

- [11] H. KROLL, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 2036 (1952); R. J. P. WILLIAMS, *Biol. Rev. Cambridge philos. Soc.* **28**, 381 (1953); J. M. WHITE, R. A. MANNING & N. C. LI, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2367 (1956). Siehe auch F. P. DWYER, in *Chelating Agents and Metal Chelates*, New York 1964.
- [12] M. L. BENDER & J. M. LAWLOR, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3010 (1963); D. M. DROWN & D. A. USHER, *Proc. chem. Soc.* **1963**, 309.
- [13] P. JOB, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **196**, 181 (1933). Siehe auch H. L. SCHLÄFER, *Komplexbildung in Lösung*, Berlin 1961.
- [14] O. E. SCHUPP III, P. E. STURROCK & J. I. WATTERS, *Inorg. Chemistry* **2**, 106 (1963).
- [15] E. A. MOELWYN-HUGHES, *The Kinetics of Reactions in Solution*, 2nd Ed., Oxford 1947.
- [16] P. DRUDE, *Lehrbuch der Optik*, Leipzig 1906; siehe auch C. DJERASSI, *Optical Rotatory Dispersion*, New York 1960.
- [17] J. S. GRIFFITH, *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge 1961.
- [18] R. L. BELFORD & W. A. YERANOS, *Molecular Physics* **6**, 121 (1963).
- [19] A. ALBERT, *Biochem. J.* **54**, 646 (1953).
- [20] J. KRAUT & L. H. JENSSEN, *Acta crystallogr.* **16**, 79 (1963).
- [21] H. BERTHOD & A. PULLMAN, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **257**, 2738 (1963); H. DE VOE & I. TINOCO JR., *J. molecular Biology* **4**, 500, 518 (1962).
- [22] T. L. V. ULBRICHT, J. P. JENNINGS, P. M. SCOPES & W. KLYNE, *Tetrahedron Letters* **73**, 695 (1964).
- [23] C. A. BUNTON, D. R. LLEWELLYN, K. G. OLDHAM & C. A. VERNON, *J. chem. Soc.* **1958**, 3574.
- [24] G. SCHWARZENBACH & W. SCHNEIDER, *Helv.* **38**, 1931 (1955).
- [25] F. CRAMER, *Angew. Chem.* **73**, 49 (1961).
- [26] H. BRINTZINGER & S. FALLAB, *Helv.* **43**, 43 (1960).
- [27] R. P. BELL, *Acid-Base Catalysis*, Oxford 1941; A. WELLER & H. LEONHARDT, *Naturwiss.* **47**, 58 (1960).
- [28] A. A. HIRATA & D. APPLEMAN, *Analyt. Chemistry* **37**, 2097 (1959).

188. Optische Messung der Kinetik von simultaner Diffusion und chemischer Reaktion 1. Ordnung in planparallelen Platten

von A. van Tets und Hs. H. Günthard

(8. VII. 64)

1. Einleitung. – Es sind mehrere Verfahren bekannt, welche die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus Messungen der Diffusion von Substanzen in planparallelen Platten bzw. Filmen erlauben [1]¹⁾. Wir beschrieben kürzlich eine optische Methode [2] zur Bestimmung von Grenzflächen- und Massen-Diffusionskoeffizienten. Bei der Anwendung derselben auf die Diffusion in Kunststoffolien traten Abweichungen von dem einfachen Modell der idealen Diffusion in planparallelen Schichten auf, die Veranlassung zur Untersuchung eines allgemeineren Modells gaben, in welches ein mit der Diffusion simultan verlaufender Zerfall 1. Ordnung der diffundierenden Substanz einbezogen wurde. Das Problem der Bestimmung der wichtigen Konstanten dieses Systems ist schon unter vereinfachenden Voraussetzungen recht verwickelt, und wir geben in dieser Arbeit einige approximative Lösungen dieser Aufgabe an.

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1742.

2. Kinetische Gleichungen für simultane Diffusion und Zerfallsreaktion 1. Ordnung. – 2.1.1. *Voraussetzungen.* Als Modell²⁾ nehmen wir an, dass in einer planparallelen Platte der Ausdehnung $-L \leq x \leq +L$ eine Substanz A aus dem Aussenraum $|x| > L$ in das Innere diffundiere. Im Aussenraum sei die Konzentration $c(x, t) = c(L + 0, t) = c_0$ konstant. Für die Diffusion durch die Grenzflächen gelte das 1. FICK'sche Gesetz und das NERNST'sche Verteilungsgesetz derart, dass für die Massenstromdichte J die Gleichungen gelten (e_1 sei Einheitsvektor in x -Richtung):

$$J(L - 0, t) = -J(L + 0, t), \quad J(-L - 0, t) = J(-L + 0, t)$$

$$J(L, t) = -e_1 [c_0' - c(L - 0, t)] \mathfrak{D}$$

$$J(-L, t) = e_1 [c_0' - c(-L + 0, t)] \mathfrak{D}$$

Dabei soll für Gleichgewicht der Verteilung des Stoffes A zwischen Gasraum und Film das NERNST'sche Verteilungsgesetz in der Form $K = c_0/c_0'$ gelten.

