

SUMMARY

Trifluoroacetic anhydride is a mild reagent for specifically rearranging heterocyclic N-oxides to the corresponding nuclear oxygenated heterocycles. 2-Cyanoquinol-4-one is thus obtained from 2-cyanoquinoline N-oxide, while two products are formed from 4-cyanoquinoline N-oxide, namely 4-cyanoquinol-2-one, and 3-hydroxy-4-cyanoquinoline. The structures of the new compounds have been confirmed by degradation.

Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel,
Pharmazeutische Abteilung

227. Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten

von R. Jeanneret¹⁾ und F. Grün

(22. IX. 58)

1. Einleitung

Wir haben kürzlich über die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Tristearin in Triolein nach der sogenannten Kapillarmethode (unter Verwendung von radioaktiv markiertem Tristearin) berichtet²⁾. Diese Messungen gehören zu einer grösseren Untersuchung, in der wir für Diffusionsmedien M mit Molekulargewichten von ca. 1000 – meist viskose Flüssigkeiten – studieren, wie der Diffusionskoeffizient D vom Molekulargewicht der diffundierenden Substanz S abhängt. Bereits *l. c.* wurde darauf hingewiesen, dass die Kapillarmethode bei derartigen Systemen nur beschränkt brauchbar ist. Die Bestimmung der Konzentration des radioaktiven Tristearins in M ist mühsam und ungenau. Noch ernsthafter ist eine zweite Schwierigkeit: Aus praktischen Gründen müssen die Kapillaren ca. 1 cm lang sein; der Zeitbedarf, um einen Weg dieser Länge durch Diffusion zurückzulegen, ist bei kleinem D gross, und es ergeben sich ungünstig lange Versuchsdauern. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über eine neue, andersartige Methode zur Bestimmung von D in solchen Flüssigkeiten. Die Methode nützt im Gegensatz zur Kapillarmethode die Strahlung der diffundierenden Substanz in direkter Weise aus; weiter betragen die durch Diffusion zurückzulegenden Wege nur ca. 0,05 cm. Dadurch werden die beiden oben erwähnten Schwierigkeiten vermieden. Um die Methode zu entwickeln, sind wir einerseits von den bereits existierenden Verfahren ausgegangen, nach welchen man D-Werte für feste Diffusionsmedien unter Verwendung radioaktiv markierter Substanzen bestimmt.

¹⁾ Diese Arbeit enthält einen Teil der Ergebnisse der Dissertation von Herrn R. JEANNERET.

²⁾ R. JEANNERET & F. GRÜN, Helv. 41, 1304 (1958).

Andererseits haben wir ein ebenfalls an sich bekanntes Prinzip zur Messung von D-Werten auf unseren Fall übertragen: Wir führen die Bestimmung von D auf die Ermittlung einer Induktionszeit L zurück, d. h. einer Grösse, die den Zeitbedarf der Erreichung eines stationären Zustandes kennzeichnet.

Die ersten Diffusionsmessungen unter Verwendung radioaktiver Substanzen wurden 1920 von GRÓH & v. HEVESY³⁾ durchgeführt, wobei die radioaktive Markierung aber zunächst nur analytisches Hilfsmittel war. 1923 wurde dann von WERTENSTEIN & DOBROWOLSKA⁴⁾, unseres Wissens zum ersten Male, die Strahlung der diffundierenden Substanz in spezifischer Weise ausgenützt: man ermittelt die Verteilung der diffundierenden Substanz durch Messung der von ihr ausgesandten Kernstrahlung⁵⁾. Derartige Verfahren wurden seither von mehreren Autoren⁶⁾ für Messungen an festen Diffusionsmedien verwendet. Das Prinzip der Induktionszeit – wir übersetzen mit JOST⁸⁾ den Ausdruck «time lag» in dieser Weise – wurde von DAYNES¹⁰⁾ angegeben und dann vor allem von BARRER¹¹⁾ und anderen Autoren¹²⁾ bei vielen Untersuchungen an Membranen verwendet. Der eine von uns hat das gleiche Prinzip zusammen mit BRAUN¹³⁾, und später in modifizierter Form mit HAEFELFINGER¹⁴⁾ verwendet. Zwei theoretische Arbeiten über das Verfahren wurden von FRISCH¹⁵⁾ veröffentlicht.

Vor allem durch die Untersuchungen von HAEFELFINGER¹⁴⁾ sowie auch durch die Arbeit von STEIGMAN, SHOCKLEY & NIX⁸⁾ d) angeregt, haben wir nun – wiederum am Beispiel Tristearin/Triolein – folgende Methode zur Bestimmung von D in flüssigen Systemen entwickelt: Man bringt die radioaktiv markierte Substanz S in sehr dünner Schicht auf den Boden eines Gefässes, der «Schale», wie wir es nennen. Hierauf überdeckt man diese Schicht von S mit einer Schicht des Diffusionsmediums M von bekannter Dicke d. Nach kurzer Zeit hat sich die kleine Menge S in M gelöst; S ist dabei zunächst in der Nähe des Bodens der Schale konzentriert. Durch Diffusion verteilt sich S allmählich in M; asymptotisch ist die Verteilung gleichmässig. Wir verfolgen

³⁾ J. GRÓH & G. v. HEVESY, Ann. Physik **63**, 85 (1920).

⁴⁾ L. WERTENSTEIN & H. DOBROWOLSKA, J. Physique Radium [VI] **4**, 324 (1923).

⁵⁾ Dabei ist das Zählrohr fest montiert, und zwar mit seiner Längsachse in Richtung des Diffusionsstromes. Ausserlich ähnlich, tatsächlich jedoch davon verschieden, sind das Verfahren von WALKER⁶⁾ sowie dasjenige von SALVINIEN *et al.*⁷⁾, bei denen man die Entwicklung der Konzentrationsverteilung mit einem verschiebbaren Zählrohr von der Seite her (quer zum Diffusionsstrom) verfolgt.

⁶⁾ L. A. WALKER, Science **112**, 757 (1950).

⁷⁾ J. SALVINIEN, R. MARIGNON & S. CORDIER, J. Chim. phys., **51**, 101 (1954).

⁸⁾ Die wichtigsten uns bekannten und zugänglichen Arbeiten seien hier chronologisch aufgeführt: a) G. v. HEVESY & A. OBRUTSHEVA, Nature, **115**, 674 (1925); b) G. v. HEVESY & W. SEITH, Z. f. Physik **56**, 790 (1929); c) G. v. HEVESY, Trans. Farad. Soc. **34**, 841 (1938); d) J. STEIGMAN, W. SHOCKLEY & F. C. NIX, Physic. Review **56**, 13 (1939); e) C. L. RAYNOR, L. THOMASSEN & L. C. ROUCE, Trans. Amer. Soc. Metals **30**, 313 (1942); f) F. BUECHE, W. M. CASHIN & P. DEBYE, J. chem. Physics **20**, 1956 (1952); g) G. S. PARK, Radioisotope Conference 1954, Vol. II, S. 11.

⁹⁾ W. JOST, Diffusion, Fortschritte der physikalischen Chemie **1**, Darmstadt 1957, S. 60.

¹⁰⁾ H. DAYNES, Proc. Royal Soc. **97A**, 286 (1920).

¹¹⁾ R. M. BARRER, Diffusion in and through Solids, Cambridge 1941, S. 217.

