

Totalreflexion an elektrochemischen Grenzschichten

Von H. NASSENSTEIN

Aus der Abteilung für Angewandte Physik der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen
(Z. Naturforsch. 17 a, 8–17 [1962]; eingegangen am 8. Mai 1961)

In elektrochemischen Grenzschichten geeigneter Lösungen können auf elektrischem Wege so große Änderungen des Brechungsindex erzeugt werden, daß es in einem großen Winkelbereich zur Totalreflexion des Lichtes an einer solchen Grenzschicht kommen kann. Nach Berechnung des Konzentrationsverlaufes in der Umgebung einer stromdurchflossenen Membran werden die optischen Wirkungen der Grenzschicht bei der Totalreflexion behandelt. Bei geeigneter Versuchsführung sollte sich eine scharfe Grenzkannte der Totalreflexion ausbilden, die in Richtung kleinerer Einfallswinkel wandert. Anschließend wird über Versuche berichtet, die die abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten recht gut bestätigen. Die zeitliche Ausbildung der elektrochemischen Grenzschicht an einer stromdurchflossenen Membran läßt sich nach der beschriebenen Methode unmittelbar verfolgen, es lassen sich auch Rückschlüsse auf physikalische und elektrochemische Konstanten der Lösung ziehen.

In vorhergehenden Arbeiten^{1, 2} wurde über ein neues elektrooptisches Verfahren berichtet, das auf den Konzentrationsänderungen in elektrochemischen Grenzschichten beruht. Diese Konzentrationsänderungen führen in geeigneten Lösungen zu großen Änderungen der optischen Eigenschaften, besonders des Brechungsindex und der Absorptionskonstante. So lassen sich in einer relativ dünnen Schicht Änderungen des Brechungsindex von der Größenordnung 0,1 erzielen, die man nach verschiedenen optischen Methoden sichtbar machen kann. Besonders günstig sind die hier vorliegenden Verhältnisse für eine Totalreflexion des Lichtes, bei der es gerade auf relativ große Brechungsindex-Änderungen ankommt, die wegen der geringen Eindringtiefe des Lichtes in das optisch dünnere Medium auch nur eine sehr geringe Schichtdicke zu erfassen brauchen. In dieser Arbeit werden nun die elektrochemischen Vorgänge und ihre Wirkungen auf die Totalreflexion des Lichtes theoretisch und experimentell untersucht.

I. Theoretischer Teil

1. Der Konzentrationsverlauf in der Diffusionsschicht³

Die wichtigsten optischen Wirkungen der elektrochemischen Grenzschicht sowohl bei der Totalreflexion des Lichtes wie auch bei anderen Methoden beruhen auf den Änderungen des Brechungsindex. Da der Brechungsindex der für das Verfahren ge-

eigneten Lösungen im wesentlichen durch die Konzentration bestimmt wird, ist die Ermittlung des Konzentrationsverlaufes in der Diffusionsschicht das erste Grundproblem, das gelöst werden muß. Die verschiedenen optischen Methoden ergeben jeweils eine verschiedene Abhängigkeit der Lichtintensität von dem Konzentrationsverlauf.

Wir betrachten nun eine der für das Verfahren geeigneten Lösungen, d. h. eine Flüssigkeit, die eine bestimmte Konzentration von „Teilchen“ (Ionen, Mizellen, Kolloidteilchen o. a.) enthält. Die Teilchen seien negativ geladen, ihre Ladung wird kompensiert durch eine gleichgroße positive Ladung, die in Form einer Raumladungswolke jedes Teilchen umgibt. Die Konzentration aller sonstigen Ionen in der Lösung sei sehr klein gegen die Konzentration der Teilchen und ihrer Gegenionen. Die Lösung befindet sich in einer zylindrischen Zelle, die Achse des Zylinders wird als x -Achse genommen. An der Stelle $x = 0$ befindet sich senkrecht zur Zylinderachse eine Membran, an der bei Stromfluß die optisch wirksamen Konzentrationsänderungen erzeugt werden. Die Membran ist für die Teilchen undurchlässig, für die Gegenionen aber durchlässig. Unter diesen Voraussetzungen erfolgt der gesamte Stromtransport durch die Grenzfläche Membran/Lösung nur durch die Gegenionen, die Membran verhält sich also wie eine bezüglich der Gegenionen reversible Elektrode⁴. Somit kann die Theorie der Diffusionspolarisation zur Ermittlung des Konzentrationsverlaufes herangezogen werden. Für den Transport der Ladungsträger

¹ H. NASSENSTEIN, Naturwiss. 48, 214 [1961].

² H. NASSENSTEIN, Z. angew. Phys. 13, 517 [1961].

³ Unter „Diffusionsschicht“ ist im folgenden stets das gesamte Raumgebiet zu verstehen, in dem die Konzentration

einen vom Ausgangszustand der Lösung c_0 abweichenden Wert besitzt.

⁴ Man vgl. hierzu auch: J. FRILETTE, J. Phys. Chem. 61, 168 [1957].



(Teilchen und Gegenionen) zur Membran hin und von dieser weg gibt es grundsätzlich 3 Möglichkeiten:

- Wanderung im elektrischen Feld,
- Diffusion,
- Konvektion.

Die Anordnung soll nun so getroffen sein, daß Konvektionsströmungen nicht stattfinden. Der Transport kann dann nur noch durch die Mechanismen a) und b) erfolgen. Wenn man die weitere Voraussetzung macht, daß die Überföhrungszahlen von Teilchen und Gegenionen und die Diffusionskonstante konzentrationsunabhängig sind, läßt sich das Problem, wie ROSEBRUGH und MILLER⁵ gezeigt haben, auf die Lösung der Differentialgleichung für die Diffusion zurückführen

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

c ist die Konzentration des Kolloidelektrolyten (Teilchen und Gegenionen), die wir stets in g/cm^3 rechnen wollen. D ist die Diffusionskonstante des Kolloidelektrolyten; diese ist zu unterscheiden von den Diffusionskonstanten der Teilchen D_T und der Gegenionen D_J , wie sie etwa bei Überschuß eines Fremdelektrolyten zu beobachten sind⁶. Wenn zur Zeit $t=0$ ein konstanter Strom (Stromdichte $i \text{ A/cm}^2$) eingeschaltet wird, erhält man mit der Anfangsbedingung

$$c = c_0 \quad \text{für } t=0; \quad x > 0 \quad (2)$$

und den Randbedingungen

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c = c_0 \quad \text{für } t > 0; \quad x \rightarrow \infty \quad (3)$$

$$\text{und} \quad D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = h n_- i \quad (4)$$

$$\text{mit} \quad h = (1/Q) + (M/z_+ F) \quad (5)$$

für den Konzentrationsverlauf in der Diffusionsschicht zur Zeit t ⁸:

$$c = c_0 - \frac{2 h n_-}{\sqrt{\pi D}} i \sqrt{t} \cdot f(\zeta) \quad (6)$$

mit

$$f(\zeta) = 2 \zeta \int_0^{\zeta} \exp[-u^2] du + \exp[-\zeta^2] - \sqrt{\pi} \cdot \zeta \quad (7)$$

und

$$\zeta = x / (2 \sqrt{D t}) \quad (8)$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß alle Teilchen gleich groß sind und die gleiche „effektive“ Ladung⁹ Q Coulomb pro Gramm tragen; n_- ist die Überföhrungszahl der Teilchen, M das Atom- bzw. Molekulargewicht der Gegenionen, z_+ ihre Wertigkeit und F die FARADAYSche Zahl. Die Konzentration an der Membran $c_{x=0}$ ergibt sich zu

$$c_{x=0} = c_0 - (2 h n_- / \sqrt{\pi D}) i \sqrt{t} \quad (9)$$

Sie wird Null nach der Zeit t_0 , die in der Elektrochemie als Transitionszeit bekannt ist

$$t_0 = c_0^2 \pi D / (4 h^2 n_-^2 i^2) \quad (10)$$

Maximal bis zu dieser Zeit ist Gl. (6) gültig. Die Funktion $f(\zeta)$, die bei KLEMM⁸ mit $\psi(z)$ bezeichnet und dargestellt ist, kann zur Ermittlung des Konzentrationsverlaufs bei vorgegebenen Bedingungen benutzt werden.

Setzt man für t_0 einen Wert von 16 sec (wie er experimentell realisierbar ist), für die Diffusionskonstante $D = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, so erhält man einen Konzentrationsverlauf c/c_0 , wie er in Abb. 1 für die Zeiten $t = 1 \text{ sec}$, 4 sec , 9 sec und 16 sec dargestellt ist. Die Darstellung zeigt zunächst, daß der Konzentrationsgradient an der Stelle $x = 0$ natürlich konstant bleibt, wie die Randbedingung (4) fordert. Die

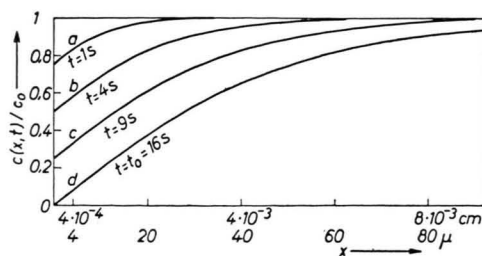


Abb. 1.

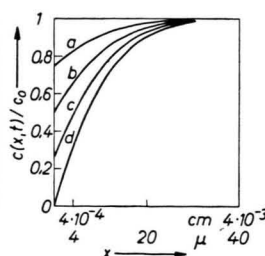


Abb. 2.

Abb. 1. Der Konzentrationsverlauf $c(x)/c_0$ für verschiedene Zeiten t bei konstantem t_0 ; $t_0 = 16 \text{ sec}$; $D = 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. Kurve a: $t = 1 \text{ s}$, b: $t = 4 \text{ s}$, c: $t = 9 \text{ s}$, d: $t = t_0 = 16 \text{ s}$.

Abb. 2. Der Konzentrationsverlauf $c(x)/c_0$ für verschiedene Werte von t_0 bei konstantem t ; $t = 1 \text{ sec}$; $D = 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. Kurve a: $t_0 = 16 \text{ s}$, $i = i_0$; b: $t_0 = 4 \text{ s}$, $i = 2 i_0$; c: $t_0 = 1,78 \text{ s}$, $i = 3 i_0$; d: $t_0 = 1 \text{ s}$, $i = 4 i_0$.

⁵ T. R. ROSEBRUGH u. W. LASH MILLER, J. Phys. Chem. **13**, 816 [1910].

⁶ Näheres siehe: J. M. KOLTHOFF u. J. J. LINGANE, Polarography, Interscience Publ. Inc., New York, London 1952; bes. S. 50 ff.

⁷ Man vgl. hierzu auch: H. F. WEBER, Wied. Ann. Phys. Chem. **7**, 536 [1879].

⁸ A. KLEMM, Z. Phys. **123**, 10 [1944].

⁹ Vgl. G. KORTÜM, Lehrbuch der Elektrochemie, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1957, S. 382.

Konzentration an der Membran-Grenzfläche ($x=0$) fällt gemäß Gl. (9) nach einem \sqrt{t} -Gesetz ab, d. h. der erste Abfall erfolgt relativ schnell — so ist eine Konzentration von $0,5 c_0$ bereits nach 4 sec erreicht —, der restliche Abfall erfordert aber zunehmend längere Zeiten. Dabei erstreckt sich das Gebiet geringerer Konzentration immer weiter in die Lösung hinein; so ist z. B. für $t=t_0$ noch in 80μ Entfernung von der Membran $c \approx 0,9 c_0$. Abb. 2 zeigt den Konzentrationsverlauf für eine feste Zeit $t=1$ sec, aber verschiedene Stromdichten i . Je größer die Stromdichte ist, um so steiler ist auch der Konzentrationsgradient an der Membran [vgl. Gl. (4)]; die von den Konzentrationsänderungen erfaßte Schicht, die Diffusionsschicht, hat aber hier in allen 4 Fällen nahezu die gleiche Dicke.

2. Die optischen Verhältnisse in der Diffusionsschicht

Wenn die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Konzentration der Lösung bekannt ist, läßt sich aus Gl. (6) der Verlauf des Brechungsindex in der Diffusionsschicht berechnen. Der einfachste Fall liegt vor, wenn der Brechungsindex eine lineare Funktion der Konzentration ist, wenn also gilt:

$$n = n_0 + a c. \quad (11)$$

Hierbei ist n_0 der Brechungsindex des reinen Dispersionsmittels und a die als konstant vorausgesetzte Größe

$$a = \partial n / \partial c. \quad (12)$$

Wir können uns hier auf die Behandlung dieses Falles beschränken, da die meisten der bei den Versuchen benutzten Lösungen in einem weiten Konzentrationsbereich mit guter Annäherung der Gl. (11) gehorchen. Dann ergibt sich der Brechungsindex in der Diffusionsschicht zu

$$n = n_0 + a c_0 - (2 a h n_- / \sqrt{\pi D}) i \sqrt{t} f(\zeta) \quad (13)$$

$$\text{oder, da} \quad n_0 + a c_0 = n_S \quad (14)$$

der Brechungsindex der Lösung ist,

$$n = n_S - (2 a h n_- / \sqrt{\pi D}) i \sqrt{t} f(\zeta). \quad (15)$$

Die Änderung des Brechungsindex in der Diffusionsschicht führt nun zu einer Änderung des Reflexionskoeffizienten der Grenzfläche Membran-Lösung; wird diese mit einem konvergenten Lichtbündel bestrahlt, so kommt es zu Änderungen der reflektier-

ten und durchgelassenen Intensität, wie sie früher² beschrieben wurden. Den zeitlichen Ablauf dieser Vorgänge wollen wir nun näher untersuchen.