Zu Anfang des Prozesses sei weiter $c(x, 0) = 0$ für $|x| < L$. Führt man dimensionslose Koordination für das Innere der Platte ein:

$$x' = x/L, \quad U = c(x, t)/c_0', \quad t' = (D/L^2)t, \quad \alpha = D/L \mathfrak{D},$$

so nimmt das zweite FICK'sche Gesetz die allgemeinere Form an:

$$\frac{\delta U}{\delta t'} = \frac{\delta^2 U}{\delta x'^2} - \kappa U \quad \text{für } |x| < L, \quad (1)$$

wenn gleichzeitig mit der Diffusion eine Zerfallsreaktion 1. Ordnung mit Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (RGK) k stattfindet, deren Produkte die Kinetik des diffundierenden Stoffes in keinerlei Weise beeinflussen. Die dimensionslose RGK κ in Gleichung (1) ist definiert als $\kappa = k L^2/D$.

In den dimensionslosen Koordinaten haben demnach die Anfangs- bzw. Randbedingungen von (1) die Gestalt:

$$U(x', 0) = 0, \quad |x'| < 1 \quad (1a)$$

$$U(x', t') = c(x, t) | c_0' = K, \quad |x'| > 1 \quad (1b)$$

$$\alpha \frac{\partial U}{\partial x'} + U = 1 \quad \text{für } x' = 1 - 0, \quad t' > 0 \quad (1c)$$

$$-\alpha \frac{\partial U}{\partial x'} + U = 1 \quad \text{für } x' = -1 + 0, \quad t' > 0. \quad (1d)$$

2.1.2. Die Absorption monochromatischer Strahlung durch die Platte befolge das LAMBERT-BEER'sche Gesetz für die diffundierende Substanz:

$$dI = -I(x, \lambda) 2,303 \varepsilon(\lambda) c(x, t) dx, \quad (2)$$

und es werde weiterhin die praktisch wichtige Annahme gemacht, dass bei der Wellenlänge λ nur die diffundierende Substanz einen von Null verschiedenen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$ habe.

²⁾ Die Bezeichnungen sind gleich gewählt wie in der obengenannten Arbeit [2], soweit dies möglich ist.

2.2. *Integral der Diffusionsgleichung.* – 2.2.1. Die Gleichung (1) hat unter den Bedingungen (1a–d) die Lösung [3]:

$$U(x', t') = \frac{\cosh x' \sqrt{\kappa}}{\cosh \sqrt{\kappa} + \alpha \sqrt{\kappa} \sinh \sqrt{\kappa}} - 2 \sum_1^{\infty} \frac{\sigma_m^2}{\sigma_m^2 + \kappa} \frac{\cos \sigma_m x'}{\cos \sigma_m} \frac{\exp [-(\sigma_m^2 + \kappa) t']}{1 + \alpha^{-1} + \alpha \sigma_m^2}. \quad (3)$$

Die Grössen σ_m sind die positiven Wurzeln der Gleichung $\sigma \operatorname{tg} \sigma = \alpha^{-1}$ in steigender Reihenfolge³⁾.

Der erste Term der rechten Seite von (3) beschreibt die stationäre Konzentration $U(x', \infty)$ im Innern der Platte. Das Integral $M_1(t') = 2 \int_0^1 U(x', t') dx'$ ist proportional zur Masse der pro Flächeneinheit zur Zeit t' in der Platte vorhandenen Substanz, und es lässt sich direkt ausrechnen zu

$$\frac{1}{2} M_1(t') = [\sqrt{\kappa} \operatorname{coth} \sqrt{\kappa} + \alpha \kappa]^{-1} - 2 \sum_1^{\infty} \frac{\exp [-(\sigma_m^2 + \kappa) t']}{(\sigma_m^2 + \kappa) (1 + \alpha + \alpha^2 \sigma_m^2)}. \quad (4)$$

Andererseits ist die gesamte Masse der im Zeitintervall $0 \dots t'$ in der Platte pro Flächeneinheit zersetzten Substanz proportional zu

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} M_2 &= \int_0^1 \int_0^{t'} \kappa' \cdot U(x', \tau) dx' d\tau \\ &= \kappa \{ t' [\sqrt{\kappa} \cdot \operatorname{coth} \sqrt{\kappa} + \alpha \kappa]^{-1} \} \\ &+ 2 \sum_1^{\infty} \frac{-1 + \exp [-(\sigma_m^2 + \kappa) t']}{(\sigma_m^2 + \kappa)^2 (1 + \alpha + \alpha^2 \sigma_m^2)} \end{aligned} \quad (5)$$

