

1 ist; dies ist bei allen für praktische Trennungen in Frage kommenden Temperaturen der Fall. – 2. Der Einfluss des Trägheitsmoments lässt sich durch die Grösse der totalen Trennfaktoren eines Trennrohrs messen, das einmal mit einem Gemisch von  $H^{35}Cl/D^{35}Cl$  und dann unter denselben Bedingungen mit  $H^{35}Cl/H^{37}Cl$  betrieben wird. – 3. Es ist auch möglich, das quaternäre Gleichgewichtsgemisch der Chlorwasserstoffe für derartige Messungen zu verwenden, falls sich das Gleichgewicht genügend rasch an jeder Stelle des Trennrohrs einstellt.

Physikalisch-chemisches Institut  
der Universität Zürich

## 168. Optische Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten

von A. van Tets und Hs. H. Günthard

(26. V. 61)

**1. Einleitung.** – Bei der Untersuchung der Absorptionsspektren von Deuterium-Isotopen des Azulens im Sichtbaren und Ultraviolett in festen Lösungen erwies es sich als nötig, die Geschwindigkeiten des Lösungsprozesses in Kunststoffolien zu messen. Die Beobachtung der Kinetik bei Polythen- und Teflon-Folien wies darauf hin, dass sowohl Grenzflächen- als Massen-Diffusionskoeffizienten einen Einfluss ausüben auf die Einstellung des Lösungsgleichgewichts. Die Frage nach einer Bestimmungsmöglichkeit dieser Grössen führte zu einer einfachen optischen Messmethode, die unter gewissen Voraussetzungen anwendbar ist und anscheinend nicht in der Literatur beschrieben ist. Wir geben nachstehend Voraussetzungen und Theorie dieser Technik und in einer späteren Mitteilung einige damit erzielte Resultate.

### 2. Methodik

*2.1. Als experimentelle Anordnung* wird eine plane Schicht (Folie) eines Festkörpers A aufgespannt im gesättigten Dampf des Stoffes B, dessen Diffusionsverhalten in der Folie untersucht werden soll. Dies kann direkt in der Absorptionzelle gemacht werden, derart, dass in dieser der Sättigungsdruck des Stoffes B herrscht. Zelle und Vergleichszelle sind in einem Spektralaufnahmegerät auf der konstanten Temperatur  $T$  gehalten. Für das Folgende nehmen wir an, das Reflexionsverhalten der Grenzflächen des Stoffes A (Folie) sei, ebenso wie die Dampfabsorption des Stoffes B, spektral bekannt und werde bei der Bestimmung der Transmission der Folie berücksichtigt.

*2.2. Voraussetzungen.* – *2.2.1. Modell des Diffusionsvorganges.* Es wird angenommen, dass der Diffusionsvorgang beschrieben werden kann als Diffusion in einer planparallelen Schicht mit Normale parallel der  $x$ -Achse, wie folgt:

$$\text{Inneres: } |x| < L, \quad t \geq 0, \quad D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (2.2.1-1)$$

$$\text{Äusseres: } |x| > L, \quad t \geq 0, \quad C(x, t) = C_0. \quad (2.2.1-2)$$

Rand: An den Grenzflächen  $|x| = L$  gelte das NERNST'sche Verteilungsgesetz:

$$C(-L, t) = C(L, t) = C_0/K = C_0', \quad (2.2.1-3)$$

und für den Transport durch dieselben sei der Grenzflächenstrom proportional dem Flächengradienten  $\mathbf{J} = -\mathbf{n}(C_2 - C_1)$ ; d. h. es gelten die Randbedingungen:

$$x = L: \mathbf{J} = -\mathbf{e}_1 D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=L-0} = -\mathbf{e}_1 \mathfrak{D} [C_0' - C(L-0, t)] \quad (2.2.1-4)$$

$$x = -L: \vec{\mathbf{J}} = -\mathbf{e}_1 D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=-L+0} = +\mathbf{e}_1 \mathfrak{D} [C_0' - C(-L+0, t)]. \quad (2.2.1-5)$$

$$\text{Anfang: } |x| < L, \quad t = 0: \quad C(x, 0) = 0 \quad (2.2.1-6)$$

Hierbei bedeuten ( $t = \text{Zeit}, x = \text{Koordinate}$ ):