Wir nehmen an, daß die Membran denselben Brechungsindex (n_M) besitzt wie die Lösung, also:

$$n_M = n_S. \quad (16)$$

Alles Licht, was auf die Grenzfläche Membran-Lösung auftrifft, geht zunächst ohne Brechung und Reflexionsverluste durch. Bei Stromfluß findet nun gemäß Gl. (15) eine Erniedrigung des Brechungsindex in der Grenzschicht statt, die für große Einfallswinkel zur Totalreflexion führen kann. Aus der Theorie der Totalreflexion ist bekannt¹⁰, daß das Licht eine gewisse Tiefe in das dünnere Medium eindringt und sich als inhomogene Oberflächenwelle längs der Grenzfläche ausbreitet. Damit es zur Totalreflexion kommt, muß also nicht nur der Brechungsindex des optisch dünneren Mediums hinreichend klein, sondern auch seine Schichtdicke groß genug sein. Ist die letztere Bedingung nicht erfüllt, so spricht man von veränderter Totalreflexion¹¹ (engl. "frustrated total reflection"). Die Eindringtiefe des Lichtes in das dünnere Medium hängt von der Wellenlänge, dem Polarisationszustand, dem Einfallswinkel des Lichtes und dem Verhältnis der Brechungsindizes ab, sie liegt aber i. allg. in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes. Für den beobachtbaren Grenzwinkel der Totalreflexion kommt es demnach auf die Größe des Brechungsindex in einer Schicht dieser Dicke an.

Die Theorie der Totalreflexion an einer Schicht mit inhomogenem Brechungsindex, wie sie hier vorliegt, ist i. allg. recht kompliziert. Wenn die Eindringtiefe des Lichtes jedoch klein ist gegen die Dicke der Diffusionsschicht, kann man die Brechungsindex-Unterschiede in der Schicht, in der die inhomogene Oberflächenwelle eine merkliche Amplitude besitzt, vernachlässigen. Das Problem läßt sich dann zurückführen auf den einfachen Modellfall der Totalreflexion an der Grenzfläche zweier Medien, von denen das eine einen zeitlich veränderlichen Brechungsindex besitzt.

Die Dicke der Diffusionsschicht unter Versuchsbedingungen, wie sie hier typisch sind, ersieht man aus den Abb. 1 und 2. Als Maß für die Eindringtiefe des Lichtes soll die Schichtdicke angegeben werden, bei der 90% der auf die Grenzfläche fallenden

¹⁰ CL. SCHAEFER, Einführung in die theoretische Physik, Band III, 1. Teil, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1949, S. 406.

¹¹ Näheres siehe z. B.: F. GOOS u. H. HÄNCHEN, Ann. Phys., Lpz. 43, 383 [1943].

Strahlung totalreflektiert werden. Diese läßt sich aus den Formeln für die Totalreflexion an dünnen Lamellen¹² berechnen, wenn die Lösungsgrenzschicht als planparallele Schicht mit dem konstanten Brechungsindex $n_{x=0}$ angesehen wird, die sich zwischen Membran und der übrigen Lösung ($n_M = n_S$) befindet. Für eine Wellenlänge von $600 \text{ m}\mu$, einen Einfallswinkel φ von 80° und unpolarisierte Strahlung erhält man, wenn der Brechungsindex der Membran $n_M = 1,41$, der der Lösungsgrenzschicht $1,34$ beträgt, eine Schichtdicke von rund $450 \text{ m}\mu$. Für kleinere Einfallswinkel und geringere Unterschiede des Brechungsindex wird diese Schichtdicke größer; als Extrem sei der Wert für $n_M = 1,41$ und $n_{x=0} = 1,396$ beim Grenzwinkel der Totalreflexion ($\varphi = 81^\circ 52'$) angegeben: Die Schichtdicke beträgt dann $2,9 \mu$.

Wie diese Zahlen zeigen, ist die Eindringtiefe des Lichtes i. allg. klein gegen die Dicke der Diffusionsschicht, wenn nicht mit zu großer Stromdichte gearbeitet wird [s. Gl. (4)]. Wir wollen uns hier auf die Behandlung dieses Falles beschränken.

Für den Brechungsindex der optisch wirksamen Schicht kann man dann den Wert an der Membrangrenzfläche ($n_{x=0}$) einsetzen. Dieser ergibt sich aus Gl. (15) zu

$$n_{x=0} = n_S - (2 a h n_- / \sqrt{\pi D}) i \sqrt{t} \quad (17)$$

$$\text{oder} \quad \Delta n = n_S - n_{x=0} = C i \sqrt{t} \quad (18)$$

$$\text{mit} \quad C = 2 a h n_- / \sqrt{\pi D}. \quad (19)$$

Mit (10) kann man auch schreiben

$$\Delta n = \Delta n_0 \cdot \sqrt{t/t_0}, \quad (20)$$

$$\text{wenn man} \quad \Delta n_0 = n_S - n_0 \quad (21)$$

setzt. Die Abnahme des Brechungsindex in der optisch wirksamen Schicht erfolgt also, gemäß dem \sqrt{t} -Gesetz, zunächst schneller und dann langsamer. Nun war früher² schon darauf hingewiesen worden, daß durch die ersten relativ kleinen Änderungen des Brechungsindex ein viel größerer Winkelbereich totalreflektiert wird als durch dieselben absoluten Änderungen des Brechungsindex im weiteren Verlauf des Versuches, wenn die Brechungsindizes von Membran und Grenzschicht schon verschieden sind. Beide Effekte verstärken sich also und führen dazu, daß zu Beginn des Versuches sehr schnell ein großer

Winkelbereich totalreflektiert wird, der dann nur noch langsam größer wird.

Jedem Wert des Brechungsindex in der Grenzschicht entspricht ein bestimmter Grenzwinkel der Totalreflexion φ_{gr} :

$$\sin \varphi_{gr} = n_{x=0} / n_M \quad (22)$$

oder, wenn man den Wert für $n_{x=0}$ einsetzt und $n_M = n_S$ setzt:

$$\sin \varphi_{gr} = 1 - (2 a h n_- / n_S \sqrt{\pi D}) i \sqrt{t}. \quad (23)$$

Bei den weiter unten beschriebenen Versuchen wird nun eine Anordnung benutzt, wie sie schematisch in Abb. 3 a dargestellt ist: Die Konzentrationsänderungen werden erzeugt in der Lösung S an einer horizontalen Membran M, die in einer Glasküvette G von quadratischem Querschnitt gespannt ist. Bei den meisten Lösungen entsteht bei Stromfluß oberhalb der Membran die spezifisch schwerere Verarmungsschicht V, unterhalb die spezifisch leichtere Anreicherungsschicht A. Das Licht fällt von der Seite her auf die Glasküvette, tritt in die Lösung S ein und wird in der Membran an der Grenzfläche Membran/Verarmungsschicht nach Maßgabe des Brechungsindex der Grenzschicht mehr oder weniger totalreflektiert. Der oben angegebene Grenzwinkel der Totalreflexion φ_{gr} ist dann in der Membran gegen die Längsachse der Küvette, die gleichzeitig die Normale auf die Membranebene darstellt, zu messen (siehe Abb. 3 b). Der tatsächlich

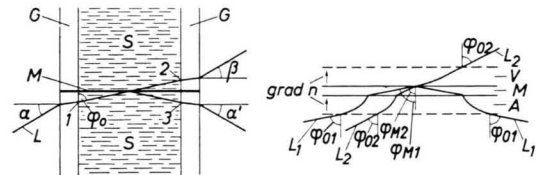


Abb. 3. Schema des Strahlenverlaufs.