¹²⁾ Siehe z. B. G. S. PARK^{8)g)}.

¹³⁾ F. GRÜN & H. BRAUN, Chimia **6**, 92 (1952).

¹⁴⁾ P. HAEFELFINGER, Diss. phil. II, Basel 1957, sowie F. GRÜN & P. HAEFELFINGER, Trans. Farad. Soc. **53**, 1145 (1957).

¹⁵⁾ H. L. FRISCH, J. physic. Chemistry **61**, 93 (1957); **62**, 401 (1958).

den Vorgang des Konzentrationsausgleichs mit einem über der Schale montierten Zählrohr; es registriert die von S ausgesandten Strahlen und «sieht» so, wie S auftaucht. Die vom Zähler registrierte Impulszahl wächst monoton. Schliesslich stellt sich ein Zustand ein, in dem die Impulszahl linear mit der Zeit zunimmt. Aus der Zeitabhängigkeit der Impulszahl ermittelt man die Induktionszeit L und errechnet aus ihr sowie aus d und unter Berücksichtigung der Wechselwirkung der von S ausgesandten Strahlen mit M , den gesuchten Diffusionskoeffizienten D .

Abschnitt 2 gibt die theoretischen Grundlagen der Methode und Abschnitt 3 die Durchführung der Experimente. In Abschnitt 4 folgen Bemerkungen zu verschiedenen Einzelfragen. Abschnitt 5 enthält schliesslich die am System Tristearin/Triolein erhaltenen Ergebnisse.

2. Theoretische Grundlagen der Methode

2.1. *Das Diffusionsproblem.* Der Diffusionsvorgang spielt sich in einem Medium M ab, das die Gestalt eines senkrechten Kreiszyinders hat. Seine Oberfläche, gebildet durch die Wände der «Schale» und die Grenzfläche von M gegen die Atmosphäre, ist für S undurchlässig. Zu Beginn des Versuchs befindet sich S gleichmässig verteilt in der Grundfläche des Zylinders. Da in Ebenen senkrecht zur Zylinderachse während des ganzen Versuchs keine Konzentrationsunterschiede auftreten, ist das dem Vorgang entsprechende mathematische Diffusionsproblem eindimensional.

Wir legen die x -Achse eines Koordinatensystems in die Achse des Zylinders, mit dem Nullpunkt in seiner Grundfläche; die positive Richtung der x -Achse weist ins Innere (siehe Fig. 1).

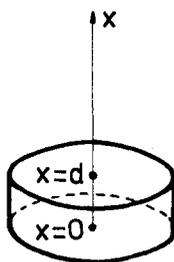


Fig. 1

Diffusionsanordnung mit Koordinatensystem

Es gelten folgende Beziehungen:

A. FICK'sche Gleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{für } 0 \leq x \leq d \quad \text{und} \quad 0 < t < \infty. \quad (1)$$

B. Randbedingungen

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad \text{für } x = 0 \quad \text{und} \quad 0 < t < \infty. \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad \text{für } x = d \quad \text{und} \quad 0 \leq t < \infty. \quad (3)$$

C. Anfangsbedingung

$$\left. \begin{aligned} c(x) = 0 \quad \text{für } x \neq 0 \quad \text{und } t = 0 \\ \text{und } \lim_{t \downarrow 0} F \int_0^d c(x, t) dx = a \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

In diesen Gleichungen bedeuten:

- $c(x, t)$ die Konzentration der diffundierenden Substanz S,
- D den Diffusionskoeffizienten von S in M,
- d die Höhe des Zylinders,
- F den Querschnitt des Zylinders und
- a die Menge von S.

Die Lösung der Differentialgleichung (1), unter Berücksichtigung der Rand- und Anfangsbedingungen, lautet:

$$c(x, t) = \frac{a}{F d} \left[1 + 2 \sum_{v=1}^{\infty} \cos \frac{\pi v x}{d} \exp \left(- \frac{\pi^2 v^2 D t}{d^2} \right) \right]. \quad (5)$$

Man überzeugt sich durch Nachrechnen, dass das durch (5) gegebene $c(x, t)$ die Beziehungen (1)–(4) erfüllt. Da das Diffusionsproblem nur *eine* Lösung besitzt, ist (5) *die* Lösung.

2.2. *Die von der diffundierenden Substanz erzeugte Zählgeschwindigkeit.* Über dem Gefäss, in dem sich der Diffusionsvorgang abspielt, und coaxial mit ihm, ist ein Zählrohr montiert. Sein Fenster ist der oberen, zunächst von S freien Seite von M zugekehrt. Da S eine radioaktive Substanz, z. B. ein β -Strahler ist, beobachten wir eine im allgemeinen von der Zeit abhängige Zählgeschwindigkeit; wir bezeichnen sie mit $n(t)$ und geben sie in Ipm (Impulse pro Min.) an. Um die Funktion $n(t)$ für den Diffusionsversuch zu berechnen, gehen wir vom Ansatz

$$dn = \gamma \lambda F \varphi(x) c(x, t) dx \quad (6)$$

aus. Darin ist dn der Beitrag zur Zählgeschwindigkeit, der von demjenigen Teil von S herrührt, der sich mit der Konzentration $c(x, t)$ in M zwischen den Ebenen x und $x + dx$ befindet¹⁶⁾. γ ist die spezifische Aktivität von S, z. B. in $\mu\text{c}/\text{mg}$ ¹⁷⁾, wenn $c(x, t)$ in mg/cm^3 angegeben wird. λ ist ein fester Faktor von der Dimension Ipm/ μc . Die Funktion $\varphi(x)$, mit der Dimension einer reinen Zahl, gibt wieder, wie dn von der Lage x der Schicht zwischen den beiden Ebenen abhängt. $\varphi(d)$ soll gleich 1 sein. Dadurch ist der Wert von λ festgelegt als der Quotient aus Zählgeschwindigkeit und Menge radioaktiver Substanz in μc , wenn sich diese, in unendlich dünner Schicht auf die Fläche F verteilt, in der Oberfläche von M befindet. Durch Integration über x zwischen 0 und d erhalten wir aus (6) die gesuchte Zählgeschwindigkeit $n(t)$.

$$n(t) = \gamma \lambda F \int_0^d \varphi(x) c(x, t) dx. \quad (7)$$

¹⁶⁾ Wir sehen dabei vom Nulleffekt (background) ab. Somit bedeutet dn (und im folgenden $n(t), N(t)$) die dem Präparat zugeordnete, also keinen Nulleffekt enthaltende Grösse.

¹⁷⁾ μc bedeutet Mikrocurie (= $3,7 \cdot 10^4$ Zerfälle/sec).

Hieraus folgt mit (5) für den in 2.1. behandelten Diffusionsvorgang im speziellen

$$n(t) = \frac{g}{d} \int_0^d \varphi(x) \left[1 + 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \cos \frac{\pi \nu x}{d} \exp \left(- \frac{\pi^2 \nu^2 D t}{d^2} \right) \right] dx, \quad (8)$$

wobei zur Abkürzung

$$a \gamma \lambda = g \quad (9)$$

gesetzt wurde.

