

Grundlagen und Anwendungen einer neuen Diffusionsmethode in flüssiger Phase

Teil II: Die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten nach der Pulsationsmethode

G. DREYER, E. KAHRIG, D. KIRSTEIN, J. ERPENBECK und FR. LANGE

Institut für Biophysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
(Direktor: Prof. Dr. habil. KH. LOHS)

(Z. Naturforschg. **24 a**, 883—886 [1969]; eingegangen am 5. Dezember 1968)

Auf der Grundlage einer im I. Teil erläuterten Pulsationsdiffusionsmethode wird eine Anordnung zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten beschrieben. Durch die günstige Geometrie dieser Diffusionsmethode lassen sich sehr kurze Meßzeiten erreichen, die für die untersuchten Elektrolytlösungen (NaCl, KCl, CaCl₂) wenige Minuten nicht überschritten. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit waren im wesentlichen nur durch die Analyse begrenzt, da die Diffusionsanordnung weitgehend unempfindlich gegen mechanische und thermische Störungen ist.

Im Teil I dieser Arbeit wurde eine Diffusionsmethode angegeben, durch die mittels einer pulsierenden Flüssigkeitsbewegung in einem Verbindungselement zwischen zwei Vorratsgefäßen eine sehr günstige Geometrie der Diffusionszone erreicht werden kann¹⁻³.

Sind beide Vorratsgefäße mit Lösungen unterschiedlicher Konzentration gefüllt, so ergeben sich zwischen ihnen um mehrere Zehnerpotenzen größere Diffusionsströme als in günstigen Anordnungen ohne Pulsation. Diese Methode, ursprünglich zur Steigerung des Stofftransports für Diffusionstrennungen in flüssiger Phase entwickelt, läßt auch zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten gute Möglichkeiten erkennen. Durch die erhöhten Diffusionsströme wird eine Verkürzung der Meßzeiten von Stunden und Tagen, wie sie beispielsweise von der bekannten Diaphragmenzelle nach NORTHROP, ANSON⁴, MCBAIN⁵ und der Kapillarmethode von ANDERSON und SADDINGTON⁶ auch für niedermolekulare Lösungen noch benötigt wurden, auf nur wenige Minuten ermöglicht. Hinzu kommt die relative Unempfindlichkeit der Pulsationsmethode gegenüber mechanischen Erschütterungen und thermischer Konvektion.

Apparatur

Die verwendete Apparatur (Abb. 1) unterscheidet sich prinzipiell nicht von der Versuchsapparatur, wie sie im Teil I dargestellt und erläutert wurde. Inner-

halb eines Thermostatierungsmantels befinden sich ein oberes und ein unteres Vorratsgefäß, die über die Kapillare 1 miteinander verbunden sind. In dieser Kapillare findet der Diffusionsaustausch statt. Zur Erzeugung der Pulsation ist die Apparatur an ihrem unteren Ende durch eine Membran 2 abgeschlossen, die von einem Exzenter bewegt werden kann. Über den seitlichen Schliffhahn wird die Zelle bis zum oberen Ende der Kapillare 1 mit entgaster Lösung gefüllt und anschließend das obere Volumen einschließlich der Aufsatzkapillare 3 mit reinem Lösungsmittel. Die Membran befindet sich dabei an ihrem oberen Umkehrpunkt. Bei schwingender Membran strömen die Flüssigkeiten wechselweise in die Kapillare hinein oder aus ihr heraus, und zwar nur so weit, daß weder Lösungsmittel noch Lösung in das jeweils gegenüberliegende Vorratsgefäß einfließen können. Da die Grenze zwischen den Flüssigkeiten in der Kapillare die Form eines Paraboloids annimmt, dessen Volumen halb so groß ist wie das eines Zylinders gleicher Grundfläche und Höhe, darf das Hubvolumen maximal nur die Hälfte des Volumens der Kapillare 1 betragen.