- a) Gesamtübersicht b) Der Strahlenverlauf in der Nähe der Membran.
Es ist immer $\alpha = \alpha' = \beta$, wenn an den Ein- und Austrittsstellen 1, 2, 3 der Strahlen die Lösung S den gleichen Brechungsindex n_S besitzt. Für den Strahl L_1 ist $\varphi_M > \varphi_{gr}$, für den Strahl L_2 ist $\varphi_M < \varphi_{gr}$. Wegen $n_M = n_S$ ist für beide Strahlen $\varphi_0 = \varphi_M$.

G=Glasküvette, M=Membran, S=Lösung („Steuerflüssigkeit“), L=Lichtstrahlen, A=Anreicherungsschicht, V=Verarmungsschicht.

beim Versuch beobachtete Grenzwinkel ist aber der außerhalb der Küvette in Luft auftretende Winkel α'_{gr} bzw. β_{gr} . Bei der Berechnung von α'_{gr} bzw. β_{gr} aus φ_{gr} ist außer den Brechungen an den Grenzflä-

¹² CL. SCHAEFER u. F. GROSS, Ann. Phys., Lpz. 32, 648 [1910].

chen Glas/Lösung und Lösung/Membran auch die Ablenkung des Lichtes in der inhomogenen Verarmungs- und Anreicherungsschicht zu berücksichtigen. Da aber hier eine ebene Schichtung vorliegt, nehmen die Gesetze der Lichtfortpflanzung durch inhomogene Medien eine besonders einfache Form an¹³: Der Gradient des Brechungsindex fällt zusammen mit der Längsachse der Küvette. Der Neigungswinkel φ eines Strahles gegen die Längsachse der Küvette an einer beliebigen Stelle der Steuerflüssigkeit hängt dann nur von dem Brechungsindex n an der betrachteten Stelle ab.

$$\sin \varphi = K/n \quad (K = \text{Konstante}). \quad (24)$$

Ein Lichtstrahl, der außerhalb der Anreicherungsschicht A unter einem Winkel φ_0 in die Steuerflüssigkeit eintritt, d. h. an einer Stelle, wo diese den Brechungsindex n_S besitzt, trifft in der Membran auf die Grenzfläche Membran/Verarmungsschicht unter einem Winkel φ_M auf

$$\sin \varphi_M = (n_S/n_M) \sin \varphi_0; \quad (25)$$

dieser ist also unabhängig von dem Brechungsindex-Verlauf in der dazwischenliegenden Diffusionsschicht A. Analoges gilt auch für alle reflektierten und durchtretenden Lichtstrahlen, sofern diese nur an solchen Stellen in die Lösung eintreten bzw. diese verlassen, die außerhalb der Diffusionsschichten A bzw. V liegen. Für alle diese Strahlen erhält man unter Berücksichtigung von

$$\sin \varphi_{0 \text{ gr}} = n_{x=0}/n_S \quad (26)$$

$$\text{und} \quad \sin \alpha'_{\text{gr}} = n_S \cos \varphi_{\text{gr}}, \quad (27)$$

$$\sin^2 \alpha'_{\text{gr}} = \sin^2 \beta_{\text{gr}} = n_S^2 - n_{x=0}^2. \quad (28)$$

Mit Gl. (20) folgt daraus:

$$\sin^2 \alpha'_{\text{gr}} = 2 n_S \Delta n_0 \sqrt{t/t_0} - (\Delta n_0)^2 (t/t_0). \quad (29)$$

Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, gilt diese Gleichung auch dann, wenn $n_M > n_S$ ist; geändert wird dann nur die FRESNELSche Reflexion.

Wenn $\Delta n_0 \leq 5 \cdot 10^{-2}$ ist, wird

$$\frac{(\Delta n_0)^2 t/t_0}{2 n_S \Delta n_0 \sqrt{t/t_0}} < 2 \cdot 10^{-2} \quad \text{mit} \quad \frac{t}{t_0} \leq 1$$

$$\text{und} \quad n_0 = 1,333. \quad (30)$$

In diesem Fall kann man mit einem Fehler von

weniger als 2% das zweite Glied auf der rechten Seite von Gl. (29) vernachlässigen und erhält dann

$$\sin \alpha'_{\text{gr}} \approx \sqrt{2 n_S \Delta n_0} \sqrt{t/t_0}. \quad (31)$$

Die Zunahme des Sinus des Grenzwinkels der Totalreflexion erfolgt also nahezu proportional $\sqrt{t/t_0}$, demnach sollte der Grenzwinkel α'_{gr} zu Beginn des Versuches sehr steil ansteigen.

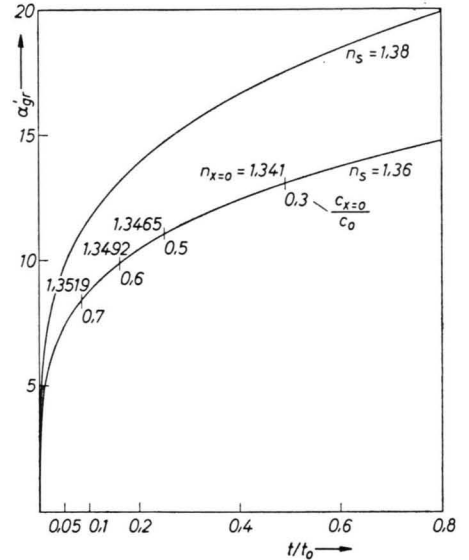


Abb. 4. Die Abhängigkeit des Grenzwinkels der Totalreflexion α'_{gr} von der Zeit für $n_S = 1,36$ und $n_S = 1,38$.

In Abb. 4 ist der Winkel α'_{gr} als Funktion der Zeit aufgetragen für zwei Werte von n_S : 1,36 und 1,38. Zur besseren Verdeutlichung der Vorgänge sind an die Kurve für $n_S = 1,36$ in 4 Punkten die zugehörigen Werte für $c_{x=0}/c_0$ sowie für $n_{x=0}$ angeschrieben. Dadurch erkennt man besonders gut, daß die erste relativ kleine Konzentrationsänderung von c_0 auf $0,7 c_0$ in sehr kurzer Zeit ($< 0,1 t_0$) erfolgt, daß durch diese Änderung aber bereits mehr als die Hälfte des insgesamt möglichen Winkelbereiches ($8,4$ von $15,6^\circ$) angesteuert wird.