- $C(x, t)$ : Konzentration von B in A
- $D$ : Massendiffusionskoeffizient von B in A ( $L^2 T^{-1}$ )
- $\mathfrak{D}$ : Flächendiffusionskoeffizient ( $LT^{-1}$ )
- $L$ : Halbe Dicke der Platte
- $\mathbf{e}_1$ : Einheitsvektor in positiver Richtung der  $x$ -Achse

In den dimensionslosen Koordinaten  $x' = x/L, U = C/C_0', t' = (D/L^2)t, \alpha = (D/L\mathfrak{D})$  hat dieses Diffusionsproblem die Gestalt

$$|x'| < 1, \quad t' \geq 0: \quad \frac{\partial^2 U}{\partial x'^2} = \frac{\partial U}{\partial t'} \quad (2.2.1-1')$$

$$|x'| < 1, \quad t' = 0: \quad U(x, 0) = 0 \quad (2.2.1-6')$$

$$|x'| = 1, \quad t' \geq 0: \quad U(1, t') = 1 \quad (2.2.1-2')$$

$$\left(\alpha \frac{\partial U}{\partial x'} + U\right)_{x'=1-0} = 1, \quad \left(-\alpha \frac{\partial U}{\partial x'} + U\right)_{x'=-1+0} = 1, \quad (2.2.1-4'5')$$

und ist äquivalent mit demjenigen, für welches

$$0 < x' < 1, t' \geq 0: \quad U_{x'x'} = U_{t'}, \quad (2.2.1-1'')$$

$$0 < x' < 1, t' = 0: \quad U(x', 0) = 0 \quad (2.2.1-6'')$$

$$x' = 0 \text{ oder } 1, t' \geq 0: \quad U(0, T') = 1, \quad U(1, t') = 1 \quad (2.2.1-2'')$$

$$\left(\alpha \frac{\partial U}{\partial x'} + U\right)_{x'=1+0} = 1, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial x'}\right)_{x'=0} = 0. \quad (2.2.1-4''5'')$$

2.2.2. (2.2.1-2) verlangt sofortige Einstellung des Sättigungsdruckes und (2.2.1-3), dass in den Grenzflächen  $|x'| = 1$  dauernd die durch das NERNST'sche Verteilungsgesetz vorgeschriebene Gleichgewichtskonzentration  $C_0' = C_0/K$  herrsche. Für die Grenzflächenstromdichte sei nur die Differenz  $C_0' - C$  massgebend, gemäss (2.2.1-4,5) sogar linear.

Das Modell beschränkt sich wegen (2.2.1-1) auf den Fall des konstanten Diffusionskoeffizienten  $D$  innerhalb der Schicht A und unendlich verdünnter Lösung. Ferner ist vorausgesetzt, dass keine merklichen Konvektionserscheinungen im Gasraum auftreten.

2.2.3. Zur Messung der in der Schicht A zur Zeit  $t$  gelösten Gesamtmasse B wird weiter die Gültigkeit des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes sowie die Kenntnis der Extinktionskoeffizienten  $E = E(\lambda)$  der Lösungen von B in A vorausgesetzt.

2.2.4. Schliesslich wird die vorher gemessene Schichtdicke  $2L$  als konstant angenommen, die Ausdehnung z. B. verursacht durch den Lösungsprozess sei zu vernachlässigen.

**3. Gleichungen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten  $D$ ,  $\mathfrak{D}$ .** – 3.1. Die Lösung des Diffusionsproblems 2.2 ist wohlbekannt<sup>1)</sup>, in dimensionslosen Koordinaten ist (für  $|x'| < 1$ ,  $t' \geq 0$ ):

$$U(x', t') = 1 - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos(\sigma_m x') \cdot [(1 + \alpha^{-1} + \alpha \sigma_m^2) \cdot \cos \sigma_m]^{-1} \cdot \exp(-\sigma_m^2 t'), \quad (3.1-1)$$

wobei die  $\sigma_m$  alle positiven Wurzeln der Gleichung  $\sigma \operatorname{tg} \sigma = \alpha^{-1}$  sind<sup>2)</sup>.