Für die Versuche wurde eine Apparatur mit Vorratsgefäßen von etwa 10 ml Inhalt verwendet. Die Kapillare 1 war 180 mm lang bei 0,5 mm Durchmesser. Bei Verwendung einer so engen Kapillare ist eine Hubumsetzung zwischen Exzenter und Membran zweckmäßig. Der Exzenter besteht aus zwei Scheiben 4 und 5, wobei letztere um den Drehpunkt 6 exzentrisch gegenüber Scheibe 4 verschiebbar ist. Ihre Stellung wird durch die Rändelschrauben 7 fixiert. Der eingestellte Hub wird auf den einarmigen Hebel 8 übertragen, der mittels eines Kreuzfedergelenkes⁷ 9 spielfrei gelagert ist. Der Lastarm (Teilverhältnis 1:3) ist über eine Stahlbandfeder 10 mit einem weiteren, einarmigen Hebel 11 verbunden.

¹ G. DREYER, E. KAHRIG, D. KIRSTEIN, J. ERPENBECK u. FR. LANGE (Teil I), Z. Naturforsch. **23 a**, 498 [1968].

² FR. LANGE u. G. DREYER, DWP Nr. 54 339 (Kl. 12 c, 3/04).

³ G. DREYER, Inaugural-Dissertation, TH Ilmenau 1967.

⁴ J. H. NORTHROP u. M. L. ANSON, J. Gen. Physiol. **12**, 543 [1929].

⁵ J. W. MCBAIN u. C. R. DAWSON, Proc. Roy. Soc. London **148 A**, 32 [1935].

⁶ T. S. ANDERSON u. K. SADDINGTON, J. Chem. Soc. **1949** (Suppl. No. 2) 281.

⁷ F. X. EDER, Moderne Meßmethoden der Physik, 2. Auflage, Teil I, S. 41, Berlin 1960.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

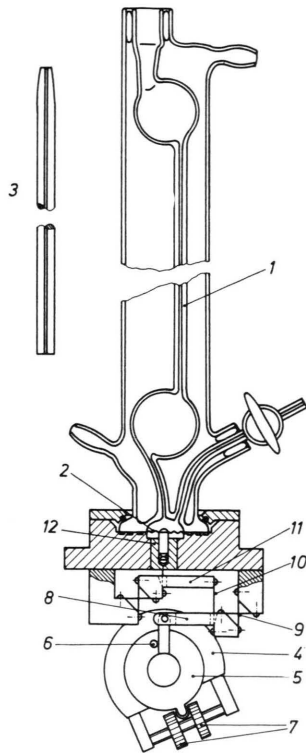


Abb. 1. Apparatur zur Diffusionskoeffizientenbestimmung. Der Diffusionsaustausch zwischen beiden Vorratsgefäßen erfolgt durch Pulsationsdiffusion in der Kapillare 1; der benötigte Hub wird vom Exzenter über eine Hebeluntersetzung (Erläuterung im Text) auf die Membran 2 übertragen. Die seitlich dargestellte Aufsatzkapillare 3 läßt sich zur Hubkontrolle mit dem konischen Ende in den Schliff des oberen Vorratsgefäßes einsetzen. Die Verbindung mit einem Umlaufthermostaten wird mittels der Oliven am äußeren Glasmantel erreicht.

Der Hub wird, erneut untersetzt, mittels einer Stahlbandfeder auf die Gleitbuche 12 übertragen, in der der Membranstempel befestigt ist. Die Membran aus 0,25 mm starkem PVC mit 15 mm Durchmesser und warm eingedrückten Wellringen wurde mit „Pattex“ (Henkel, Klebstoffwerk Düsseldorf) an den Glasflansch der Apparatur geklebt und dicht angedrückt. Die Exzenterdrehzahl betrug bei allen Versuchen 57 min^{-1} ; die Versuchstemperatur $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$.

Bei der Diffusionskoeffizientenbestimmung von Elektrolytlösungen wurde bei Verwendung von Glaskapillaren und verstärkt bei Metallkapillaren ein Wandeinfluß beobachtet. Im Gegensatz zum Wandeinfluß, wie er für die Kapillarmethode festgestellt werden konnte, bedingt er bei der Pulsation einen zu großen Diffusionskoeffizienten.