2.2.2. Aus den Gleichungen (4) (5) lassen sich einige praktisch wichtige Grenzfälle herleiten.

a) Für sehr dünne Platten, für welche $\alpha^{-1} = \mathfrak{D} L/D \approx \sigma_1^2 \ll 1$ und $\alpha \kappa = k L/\mathfrak{D} \ll 1$ gilt, ist

$$\frac{1}{2} M_1(t) = 1 - \exp [-(k + (\mathfrak{D}/L)) t], \text{ und} \quad (4a)$$

$$\frac{1}{2} M_2(t) = k [t + \exp [-(k + (\mathfrak{D}/L)) t]] [k + (\mathfrak{D}/L)]^{-1}. \quad (5a)$$

b) Für sehr dicke Platten mit $\kappa = k L^2/D \gg \sigma_1^2 \approx \pi^2/4$, $\alpha \kappa = k L/\mathfrak{D} \gg 1$ erhält man:

$$\frac{1}{2} M_1 = [1 - \exp (-k t)]/k L(k D^{-1/2} + \mathfrak{D}^{-1}), \quad (4b)$$

$$\frac{1}{2} M_2 = [-1 + k t + \exp (-k t)]/k L(k D^{-1/2} + \mathfrak{D}^{-1}). \quad (5b)$$

2.3. Die optische Transmission $T(\lambda, t)$ bzw. optische Dichte $-\log T(\lambda, t)$ der Platte bei der Wellenlänge λ zur Zeit t berechnet man vermittels

$$-\log T(\lambda, t') = 2 \varepsilon(\lambda) c_0' \cdot L \int_0^1 U(x', t') dx'. \quad (6)$$

³⁾ Eine Tabelle dieser Wurzeln findet sich in dem sub [3] angegebenen Buch.

Insbesondere ergibt sich für den stationären Wert:

$$-\log T(\lambda, \infty) = 2 \varepsilon(\lambda) c_0' \cdot L [\alpha \kappa + \kappa^{1/2} \coth \kappa^{1/2}]^{-1}. \quad (6a)$$

Zu Formel (6) (6a) sei nochmals bemerkt, dass sie auf der Voraussetzung beruht, es trage nur die diffundierende Substanz zur optischen Absorption bei der Wellenlänge λ bei. Die optische Dichte $-\log T(\lambda, t)$ kann beim vorliegenden Modell experimentell als Zeitfunktion photometrisch gemessen werden. Grundsätzlich sind aus der Kenntnis dieser Funktion die Konstanten D , \mathfrak{D} , k und c_0' ableitbar.

3. Approximation für lange und kurze Zeiten. – Um aus der Zeitabhängigkeit der optischen Dichte $-\log T(\lambda, t)$ die physikalischen Konstanten D , \mathfrak{D} und k des Modells berechnen zu können, muss man auf Spezialfälle der vorigen Gleichungen (4), (4a), (4b) zurückgreifen, da die Konstanten durch transzendente Gleichungen bestimmt sind. Hiezu eignen sich vornehmlich optische Messungen nach langer oder sehr kurzer Zeit nach Beginn des Prozesses. Ferner lassen sie sich aus graphischen Darstellungen der optischen Dichte gegen den Logarithmus der Zeit oder der Grösse $-\log T(\lambda, t)/\sqrt{t}$ gegen die Quadratwurzel der Zeit in einer gewissen Näherung herleiten.

3.1. *Optische Dichte als Zeitfunktion nach kurzen Zeiten.* Es ist bekannt, dass die Reihe in den Gleichungen (3) (4) für die optische Dichte für kleine t' nur langsam konvergiert. Daher ist sie für das Aufsuchen der Diffusions- und Reaktions-Geschwindigkeitskonstante bei kleinen t nicht geeignet. Für diesen Zweck brauchbare Ausdrücke kann man wie folgt erhalten.

3.1.1. Die LAPLACE-Transformierte [4] von $\frac{1}{2} M_1(t')$:

$$\mathfrak{L} \left\{ \frac{1}{2} M_1(t'), p \right\} = f(p) = p^{-1} (\kappa + p)^{-1/2} [\alpha (\kappa + p)^{1/2} + \coth (\kappa + p)^{1/2}]^{-1}$$

lässt sich in der Form schreiben:

$$f(p) = p^{-1} (\kappa + p)^{-1/2} [1 + \alpha (\kappa + p)^{1/2}]^{-1} + f(p) \cdot g(p),$$

$$\text{wo } g(p) = \frac{1 - \coth (\kappa + p)^{1/2}}{1 + \alpha (\kappa + p)^{1/2}}. \quad (7)$$

Sie strebt für $\text{Re } p \rightarrow +\infty$ asymptotisch gegen

$$f(p) \approx p^{-1} (\kappa + p)^{-1/2} [1 + \alpha (\kappa + p)^{1/2}]^{-1}.$$

Der erste Term von (7) liefert bei der Rücktransformation den für $t \rightarrow +0$ asymptotischen Ausdruck⁴⁾:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} M_1(t') &\approx \frac{\alpha}{1 - \alpha^2 \kappa} [\exp [(\alpha^{-2} - \kappa) t'] \text{Erfc} (\alpha^{-1} t'^{1/2}) \\ &\quad - 1 + \alpha^{-1} \kappa^{-1/2} \text{Erf} (\kappa^{1/2} t'^{1/2})]. \end{aligned} \quad (8)$$

⁴⁾ Die Definitionen der in dieser Arbeit vorkommenden Transzendenten sind die in [4] angegebenen.