Kurven eines solchen Typus sind also zu erwarten, wenn man den Grenzwinkel der Totalreflexion als Funktion der Zeit registriert, sofern die oben angeführten Voraussetzungen elektrochemischer und optischer Art zutreffen. Umgekehrt kann man aus diesen Kurven auch gemäß Gl. (28) den Verlauf des Brechungsindex an der Membran $n_{x=0}$ als Funktion der Zeit berechnen. Über solche Versuche wird im nächsten Abschnitt berichtet.

¹³ R. GANS, in WIEN-HARMS: Handbuch der Experimentalphysik, Band XIX, S. 341, Akademie-Verlag, Leipzig 1928.

II. Experimenteller Teil

1. Versuchsanordnung und -Methode

Zur Ermittlung des Grenzwinkels der Totalreflexion als Funktion der Zeit wurde folgende Versuchsanordnung benutzt (siehe Abb. 5): Zwischen zwei Spiegelglasküvetten 1 mit quadratischem Querschnitt (freie

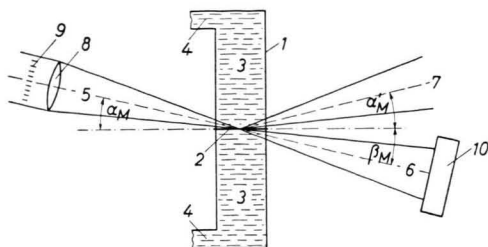


Abb. 5. Schema der Versuchsanordnung. 1 Spiegelglas-Küvette, 2 Membran, 3 Steuerflüssigkeit, 4 Flüssigkeitsbrücken zu den Elektroden, 5 einfallendes Lichtbündel, 6 durchgehendes Lichtbündel, 7 reflektiertes Lichtbündel, 8 Linse, 9 Skala, 10 Registriervorrichtung.

Querschnittsfläche 1 cm^2) wird die mittels eines Spannrings vorgespannte Membran 2 eingespannt. Zur Vermeidung von Konvektionsströmungen wird die Zelle in vertikaler Lage, also mit horizontaler Membran, betrieben, und zwar so, daß bei Stromfluß eine stabile Schichtung auftritt, d. h. daß die spezifisch schwerere Schicht oberhalb der Membran, die spezifisch leichtere unterhalb der Membran entsteht. Die Glasküvetten 1 sind gefüllt mit der Lösung 3 („Steuerflüssigkeit“), die über Flüssigkeitsbrücken 4 mit den Elektroden in Verbindung steht. Die Zelle mit Spannvorrichtung ist auf einem vertikalen, um eine horizontale Achse drehbaren Teilkreis montiert. Ein konvergentes Lichtbündel 5 wird nun so auf die Membran gerichtet, daß der Brennpunkt auf der Membran liegt. Wenn die Grenzschicht mit dem kleineren Brechungsindex, die hier i. allg. mit der Verarmungsschicht identisch ist, unterhalb der Membran liegt, fällt das Licht von oben her ein, so wie es in Abb. 5 dargestellt ist; liegt die Verarmungsschicht aber oberhalb der Membran – und das ist dann der Fall, wenn sie spezifisch schwerer ist –, dann fällt das Licht, anders als in der Zeichnung, von unten her auf die Membran, so daß die Totalreflexion stets in der Membran an der Grenzfläche Membran/Verarmungsschicht erfolgt. Die Achse des Lichtbündels bildet mit einer zur Membran parallelen Ebene außerhalb der Küvette in Luft den Winkel α_M . In der schematischen Darstellung von Abb. 5 ist die Brechung des Lichtes an den Eintritts- und Austrittsflächen der Glasküvette nicht berücksichtigt, so daß dort der Winkel α_M durch die Membran und die Achse des einfallenden Bündels unmittelbar dargestellt wird. Im parallelen Strahlengang des einfallenden Lichtes vor der Linse 8 befindet sich eine Skala 9 und ein Spalt (hier nicht gezeichnet), dessen Kanten parallel zur Zeichenebene liegen. Im allgemeinen wird das durch die Membran hindurchtretende divergente Bündel 6 für die Messung benutzt, in seltenen

Fällen auch das reflektierte Bündel 7. In der Brennebene einer Linse können die Bündel verschiedenen Austrittswinkels β getrennt werden. Es erwies sich jedoch als vorteilhafter, das Bündel 6 direkt auf die Registriervorrichtung 10 fallen zu lassen; bei guter optischer Justierung des einfallenden Lichtes trat durch eine Linsenabbildung auf der Austrittsseite keine merkliche Verbesserung der Schärfe mehr ein. Außerdem konnte man ohne Linse den Abbildungsmaßstab durch Änderung des Abstandes Registriervorrichtung – Küvette sehr einfach den jeweiligen Erfordernissen anpassen. So kann man die Registriervorrichtung auch so nahe an die Glasküvette heranbringen, daß durchgehendes und reflektiertes Licht gleichzeitig erfaßt werden.

Aufgabe der Registriervorrichtung 10 ist es, die Änderung des Grenzwinkels der Totalreflexion auf photographischem Papier direkt zu registrieren. Hierzu wird das Photopapier auf eine Walze aufgespannt, die von einem Synchronmotor über ein Getriebe angetrieben wird, so daß das Photopapier sich senkrecht zur Zeichenebene bewegt. Die Walze wird umhüllt von einem Zylinder mit einem abdeckbaren Spalt, durch den das Licht auf das Photopapier fällt; bei der Anordnung nach Abb. 5 befindet sich der Spalt in der Zeichenebene. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Walze beträgt 1 min^{-1} , der Walzenumfang $12,12 \text{ cm}$, die Vorschubgeschwindigkeit des Papiers somit rund 2 mm/sec .

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden mit Weißlicht durchgeführt. Auf Grund der spektralen Empfindlichkeit des benutzten Photopapiers (Agfa, Bromsilber-Registrierpapier) wurde jedoch nur der Blauanteil ($\lambda < 480 \text{ m}\mu$) registriert. Der geringe Gehalt des Glühlichtes an ultravioletten Strahlen, die Absorption der Glasteile sowie die hohe Extinktion der Steuerflüssigkeit im ultravioletten Gebiet führen dazu, daß im wesentlichen der Wellenlängenbereich zwischen 400 und $480 \text{ m}\mu$ zur Wirkung kommt. Versuche mit monochromatischem Licht ergaben keine wesentliche Verbesserung, wegen der größeren Kohärenzlänge¹⁴ traten dann aber, besonders im reflektierten Licht, durch die Reflexion an der Vorder- und Rückseite der Membran störende Interferenzstreifen auf.