Nach Durchspülen der Kapillare mit dem Haftvermittler „AW“ und anschließendem Trocknen bei 145°C war der Wandeinfluß nicht mehr zu bemerken⁸.

⁸ Dieser Haftvermittler wurde von Dr. BECKER am Institut für Hochpolymere der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin hergestellt und uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Diffusionsgleichung

- D : Diffusionskoeffizient,
 J : Diffusionsstrom,
 H : Kapillarlänge,
 $V_u; V_o$: Volumen des unteren bzw. oberen Vorratsgefäßes,
 $c_u; c_o$: Konzentration im unteren bzw. oberen Vorratsgefäß,
 $\bar{c}_u; \bar{c}_o$: mittlere Konzentration während der Versuchsdauer im unteren bzw. oberen Vorratsgefäß.

Für die Konzentrationsänderung im unteren und oberen Vorratsgefäß gilt:

$$dc_u/dt = -J/V_u; \quad dc_o/dt = J/V_o. \quad (1)$$

Diese Gleichungen lassen sich in analoger Weise behandeln, wie dies für die Diaphragmenzelle u. a. in⁹ angegeben wird.

Führen wir für J den in¹ gewonnenen Ausdruck

$$J = -(H/K^*) D(c_o - c_u)$$

ein und subtrahieren beide Gln. (1), so ergibt sich:
 $d(c_u - c_o)/dt = -(H/K^*) D(c_u - c_o)(1/V_u + 1/V_o).$ (2)

Integrieren wir Gl. (2) in den Grenzen:

$$\begin{aligned} t=0: & \quad c_u = c_1, \quad c_o = c_2; \\ t>0: & \quad c_u = c_3, \quad c_o = c_2; \end{aligned}$$

und definieren wir den integralen Diffusionskoeffizienten in der zu Gl. (2) passenden Form

$$\bar{D} = (1/t) \int_0^t D dt',$$

so folgt:

$$\bar{D} = -\frac{K^*}{H} \frac{V_u V_o}{V_u + V_o} \frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{c_3 - c_4}{c_1 - c_2} \right\}. \quad (3a)$$

Im Falle der Diffusion einer Lösung in ihr reines Lösungsmittel gilt:

$$c_2 = 0.$$

c_3 ergibt sich aus der Mengenbilanz:

$$c_1 V_u = c_3 V_u + c_4 V_o.$$

Aus Gl. (3a) folgt dann:

$$\bar{D} = -\frac{K^*}{H} \frac{V_u V_o}{V_u + V_o} \frac{1}{t} \ln \left\{ 1 - \frac{c_4}{c_1} \left(\frac{V_o + V_u}{V_u} \right) \right\}. \quad (3b)$$

Der Diffusionskoeffizient ergibt sich damit aus Konzentrations- und Zeitmessungen. Die noch unbe-

⁹ R. A. ROBINSON u. R. H. STOKES, *Electrolyte-Solutions*, Butterworths Sci. Publications, London 1955.

stimmte Konstante K^* wurde experimentell ermittelt, indem eine Lösung verwendet wurde, für die der integrale Diffusionskoeffizient \bar{D} auf folgende Weise bekannt ist:

Für den integralen Diffusionskoeffizienten im Konzentrationsintervall zwischen der mittleren Konzentration im unteren Vorratsgefäß \bar{c}_u und der mittleren Konzentration im oberen Vorratsgefäß \bar{c}_o während der Versuchsdauer gilt¹²:

$$\bar{D} = \frac{1}{\bar{c}_u - \bar{c}_o} [\bar{c}_u \bar{D}_o, \bar{c}_u) - \bar{c}_o \bar{D}'(\bar{c}_o)] \quad (4)$$

$\bar{D}'(c)$ ist definiert als integraler Diffusionskoeffizient zwischen den Konzentrationen 0 und c :

$$\bar{D}'(c) = (1/c) \int_0^c D \, dc' \quad (5)$$

Die Werte $\bar{D}'(c)$ sind für KCl auf der Grundlage direkter D -Messungen in⁹ tabelliert.