Um für das Weitere zu expliziten Ausdrücken zu kommen, machen wir für $\varphi(x)$ den Ansatz

$$\varphi(x) = \exp[-\mu(d-x)], \quad (10)$$

wo μ ungefähr gleich dem Absorptionskoeffizienten der Strahlung von S in M ist. Mit diesem Ansatz geben wir wieder, dass die x -Abhängigkeit von φ vor allem auf der Absorption der Strahlung in M beruht. Das Ausmass dieser Absorption kann in seiner x -Abhängigkeit näherungsweise durch ein Exponentialgesetz wiedergegeben werden¹⁸⁾. Daneben treten noch andere Effekte auf; ihr Einfluss ist aber verhältnismässig klein und wurde in (10) dadurch berücksichtigt, dass wir μ einen gegenüber dem Absorptionskoeffizienten leicht veränderten Wert gegeben haben. Wir werden unser Vorgehen in Abschnitt 4.1. begründen.

Mit (10) wird (8) zu

$$n(t) = \frac{g}{d} \int_0^d \left[1 + 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \cos \frac{\pi \nu x}{d} \exp \left(- \frac{\pi^2 \nu^2 D t}{d^2} \right) \right] \exp[-\mu(d-x)] dx \quad (11)$$

und unter Vertauschung der Reihenfolge von Integration und Summation zu

$$n(t) = \frac{g}{d} \left\{ \int_0^d \exp[-\mu(d-x)] dx + 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \exp \left(- \frac{\pi^2 \nu^2 D t}{d^2} \right) \int_0^d \cos \frac{\pi \nu x}{d} \exp[-\mu(d-x)] dx \right\}, \quad (12)$$

beziehungsweise zu

$$n(t) = g \left[\frac{1 - \exp(-\mu d)}{\mu d} + 2 \mu d \sum_{\nu=1}^{\infty} \exp \left(- \frac{\pi^2 \nu^2 D t}{d^2} \right) \cdot \frac{(-1)^\nu - \exp(-\mu d)}{\mu^2 d^2 + \pi^2 \nu^2} \right]. \quad (13)$$

Durch Integration von $n(t)$ zwischen den Grenzen 0 und t erhalten wir die gesamte seit Beginn des Versuchs bis zur Zeit t registrierte Anzahl von Impulsen; wir nennen sie kurz Impulszahl und bezeichnen sie mit $N(t)$. Nach Ausführung der Integration wird

$$N(t) = g \left\{ \frac{t[1 - \exp(-\mu d)]}{\mu d} + \frac{2 \mu d^3}{\pi^2 D} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^\nu - \exp(-\mu d)}{\mu^2 d^2 + \pi^2 \nu^2} \cdot \frac{1}{\nu^2} \left[1 - \exp \left(- \frac{\pi^2 \nu^2 D t}{d^2} \right) \right] \right\}. \quad (14)$$

Entscheidend ist für unsere Methode das Verhalten von $n(t)$ und $N(t)$ für grosse Zeiten. Anschaulich ist zu erwarten, dass $n(t)$ – entsprechend der dann gleichmässigen Verteilung von S in M – asymptotisch einen konstanten Wert

¹⁸⁾ Siehe z. B. M. CALVIN *et al.*, Isotopic Carbon, New York und London 1949, S. 21.

annimmt und $N(t)$ eine lineare Funktion der Zeit wird. Tatsächlich folgt zunächst aus (13), wenn wir anstatt $\lim_{t \rightarrow \infty} n(t)$ kurz $n(\infty)$ schreiben

$$n(\infty) = g \left[\frac{1 - \exp(-\mu d)}{\mu d} \right]. \tag{15}$$

Entsprechend folgt aus (14)

$$N(t) = g [At + B + o(1)], \tag{16}$$

wobei

$$A = \frac{1 - \exp(-\mu d)}{\mu d} \tag{17}$$

und

$$B = \frac{2\mu d^3}{\pi^2 D} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^\nu - \exp(-\mu d)}{\mu^2 d^2 + \pi^2 \nu^2} \frac{1}{\nu^2}. \tag{18}$$

Die Summierung ergibt¹⁹⁾

$$B = \frac{d}{\mu D} \left[-\frac{1}{6} + \frac{1}{\mu^2 d^2} - \left(\frac{1}{\mu^2 d^2} + \frac{1}{\mu d} + \frac{1}{3} \right) \exp(-\mu d) \right]. \tag{19}$$

Auch bei endlichen t -Werten können wir näherungsweise $n(t)$ durch $n(\infty)$ und $N(t)$ durch die lineare Funktion

$$N^*(t) = g(At + B) \tag{20}$$

ersetzen. Sobald $t > 3,5 L$ ist (die Induktionszeit L wird in Abschnitt 2.3. erläutert), weicht $n(\infty)$ um weniger als 0,6% von $n(t)$ und $N^*(t)$ um weniger als 0,3% von $N(t)$ ab. Die Ausdrücke für A , B und $n(\infty)$ vereinfachen sich im übrigen für grosse Werte von μd . Sobald $\mu d > 8,1$ ist (diese Bedingung ist bei allen unseren Versuchen erfüllt), gilt auf 1⁰/₁₀₀ genau:

$$n(\infty) \simeq g/\mu d, \tag{21}$$

$$A \simeq 1/\mu d, \tag{22}$$

$$B \simeq \frac{d}{\mu D} \left(-\frac{1}{6} + \frac{1}{\mu^2 d^2} \right). \tag{23}$$

2.3. Die Induktionszeit L und die Ermittlung von D aus L . Die Funktion $N(t)$ (Gleichung (14)) und die lineare Funktion $N^*(t)$ (Gleichung (20)) sind in Fig. 2 graphisch dargestellt; $N^*(t)$ ist eine Asymptote der Kurve $N(t)$. Sie schneidet auf der t -Achse den Abschnitt L ab, den wir Induktionszeit nennen. Aus (20) folgt

$$L = -B/A. \tag{24}$$

Zur Ermittlung von L können wir folgendermassen vorgehen:

Für zwei beliebige Punkte $P_1(N_1^*, t_1)$ und $P_2(N_2^*, t_2)$ der Asymptote gilt auf Grund der Fig. 2 (N_1^* steht für $N^*(t_1)$):

$$L = t_1 - \frac{N_1^*}{tg \psi} = t_1 - \frac{N_1^*}{\Delta N^*/\Delta t}, \tag{25}$$

wobei

$$\Delta N^* = N_2^* - N_1^* \quad \text{und} \quad \Delta t = t_2 - t_1. \tag{26}$$

¹⁹⁾ Wir verzichten darauf, die Rechnungen wiederzugeben. Wir werden in einer nächsten Mitteilung (voraussichtlich in *Helv. physica Acta*) die theoretischen Grundlagen der Methode eingehender behandeln.

Wählen wir P_1 und P_2 so, dass ihre Abszissen $> 3,5 L$ sind, so können wir N_1^* und N_2^* in (25) durch die experimentell bestimmten Werte von N_1 und N_2 ersetzen und erhalten

$$L = t_1 - \frac{N_1}{\Delta N / \Delta t}. \quad (27)$$

Der Unterschied der nach beiden Formeln bestimmten L-Werte beträgt weniger als 0,8% von L.