Ein Versuch spielt sich nun i. allg. in folgender Weise ab: Nach Füllung der Zelle und Anschluß der Elektroden wird die Apparatur optisch justiert, Photopapier in die Registrierkamera eingelegt und diese in die Apparatur eingesetzt. Nun wird der Motor der Kamera eingeschaltet, der Verschlusspalt geöffnet und sofort danach Spannung an die Zelle gelegt. Unter dem Einfluß des durch die Zelle fließenden Stromes bildet sich in bekannter Weise an der Membran die Verarmungsschicht aus, deren Brechungsindex $n_x=0$ mit der Zeit absinkt. Hierdurch werden in zunehmendem Maße Strahlen mit größerem Einfallswinkel α totalreflektiert, im durchgehenden Licht also die entsprechenden Winkelbereiche β ausgelöscht. Es sollte somit bei Aussteuerung der Zelle im durchgehenden und im

¹⁴ Siehe z. B. L. BERGMANN u. CL. SCHAEFER, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band III, 1. Teil, Springer-Verlag, Berlin 1956, S. 229.

reflektierten Licht eine relativ scharfe Hell-Dunkel-Kante in Richtung zunehmenden Austrittswinkels β bzw. α' wandern. Da sich nun gleichzeitig das Photopapier mit konstanter Geschwindigkeit senkrecht zur Zeichenebene bewegt, wird auf diesem unmittelbar der Verlauf des Winkels der Grenzkante β_{gr} bzw. α'_{gr} als Funktion der Zeit registriert. Nach Beendigung einer Walzenumdrehung (1 Minute) wird der Spalt der Registriervorrichtung geschlossen.

2. Vorversuche

Die Abb. 6 und 7 zeigen zunächst den typischen Ablauf eines solchen Versuches. Sie wurden mit einem Solubilisat durchgeführt, als Membran wurde

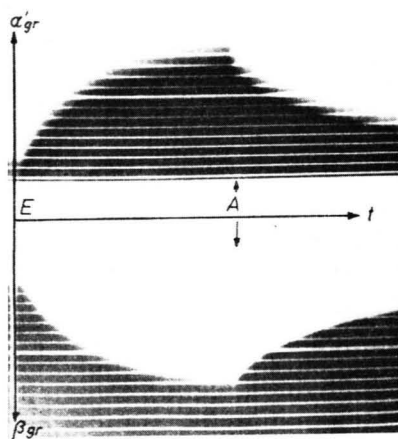


Abb. 6. Photogramm des Grenzwinkels der Totalreflexion. Gleichzeitige Aufnahme des durchgehenden und des reflektierten Lichtes. Bei E wurde der Strom eingeschaltet, bei A ausgeschaltet.

eine Cellulosehydratfolie benutzt. Bei dem Versuch von Abb. 6 war die Registrierkamera so nahe bei der Küvette aufgestellt, daß das durchgehende und reflektierte Licht gleichzeitig erfaßt wurde. Die obere Hälfte der Abb. zeigt das reflektierte, die untere das durchgehende Licht. Dieses wie auch alle folgenden Abb. sind photographische Positive der Original-Photogramme, d. h. die belichteten Partien sind – wie im Original – geschwärzt, die unbelichteten hell. Die Abszisse entspricht der Zeit (0,5 sec pro mm im Original), auf der Ordinate sind die Winkel α' bzw. β aufgetragen. Das einfallende Licht lag im Winkelbereich zwischen 5 und 30°. Bei E, d. h. im Nullpunkt der Zeitachse, wurde der Strom eingeschaltet. Man sieht in beiden Bildhälften den Anstieg der Grenzkante der Totalreflexion, der zuerst steil, dann zunehmend flacher erfolgt, so wie es qualitativ zu erwarten war (vgl. Abb. 4). Dabei ist

zu beachten, daß der steilste Teil hier fehlt, weil ja Einfallswinkel $\alpha < 5^\circ$ im einfallenden Licht nicht vorhanden sind; die Kurven sind also eigentlich in ihrem Anfangsteil bis zur Mitte zwischen den beiden Bildhälften verlängert zu denken. Nach Abschalten des Stromes (Marke A) bilden sich die Konzentrationsänderungen durch Diffusion zurück, der Brechungsindex der Verarmungsschicht steigt an, die Grenzkante der Totalreflexion verschiebt sich wieder zu kleineren Winkeln α' bzw. β . Dabei fällt auf, daß die Grenzkante sowohl im durchgehenden wie auch reflektierten Licht schärfer wird als zur Zeit des Stromflusses. Dieses Verhalten konnte auch in zahlreichen weiteren Versuchen beobachtet werden. Es liegt an der Richtung des gemäß Gl. (4) bei Stromfluß an der Membran herrschenden Konzentrationsgradienten, der bei stromlosem Zustand verschwindet. Es sei hier schon vermerkt, daß die Verschärfung der Grenzkante auch bei Umpolung der Stromrichtung eintritt, wenn also der Brechungsindex-Gradient in der optisch wirksamen Schicht die umgekehrte Richtung hat.

Die Grenzkante ist im durchgehenden Licht sehr viel schärfer als im reflektierten Licht. Dies hat folgende Gründe: Wie sich aus den FRESNELSchen Formeln ergibt, fällt im reflektierten Licht nach Überschreiten des Grenzwinkels α'_{gr} die Lichtintensität zunächst steil und dann nur noch sehr langsam ab, während im durchgehenden Licht nach Überschreiten des Grenzwinkels β_{gr} gerade umgekehrt die Lichtintensität zunächst steil und dann flacher ansteigt. Erfolgt nun die Belichtung des Photopapiers mit so großer Lichtintensität, daß z. B. schon bei 50% der vollen Intensität das Sättigungsgebiet der Schwärzung erreicht ist, so muß die Grenzkante der Totalreflexion auf dem hart arbeitenden Registrierpapier im durchgehenden Licht sehr viel schärfer abgebildet werden als im reflektierten Licht, so wie es in Abb. 6 der Fall ist. Erkennlich ist diese Überbelichtung z. B. daran, daß in Abb. 6 vor dem Abschalten des Stromes (A) der Bereich unmittelbar jenseits des Grenzwinkels der Totalreflexion sowohl im durchgehenden wie im reflektierten Licht völlig geschwärzt ist.

Bei den folgenden Versuchen haben wir von dieser Möglichkeit, die Grenzkante im durchgehenden Licht durch Überbelichtung zu verschärfen, Gebrauch gemacht und durch Aufstellung der Registrierkamera wie in Abb. 5 nur das durchgehende Licht erfaßt und für die Auswertung herangezogen.

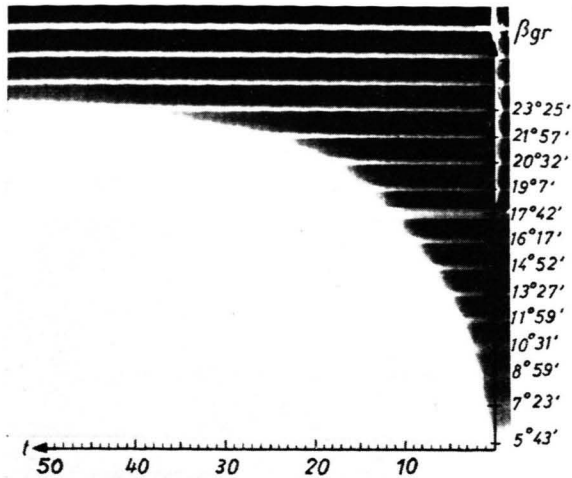


Abb. 7. Photogramm des durchgehenden Lichtes;
 $i = 3,5 \text{ mA/cm}^2$.