Verwendet wurde eine 0,1-n. KCl-Lösung bei 25 °C. Am Ende der Versuchszeit ergeben sich die mittleren Konzentrationen zu:

$$\bar{c}_u = (c_1 + c_3)/2 \quad \text{und} \quad \bar{c}_o = (c_2 + c_4)/2.$$

Mit den tabellierten Werten für $\bar{D}'(c)$ folgt \bar{D} nach Gl. (4). Aus Gl. (3) wurde die Konstante $K^* = 0,91$ mit einer Genauigkeit von etwa 1 bis 2% bestimmt. Die Reproduzierbarkeit nach 7 Messungen betrug $\pm 0,25\%$.

Um genügend Sicherheit zu haben, daß weder Lösung noch Lösungsmittel in die ihnen gegenüberliegenden Vorratsgefäße gedrückt werden konnten, wurde das Hubvolumen so gewählt, daß die Paraboloidspitzen an den Umkehrpunkten noch 7 mm von den Kapillarenden entfernt waren. Wird in Gl. (3) für H die Kapillarlänge eingesetzt, so gilt die Konstante $K^* = 0,91$ immer dann, wenn die maximale Paraboloidlänge 96% der Kapillarlänge beträgt.

Ergebnisse

Um den Anschluß an die Messungen anderer Autoren mit unabhängigen Methoden zu erreichen, wurden Diffusionskoeffizientenbestimmungen an KCl, NaCl und CaCl_2 in Abhängigkeit von der Konzentration durchgeführt und mit Literaturwerten ver-

glichen. KCl^{10, 11}, NaCl¹², CaCl_2 ¹³. Die in den zitierten Arbeiten angegebenen Diffusionskoeffizienten D wurden nach Gl. (5) durch graphische Integration in integrale Diffusionskoeffizienten \bar{D}' umgerechnet¹⁴. Für hinreichend kleine Probenkonzentrationen weicht der gemessene integrale Diffusionskoeffizient \bar{D} nur unwesentlich von \bar{D}' ab. Ist diese Bedingung nicht zu erfüllen, kann eine Näherung nach einer in¹² angegebenen Methode durchgeführt werden. Für die folgenden Versuche konnte innerhalb der Meßgenauigkeit $\bar{D} = \bar{D}'$ angenommen werden.

Innerhalb der in Tab. 1 angegebenen Versuchszeit wurde der Konzentrationsanstieg mit der Zeit im oberen Vorratsgefäß durch Leitfähigkeitsmessung bestimmt und graphisch aufgetragen. Eine Extrapolation der aufgetragenen Abhängigkeit auf die Zeitachse lieferte die Induktionszeit. Sie überschritt bei der verwendeten engen Kapillare und für die angegebenen Elektrolytlösungen 20–30 sec nicht. Ist, wie in den vorliegenden Versuchen, die Kapillare 1 zu Beginn des Versuchs mit Lösung gefüllt, so ist die Zeit t nach Gl. (3) die Summe von Versuchszeit und Induktionszeit; für eine mit Lösungsmittel gefüllte Kapillare entsprechend die Differenz aus Versuchs- und Induktionszeit. Wird nach Ablauf der Induktionszeit die Pulsation unterbrochen und das obere Vorratsgefäß erneut mit reinem Lösungsmittel gefüllt, so ist nach Wiedereinschalten der Pulsation die Versuchszeit mit der Zeit t nach Gl. (3) identisch.