3.2. Misst man photometrisch die gesamte in der Schicht  $|x| \geq L$  zur Zeit  $t$  gelöste Substanz B, so ist zunächst:

$$dI(x, t) = -I(x) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot C(x, t) dx, \quad (3.2-1)$$

also: 
$$\ln I(t) = \ln I_0 - \varepsilon(\lambda) \int_{-1}^{+L} C(x, t) dx \quad (3.2-2)$$

und 
$$\ln T(t) = -2 C_0' \cdot L \cdot \varepsilon(\lambda) \int_0^{+1} U(x', t') dx'. \quad (3.2-3)$$

Das Integral lässt sich sofort ausführen; man erhält unter Benützung von (3.1-2):

$$\int_0^{+1} U(x', t') dx = 1 - 2 \sum_1^{\infty} N_m^{-1} \exp(-\sigma_m^2 t'). \quad (3.2-4)$$

Dabei ist zur Abkürzung gesetzt:

$$N_m = \sigma_m^2 (1 + \alpha + \alpha^2 \sigma_m^2). \quad (3.2-5)$$

Die an der Schicht zur Zeit  $t$  gemessene optische Transmission  $T$  folgt demnach der Gleichung

$$\ln T(2L, t') = -2 C_0' \cdot L \cdot \varepsilon(\lambda) \left\{ 1 - 2 \sum_1^{\infty} \exp(-\sigma_m^2 t') / N_m \right\}. \quad (3.2-6)$$

Die Grösse  $-C_0' \cdot 2L \cdot \varepsilon(\lambda)$  ist  $\ln T(2L, \infty)$ . Deshalb kann obige Gleichung als Zeitfunktion folgenderweise geschrieben werden:

$$1 - \ln T(2L, t) / \ln T(2L, \infty) = 2 \sum_1^{\infty} \exp(-k_m t) / N_m. \quad (3.2-6')$$

wobei

$$k_m = \sigma_m^2 D \cdot L^{-2}. \quad (3.2-7)$$

**4. Methoden zur Bestimmung der Diffusionskonstanten.** – Unter Verwendung von geeigneten numerischen oder graphischen Hilfsmitteln können aus obigen Gleichungen die Zeitkonstanten  $k_m$  sowie die dimensionslosen Konstanten  $\sigma_m$  und  $\alpha$  näherungsweise bestimmt werden. Aus der Schichtdicke  $2L$  des Stoffes A ergeben sich dann die Diffusionskonstanten  $D$  und  $\mathfrak{D}$  des Stoffes B in A bei gegebener Temperatur.

4.1. *Verwendung der ersten und zweiten Ableitung.* Bei strenger Gültigkeit des oben beschriebenen Modells genügt prinzipiell eine einzelne Absorptionskurve  $-\ln T$  gegen die Zeit  $t$  bei bestimmter Wellenlänge  $\lambda$  und Schichtdicke  $2L$ .

<sup>1)</sup> S. z. B. J. C. JAEGER & H. S. CARSLAW, *Conduction of heat in solids*, Oxford 1947, oder R. M. BARRER, *Diffusion in and through solids*, Cambridge 1951.

<sup>2)</sup> Für eine Tabelle solcher Wurzeln siehe JAEGER & CARSLAW<sup>1)</sup>.

In diesem Falle gilt unter Verwendung der ersten und zweiten Ableitung der optischen Dichte  $D(\lambda, \infty)$  nach der Zeit, Beschränkung auf die ersten beiden Glieder und für  $t \gg k_3^{-1}$ :

$$D(\lambda, t) + (k_1^{-1} + k_2^{-1}) \frac{dD}{dt} + k_1^{-1} \cdot k_2^{-1} \frac{d^2 D}{dt^2} \cong D(\lambda, \infty) \quad (4.1-1)$$

Ermittelt man analog oder numerisch die beiden Ableitungen aus der gemessenen Funktion  $D(\lambda, t)$ , so gestattet die Gleichung (4.1-1) die Bestimmung der Zeitkonstanten und von  $D(\lambda, \infty)$  durch eine Ausgleichsrechnung.

Tabelle 1. Numerische Werte von  $\sigma_2^2/\sigma_1^2$ ,  $N_2/N_1$ ,  $2/N_2$ ,  $1 - (2/N_1)$  und  $\ln(N_1/2)$  in Abhängigkeit von  $\alpha^{-1}$