Für den zweiten Term lassen sich bei $t' \rightarrow +0$ obere und untere asymptotische Schranken angeben, wie im Anhang bewiesen ist:

$$0 \geq \mathfrak{L}^{-1} \{f(p) \cdot g(p)\} = \mathfrak{L}^{-1} \{g(p)\} * \frac{1}{2} M_1$$

$$= F(t') \gg -2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{Erfc}(n t'^{-1/2}). \tag{9}$$

Diese Schranken sind in α gleichmässig gültig.

Die numerische Rechnung zeigt, dass $|F|$ für $t' < 0,2$ unterhalb $4 \cdot 10^{-3}$ bleibt, wie aus folgender Gegenüberstellung ersichtlich ist⁵⁾:

t'	0	0,1	0,2	0,3
$ F(t') $	0	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 4 \cdot 10^{-3}$	$< 10^{-2}$

3.1.2. Aus Gleichung (8) folgen ferner direkt zwei einfache Spezialfälle, nämlich:

a) für $\alpha^2 \kappa \ll 1, t' > \alpha^2$ erhält man

$$\frac{1}{2} M_1(t') \approx \kappa^{-1/2} \text{Erf}(\kappa^{1/2} t'^{1/2}) + F, \tag{8a}$$

b) für $\kappa = 0$:

$$\frac{1}{2} M_1(t') = \alpha [\exp(\alpha^{-2} t') \text{Erfc}(\alpha^{-1} t'^{1/2}) - 1 + \pi^{-1/2} \alpha^{-1} t'^{1/2}] + F. \tag{8b}$$

Die Ausdrücke (8), (8a) und (8b) sind, wie verlangt, geeignet für die Beschreibung der optischen Dichte bei kleinen Zeiten.

3.2. *Optische Dichte im logarithmischen Zeitmaßstab.* – 3.2.1. Ganz allgemein gelten die Gleichungen:

$$d(-\log T)/d \log t = 2,303 t d(-\log T)/dt$$

$$d^2(-\log T)/d(\log t)^2 = 5,302 t [d/dt + a^2/dt^2] (-\log T).$$

Gemäss (4) ist für $0 < t < \infty$:

$$d(-\log T)/dt > 0, \quad a^2(-\log T)/dt^2 < 0,$$

somit ist $d(-\log T)/d(\log t) > 0$. Numerische Rechnung zeigt, dass die Ungleichung gilt:

$$0,5572 (-\log T(\lambda, \infty)) < \max d(-\log T)/d \log t < 0,8471 (-\log T(\lambda, \infty)). \tag{10a}$$

Dieses Maximum wird immer im Innern desjenigen Zeit-Intervalls angenommen, für welches die reduzierte optische Dichte der Ungleichung

$$0,632 < \frac{\log T(\lambda, t)}{\log T(\lambda, \infty)} < 0,724 \text{ genügt.} \tag{10b}$$

Man erkennt dies aus Tabelle 1, aus welcher auch abgelesen werden kann, zu welchem Zeitpunkt t_{\log} das Maximum von $d(-\log T)/d(\log t)$ angenommen wird.

⁵⁾ Für eine ausführlichere Tabellierung der graphischen Darstellungen der Funktion (4) siehe [5].

Die experimentell mittelbar oder unmittelbar bestimmbare Zeit t_{\log} genügt der Näherung

$$(\kappa + \sigma_1^2) t'_{\log} = (k + \sigma_1^2 D L^{-2}) t_{\log} \approx 1, \quad (11)$$

welche für $\kappa < 1$ oder $\alpha > 1$ besonders genau ist, jedoch nahezu immer anwendbar bleibt.