Abb. 7 zeigt ein solches Photogramm des durchgehenden Lichtes, in dem nun auch Winkel- und Zeitmaßstab eingetragen sind. Zur Zeit $t = 0$ wurde der Strom eingeschaltet (Stromdichte $3,5 \text{ mA/cm}^2$). Wie in Abb. 6 fehlt der Winkelbereich unter 5° , so daß der anfängliche steilste Anstieg der Grenzkannte auch hier nicht dargestellt ist. Der gegen Ende des Versuches erreichte Grenzwinkel der Totalreflexion ist mit $\beta_{gr} > 23^\circ$ recht beträchtlich. Bemerkenswert ist ferner, daß die Teilstriche der Skala (siehe 9 in Abb. 5) so scharf als gerade Linien abgebildet werden, obwohl doch die zugeordneten Lichtbündel sowohl durch die Anreicherungsschicht wie auch durch die Verarmungsschicht mit ihrem inhomogenen Brechungsindex-Verlauf hindurchgehen müssen. Der glatte Verlauf dieser Linien dient gleichzeitig zur Kontrolle, ob während des Versuches Störungen durch Konvektion aufgetreten sind.

3. Quantitative Versuche mit Auswertung

Als erstes wurde ein wäßriges Kieselöl nach der beschriebenen Methode untersucht. Die Teilchen des Öls waren negativ geladen; da sie spezifisch schwerer als Wasser sind, wurde zur Erzielung einer stabilen Schichtung beim Versuch die Stromrichtung so gewählt, daß oberhalb der Membran die Kathode, unterhalb die Anode lag. Dann entsteht oberhalb der Membran die spezifisch schwerere Anreicherungsschicht, unterhalb der Membran die spezifisch leichtere Verarmungsschicht. Als Membran wurde eine Cellulosehydratfolie benutzt. Der Versuch wurde durchgeführt mit einer Stromdichte von $1,2 \text{ mA/cm}^2$.

Das Photogramm des Versuches mit Zeit- und Winkelmaßstab zeigt Abb. 8. Qualitativ beobachtet man hier wieder einen ähnlichen Kurvenverlauf wie in Abb. 7. Da der Brechungsindex des Kieselöls nur $1,364$ (für $\lambda = 436 \text{ m}\mu$) beträgt, ist der maximale Grenzwinkel der Totalreflexion entsprechend kleiner. Zur Auswertung des Photogramms wird aus dem beobachteten Grenzwinkel der Totalreflexion β_{gr} der Brechungsindex der Grenzschicht an der Membran $n_{x=0}$ nach Gl. (28) berechnet.

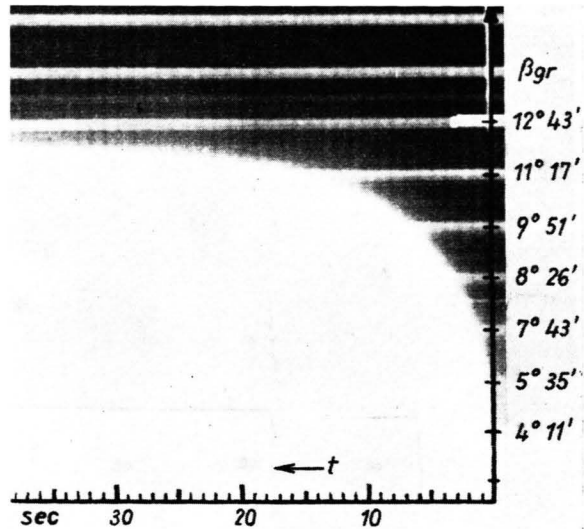


Abb. 8. Photogramm des Grenzwinkelverlaufs bei einem Kieselöl; $i = 1,2 \text{ mA/cm}^2$.

Trägt man $n_{x=0}$ als Funktion von \sqrt{t} auf, so sollte sich nach Gl. (17) eine Gerade ergeben, wenn die Voraussetzungen der Ableitung hier zutreffen. Das Ergebnis dieser Auswertung zeigt Abb. 9, Kurve a. Man sieht, daß die Meßpunkte im Anfangsteil der Kurve (bis etwa $1,354$) sich gut durch eine Gerade darstellen lassen; bei geringerer Konzentration biegt die Kurve aber ab und verläuft flacher als es der idealisierten Theorie entspricht. Nun sind im Bereich niedriger Konzentrationen solche Abweichungen zu erwarten, da sich dort die vorhandenen Fremdionen, die stets neben den Teilchen und ihren Gegenionen anwesend sind (z. B. H^+ und OH^- -Ionen), bemerkbar machen müssen. Bedenkt man die weiteren recht idealisierten Voraussetzungen der oben angegebenen Ableitung: Teilchengröße gleich, alle Teilchen tragen die gleiche effektive Ladung, die außerdem konzentrationsunabhängig sein soll (vgl. aber elektr. Doppel-

schicht!), Überföhrungszahl und Diffusionskonstante konzentrationsunabhängig, so ist die relativ gute Annäherung an eine Gerade im Anfangsteil der Kurve eher überraschend. Die Kurve b in Abb. 9

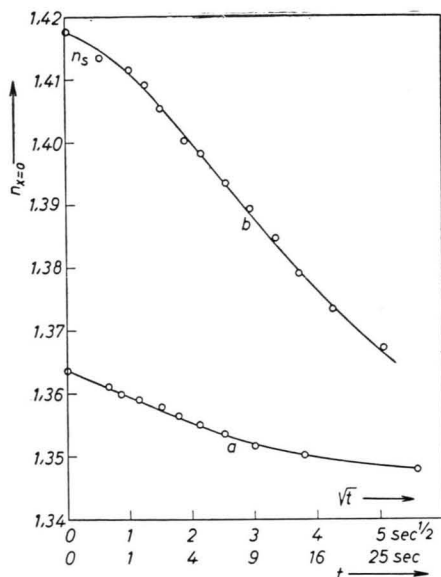


Abb. 9. Verlauf des Brechungsindex an der Membran als Funktion der Zeit. a) Kieselsol (vgl. Abb. 8), b) Solubilisat (vgl. Abb. 7).