$\alpha^{-1}$	$\sigma_2^2/\sigma_1^2$	$N_2/N_1$	$2/N_2$	$1 - 2/N_1$	$\ln(N_1/2)$
1,0	15,856	79,49	0,01241	0,0138	0,014
1,5	12,849	44,31	0,02200	0,0249	0,025
2,0	11,448	30,82	0,03126	0,0366	0,037
3,0	10,201	20,15	0,04681	0,0571	0,059
4,0	9,684	15,91	0,05822	0,0736	0,077
5,0	9,426	13,75	0,06642	0,0868	0,091
6,0	9,281	12,47	0,07233	0,0979	0,103
7,0	9,196	11,67	0,07657	0,1067	0,113
8,0	9,142	11,11	0,07974	0,1139	0,121
9,0	9,105	10,71	0,08214	0,1205	0,128
10,0	9,080	10,42	0,08393	0,1259	0,135
15,0	9,028	9,68	0,08850	0,1435	0,155
20,0	9,013	9,50	0,08913	0,1536	0,167
30,0	9,003	9,18	0,09099	0,1646	0,180
40,0	9,002	9,10	0,09112	0,1705	0,187
50,0	9,001	9,07	0,09107	0,1739	0,191
60,0	9,000	9,04	0,09103	0,1766	0,194
80,0	9,000	9,03	0,09087	0,1797	0,198
100,0	9,000	9,01	0,09079	0,1817	0,200
$\infty$	9,000	9,00	0,09005	0,1893	0,210

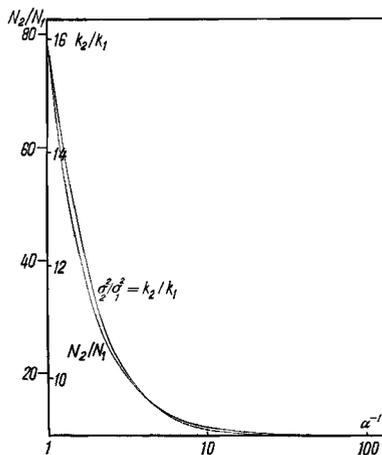


Fig. 1. Verhältnis der Koeffizienten  $N_2/N_1$  bzw.  $\sigma_2^2/\sigma_1^2 = K_2/K_1$  als Funktion von  $\alpha^{-1}$

4.1.1. Berücksichtigt man sodann, dass

$$k_2/k_1 = \sigma_2^2(\alpha)/\sigma_1^2(\alpha) = g(\alpha), \quad (4.1-2)$$

so wird dadurch die Grösse  $\alpha$  bestimmbar. Die Funktion  $g(\alpha)$  ist in Fig. 1 und Tab. 1 graphisch dargestellt. Sie erlaubt eine einfache Bestimmung von  $\alpha = D/L\mathfrak{D}$  aus den beiden Zeitkonstanten. Somit sind dann auch  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  festgelegt, und aus (3.2-7) folgen  $D = k_1 L^2/\sigma_1^2$  bzw.  $\mathfrak{D} = k_1 L/\alpha \sigma_1^2$ . Der Einfluss des Grenzflächenkoeffizienten  $\mathfrak{D}$  ist schon aus der Grösse von  $k_2/k_1$  ersichtlich: fällt dieses Verhältnis unter 10, so ist  $D/\mathfrak{D} < L/4$ , und bei bekanntem  $L$  lässt sich das Grössenverhältnis der beiden Konstanten erkennen. Die Grösse  $N_1$  eignet sich für eine Bestimmung von  $\alpha$  weniger gut, da speziell  $N_1$  nur wenig von  $\alpha$  abhängt. Durch Nachrechnen stellt man nämlich fest (s. auch Tab. 2 und Fig. 2), dass

$$8\pi^{-2} < 2/N_1 < 1. \quad (4.1-3)$$

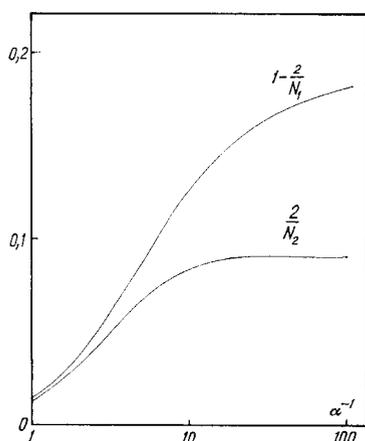


Fig. 2. Gewichtsfunktionen  $1 - (2/N_1)$  und  $2/N_2$  als Funktion von  $\alpha^{-1}$

4.1.2. Durch kinetische Messung an (mindestens) zwei Filmen verschiedener Dicke kommt man auf noch einfachere Weise zum Ziel. Für  $t \gg k_2^{-1}$  ist

$$D(\lambda, t) + k_1^{-1} \cdot dD/dt \geq D(\lambda, \infty), \quad (4.1-4)$$

und durch Bestimmung von  $dD/dt$  und Ausgleichsrechnung erhält man eine 1. Approximation für  $k_1$  und  $D(\lambda, \infty)$ . Hat man in zwei Folien der Dicke  $L$  und  $L'$  auf diese Weise  $k_1(L)$  und  $k_1(L')$  ermittelt, so ergibt sich  $\alpha$  aus der Parameterdarstellung:

$$k_1(L)/k_1(L') = [\sigma_1^2(\alpha)/\sigma_1^2(\alpha')] (L'/L)^2 \quad (4.1-5)$$

und der Bedingung  $\alpha/\alpha' = L'/L$  mit Hilfe von Tab. 2 oder Fig. 3.