Tabelle 1. Verhalten der optischen Dichte als Funktion des Logarithmus der Zeit

Parameter		Eigenschaften der optischen Dichte bei $t = t_{\log}$			Sättigungsverhalten der optischen Dichte bei $t = 5 t_{\log}$		
$\alpha = D/\mathfrak{D} L$	$\kappa = k L^2/D$	d	$\frac{\log T(\lambda, t)}{d \log t \log T(\lambda, \infty)}$	$\frac{\log(\lambda, t)}{\log(\lambda, \infty)}$	$(\sigma_2 + \kappa) t'$	$\frac{\log T(\lambda, t)}{\log T(\lambda, \infty)}$	$\frac{M_2(t_{\log})}{M_2(5 t_{\log})}$
0	0	0,6870		0,7009	0,9973	0,9945	—
	1	0,6439		0,7152	0,9789	0,9943	0,1217
	2	0,6120		0,7193	0,9348	0,9933	0,1263
	3	0,5967		0,7147	0,8699	0,9913	0,1589
$\ll 1$	$3 \ll \kappa \ll \alpha^{-2}$	0,5572		0,6827	0,5000	0,9746	0,2000
1	0	0,8353		0,6372	0,9999	0,9933	—
	1	0,8222		0,6423	0,9979	0,9934	0,0875
	∞	0,8471		0,6321	1,0000	0,9933	0,0918
$\gg \alpha^{-1/2}$	$\gg 1$	0,8471		0,6321	1,0000	0,9933	0,0918
∞	$= 0$	0,8471		0,6321	1,0000	0,9933	0,0918

Die im Kolonnenkopf angegebenen Konstanten sind dimensionslose Kombinationen der folgenden Grössen:

D : Massen-Diffusionskoeffizient ($L^2 T^{-1}$)

\mathfrak{D} : Grenzflächen-Diffusionskoeffizient ($L T^{-1}$)

$2L$: Plattendicke (L)

k : Geschwindigkeitskonstante der Zerfallsreaktion (T^{-1})

σ_1 : kleinste Wurzel der Gleichung $\sigma \operatorname{tg} \sigma = \alpha^{-1}$

t' : dimensionslose Zeit $t' = t D L^{-2}$

$-\log T(\lambda, t)$: optische Dichte

$M_2(t_{\log})/M_2(5 t_{\log})$ ist das Verhältnis der Massen der in den Zeitintervallen ($0 < t < t_{\log}$) bzw. ($0 < t < 5 t_{\log}$) total zersetzten Substanz A .

3.3.2. Zur Anwendung dieser Ergebnisse auf Diffusionsexperimente kann man sich an folgende Regeln halten:

a) Man messe die Zeit zwischen Start des Experiments und dem Zeitpunkt t_{\log} , zu welchem $d(-\log T)/d(\log t)$ das Maximum annimmt, zwecks Anwendung von (11).

b) Das Experiment sollte womöglich bis zu Zeiten der Grössenordnung $5 t_{\log}$ verfolgt werden, um $-\log T(\lambda, \infty)$, d. h. den Sättigungswert der optischen Dichte, zuverlässig abschätzen zu können. Es gilt hierbei für fast alle Fälle:

$$-\log T(\lambda, 5 t_{\log}) > 0,99 (-\log T(\lambda, \infty)). \quad (10c)$$

Ausnahmen von (10c) kommen nur vor für $\alpha < 1$ und $3 < \kappa < \alpha^{-2}$, jedoch auch in diesem letzteren Fall ist noch immer (siehe Tabelle 1) $\log T(5 t_{\log})/\log T(\infty) = 0,9746$.

3.3. *Optische Dichte als Funktion von \sqrt{t} .* – 3.3.1. Eine wesentliche Verbesserung der Genauigkeit des ersten Schrittes zur Bestimmung der Konstante α kann mittels einer Darstellung von $-\log T(t)$ gegen t oder \sqrt{t} erzielt werden. Man kann dies aus den Kurvenscharen in Fig. 1 und Fig. 2 erkennen, mittels welcher eine graphische Be-