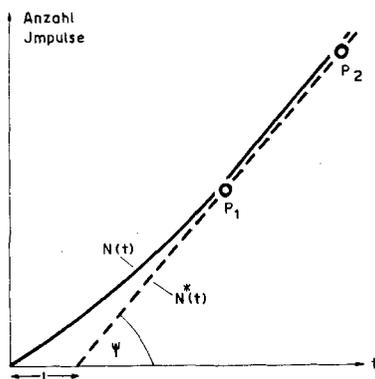


Fig. 2

Die Funktionen $N(t)$ und $N^*(t)$

Aus (24) folgt für D unter Benützung der Näherungen (22) und (23) für A und B:

$$D = \frac{d^2}{6L} \left(1 - \frac{6}{\mu^2 d^2} \right). \quad (28)$$

2.4. *L als Zufallsgrösse.* Die Werte von $N(t)$, die wir experimentell bestimmen, entsprechen Anzahlen von Atomzerfällen und stellen somit Werte von Zufallsgrössen dar. Infolgedessen ist auch die daraus hergeleitete Induktionszeit L eine Zufallsgrösse. Damit wir beurteilen können, wie stark der nach (27) berechnete Wert von L möglicherweise vom Erwartungswert von L abweicht, wollen wir $\sigma(L)$ angeben. In Beziehung (27) sind N_1 und ΔN voneinander statistisch unabhängige Grössen. Für ihre Streuungen gilt bekanntlich²⁰⁾

$$\sigma(N_1) = \sqrt{N_1} \quad \text{und} \quad \sigma(\Delta N) = \sqrt{\Delta N}. \quad (29)$$

Weiter gilt für die Streuung einer Funktion $f(x_1, x_2, \dots)$ von Zufallsvariablen x_i – unter gewissen Voraussetzungen für f und die x_i , die wir als erfüllt betrachten wollen²¹⁾ –:

$$\sigma(f(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \sigma^2(x_i)}. \quad (30)$$

Wir wenden diese Formel auf (27) an und¹⁾ berücksichtigen (29); die Streuung der t -Werte soll Null sein. Es wird

$$\sigma(L) = \sqrt{\frac{(\Delta t)^2}{(\Delta N)^2} N_1 + \frac{(\Delta t)^2}{(\Delta N)^3} N_1^2}. \quad (31)$$

²⁰⁾ Siehe z. B. M. CALVIN *et al.*¹⁸⁾, S. 284.

²¹⁾ Siehe z. B. F. KOHLRAUSCH, *Praktische Physik*, Stuttgart 1955, 20. Aufl., Bd. 1, S. 23 ff.

Indem wir die aus (27) folgende Beziehung

$$N_1 \cdot \Delta t / \Delta N = t_1 - L, \tag{32}$$

sowie

$$\Delta N / \Delta t = n(\infty) \tag{33}$$

benützen, erhalten wir schliesslich aus (31)

$$\sigma(L) = \frac{1}{\sqrt{n(\infty)}} \sqrt{(t_1 - L) + \frac{(t_1 - L)^2}{\Delta t}}. \tag{34}$$

Formel (34) ist anzuwenden, wenn der Nulleffekt ν gegenüber den anderen Zählgeschwindigkeiten klein ist. In den anderen Fällen muss (34) durch einen etwas komplizierteren Ausdruck ersetzt werden. Zunächst gilt, falls $\nu \neq 0$, anstatt (27) die Gleichung (35), wobei die gestrichelten Symbole die in den Experimenten ermittelten unkorrigierten Grössen sind:

$$L = t_1 - \frac{N_1' - \nu t_1}{\Delta N' / \Delta t - \nu} = t_1 - \frac{N_1' - \nu t_1}{n'(\infty) - \nu}. \tag{35}$$

Berücksichtigt man, dass

$$\sigma^2(\nu) = \nu / \tau \tag{36}$$

ist, wobei τ die Zeit ist, während welcher ν beobachtet wurde, so folgt durch eine analoge Rechnung wie oben

$$\sigma(L) = \frac{1}{\sqrt{n(\infty)}} \sqrt{(t_1 - L) + \frac{(t_1 - L)^2 (1 + \alpha)}{\Delta t} + \alpha \left(t_1 + \frac{L^2}{\tau} \right)}, \tag{37}$$

wobei

$$\alpha = \nu / n(\infty) \tag{38}$$

gesetzt wurde. Für $\nu = 0$, also $\alpha = 0$, geht Formel (37) in Formel (34) über. Für $\alpha < 0,1$ und $\tau > 300$ Min. (beides ist bei unseren Versuchen der Fall) gilt

$$\sigma(L) < 1,06 \frac{1}{\sqrt{n(\infty)}} \sqrt{(t_1 - L) + \frac{(t_1 - L)^2}{\Delta t}}, \tag{39}$$

also im Prinzip wieder Formel (34), nur sind die $\sigma(L)$ -Werte um 6% höher als nach (34).

Der Vollständigkeit halber sei hier noch aus (28) eine Formel für $\sigma(D)$ hergeleitet. Wir vereinfachen für diese Berechnung (28) zu

$$D \simeq d^2 / 6L. \tag{40}$$

Bei allen unseren Versuchen ist nämlich $\mu d > 13$, somit $6/\mu^2 d^2 < 0,036$; der Faktor $1 - 6/\mu^2 d^2$ hat fast den Wert 1, und vor allem kann seine Streuung gegenüber der von $d^2/6L$ vernachlässigt werden. Aus (40) folgt unter Benützung von (30) nach kurzer Rechnung:

$$\sigma(D) = \sqrt{\frac{4d^2}{36L^2} \sigma^2(d) + \frac{d^4}{36L^4} \sigma^2(L)}, \tag{41}$$

oder

$$\frac{\sigma(D)}{D} = \sqrt{\frac{4\sigma^2(d)}{d^2} + \frac{\sigma^2(L)}{L^2}}. \tag{42}$$

3. Experimente

3.1. *Allgemeines.* Wenn wir nach der oben theoretisch begründeten Methode Versuche durchführen wollen, haben wir 4 Forderungen zu erfüllen: Erstens muss der Diffusionsvorgang entsprechend den Gleichungen (1)–(4) ablaufen, d. h. die Anfangs- und Randbedingungen müssen erfüllt sein, und S darf während des Versuchs nur durch Diffusion, nicht aber durch Konvektion, transportiert werden. Zweitens muss $n(t)$ zum mindesten für grosse Zeiten messbar sein, d. h. wir haben die Grössen a , γ , λ , μ und d , von denen $n(\infty)$ nach (15) abhängt, geeignet zu wählen. Drittens muss $n(\infty)$ innert einer Zeit erreicht werden, die weder zu kurz noch zu lang ist, d. h. die Werte von D und d , die die zeitliche Entwicklung von $n(t)$ bestimmen, müssen aufeinander abgestimmt sein. Viertens muss die Genauigkeit der Bestimmung von D genügend sein. Dies erfordert, dass, abgesehen von den bereits genannten Grössen, auch ν , τ , t_1 und Δt geeignete Werte haben.

3.2. *Versuchsanordnung.* Die Versuchsanordnung ist sehr einfach (siehe Fig. 3). Die Schale Sch wird gebildet aus einem quadratischen Stück Spiegelglas und einem mit Araldit aufgeklebten Glasring (Durchmesser des Rings 50 mm, Höhe 6 mm). Der Boden der Schale ist durch «Sandstrahlen» aufgeraut. Die Schale passt in einen Halter H aus Messing, der ein GEIGER-MÜLLER-Zählrohr Z mit dünnem, nicht graphitiertem Fenster²²⁾ trägt.