Es lassen sich  $D$  und  $\mathfrak{D}$  auch direkt aus Messungen an Folien verschiedener Schichtdicke durch lineare Regression mit Hilfe einer der beiden Näherungen

$$\alpha = \sigma_1 \operatorname{tg}^{-1} \sigma_1 \approx \sigma_1^2 - 1/3 \sigma_1^4 + 0 (1/5 \sigma_1^6), \quad 0 < \sigma_1 < 1, \quad (4.1-6a)$$

$$\alpha \approx \pi/2 \sigma_1^{-1} - 1/3 \sigma_1^{-2} + 0 (1/5 \sigma_1^{-4}), \quad 1 < \sigma_1 < \pi/2 \quad (4.1-6b)$$

ableiten. Dieses Verfahren ist besonders bei sehr grossen oder sehr kleinen  $\alpha$  nützlich.

4.1.3. Aus der Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit und dem Sättigungswert  $D(\lambda, \infty)$  (bei  $dD/dt = 0$ ) ist der Filmkoeffizient  $\mathfrak{D}$  direkt bestimmbar, gemäss der Randbedingung für  $|x| = L$  und  $t = 0$ :

$$dD(\lambda, 0)/dt = \mathfrak{D} \cdot D(\lambda, \infty)/L. \tag{4.1-7}$$

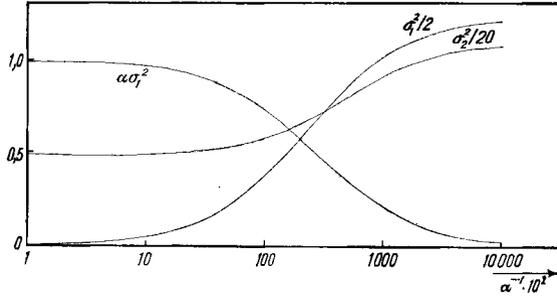


Fig. 3. Abhängigkeit der Exponenten  $\alpha \sigma_1^2$ ,  $\sigma_1^2$  und  $\sigma_2^2$  von  $\alpha^{-1}$

Tabelle 2. Numerische Werte von  $\sigma_1^2$ ,  $\sigma_2^2$ ,  $N_1$  und  $N_2$  in Abhängigkeit von  $\alpha^{-1}$

$\alpha^{-1}$	$\sigma_1^2$	$\sigma_2^2$	$N_1$	$N_2$
0	0	9,870	2,000	$\infty$
0,01	0,00996	9,890	2,000	$9,791 \cdot 10^5$
0,1	0,09678	10,069	2,001	$1,025 \cdot 10^4$
0,2	0,1873	10,265	2,001	$2,696 \cdot 10^3$
0,3	0,2723	10,459	2,004	$1,261 \cdot 10^3$
0,4	0,3519	10,651	2,006	$7,466 \cdot 10^2$
0,5	0,4268	10,839	2,009	$5,025 \cdot 10^2$
0,6	0,4972	11,025	2,012	$3,670 \cdot 10^2$
0,7	0,5634	11,207	2,016	$2,835 \cdot 10^2$
0,8	0,6257	11,387	2,019	$2,282 \cdot 10^2$
0,9	0,6846	11,562	2,024	$1,895 \cdot 10^2$
1,0	0,7401	11,735	2,028	$1,612 \cdot 10^2$
1,5	0,9765	12,547	2,051	90,89
2,0	1,1597	13,276	2,076	63,98
3,0	1,4221	14,507	2,121	42,73
4,0	1,5992	15,486	2,159	34,35
5,0	1,7261	16,270	2,190	30,11
6,0	1,8214	16,905	2,217	27,65
7,0	1,8950	17,427	2,239	26,12
8,0	1,9538	17,862	2,257	25,08
9,0	2,0019	18,228	2,274	24,35
10,0	2,0418	18,540	2,288	23,83
15,0	2,1694	19,585	2,335	22,60
20,0	2,2383	20,174	2,363	22,44
30,0	2,3110	20,807	2,394	21,98
40,0	2,3486	21,141	2,411	21,95
50,0	2,3716	21,346	2,421	21,96
60,0	2,3873	21,486	2,429	21,97
80,0	2,4068	21,663	2,438	22,01
100,0	2,4186	21,770	2,444	22,03
$\infty$	2,4674	22,207	2,467	22,21