Abbildung 2 zeigt den Vergleich zwischen den gemessenen Diffusionskoeffizienten und den Literaturwerten (ausgezogene Kurve). Jeder eingezeichnete Meßwert stellt das Mittel aus 5 Versuchen dar. Die

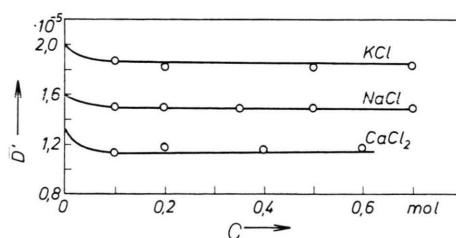


Abb. 2. Abhängigkeit des integralen Diffusionskoeffizienten $\bar{D}'(c) = (1/c) \int_0^c D \, dc'$ von der Konzentration. \circ : Eigene Messungen; die ausgezogenen Linien wurden aus Literaturwerten ermittelt (KCl^{10, 11}; NaCl¹²; CaCl_2 ¹³).

¹⁰ H. S. HARNED u. R. L. NUTTALL, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1460 [1949].

¹¹ L. J. GOSTING, J. Am. Chem. Soc. **72**, 4418 [1950].

¹² R. H. STOKES, J. Am. Chem. Soc. **27**, 2243 [1950].

¹³ R. HAASE u. J. RICHTER, Z. Naturforsch. **22a**, 1761 [1967].

¹⁴ Der umgekehrte Weg ist ebenfalls möglich. Die integralen Diffusionskoeffizienten \bar{D}' lassen sich in die Diffusionskoeffizienten D umrechnen¹²: $D = \bar{D}' + c \, d\bar{D}'/dc$, wie aus Gl. (5) durch Differenzieren folgt.

Reproduzierbarkeit war stets besser als 0,5%. Innerhalb der zunächst angestrebten Meßgenauigkeit von 1–2% konnte Übereinstimmung mit den Literaturwerten erreicht werden.

	c_1 m	c_4 10^{-3} m	Vers.-Zeit sec	$\bar{D} \times 10^5$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$
KCl	0,1	1,26	360	1,873
	0,2	1,72	240	1,80
	0,5	4,28	240	1,80
	0,7	3,90	150	1,83
NaCl	0,1	1,34	450	1,51
	0,2	2,15	360	1,51
	0,35	3,68	360	1,49
	0,5	3,55	240	1,49
	0,7	6,55	315	1,48
CaCl ₂	0,1	0,80	360	1,15
	0,2	1,66	360	1,17
	0,4	2,84	300	1,16
	0,6	3,12	220	1,17

Tab. 1. Versuchsangaben zu Abb. 2.

Diskussion

Die im Teil I und II dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Pulsationsdiffusion in nur einer Kapillare lassen sich auch auf dichtgepackte Lamellen-

anordnungen übertragen und mit dem für Diffusionstrennungen wesentlichen Gegenstromsystem kombinieren¹⁵. Für die Diffusionskoeffizientenbestimmung können aber bereits bei der Verwendung von nur einer Kapillare außerordentlich kurze Induktions- und Meßzeiten bei sehr weitgehender Unempfindlichkeit gegenüber mechanischen und thermischen Störungen erreicht werden. Es scheint deshalb sinnvoll, die Methode weiter in Richtung auf höhere Molekulargewichte zu erproben. Die gegenüber³ verbesserte Ausführung der Apparatur (Hubuntersetzung, Beschichtung der Kapillare 1) läßt eine Genauigkeit erreichen, deren Grenze praktisch nur durch die Präzision der Analyse gegeben ist.

Danksagung

Die erstgenannten Autoren möchten an dieser Stelle ihrem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. FR. LANGE, unter dessen Leitung diese Arbeit durchgeführt wurde, für seine stete maßgebliche Hilfe und Förderung herzlich danken. Ebenfalls möchten wir unserer mit Abschluß dieser Arbeit ausgeschiedenen phys.-techn. Assistentin, Frau EVA IWIG, danken, deren selbständige Mitarbeit sehr zum Gelingen der experimentellen Arbeiten beitrug.

¹⁵ J. ERPENBECK, E. KAHRIG, G. DREYER, D. KIRSTEIN u. FR. LANGE, Mon.-Ber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin **10**, 65 [1968].