Der Durchmesser des Zählrohrfensters beträgt 28 mm und sein Abstand vom Schalenboden ca. 10 mm. Der Halter steht auf einem Nivelliertisch N, der sich seinerseits auf dem Boden eines Kupfergefässes G befindet. Die Schale kann dadurch unabhängig von der Lage von G horizontal gestellt werden. G hängt vibrationsfrei in einem thermostatisierten Wasserbad. Zur Abschirmung des Zählrohrs ist der Halter von 4 Bleiklötzen umgeben. Über dem Plexiglasdeckel D liegt eine Aluminiumfolie F, um Wärmestrahlen zu reflektieren und den Innenraum dunkel zu halten.

3.3. *Versuchsablauf* (die Angaben in eckigen Klammern betreffen den am 26. Juni 1958 durchgeführten Versuch Nr. 5). Man bestimmt zunächst unter den Bedingungen des eigentlichen Diffusionsversuchs, jedoch unter Weglassung der Schale samt Inhalt, den Nulleffekt ν der Anordnung [18,2 Ipm]. Daneben bereitet man die Schale für den Versuch vor: Man stellt eine Lösung von S in Hexan her und bringt einige Tropfen davon auf den Boden der Schale. Die Lösung breitet sich rasch aus und dringt grösstenteils in die durch das Aufrauen entstandenen Poren. Nach einigen Sekunden ist das Hexan verdunstet, und S befindet sich in sehr dünner Schicht auf dem Boden der Schale bzw. in ihren Poren. Substanz, die sich allenfalls ausserhalb der Poren befindet, wird durch Ausreiben der Schale mit einem Papiertüchlein weggewischt. Die Menge der aufgetragenen Lösung [ca. 0,05 ml] muss so gross sein, dass der Boden der Schale ganz bedeckt ist; die Konzentration der Lösung [ca. $6 \cdot 10^{-8}$ mg Tristearin*²³⁾], mit einer spezifischen Aktivität von 16,3 $\mu\text{C}/\text{mg}$ in 0,05 ml Hexan] muss so sein, dass die Schale nach dem Abdunsten des Hexans in unserer Anordnung eine genügende Zählgeschwindigkeit n_0 ergibt. Der Wert von n_0 [6280 Ipm] entspricht dem, was man auf Grund von

$$n_0 \approx a\gamma\lambda \quad (43)$$

mit einem λ von ca. $5 \cdot 10^4$ Ipm/ μC (Zählhausbeute 2%) erwartet. Formel (43) folgt aus (6), wenn wir $F_c(x, t) dx$ durch a und dn durch n_0 ersetzen und vernachlässigen, dass sich S (in unendlich dünner Schicht) nicht an der Stelle $x=d$, sondern $x=0$ befindet. Wir werden unten n_0 zu $n(\infty)$ in Beziehung setzen. Die so vorbereitete Schale wird in den Halter H eingesetzt und mit diesem am Kabel K in das Gefäss G hinuntergelassen. In dasselbe Wasserbad, in welches G eintaucht, wird ferner ein Gefäss mit Diffusionsmedium

²²⁾ Wir verwenden Zählrohre ohne Graphitschicht auf dem Zählrohrfenster, da wir festgestellt haben, dass die Graphitschicht leicht Spuren von Substanzen adsorbiert, wodurch sich, wenn die Substanzen radioaktiv sind, der Nulleffekt erhöht. Man muss dabei in Kauf nehmen, dass das Zählrohr sehr lichtempfindlich wird.

²³⁾ * bedeutet radioaktiv markierte Substanz: Glycerin-tri-[1-¹⁴C]-stearat, bezogen vom RADIOCHEMICAL CENTRE in Amersham, England.

M [Mandelöl *puriss.* an Stelle von Triolein, vgl. ²⁾] eingesetzt, um es auf die Versuchstemperatur [$21,00^\circ \pm 0,05^\circ$] zu bringen. Nachdem die Temperaturen ausgeglichen sind, hebt man H aus G heraus und beschickt die Schale mit der nötigen Menge M. Man verwendet dazu eine 1-ml-Pipette, die während des Ausfließens von M über der Schale spiralförmig bewegt wird. Die Menge von M [ca. 1,6 ml Mandelöl] ist so bemessen, dass d ca. 0,6 mm wird. Anschliessend wird die Schale rasch, aber doch sehr vorsichtig, in den Halter H gebracht und wieder in G versenkt.

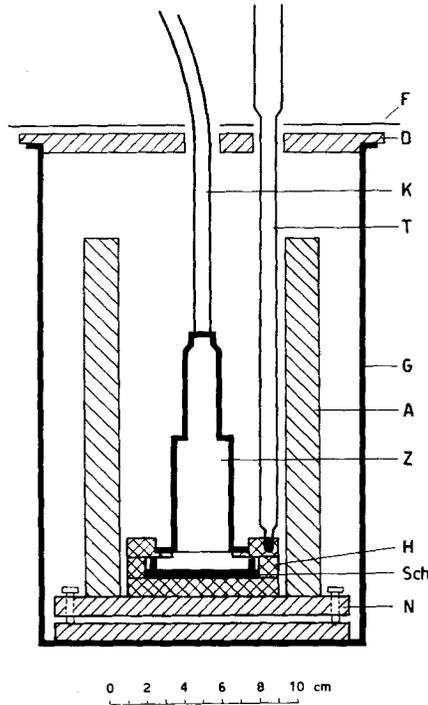


Fig. 3

Die Versuchsanordnung

Sch Schale	A Abschirmung
Z Zählrohr	K Anschlusskabel
H Halter	D Deckel aus Plexiglas
N Nivelliervorrichtung	F Aluminiumfolie
T Stockthermometer	G Kupfergefäss

Unmittelbar nachher wird der Zähler eingeschaltet; wir betrachten diesen Zeitpunkt als den Beginn des eigentlichen Diffusionsversuchs, d. h. als die Zeit $t=0$ in den Formeln von Abschnitt 2.1. Man stellt fest, dass die Zählgeschwindigkeit zunächst [während 15–20 Min.] zwischen $1,0 \nu$ und $1,5 \nu$ [23,0 Ipm] liegt, also etwas grösser als der Nulleffekt ist (Näheres darüber in Abschnitt 4.2). Dann nimmt die Zählgeschwindigkeit langsam zu. In Zeitabständen von ungefähr $0,5 L$ [ca. 60 Min.], wobei man L auf Grund geschätzter Werte von d und D errechnet, wird der Stand des Zählers abgelesen und für jedes der Intervalle zwischen zwei Ablesungen die mittlere Zählgeschwindigkeit bestimmt. Sobald t grösser als ca. $3,5 L$ ist, sind die Werte für die einzelnen Intervalle innerhalb der Fehlergrenzen konstant; wir haben praktisch den stationären Zustand erreicht. Nach 8–12 Ablesungen, d. h. für $t = 4L$ – $6L$, wird der Versuch abgebrochen.

