehen

$$-2\zeta \frac{dc}{d\zeta} = \frac{d}{d\zeta} \left\{ D_v(c) \frac{dc}{d\zeta} + c \int_{-\infty}^{\zeta} \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial c} \right) \frac{D_v(c)}{1 - \bar{v}c} \left(\frac{dc}{d\zeta} \right)^2 d\zeta \right\} \quad (55)$$

Da die Scherinterferometermethode $dc/d\zeta = 2a\sqrt{t}$ als Funktion von ζ liefert, kann man die Scherinterferometermethode demnach auch für den Fall, wo Gleichung (54) gilt, anwenden.

XI. OPTIMALES VERHALTEN BEI DIFFUSIONSVERSUCHEN, WENN INNERHALB DER ZELLWÄNDE FEHLER VORHANDEN SIND

Auf Grund der hohen Empfindlichkeit der Scherinterferometermethode hat es sich in der Praxis erwiesen, dass grosse Anforderungen an die Oberflächenebenheit der Zellwände gestellt werden, wenn Präzisionsmessungen vorgenommen werden sollen. Folgend wollen wir einige praktische Ratschläge betreffend Versuchsaufbau bei diesen Messungen unterbreiten.

Bei nicht vollkommenen Küvetten wird eine integrierende Methode vorgeschlagen. Wenn dagegen die Scherinterferometermethode (Differenziermethode) trotzdem benutzt wird, wirkt der Fehler der Zelle, wie später berichtet wird, am wenigsten auf die Interferenzstreifen, die auf der Höhe der Inflexionspunkte liegen.

Nimmt man an, dass der Fehler im Glasmaterial als ein Gradient der optischen Weglänge W beschrieben wird, die zu der richtigen Weglänge $d \cdot \partial n / \partial x$ (d = Zeldicke) hinzugefügt werden kann, so wird der Fehler der Interferenzstreifenlage

$$\frac{1}{d} \cdot \frac{\partial W}{\partial x} \bigg/ \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

Vergleiche hierzu Figur 4. Der relative Fehler der Streifenlage (F_{rel}) ergibt diesen oben angeführten Wert dividiert durch den Streifenabstand $2x$;

$$F_{\text{rel}} = \frac{(1/d)(\partial W/\partial x)}{(\partial^2 n/\partial x^2) 2x} = \frac{\partial W}{\partial x} \cdot \frac{2Dt\sqrt{\pi Dt} \exp(x^2/4Dt)}{d \cdot x^2 \Delta n^0} \quad (56)$$

$\exp(x^2/4Dt) = \exp[\frac{1}{2}(1 + \ln(t_i/t))] = \sqrt{et_i/t}$ (vgl. Ref. 4) und somit gilt nachstehende Proportionalität

$$F_{\text{rel}} \sim (\Delta n^0)^{-1} \frac{t}{x^2} \sqrt{t_i} \quad (57)$$

Führt man nun die Bezeichnung $\eta = (2x)^2/t$ ein, so erhält man

$$F_{\text{rel}} \sim \sqrt{t_i}/(\Delta n^0 \cdot \eta)$$

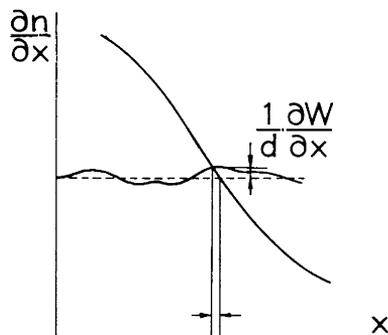


Fig. 4. Veranschaulichung der Interferenzstreifenlagenfehler, bedingt durch das Vorhandensein eines geringen Gradienten (Küvettenfensterfehler).

Wir haben aber ⁴

$$\sqrt{t_i} = \frac{\Delta n^0}{2\sqrt{\pi D d} k \nu}$$

$$(t_i \sim (\Delta n^0/\nu)^2)$$

wobei k eine Konstante ist und ν ist die Ordnungsnummer der Streifenpaare.
Daraus ergibt sich:

$$F_{\text{rel}} \sim 1/\nu\eta \quad (58)$$

Bei der Schlierenmethode gilt $F_{\text{rel}} \sim 1/u_0\eta$, da u_0 gleich der Spaltverschiebung ist, während $t_i \sim (\Delta n^0/u_0)^2$ ist.

In der Praxis bleibt das η -Gebiet bei allen Versuchen ungefähr das gleiche, da man ja beiderseits von t_i liegen will (in Nähe der Inflexionspunkte).

Man soll also ν und u_0 so gross wie nur möglich im Hinblick auf das praktische Verhältnis wählen. Danach justiert man Δn_0 in der Art, dass t_i genügend gross wird, ca. 2 Stunden.

LITERATUR

1. Lamm, O. *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis* **10** (1937) No. 6.
2. Ingelstam, E. *Arkiv Fysik* **9** (1955) 197.
3. Ingelstam, E. *J. Opt. Soc. Am.* **47** (1957) 536.
4. Bryngdahl, O. *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 1017.
5. Bryngdahl, O. *Acta Chem. Scand.* **12** (1958) 684.
6. Bryngdahl, O. *Arkiv Fysik* **21** (1962) 289.
7. Clarke, D. M. *J. Chem. Phys.* **27** (1957) 29.
8. Wiener, O. *Ann. Phys. Chem.* N.F. **49** (1893) 105.
9. Svensson, H. *Optica Acta* **1** (1954) 25.
10. Freund, L. und Daune, M. *J. Polymer Sci.* **29** (1958) 161.
11. Ljunggren, S. und Lamm, O. *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 340.
12. Boltzmann, L. *Wied. Ann.* **53** (1894) 959.
13. Zernike, F. *Handbuch der Physik*, Springer, Berlin 1928, Vol. III, S. 448.
14. Margenau, H. und Murphy, G. M. *The Mathematics of Physics and Chemistry*, Nostrand, New York 1943, S. 421.
15. Kirkwood, J. G., Baldwin, R. L., Dunlop, P. J., Gosting, L. J. und Kegeles, G. J. *Chem. Phys.* **33** (1960) 1505.
16. Fujita, H. *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2862.

Eingegangen am 26. April 1962.