4.2. Bestimmung der Konstanten durch numerische LAPLACE-Transformation. -  
 4.2.1. Die Gleichung (3.2-6) geht durch LAPLACE-Transformation über in

$$\mathfrak{L} D(\lambda, t) = f(p) = \frac{D(\lambda, \infty)}{L} \cdot \frac{\mathfrak{D} \sqrt{D}}{p \sqrt{p}} \cdot \frac{\sin h(L \sqrt{p}/D)}{\mathfrak{D} \cos h(L \sqrt{p}/D) + \sqrt{p} D \sin h(L \sqrt{p}/D)} \quad (4.2-1)$$

Auf einer programmgesteuerten Rechenmaschine kann  $f(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} D(\lambda, t) dt$  für einen vorgegebenen  $p$ -Wert leicht numerisch bestimmt werden.

Es gelten die Randbedingungen<sup>3)</sup>

$$\lim_{p \rightarrow 0} p, f(p) = D(\lambda, \infty) \quad (4.2-2)$$

$$\lim_{p \rightarrow \infty} p^2 f(p) = \mathfrak{D} \cdot D(\lambda, \infty)/L. \quad (4.2-3)$$

Bei bekanntem  $L, D(\lambda, \infty)$  und  $\mathfrak{D}$  ist die vierte den Absorptionsverlauf bestimmende unabhängige Konstante  $D$  nach (4.2-1) durch graphische Ermittlung oder numerische Approximation bei einem  $f(p)$  ausserhalb des asymptotischen Grenzbereiches bestimmbar.

4.2.2. Für  $p \ll k_3$  geht die Gleichung (3.2-6) durch LAPLACE-Transformation über in

$$\mathfrak{L} \{D(\lambda, t)\} = f(p) \approx D(\lambda, \infty) p^{-1} - (2/N_1) (p + k_1)^{-1} - (2/N_2) (p + k_2)^{-1}$$

oder

$$f(p) \{p^3 + (k_1 + k_2) p^2 + k_1 k_2 p\} \approx D(\lambda, \infty) \{(1 - 2 N_1^{-1} - 2 N_2^{-1}) p^3 + (k_1 + k_2 - 2 N_1^{-1} k_2 - 2 N_2^{-1} k_1) p + k_1 k_2\} \quad (4.2-1)$$

Wird die  $\mathfrak{L}$ -Transformierte  $f(p)$  für  $q$  Werte  $p_1, p_2, \dots, p_\rho$  berechnet, so können die ersten  $r'$ -Gleichungen als

$$q + Q k = P c \quad (4.2-2)$$

bzw. die letzten  $r'' = q - r'$  Gleichungen als

$$q' + Q' k = P' c \quad (4.2-2')$$

geschrieben werden, worin die rechteckigen Matrizen  $P, Q, P', Q'$  aus den Elementen

$$P_{rs} = p_r^{s-1}, \quad s = 1, 2, 3, \quad Q_{rs} = f(p_r) \cdot p_r^s, \quad s = 1, 2, \quad r = 1, 2, \dots, r'$$

$$P_{rs}' = p_r^{s-1}, \quad s = 1, 2, 3, \quad Q_{rs}' = f(p_r) \cdot p_r^s, \quad s = 1, 2, \quad r = r' + 1, \dots, q,$$

die Kolonnenmatrizen  $q, q'$  aus den Komponenten

$$q_r = f(p_r) \cdot p_r^3, \quad r = 1, 2, \dots, r'$$

$$q_r' = f(p_r) \cdot p_r^3, \quad r = r' + 1, \dots, q$$

bestehen und die Kolonnenmatrizen  $k$  und  $c$  die Gestalt

$$k = \begin{pmatrix} k_1 \cdot k_2 \\ k_1 + k_2 \end{pmatrix}, \quad c = \begin{pmatrix} D(\lambda, \infty) (1 - 2 N_1^{-1} - 2 N_2^{-1}) \\ D(\lambda, \infty) (k_1 + k_2 - 2 N_1^{-1} k_2 - 2 N_2^{-1} k_1) \\ D(\lambda, \infty) k_1 k_2 \end{pmatrix}$$