Anschliessend wird nach einer optischen Methode d bestimmt: Man bringt die Schale samt Inhalt unter ein Mikroskop und stellt durch M hindurch auf den Boden der Schale scharf ein. Hierauf stellt man auf den Boden der leeren Schale scharf ein. Aus der Verschiebung δ [0,188 mm] des Tubus und dem Brechungsindex n_D [1,467] von M berechnet man d [0,588 mm] nach der Formel

$$d = \delta \cdot n_D / (n_D - 1). \quad (44)$$

3.4. *Auswertung und Fehlerabschätzung.* Zuerst wird auf Grund von (35) L ermittelt. Als t_1 [422 Min.] wählen wir den Beginn desjenigen Intervalls, in welchem der stationäre Zustand erreicht wird. Als t_2 [608 Min.] nehmen wir den letzten Messpunkt. Für das angegebene Beispiel ergibt sich so:

$$L = 422 - \frac{133600 - 422 \cdot 18,2}{438 - 18,2} = 122 \text{ Min.}$$

Gleichung (28) liefert schliesslich mit $d = 0,588 \text{ mm}$: $D = 7,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

Eine gewisse Kontrolle des Versuchs – allerdings nicht seines zeitlichen Verlaufs – ergibt die Gegenüberstellung von $n(\infty)$ und n_0 : Wir multiplizieren $n(\infty)$ [$\approx 420 \text{ Ipm}$] mit μd [15,4] und erhalten nach (21) g ; dies muss wegen (9) und (43) ungefähr gleich n_0 sein. Der so berechnete Wert [6450 Ipm] stimmt befriedigend mit dem direkt ermittelten n_0 [6280 Ipm] überein.

Für die Streuung von L erhalten wir nach (39)²⁴ (die Zahlenangaben betreffen wiederum den Versuch Nr. 5): $\sigma(L) < 1,45 \text{ Min.}$ bzw. $\sigma(L)/L < 0,0119$. Streuung von d : Bei jeder der beiden Ablesungen am Mikroskop muss mit einem Fehler von $\pm 0,004 \text{ mm}$ gerechnet werden. Wir schätzen daraus $\sigma(\delta)$ zu $\sqrt{2 \cdot (0,004)^2} = 0,00565 \text{ mm}$ ab. Nach (44) wird, mit $n_D/(n_D - 1) = 3,13$ (Streuung vernachlässigbar), $\sigma(d)$ 0,018 mm und, da d in der Grössenordnung von 0,6 mm liegt, $\sigma(d)/d = 0,03$. Nach (42) ergibt sich schliesslich für D : $\sigma(D)/D < 0,0612$; $\sigma(D)$ beträgt somit etwa 6% von D . Wir können also als Resultat des Versuchs angeben: $D = (7,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

4. Bemerkungen

4.1. *Die Funktion $\varphi(x)$.* Wir haben in Abschnitt 2.2. bereits erwähnt, dass die x -Abhängigkeit der Funktion φ durch Zusammenwirken mehrerer Effekte zustande kommt. Wir können dementsprechend schreiben

$$\varphi(x) = \varphi_1(x) \varphi_2(x) \dots \quad (45)$$

Durch φ_1 soll derjenige Anteil der gesamten x -Abhängigkeit wiedergegeben werden, der auf der Wechselwirkung der β -Strahlen mit dem Diffusionsmedium beruht. $\varphi_1(x)$ lässt sich für nicht zu grosse x bzw. solange die Zählgeschwindigkeit gross ist, gut durch ein Exponentialgesetz darstellen, das im wesentlichen den Effekt der Absorption der β -Strahlen ausdrückt. Für unsere Versuche kann der Absorptionskoeffizient von ^{14}C - β -Strahlen in Mandelöl zu 260 cm^{-1} abgeschätzt werden²⁵). Bei grösseren Werten von x ergeben sich starke Abweichungen vom Exponentialgesetz, unter anderem deshalb, weil der Beitrag der Bremsstrahlung zur beobachteten Zählgeschwindigkeit merkbar wird (siehe auch Abschnitt 4.2.). Wir haben diese Abweichungen in den Formeln des Abschnitts 2.2. nicht berücksichtigt, da sie erst in einem Bereich auftreten, in dem die Zählgeschwindigkeiten ohnehin sehr klein sind.

²⁴) Gleichung (39) gibt allerdings nur den «statistischen Zählfehler» im üblichen Sinne. Ein weiterer Faktor, der die Genauigkeit der $n(t)$ -Werte beeinflusst, ist z. B. die nicht vollständige Konstanz der am Zählrohr liegenden Spannung. Eine Änderung der Spannung um $\pm 5 \text{ Volt}$ ergibt bei einer Plateauaussteigung von 5%/100 Volt eine Veränderung der Zählgeschwindigkeit von $\pm 0,25\%$.

²⁵) BUECHE und Mitarbeiter⁸) f) geben für Polystyrol (Dichte 1,06) einen Wert von 302 cm^{-1} an. Die Dichte von Mandelöl beträgt 0,917; unter Vernachlässigung der Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung ergibt sich auf Grund des Verhältnisses der Dichten der im Text angegebene Wert.

Der Faktor $\varphi_2(x)$ soll den Einfluss der «Geometrie» wiedergeben, d. h. die Erscheinung, dass die Zählgeschwindigkeit, auch bei Abwesenheit eines absorbierenden Mediums zwischen S und dem Zählrohr, davon abhängt, an welcher Stelle x sich S befindet. Quantitative, auf unsere Versuche anwendbare Angaben über $\varphi_2(x)$ sind schwer zu finden; immerhin können wir auf Grund eines Diagramms im Buche von COOK & DUNCAN²⁶⁾, das ein verwandtes Problem betrifft, herleiten, dass eine Probe radioaktiven Materials in Form einer Scheibe vom Durchmesser des Zählrohrfensters im Abstand 10 mm eine Zählgeschwindigkeit ergibt, die um ca. 10% kleiner ist, als wenn sich die Probe im Abstand 9 mm befindet. Diese Abstände und die Verschiebung um 1 mm entsprechen ungefähr unseren Versuchen. Wir dürfen deshalb ansetzen, dass $\varphi_2(x)$ bei unseren Versuchen von 0,9 auf 1 zunimmt, wenn sich S von 0 nach d verschiebt. Durch lineare Interpolation zwischen diesen Werten erhalten wir

$$\varphi_2(x) = 1 - \frac{0,1}{d} (d-x), \quad (46)$$

oder näherungsweise

$$\varphi_2(x) = \exp \left[- \frac{0,1}{d} (d-x) \right]. \quad (47)$$

Auf der anderen Seite gilt für unsere Anordnung

$$\varphi_1(x) = \exp [-260(d-x)]. \quad (48)$$

Mit $d = 0,1$ cm wird somit

$$\varphi_1(x) \varphi_2(x) = \exp [-261(d-x)]. \quad (49)$$

Wir erhalten also wieder ein Exponentialgesetz; sogar zahlenmässig ändert die Berücksichtigung von $\varphi_2(x)$ fast nichts. Wir sind somit berechtigt, den Ansatz (10) zu verwenden. Weitere Effekte können wohl gegenüber diesen beiden vernachlässigt werden.

