

Zur optischen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten.

Vorläufige Mitteilung.

Von Hans Kroepelin.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Zur Untersuchung lyophiler Kolloide stehen uns nicht allzu viel direkte Methoden zur Verfügung. Im Ultramikroskop auflösbar sind diese Systeme im allgemeinen nicht, und sowohl Messungen des osmotischen Drucks, welche bislang nur in wässrigen Dispersionsmitteln ausgeführt sind, wie Messungen der Viskosität und ihrer Beeinflussung geben entweder Mittelwerte über alle in dem System vorhandenen Teilchen oder erlauben nur eine ganz unzureichende Charakterisierung. Allein Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit und des Sedimentations-Gleichgewichts führen uns direkt an das Teilchen heran: Wir können seinen Durchmesser und sein Gewicht daraus bestimmen. Es sind Messungen der Diffusionskonstanten aber sehr langwierig; sie erfordern im allgemeinen 20 — 60 Tage. Zur Einstellung des Sedimentations-Gleichgewichts reicht die Schwerkraft nicht aus: Man muß zu Svedbergs Ultrazentrifuge greifen, um es zu erzwingen, und die Ultrazentrifuge steht bisher nur einem Forscher zur Verfügung. Man könnte etwas weiter kommen, wenn man an einem und demselben System den osmotischen Druck und die Diffusionsgeschwindigkeit mißt. Der osmotische Druck läßt sich nach unseren Erfahrungen auch in vielen nichtwässrigen Lösungsmitteln messen. Es wäre nun angenehm, noch eine schnell arbeitende Methode zur Bestimmung von Diffusionskonstanten zu haben.

Eine solche ist vor einiger Zeit von R. Fürth¹⁾ angegeben worden. Er arbeitet mit einem wagerecht gelegten Mikroskop,

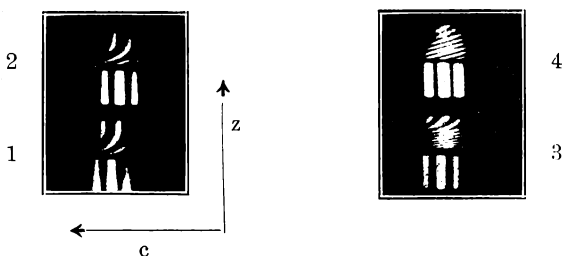
1) Physik. Zeitschr. 26, 719 (1925).

auf dessen Objektisch sich eine ca. 1 mm tiefe, 20 mm hohe Kammer befindet. In dieser Kammer läßt man die zu untersuchende Lösung in das reine Lösungsmittel diffundieren. Da die notwendigen Beobachtungszeiten quadratisch mit der Höhe der Diffusionsschicht abnehmen, arbeitet das Verfahren sehr schnell. Man bestimmt die Konzentration in den verschiedenen Höhen bei gefärbten Substanzen kolorimetrisch, bei ungefärbten durch den Brechungsindex. Diesen mißt man durch die Verschiebung des Mikroskoptubus, die notwendig ist, um auf der Rückseite des Gefäßes angebrachte Marken deutlich erscheinen zu lassen. Um die Bestimmung genügend genau machen zu können, muß man, wenn man nicht allein bei hohen Konzentrationen messen will, für Lösungsmittel und gelösten Stoff große Differenzen des Brechungsindex fordern. Diese Forderung ist bei den meisten lyophilen Kolloide in organischen Lösungsmitteln nicht erfüllt. Ich habe daher versucht, zur Konzentrationsbestimmung das nach dem Rayleighschen Prinzip konstruierte Flüssigkeitsinterferometer von Haber und Löwe zu benutzen. Die Versuche sind in der Abteilung Meß der Firma Carl Zeiß gemacht worden und zeigen, daß der eingeschlagene Weg gangbar ist.

Ich benutze die Flüssigkeitskammern des Interferometers als Diffusionsgefäß. Ein Konzentrationsgefälle und damit eine Variation des Brechungsindex mit der Höhe gibt sich darin zu erkennen, daß die Interferenzstreifen in der oberen Hälfte des Gesichtsfeldes sich krümmen. In jedem Punkt ist die Verschiebung der Streifen proportional der Konzentration, und das Bild des Streifens gibt eine graphische Darstellung des Konzentrationsverlaufes.

Man kann die Diffusionskonstante entweder bestimmen, indem man den Gehalt in vier gleich hohen Schichten einer begrenzten Diffusionssäule bestimmt und daraus nach den bekannten Tabellen von Stefan-Kawalki die Konstante ermittelt. Dann darf man insgesamt die Kammern nur genau so hoch füllen, wie sie im Gesichtsfeld liegen. Oder man bestimmt die Geschwindigkeit, mit der sich eine bestimmte Konzentration ausbreitet. Daraus kann man nach einer Formel, die Fürth gibt, die Konstante bestimmen. Für die Anwendbarkeit dieser Formel ist aber nötig, daß sich die Grenze des Gefäßes nicht

bemerkbar macht; diese Bedingung läßt sich bei Benutzung der Interferometer-Kammern, bei denen oberhalb des Gesichtsfeldes noch ein großes freies Volumen zur Verfügung steht, leicht erfüllen.