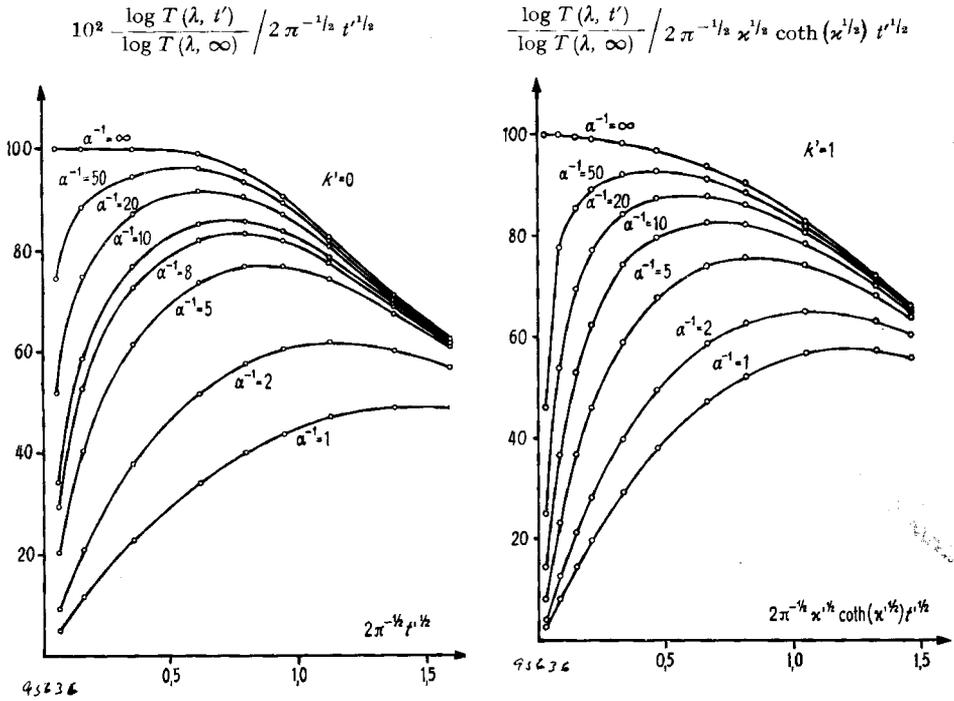


Fig. 1. *Abhängigkeit der optischen Dichte von der Zeit in planparallelen Platten ohne chemische Reaktion*
 Abszisse: $2 \pi^{-1/2} t'^{1/2}$, wo $t' = t D L^{-2}$ die dimensionslose Zeit ist.

Ordinate: Verhältnis $\frac{\text{momentane opt. Dichte}}{\text{Grenzwert der opt. Dichte}}$ dividiert durch Abszisse.

Fig. 2. *Abhängigkeit der optischen Dichte von der Zeit in planparallelen Platten mit Zerfallsreaktion 1. Ordnung*

Abszisse: $2 \pi^{-1/2} \coth(\kappa^{1/2}) t'^{1/2}$, wo $\kappa = k L^2 / D$ dimensionslose Zerfallskonstante und $t' = t D L^{-2}$ dimensionslose Zeit bedeuten.

Ordinate: Verhältnis $\frac{\text{momentane opt. Dichte}}{\text{Grenzwert der opt. Dichte}}$ dividiert durch Abszisse.

Parameter für die ganze Figur: $\kappa = 1$

stimmung derjenigen Zeit t , durchgeführt werden kann, zu welcher $-\log T(\lambda, t)/t^{1/2}$ das (einzig) Maximum annimmt. Die Funktionswerte für eine Anzahl von Werten der Parameter κ (0,1) und α (0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; ∞) sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Sie erlauben eine direkte approximative Bestimmung von α , falls $\kappa < 2$.

3.3.2. Hat man bereits eine Schätzung für den Massendiffusionskoeffizienten D , so kann mittels der Messung von t_r und der Näherungsgleichungen für $0 < \kappa < 1$; $0,02 < \alpha < 1$

$$\alpha \approx 0,5 t_r'^2, t_r' = t_r D L^{-2} \tag{12}$$

eine direkte Abschätzung von α erhalten werden. Für andere Parameterwerte ($\alpha < 0,02$, $\alpha > 1$ oder $\kappa > 1$) sollte die Tabelle 2 erweitert werden. In diesen Fällen, speziell bei $\kappa > 1$, d.h. rascher Zerfallsreaktion, dürften die obigen Annahmen nicht mehr ohne weiteres zutreffen.

3.3.3. Ist κ bekannt und ergibt sich durch grobe Schätzung, dass $\alpha \ll 1$ und $\kappa \gg \alpha^{-2}$, so kann der Diffusionskoeffizient D aus der Relation:

$$D^{1/2} = \pi^{1/2} L [\log T(\lambda, t_r) / \log T(\lambda, \infty)] / 2(\kappa t_r)^{1/2} \coth \kappa^{1/2} \tag{13}$$

abgeschätzt werden.

4. Diskussion. – Mittels der sub 3. angegebenen Gleichungen können grundsätzlich aus bekannten Werten von $\varepsilon(\lambda, t)$, L und der Messung von $\max d(-\log T) / d \log t$ und $\max (-t^{-1/2} \log T(\lambda, t))$, sowie der Zeiten t_{\log} und t_r , Werte von c'_0 , D , \mathfrak{D} und k abgeleitet werden. Die Kurven $d(-\log T(\lambda, t)) / d \log t$ usw. sind langsam schwankende Funktionen der 4 Modell-Parameter, so dass naturgemäss diese direkte Bestimmung sehr genaue Messungen verlangt und praktisch kaum anwendbar ist. Um zu praktisch brauchbaren Schätzungen der Konstanten zu kommen, geben wir zu den sub 3.2 und 3.3 angegebenen Approximationen noch einige Hinweise.

4.1. Die in 3.2.2 b) angegebene Regel liefert erfahrungsgemäss eine gute Approximation für $-\log T(\lambda, \infty)$. Dieser Sättigungswert ist nur dann stark von der Filmdicke $2L$ abhängig, wenn $\kappa < 2$ und $\alpha \kappa \ll 1$. Demzufolge erhält man aus dessen Messung an mindestens 2 Platten verschiedener Dicke c'_0 und κ/D direkt aus (6a), jedoch nur wenn $\alpha \kappa^{1/2} \ll \coth \kappa^{1/2}$.