4.2. *Bremsstrahlung.* Die Grössenordnung der Intensität dieser Strahlung bei unseren Versuchen haben wir folgendermassen abgeschätzt: Wir haben ein Stück ¹⁴C-Polymethacrylsäureester, das in 1 cm Abstand vom Zählrohr eine Zählgeschwindigkeit von ca. 20000 Ipm ergab, mit einer 0,1–0,2 cm (100 bis 200 mg/cm², d. h. wesentlich mehr als «unendlich») dicken Schicht Wasser überdeckt, so dass alle β -Strahlen absorbiert wurden. Die dann noch beobachtete, von der Bremsstrahlung herrührende Zählgeschwindigkeit variierte (nach Subtraktion des Nulleffektes) zwischen 34 und 21 Ipm je nach der Dicke der Wasserschicht. Sie beträgt also 0,1% bis 0,2% der Zählgeschwindigkeit der unbedeckten Probe. Wir schliessen daraus, dass bei unseren Diffusionsversuchen, bei denen die aktive Substanz unbedeckt ca. 5000 Ipm ergibt, eine zusätzliche Zählgeschwindigkeit von ca. 5 bis 9 Ipm zu erwarten ist. Dies erklärt zusammen mit dem Nulleffekt den grössten Teil der Zählgeschwindigkeit, die wir beim Start beobachten.

4.3. *Wahl von d.* Nach Formel (40) bestimmt die Grösse von d bei gegebenem D den Wert von L. Für L haben wir folgende Bedingungen:

a) L muss wesentlich – z. B. zehnmal – grösser sein als die Zeit, die es braucht, bis S bei Beginn des Versuchs gelöst ist (wir bezeichnen diese Zeit mit t_A ; siehe auch Abschnitt 4.7.).

b) L und damit die Versuchsdauer sollen nicht übermässig gross sein, um die Gefahr von Störungen des Diffusionsvorganges durch Konvektion möglichst klein zu halten.

Aus Bedingung a) folgt für $t_A = 10$ Min.: $L \geq 100$ Min., und mit $D = 8 \cdot 10^{-8}$ cm²/sec als Bedingung für die Dicke: $d \geq 0,535$ mm. Wenn wir einen viermal grösseren Wert von L wählen und damit eine viermal grössere Versuchsdauer in Kauf nehmen, so wird d ca. 1 mm. An sich sind grosse Werte von d wünschbar, weil sie sich genauer bestimmen lassen.

4.4. *Wahl von t_1 und t_2 .* Die in Abschnitt 2.4. hergeleitete Formel (39) zeigt, wie die Genauigkeit einer L-Bestimmung von t_1 , Δt , L und $n(\infty)$ abhängt. Bei unseren Versuchen

²⁶⁾ G. B. COOK & J. F. DUNCAN, Modern Radiochemical Practice, Oxford 1952, S. 233.

ist $n(\infty)$ so gross, dass der Beitrag von $\sigma(L)$ zu $\sigma(D)$ neben dem von $\sigma(d)$ nur wenig ins Gewicht fällt (siehe Ende von Abschnitt 3.4.). Wir können also t_1 und $\Delta t = t_2 - t_1$ weitgehend so wählen, wie es uns bequem ist, ohne die Genauigkeit stark zu beeinträchtigen. Tab. 1 gibt die entsprechenden Zahlenangaben. Für L und $n(\infty)$ sind dabei Werte angenommen, die ungefähr unseren Versuchen entsprechen. Für andere Werte von L und $n(\infty)$ wäre nach (39) der Gang der Fehler der gleiche.

Tabelle 1. $100 \cdot \sigma(L)/L$ in Abhängigkeit von t_1 und Δt
($L = 100$ Min., $n(\infty) = 325$ Ipm)

$t_1/L \backslash \Delta t/L$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	∞
3,5	2,28	1,74	1,52	1,40	1,32	1,26	1,19	0,93
4,5	3,11	2,33	2,01	1,82	1,71	1,62	1,50	1,10

4.5. *Die Erfüllung der Randbedingungen.* An der Oberfläche von M wird die Bedingung $\partial c/\partial x = 0$ dann verletzt, wenn S aus M während des Versuchs verdampft. Ob dies der Fall ist, haben wir dadurch kontrolliert, dass wir nach beendetem Versuch $n(\infty)$ während längerer Zeit beobachteten. Sobald wir andere Fehlerquellen ausgeschaltet hatten, konnten wir in dieser Weise bei Tristearin keine Verluste feststellen. Die Beobachtungen über die Verseuchung des Zählrohrfensters (vgl²²) deuten allerdings darauf hin, dass offenbar dennoch, wenn auch in sehr geringem Masse, Tristearin verdampft. An den anderen Begrenzungsflächen des Diffusionsmediums wird die Bedingung verletzt, wenn ein Adsorptionsvorgang oder eine chemische Reaktion von S mit dem Schalenmaterial stattfindet. Bei Metallschalen haben wir solche Effekte beobachtet, aber nicht näher untersucht; bei Glasschalen treten sie nicht mehr auf.

4.6. *Die Verhinderung von Konvektion.* Konvektion tritt auf, wenn das Diffusionsmedium oben kälter als unten ist (wir nehmen dabei an, dass sein Ausdehnungskoeffizient positiv ist). Wir haben hiezu einige Diffusionsversuche durchgeführt, bei denen wir absichtlich Temperaturgradienten in M erzeugten. Zu diesem Zweck wurde der Halter H (siehe Abschnitt 3.2.) etwas abgeändert: obere und untere Platte bestanden wiederum aus Messing, für die Seitenwände wurde jedoch ein Isoliermaterial (Kunsthartz Dellite) verwendet. Die untere Platte hatte so stets die Temperatur des Wasserbads, während wir der oberen durch einen geeignet temperierten Luftstrom (Gefäss G ohne Deckel und keine Abschirmung um H) eine andere Temperatur geben konnten; in M herrschte dann ein Temperaturgradient von der Grössenordnung $10^\circ/\text{cm}$. Diejenigen Versuche, bei denen der Gradient die Richtung der Schwerkraft hatte, ergaben ungefähr doppelt so grosse D -Werte als die mit einem entgegengesetzt gerichteten, stabilisierenden Gradienten. Bei den eigentlichen Versuchen sorgten wir für einen stabilisierenden Gradienten; da wir aber mit dem ganz aus Messing bestehenden Halter arbeiteten, war der Gradient stets klein.

4.7. *Die Erfüllung der Anfangsbedingung.* Die Realisierung der Anfangsbedingung (4) ist, abgesehen von der Verhinderung der Konvektion, bei dieser Methode das schwierigste Problem. Nach vielen Vorversuchen kamen wir auf das in Abschnitt 3.3. geschilderte Verfahren, um den Versuch zu «starten». Es muss folgenden Bedingungen genügen: a) Beim Überschichten darf S nicht ins Innere von M verschleppt werden. b) Nach beendetem Überschichten muss S innert kurzer Zeit gelöst sein; wir wollen fordern, dass $t_A < 0,1 L$ sein soll. Es ist schwierig, a) und b) gleichzeitig zu erfüllen. Entscheidend ist die Verwendung der aufgerauten Schale; das Verschleppen wird dadurch wesentlich erschwert, die Auflösungszeit jedoch nicht vergrössert. Zur Frage, wie gut nun bei unseren Versuchen a) und b) erfüllt werden, können wir folgendes sagen:

a) Wir haben eine Reihe von «Startversuchen» durchgeführt, bei welchen wir die Schichtdicke d des Diffusionsmediums systematisch bis zu einem Minimalwert von $0,36$ mm variierten. Bei keinem dieser Versuche war kurz nach dem Start $n(t)$ signifikant grösser, als dem Nulleffekt und der Bremsstrahlung zusammen entspricht. Da erst eine