zeigt das Ergebnis der Auswertung des Versuches von Abb. 7. Man erkennt zunächst den sehr viel größeren Brechungsindex-Bereich, den diese Lösung, ein Solubilisat, auszunutzen gestattet. Maßgebend hierfür ist die große Menge an organischer Phase, die man in Wasser mit Hilfe amphiphiler Substanzen zu solubilisieren vermag. Eine weitere Erhöhung der Kieselsol-Konzentration hingegen scheitert sehr bald an der mangelhaften Beständigkeit des Sols. Der Verlauf der Kurve b entspricht nicht der idealisierten Theorie, wenn auch im Mittelstück ein ziemlich geradliniger Verlauf vorherrscht. Die den Brechungsindex bestimmenden Teilchen sind wahrscheinlich Mizellen der amphiphilen Substanzen, in die die organische Flüssigkeit eingelagert ist. Es ist aber zu erwarten, daß daneben auch freie Ionen der grenzflächenaktiven Substanz in der Lösung vorhanden sind, die sich am Stromtransport beteiligen. Schon aus diesem Grunde sind die Voraussetzungen der Theorie hier nicht streng erfüllt. Darüber hinaus sind die Mizellen selbst nicht so stabile Gebilde wie die Teilchen eines Sols, es ist möglich, daß sie bei Konzentrationsänderungen Änderungen der Ladung und sogar der Größe und Ge-

stalt erfahren. So ist es von vornherein keineswegs sicher, ob auch bei diesen Systemen die Voraussetzungen der Theorie soweit erfüllt sind, daß der Aussteuerungsverlauf, wenigstens in gewissen Bereichen, den theoretisch abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten gehorcht. Dennoch gibt es auch solubilisierte Systeme, bei denen dies der Fall ist.

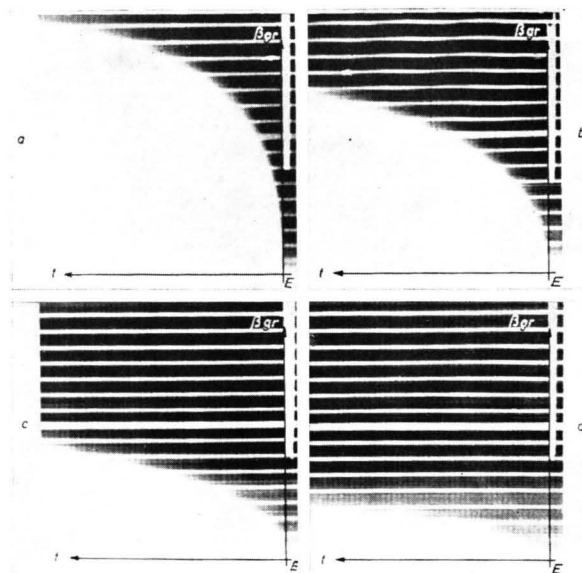


Abb. 10. Versuche mit verschiedener Stromdichte.

- a) 4,07 mA/cm²; b) 2,04 mA/cm²;
- c) 1,0 mA/cm²; d) 0,46 mA/cm².

Solubilisat mit negativ geladenen Mizellen; Membran negativ geladen. Bei E (t=0) wurde der Strom eingeschaltet.

Abb. 10 zeigt 4 Versuche mit einem solchen Solubilisat, die mit verschiedener Stromdichte durchgeföhrt wurden (siehe Abbildungsunterschrift). Als Membran wurde hier eine negativ geladene Nitrocellulosefolie benutzt, die eine wesentlich größere Sperrwirkung für die negativen Mizellen besitzt als die neutrale Cellulosehydratfolie¹⁵. Da der Zeitmaßstab bei allen Bildern gleich ist, tritt die stark unterschiedliche Steilheit des Grenzwinkelanstiegs deutlich zutage. Wertet man diese Photogramme wieder nach Gl. (28) aus, so erhält man die Kurven von Abb. 11. Hier lassen sich alle Kurven recht gut durch Gerade darstellen. Das Abbiegen der Kurve a erfolgt hier bei kleineren Konzentrationen als in Abb. 9; dies könnte der größeren Sperrwirkung der geladenen Membran zuzuschreiben sein. Nach der

¹⁵ Ich danke Herrn Prof. Dr. G. SCHMID, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Köln, für die Herstellung dieser Membranen.

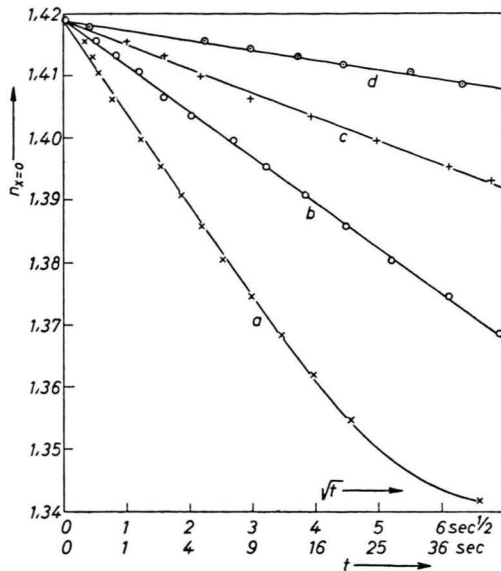


Abb. 11. Verlauf des Brechungsindex an der Membran bei Aussteuerung mit 4 verschiedenen Stromdichten (vgl. Abb. 10 a—d).

Theorie [vgl. Gl. (18)] sollte nun die Steigung der Kurven proportional der Stromdichte sein. Berechnet man diese Proportionalitätskonstante C , so erhält man folgende Werte:

Für Kurve a: $3,6 \text{ cm}^2 \text{ A}^{-1} \text{ sec}^{-1/2}$,

für Kurve b: $3,6 \text{ cm}^2 \text{ A}^{-1} \text{ sec}^{-1/2}$,

für Kurve c: $3,7 \text{ cm}^2 \text{ A}^{-1} \text{ sec}^{-1/2}$

und für Kurve d: $3,5 \text{ cm}^2 \text{ A}^{-1} \text{ sec}^{-1/2}$.

Die Übereinstimmung der Werte ist so gut, wie man es bei der vorliegenden Meßgenauigkeit nur erwarten kann.

III. Schlußbemerkungen

Wie die vorstehenden Ergebnisse gezeigt haben, läßt sich durch Messung des Grenzwinkels der Totalreflexion ein guter Einblick in die zeitliche Ausbildung der elektrochemischen Grenzschicht an stromdurchflossenen Membranen gewinnen. Aus solchen Messungen lassen sich auch Rückschlüsse auf physikalische und elektrochemische Konstanten der Lösung ziehen. Voraussetzung ist allerdings, daß die Konzentrationsänderungen in der Lösung mit hinreichend großen Änderungen des Brechungsindex verbunden sind. Nachdem in dieser Arbeit die Grundlagen für solche Untersuchungen behandelt wurden, wird über weitere Ergebnisse demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

Ich danke Herrn Prof. Dr. C. WAGNER, Göttingen, für wertvolle Diskussionen und eine kritische Durchsicht des elektrochemischen Teiles der Theorie. — Herrn Ing. H. DEDDEN habe ich wiederum zu danken für die sachverständige und sorgfältige Durchführung der Versuche.