4.2. Durch Auflösung des transzendenten Gleichungssystems (6a) und $\alpha_1/\alpha_2 = \sqrt{\kappa_2/\kappa_1} = L_2/L_1$ usw. für 3 Filme verschiedener Dicke lassen sich α , κ und c'_0 für einen der Filme bestimmen und hieraus durch Vergleich mit (8) die Grösse t/t' . Daraus folgen dann D , \mathfrak{D} und k .

Tabelle 2. Verhalten von $\frac{\text{optische Dichte}}{\text{Wurzel der Zeit}}$ bei der Zeit t_r als Funktion der Parameter α und κ

α	$\kappa = 0$				$\kappa = 1$		
	$0,5 t_r'^2$	$(\pi^{1/2}/2) t_r'^{-1/2}$	$2 \pi^{-1/2} t_r'^{-1/2}$	$\frac{\log T(\lambda, t_r')}{\log T(\lambda, \infty)}$	$(\pi^{1/2}) t_r'^{-1/2}$	$2 \pi^{-1/2} t_r'^{1/2}$	$\frac{\log T(\lambda, t_r')}{\log T(\lambda, \infty)}$
					$\times \operatorname{tgh}(1)$	$\times \operatorname{coth}(1)$	
					$\times \frac{\log T(\lambda, t_r')}{\log T(\lambda, \infty)}$		
0	0	1	0	0	1	0	0
0,02	0,033	0,965	0,57	0,55	0,93	0,43	0,40
0,05	0,059	0,92	0,66	0,61	0,88	0,59	0,52
0,1	0,098	0,86	0,75	0,645	0,825	0,71	0,59
0,2	0,185	0,77	0,88	0,68	0,76	0,86	0,65
0,5	0,485	0,62	1,12	0,69	0,65	1,05	0,68
1	1,440	0,49	1,45	0,71	0,58	1,20	0,70
∞	∞	0	∞	0,72	0	∞	0,72

Siehe Legende zu Tabelle 1.

4.3. Wird t_{log} an mehreren Filmdicken gemessen, so erhält man nach der in Abschnitt 3.2 angegebenen Methode eine 1. Approximation für α . Im Spezialfall $\alpha \ll 1$ ($\sigma_1^2 \approx \pi^2/4$) und $\kappa < 2$ findet man zuverlässige Werte für D und k mit Hilfe der Gleichung (4). In manchen Anwendungen lässt sich α aus (12) oder D aus (13) berechnen, womit dann besser konsistente Werte von D und k erhalten werden können.

4.4. Schliesslich sei nochmals auf die Annahme optisch nicht absorbierender Zerfallsprodukte hingewiesen, welche bei rascher Zerfallsreaktion die Anwendbarkeit der Methodik stark einschränkt, wenn sie ungenügend erfüllt ist. Immerhin kann öfters bei geeigneter Korrektur für die optische Dichte der Reaktionsprodukte die Anwendbarkeit aufrecht erhalten werden.

Anhang. – Zur Abschätzung des Terms $\mathfrak{Q}^{-1}\{f(p)g(p)\}$ in (7) kann man zunächst benützen, dass (wir schreiben in diesem Abschnitt t statt t')⁶⁾

$$\begin{aligned} F &= \mathfrak{Q}^{-1}\{g(p) \cdot f(p)\} = \mathfrak{Q}^{-1}\left\{-\frac{2\sum e^{-2n\sqrt{\kappa+p}}}{1+\alpha\sqrt{\kappa+p}}\right\} * \mathfrak{Q}^{-1}\left\{\frac{1}{p}\right\} \\ &= 1 * \mathfrak{Q}^{-1}\left\{-\frac{2\sum e^{-2n\sqrt{\kappa+p}}}{1+\alpha\sqrt{\kappa+p}}\right\} \\ &= 1 * e^{-\kappa t'} \mathfrak{Q}^{-1}\left\{-2\frac{\sum e^{-2n\sqrt{p}}}{1+\alpha\sqrt{p}}\right\} \geq -2 \mathfrak{Q}^{-1}\left\{\frac{1}{p} \cdot \frac{\sum e^{-2n\sqrt{p}}}{1+\alpha\sqrt{p}}\right\} \\ &= -2\sum \{\text{Erfc}(n t'^{-1/2}) - e^{-2\alpha^{-1}n + \alpha^{-2}t'} \text{Erfc}(n t'^{-1/2} + \alpha^{-1}t'^{1/2})\} \\ &\geq -2\sum_1^\infty \text{Erfc}(n t^{-1/2}). \end{aligned}$$

Benützt man nun die asymptotische Entwicklung für Erfc x bei $x \rightarrow \infty$ [6]

$$\text{Erfc}(x) = \pi^{-1/2} e^{-x^2} \left[\frac{1}{x} - \frac{1}{2x^3} + 0\left(\frac{1}{x^5}\right) \right],$$

so lässt sich die vorletzte Summe nach einfacher Rechnung wegen der Alternanz der asymptotischen Reihe schreiben als:

$$0 > F(t') \geq -2\pi^{-1/2} \sum_1^\infty \frac{t'^{3/2}}{n(n+t')} e^{-n^2 t'^{-1}} \geq -2\pi^{-1/2} t'^{1/2} \sum_1^\infty n^{-1} e^{-n^2 t'^{-1}} \quad (9')$$

Wir danken den Gesellschaften KONINKLIJKE OLIE/SHELL und F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE für Stipendien, die die Ausführung dieser Arbeit ermöglichten (A. v. T.). Ferner danken wir dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekte Nr. 1284, 1948) für teilweise Unterstützung der experimentellen Untersuchungen.