Die praktische Messung geht bei der Benutzung der vier Schichten folgendermaßen: Man füllt Dreiviertel der Höhe des Gefäßes, die in Betracht kommt (ich verwandte die 5 mm-Kammer) mit dem reinen Lösungsmittel und unterschichtet mittels einer feinen Kapillaren mit der Lösung. Die Zeiten werden gemessen vom Beginn des Unterschichtens. Dann verfolgt man das Fortschreiten der Diffusion, indem man von Zeit zu Zeit die Interferenzstreifen photographiert. Am besten benutzt man dazu eine langbrennweitige Spektrographenkamera mit verschiebbarem Kassettenhalter, mit der man rasch hintereinander mehrere Aufnahmen machen kann. Dies ist dann nötig, wenn die Streifen wie auf Abbildung 3 bald aus dem Gesichtsfeld herauslaufen. Dann verschiebt man das ganze obere Streifensystem mittels des am Instrument angebrachten Kompensators, bis das untere Ende der Streifen im Gesichtsfeld erscheint. Abbildung 4 zeigt das fehlende Ende der Streifen auf Abbildung 3.

Um nun den Gehalt in einer Schicht von $\frac{1}{4}$ der Höhe der Diffusionssäule zu ermitteln, brauchte man nur das Bild der Streifen graphisch zu integrieren jeweils innerhalb $\frac{1}{4}$ seiner Höhe. Denn die seitliche Verschiebung ist ja der Konzentration proportional, so daß die Konzentration in einer von der Höhe z_0 bis z_1 reichenden Schicht gleich dem Integral $\int_{z_0}^{z_1} c(z) dz$ wird.

Nun kann man aber das Bild der Streifen so, wie es die

photographische Aufnahme liefert, nicht ohne weiteres verwenden. Denn ein Lichtstrahl, der eine Diffusionsschicht durchsetzt, wird nach der Seite des größeren Brechungsindex hin abgelenkt. Die Ablenkung ist proportional dem Gefälle des Brechungsindex und der durchsetzten Schichtdicke. Darauf hat Stefan vor ungefähr 50 Jahren hingewiesen, und damit die schon früher benutzten optischen Methoden zur Bestimmung der Diffusionskonstanten als unbrauchbar erwiesen. Nun erwähnen weder Fürth noch E. Ullmann¹⁾, der vor kurzem Messungen nach der Fürthschen Methode an gefärbten Stoffen ausgeführt hat, den Stefanschen Einwand, und sie haben sich nicht damit auseinander gesetzt. Es ist aber nicht ersichtlich, daß die Störung bei ihnen merklich ist. Man darf aber nicht zu starke Konzentrationsgefälle verwenden, und darum eignet sich das Interferometer, das schon geringe Konzentrationsunterschiede genau zu messen gestattet, besonders gut zu diesen Untersuchungen.

Durch die Krümmung der Strahlen scheinen also unsere Interferenzstreifen in ihren gekrümmten Partien nach unten verschoben; da aber ihre Neigung ein Maß für das Konzentrationsgefälle ist, kann man die Kurven, nachdem man das Bild der Streifen ausgemessen und vergrößert auf Koordinatenpapier übertragen hat, leicht reduzieren. Wenn eine einmalige Reduktion nicht genügt, kann man mit den Werten der reduzierten Kurve eine neue Reduktion ausführen. Eine zweimalige Reduktion wird aber wohl meist eine genügende Annäherung an die richtige Kurve geben. Die nötigen Rechnungen sind mit dem Rechenschieber schnell ausführbar. Die reduzierte Kurve kann man dann graphisch abschnittsweise integrieren. Ganz ähnlich verfährt man, wenn man die Bestimmung vermittels der Ausbreitungsgeschwindigkeit einer bestimmten Konzentration macht.

Die Abbildungen 1 und 2 geben die Aufnahmen der Interferenzstreifen an einer Kochsalzlösung wieder. Sie sind mit 12 Minuten Abstand gemacht. Daß die Streifen nicht scharf genug erscheinen, liegt daran, daß sie sich während der langen Belichtungszeit von 3 Minuten verändert haben; es stand aber

1) Zeitschr. f. Phys. 41, 301 (1927).

leider keine stärkere Lichtquelle (Punktlampe) zur Verfügung. Die Aufnahmen zeigen die Anwendbarkeit der Methode; bei den untersuchten Konzentrationsgefällen stört der Stefansche Einwand nicht. Die Interferenzstreifen sind leicht photographisch zu fixieren und können deshalb zu beliebiger Zeit nachgemessen werden. Die Methode arbeitet schnell, und ich hoffe, daß sie ausgedehnte Erfahrungen über lyophile Kolloide verschaffen wird. Da mir die geeigneten Apparate hier erst in einiger Zeit zur Verfügung stehen werden, teile ich bereits die vorstehenden Resultate mit.

(Eingegangen am 11. März 1927.)

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1926-1927

Band/Volume: [58-59](#)

Autor(en)/Author(s): Kroepelin Hans

Artikel/Article: [Zur optischen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten. Vorläufige Mitteilung. 237-241](#)