<sup>3)</sup> S. z. B. G. DOETSCH, Theorie und Anwendung der LAPLACE-Transformation, Dover 1943, p. 245.

besitzen. Dann lässt sich (4.2-2) benützen, um mittels Ausgleichsrechnung  $c$  aus  $k$  zu bestimmen:

$$c = (\tilde{P}P)^{-1} \tilde{P}(q + Qk). \tag{4.2-3}$$

Dies in (4.2-2') eingesetzt liefert wieder mittels Ausgleichsrechnung

$$k = -(\tilde{M}M)^{-1} \tilde{M} \cdot \mu, \tag{4.2-4}$$

wo 
$$M = Q' - P'(\tilde{P}P)^{-1}, \quad \mu = q' - P'(\tilde{P}P)^{-1} \tilde{P} q. \tag{4.2-4'}$$

Durch diese Gleichung sind die Zeitkonstanten bestimmt, und durch Einsetzen in (4.2-3) folgen die übrigen Konstanten  $D(\lambda, \infty)$ ,  $N_1^{-1}$ ,  $N_2^{-1}$ . Aus  $k_2/k_1$  und aus  $N_2/N_1$  muss derselbe Wert von  $\alpha^{-1}$  hervorgehen; diese Forderung gibt eine einfache Prüfung der Konsistenz des Modells in die Hand. Der Bequemlichkeit halber ist in Fig. 1 auch die Grösse  $N_2/N_1$  in Funktion von  $\alpha^{-1}$  dargestellt.

Dieses Verfahren kann auch auf die Bestimmung höherer Glieder in der Reihe (3.2-6) ausgedehnt werden, sofern die Messgenauigkeit dies erlaubt.

Natürlich kann die Ausgleichsrechnung auch direkt zur Bestimmung der 5 Konstanten  $k_1 k_2$ ,  $k_1 + k_2$ ,  $D(\lambda, \infty) (1 - 2 N_1^{-1} - 2 N_2^{-1})$ ,  $D(\lambda, \infty) \cdot (k_1 + k_2 - 2 N_1^{-1} k_2 - 2 N_2^{-1} k_1)$ ,  $D(\lambda, \infty) \cdot k_1 k_2$  verwendet werden. In dieser Version lautet das lineare System:

$$q = (Q, P) \begin{pmatrix} k \\ c \end{pmatrix},$$

mit der Lösung: 
$$\begin{pmatrix} k \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{Q}Q & -\tilde{Q}P \\ \tilde{P}Q & \tilde{P}P \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} -\tilde{Q} \\ \tilde{P} \end{pmatrix} q,$$

wobei jetzt die Matrizen  $Q, P$  und  $q$  je  $q$  Zeilen haben.

4.2.3. Noch einfacher gestaltet sich die Bestimmung der Konstanten  $D(\lambda, \infty)$ ,  $N_1^{-1}$  und  $k_1$  für die Approximation der Dichte-Kurve durch

$$D(\lambda, t) = D(\lambda, \infty) \left[ 1 - \frac{2}{N_1} \cdot e^{-k_1 t} \right]. \tag{4.2-5}$$

Mit Hilfe von Tabelle 1 oder Fig. 2 lässt sich  $\alpha$  direkt aus  $(1 - 2 N_1^{-1})$  bestimmen. Setzt man als Vektor  $x$

$$x = \begin{pmatrix} k_1 \\ D(\lambda, \infty) \cdot k_1 \\ D(\lambda, \infty) \cdot (1 - 2 N_1^{-1}) \end{pmatrix}, \tag{4.2-6}$$

so ergibt die Methode der kleinsten Quadrate

$$(x) = (\tilde{A}A)^{-1} \tilde{A} q, \tag{4.2-7}$$

wobei die Matrix  $A$  bzw. die Kolonne  $q$  die Zeilen

$$A_{r1} = -p_r f(p_r) \quad A_{r2} = 1 \quad A_{r3} = p_r$$

bzw.  $q_r = p_r^2 f(p_r)$  haben, mit  $f(p_r) = \int_0^\infty e^{-p_r t} D(\lambda, t) dt.$