SUMMARY

The kinetics of a process is considered which consists of simultaneous diffusion and first order decay reaction of a substance within thin slabs. Several formulas, tables and graphs are given which may be useful for the determination of the relevant constants of the model, *i.e.* surface and bulk diffusion coefficients \mathfrak{D} and D , and rate constant k respectively. For this model it is shown that the saturation value of optical density may rather easily be estimated from a plot of optical density vs logarithm of time t (see table 1).

⁶⁾ Diese Art der Abschätzung wird nahegelegt durch die TAUBER'schen Sätze über die Asymptotik der Originalfunktion, siehe z.B. [7].

If only one slab is used, the constants may be calculated from two extreme values, *e.g.* appearing in plots of optical density vs logarithm of time or optical density divided by square root of t vs t .

However, it is more convenient to derive the constants from measurements on two slabs of different thickness, and a procedure is given which allows reliable estimation of all three constants as well as the limit of concentration after long times have elapsed, *i.e.* the saturation concentration.

Some special methods are described which allow derivation of quick information, in particular for the case where bulk diffusion is dominant over surface diffusion and decay.

Eidg. Technische Hochschule.
Laboratorium für Physikalische Chemie, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Siehe z.B. R. M. BARRER, *Diffusion in and through solids*, Cambridge 1959, und F. GRÜN *et al.*, *Helv. physica Acta* **32**, 339 (1959); *Helv.* **43**, 1068 (1960); **44**, 2159 (1961).
- [2] A. VAN TETS & H. GÜNTHARD, *Helv.* **44**, 1356 (1961).
- [3] Siehe z.B. J. C. JAEGER & H. S. CARSLAW, *Conduction of Heat in Solids*, Oxford 1947.
- [4] A. ERDÉLYI, W. MAGNUS, F. OBERHETTINGER & F. G. TRICOMI, *Bateman Manuscript Project, Tables of Integral-Transforms*, Vol. 1, Chapter IV, p. 129ff.
- [5] E. LANDOLT, Diplomarbeit 1962, ETH Zürich.
- [6] A. ERDÉLYI, W. MAGNUS, F. OBERHETTINGER & F. G. TRICOMI, *Bateman Manuscript Project, Higher Transcendental Functions*, McGraw-Hill Book Company, New York 1953, Bd. 2, p. 147ff.
- [7] G. DOETSCH, *Theorie und Anwendung der LAPLACE-Transformation*, Dover Publications, New York 1943, p. 203ff.

189. Diffusion von Azulen in Kunststoffolien

von A. van Tets und Hs. H. Günthard

(8. VII. 64)

1. Einleitung. – Beim Studium der Elektronenspektren von Azulen und drei seiner deuteriumsubstituierten Modifikationen in festen Lösungen untersuchten wir die Eignung von Kunststoffolien als Matrize. Es stellte sich heraus, dass Azulen in Teflon-, Copolyn- und Polythen-Folien feste Lösungen bildet, welche Spektren mit gut aufgelöster Schwingungsstruktur zeigen. Die Untersuchung der Kinetik und Thermodynamik des Lösungsprozesses ergab merkliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Plasticfolien, über die wir nachstehend berichten. Insbesondere in Polythen spielt sich simultan mit dem Diffusionsprozess auch eine irreversible Zerfallsreaktion zu unbekanntem Produkten ab. Der Lösungsprozess selber ist in allen untersuchten Kunststoffen reversibel.

2. Experimentelles. – 2.1. Zur Messung der Kinetik des Auflösungsprozesses von gasförmigem Azulen in Folien verschiedener Dicke aus Copolyn, Teflon und Polyäthylen wurden die Folien in 2-mm-Quarzzellen aufgestellt, welche als Bodenkörper Azulen oder Azulen- d_2 -(1,3) enthielten. Die Zellen wurden nach Einbringen der Folien sofort verschlossen in ein ZEISS-Spektrophotometer, Modell PMQ II, mit thermostatiertem Küvettengehäuse gebracht und dort belassen. In regelmässigen Zeitabständen wurde die optische Dichte $D(\lambda, t) = -\log T(\lambda, t)$ bei bestimmten Wellenlängen λ und konstanter Temperatur zwischen 25 und 40°C gemessen.