0,2 mm dicke Schicht Mandelöl für ^{14}C - β -Strahlen «unendlich» dick ist, kann S nicht mehr als 0,16 mm tief ins Innere von M gelangt sein. Wir schliessen daraus, dass auch bei den eigentlichen Versuchen S höchstens in geringem Masse verschleppt wird. Man kann abschätzen²⁷⁾, dass die Grösse von L dadurch nur wenig beeinflusst wird.

b) Abschätzung des Wertes von t_A . Einerseits stellen wir folgende Überlegung an (alle Angaben ungefähre Werte): Die Löslichkeit von Tristearin in Triolein beträgt bei 20° $1,6 \cdot 10^{-4}$ g/ml. Wir verwenden pro Versuch $6 \cdot 10^{-6}$ g Tristearin. Um diese Menge zu lösen, brauchen wir $3,8 \cdot 10^{-2}$ ml Triolein. Dies ergibt in der Schale eine Schicht von $2 \cdot 10^{-3}$ cm. Diese Strecke wird durch eine diffundierende Molekel in 25 sec zurückgelegt. Allerdings muss S bei der Auflösung zum Teil wesentlich weiter wandern; doch dürfte der Wert von $10 \cdot 25$ sec = 250 sec eine obere Grenze für t_A sein. Dieser Wert ist kleiner als 0,1 L. Andererseits können wir experimentell – ebenfalls approximativ – gewisse Aussagen über t_A gewinnen. Wir haben verschiedene Versuche angesetzt, jeweils nach 5 oder 10 Min. das Mandelöl wieder abgegossen, den Rest mit einem Papiertüchlein aufgesogen und schliesslich die Aktivität des restlichen, ungelösten Tristearins* bestimmt. Dabei haben wir festgestellt, dass nach 5–10 Min. 95% von S gelöst sind. Auch Bedingung b) ist also einigermaßen erfüllt.

All dies gilt für Tristearin in Triolein. Bei anderen Systemen haben wir je nach den Löslichkeiten usw. etwas andere Verhältnisse. In jedem einzelnen Fall muss in ähnlicher Weise wie oben geprüft werden, ob a) und b) erfüllt sind bzw. erfüllt werden können.

5. Ergebnisse und Diskussion

Nach mehreren Serien von Vorversuchen haben wir 6 endgültige Versuche durchgeführt. Die Daten, die bei den einzelnen Versuchen erhalten wurden, und die daraus errechneten D-Werte sind in der Tab. 2 zusammengestellt. Die Grössen ν , α und μd sind darin nicht aufgeführt; sie haben von Versuch zu Versuch nur wenig verschiedene Werte. Die Grenzen sind für ν : 18,2–22,5 Ipm, für $\alpha = \nu/n(\infty)$: 0,043–0,075, und für μd : 13,7–16,3.

Tabelle 2. Diffusion von Tristearin* in Triolein, bzw. Mandelöl
Ergebnisse von 6 Versuchen. $T = 21,00^\circ \pm 0,05^\circ$

Versuch-Nr.	d in mm	$N(t)/t$ $t = 15$ Min. in Ipm	t_1/L	$\Delta t/L$	$n(\infty)$ in Ipm	L in Min.	n_0 in Ipm	$n(\infty)\mu d$ in Ipm	$D \cdot 10^8$ in cm^2/sec
1	0,618	≈ 3	3,1	1,4	344	140	5710	5540	7,4
2	0,573	≈ 5	3,5	1,2	341	131	5000	5100	6,8
3	0,551	≈ 1	4,0	1,6	368	119	5625	5280	6,9
4	0,523	≈ 9	3,6	3,1	397	97	5430	5420	7,6
5	0,588	≈ 5	3,5	1,5	420	122	6280	6440	7,7
6	0,623	≈ 4	3,5	1,6	304	118	4660	4940	9,0
	$\pm 3\%$	$\pm 10\%$					$\pm 1\%$	$\pm 3,5\%$	

Die D-Werte liegen nahe beieinander; derjenige von Versuch 6 ist etwas hoch. Dieser Versuch verlief aber wie die anderen; wir haben deshalb keinen Grund, ihn zu verwerfen. Aus den 6 Werten errechnet sich mit 95-proz. Vertrauenswahrscheinlichkeit (t-Verteilung): $D = (7,57 \pm 0,83) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Die Abweichungen der einzelnen D-Werte vom Mittelwert entsprechen dem, was man auf Grund der Abschätzungen in Abschnitt 3.4. erwartet. Nachdem festgestellt ist, dass man bei Konstanthaltung der Versuchsbedingungen gut

²⁷⁾ Wird voraussichtlich in Helv. physica Acta veröffentlicht. Vgl. ¹⁹⁾.

reproduzierbare Werte von D erhält, sollte als nächstes geprüft werden, ob sich auch bei Variation der Bedingungen konstante D -Werte ergeben. Wir haben bereits in diesem Sinne Vorversuche durchgeführt, z. B. wurde für verschiedene Werte von d zwischen 0,5 und 1,3 mm innerhalb der Fehlergrenzen stets der gleiche D -Wert erhalten.

In unserer früheren Arbeit²⁾ haben wir für Tristearin in Triolein (ebenfalls mit einer Vertrauenswahrscheinlichkeit von 95%) D zu $(15,0 \pm 8,8) \cdot 10^{-8}$ cm²/sec angegeben. Das Konfidenzintervall des in der vorliegenden Arbeit bestimmten Wertes liegt in diesen Grenzen. Wir geben dem neuen Wert wegen seiner grösseren Genauigkeit den Vorzug.

Wir sind dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet; weiter dankt er eine von uns (R.J.) der ESSO RESEARCH LTD., London, für die Gewährung eines Stipendiums.

SUMMARY

A method for measuring diffusion coefficients in liquids is described. The diffusing substance S is radioactively tagged. At time zero it is concentrated at the bottom of a vessel containing the diffusion medium M . During the experiment it moves through M by diffusion towards a GEIGER-MÜLLER tube. From the total number of counts registered as a function of time a time lag L is determined which is characteristic for the experiment. The value of the diffusion coefficient D is calculated from L and from the thickness d of M . For tristearin in triolein we find (with a confidence level of 95%) $D = (7,57 \pm 0,83) \cdot 10^{-8}$ cm²/sec.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel

228. Fluoreszierende Stoffe aus *Drosophila melanogaster*

11. Mitteilung

Chemische Eigenschaften des 2-Amino-6-hydroxy-pteridins

von M. Viscontini und H. R. Weilenmann

(24. IX. 58)

Das 2-Amino-6-hydroxy-pteridin (I) wurde als Naturstoff zum ersten Male aus *Drosophila melanogaster*, wo es das HB₂-Pteridin begleitet, isoliert¹⁾). Später haben wir dieses Pterin, immer in Begleitung von HB₂, in *Astacus fluviatilis*³⁾ und in *Ephestia kühniella*⁴⁾ wiedergefunden.

¹⁾ M. VISCONTINI, M. SCHOELLER, E. LOESER, P. KARRER & E. HADORN, Helv. **38**, 397 (1955).

²⁾ H. S. FORREST & H. K. MITCHELL, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4865 (1955).

³⁾ M. VISCONTINI, H. SCHMID & E. HADORN, Experientia **11**, 390 (1955).

⁴⁾ M. VISCONTINI, A. KÜHN & A. EGELHAAF, Z. Naturforsch. **11**, 501 (1956).