4.3. *Sukzessive Approximation mittels kleinster Quadrate.* Schliesslich lassen sich die Koeffizienten der Approximation

$$D(\lambda, t) = D(\lambda, \infty) [1 - A_1 e^{-k_1 t} - A_2 e^{-k_2 t}] \tag{4.3-1}$$

auf folgende Weise besser bestimmen. Seien  $D(\lambda, \infty)_n$ ,  $A_{1n}$ ,  $k_{1n}$  eine  $n$ . Näherung,  $\delta D(\lambda, \infty)$ ,  $\delta A_1$ ,  $\delta k_1$  die durch die Methode der kleinsten Quadrate bestimmten Zuwächse und benützt man die durch Tabellen 1 und 2 und Fig. 1 und 2 gegebenen Zusammenhänge  $k_2/k_1 = g(A_1)$ ,  $A_2 = f(A_1)$ , so ergibt sich für den Fehlervektor  $\Delta$  durch Differentiation von (4.3-1):

$$\Delta = P \delta, \quad (4.3-2)$$

wo

$$\begin{aligned} \Delta_r &= D(\lambda, t_r) - D(\lambda, \infty)_n [1 - A_{1n} e^{-k_{1n} \cdot t_r} - f(A_{1n}) e^{-g(A_{1n}) \cdot k_{1n} \cdot t_r}] \\ P_{r1} &= 1 - A_{1n} [e^{-k_{1n} \cdot t_r} + f(A_{1n}) e^{-g(A_{1n}) \cdot k_{1n} \cdot t_r}] \\ P_{r2} &= -D(\lambda, \infty)_n [e^{-k_{1n} \cdot t_r} + (f'(A_{1n}) - g'(A_{1n}) f(A_{1n}) k_{1n} t_r) \cdot e^{-g(A_{1n}) \cdot k_{1n} \cdot t_r}] \\ P_{r3} &= D(\lambda, \infty)_n \cdot t_r [A_{1n} - e^{-k_{1n} \cdot t_r} + f(A_{1n}) g(A_{1n}) e^{-g(A_{1n}) \cdot k_{1n} \cdot t_r}] \end{aligned}$$

und  $\delta$  die Komponenten  $\delta D(\lambda, \infty)$ ,  $\delta A$ ,  $\delta k_1$  hat. Die Ausgleichsrechnung ergibt für die Verbesserung in der üblichen Weise:

$$\delta = (\tilde{P}P)^{-1} \tilde{P}\Delta. \quad (4.3-3)$$

Dieses Verfahren führt von selbst zu einem konsistenten Satz von Konstanten; die Bestimmung von  $\alpha$ ,  $D$  und  $\mathfrak{D}$  aus diesen kann auf die sub 4.1 angegebene Weise erfolgen.

4.3.1. Man wird dieses Verfahren mit Vorteil anwenden, wenn durch Messungen nach langen Zeiten bereits Zahlenwerte für  $D(\lambda, \infty)$ ,  $A_1$  und  $k_1$  aus dem Ansatz  $D(\lambda, t) = D(\lambda, \infty) \{1 - A_1 \exp(-k_1 t)\}$  bestimmt sind. Die Ausgleichsrechnung für die Bestimmung dieser Konstanten nach den Formeln (4.3-2,3) erfolgt, wenn in den Matrixelementen überall  $f(A) = f'(A) = g'(A) = 0$  gesetzt wird.

Als erste Näherung nehme man aus  $n$  Messpaaren (Index  $r$ ) z. B.

$$D(\lambda, \infty)_1 = D(\lambda, t_{max}) \quad (4.3-4a)$$

$$A_{1,1} = 1 \quad (4.3-4b)$$

$$k_{1,1} = -(\tilde{B}B)^{-1} \tilde{B} \cdot t^{-1}, \quad (4.3-4c)$$

wobei

$$B_r = \ln \left( 1 - \frac{D(\lambda, t_r)}{D(\lambda, t_{max})} \right). \quad (4.3-4c')$$

Wir danken der Direktion der Gesellschaft KONINKLIJKE OLIE/SHELL und der Direktion der Firma HOFFMANN-LA ROCHE für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner standen uns Hilfsmittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Gesuch Nr. 1284) zur Verfügung.

#### SUMMARY

A method for determination of surface and bulk diffusion coefficients from measurements of optical density on thin slabs is discussed. In principle the spectral absorption of a substance diffusing from gaseous phase into the slab is measured as a function of time. The limitations of the method and the problem of determination of the diffusion coefficients through the surface and inside the slab are discussed and several methods, including the use of time derivatives of optical density, numerical LAPLACE transformation and successive approximation by least squares are given. Explicit formulae, numerical tables and curves for the relevant functions are given which might be useful in practical applications of the method.

Laboratorium für physikalische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich