

Diffusionskonstanten einiger organischer Flüssigkeiten

GOTTFRIED J. KRÜGER und RENÉ WEISS

Laboratorium Magnetische Resonanz im Gemeinsamen Forschungszentrum EURATOM, Ispra, Italien

(Z. Naturforsch. 25 a, 777—780 [1970]; eingegangen am 23. Februar 1970)

The self diffusion coefficients of acetone, ethanol, diethoxymethane, diethylether, diglycole-dimethylether, 1,2-dimethoxyethane, acetic acid, methyl iodide, tetrahydrofuran, toluene, trimethylphosphite, and 1,3,5-trifluorobenzene have been measured in dependence on temperature using nuclear magnetic resonance spin echo techniques.

Im Rahmen einer größeren Untersuchung der molekularen Beweglichkeit in organischen Flüssigkeiten wurden die Selbstdiffusionskonstanten von Aceton, Äthanol, Diäthoxymethan, Diäthyläther, Diglykoldimethyläther, 1,2-Dimethoxyäthan, Essigsäure, Methyljodid, Tetrahydrofuran, Toluol, Trimethylphosphit und 1,3,5-Trifluorbenzol in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Sie werden in der vorliegenden Arbeit gesondert als reine Meßwerte veröffentlicht, da in der Literatur nur sehr wenige Daten zu finden sind.

1. Meßmethode

Die Messungen wurden mittels der Spin-Echo-Methode der magnetischen Resonanz durchgeführt^{1,2}. Die Larmor-Frequenz ω_0 der benützten Kerne in einem vorgegebenen äußeren Magnetfeld H_0 sei

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (1)$$

(γ gyromagnetisches Verhältnis der Kerne). Ist das äußere Magnetfeld inhomogen, so haben die Kernspins an verschiedenen Stellen der Probe verschiedene Larmor-Frequenzen. Nach einem 90° -Impuls, der die Kernmagnetisierung in die Transversalrichtung des äußeren Feldes dreht, klingt also das freie Präzessionssignal mehr oder weniger schnell ab, weil die einzelnen Spinkomponenten außer Phase geraten. Besitzt insbesondere das äußere Magnetfeld einen linearen Gradienten G senkrecht zur Achse der zylinderförmigen Probe vom Radius r , so klingt das Signal mit der Zylinderfunktion $J_1(\gamma G r t)$ zeitlich ab. Aus deren Verlauf und am einfachsten aus den Nullstellen läßt sich dann sofort der Feldgradient über das Probenvolumen angeben.

Alle Feldgradienten der vorliegenden Messungen wurden auf diese Art bestimmt. Wird nach der Zeit τ ein zweiter Hochfrequenzimpuls von doppelter Länge eingestrahlt (180° -Impuls), so werden die Phasen so gedreht, daß nach der Zeit 2τ alle Spinkomponenten wieder in Phase sind. Es erscheint an dieser Stelle das sogen. Kernspinecho (Abb. 1 oben). Seine Amplitude ist kleiner als die des ursprünglichen Signals hinter dem 90° -Impuls. Das kommt davon her, daß während der Meßzeit 2τ einige Spinkomponenten durch Diffusion in ein anderes Feld oder durch Spin-Spin-Relaxation ihre Larmor-Frequenz bzw. ihre Phase irreversibel geändert haben und daher nichts mehr zum Echo beitragen. Ist M_0 die Anfangsamplitude und $M(2\tau)$ die Amplitude zur Zeit 2τ , so gilt

$$M(2\tau) = M_0 \exp \left\{ -\frac{2}{3} D \gamma^2 G^2 \tau^3 - \frac{2\tau}{T_2} \right\} \quad (2)$$

(T_2 Spin-Spin-Relaxationszeit). Diese Beziehung erlaubt die Bestimmung der Selbstdiffusionskonstan-

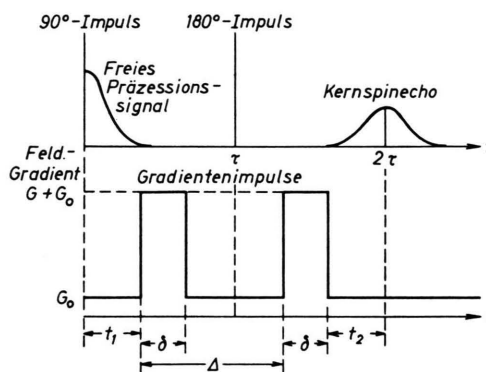


Abb. 1. Schematische Darstellung des Kernspinecho-Experimentes zur Messung von Selbstdiffusionskonstanten.

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. J. KRÜGER, EURATOM, Laboratorium Magnetische Resonanz, Casella Postale Nr. 1, I-21 020 Ispra (Varese), Italien.

¹ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.

² E. O. STEJSKAL u. J. E. TANNER, J. Chem. Phys. 42, 288 [1965].



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.

ten D der Kerne. Ist insbesondere der zweite Term im Exponenten vernachlässigbar, so erhält man D als Steigung der Geraden, die sich ergibt, wenn man $\log(M/M_0)$ als Funktion von τ^3 aufträgt. Die meisten unserer Messungen wurden auf diese Weise durchgeführt. Die Methode ist verwendbar bis $D \approx 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Bei kleineren Diffusionskonstanten benötigt man sehr große Feldgradienten. Das führt zu sehr schmalen Echos. Man muß also breitbandig mit schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis arbeiten. Außerdem wird in solchen Fällen meist noch T_2 sehr kurz, so daß die Auswertung von (2) ungenau wird. Aus diesen Gründen empfiehlt sich die Anwendung gepulster Feldgradienten². Das Impulsprogramm zeigt Abb. 1 unten. Das äußere Feld hat den Gradienten G_0 . Zusätzlich wird zwischen dem 90° - und dem 180° -Impuls und zwischen dem 180° -Impuls und dem Echo noch je ein Gradientenimpuls der Stärke G mit entsprechend angeordneten Zusatzspulen erzeugt. Für die Echoamplitude ergibt sich dann²

$$M(2\tau) = M_0 \exp \left(-\gamma^2 D \left\{ \frac{2}{3} \tau^3 G_0^2 + \delta^2 \left(\Delta - \frac{1}{3} \delta \right) G^2 + \delta \left[2\tau^2 - \frac{2}{3} \delta^2 - \delta(t_1 + t_2) - (t_1^2 + t_2^2) \right] G G_0 \right\} - \frac{2\tau}{T_2} \right). \quad (3)$$

Die Bezeichnungen sind aus Abb. 1 zu entnehmen. Die Messung wurde in unserem Labor so durchgeführt, daß die Echoamplitude mit und ohne Gradientenimpuls bei gleichem Abstand der Hochfrequenzimpulse gemessen wurde. Dabei spielt der Relaxationsterm keine Rolle mehr. Außerdem kann man durch geeignete Wahl des Impulsprogramms und der Stärke des Impulsgradienten G alle Glieder in der geschweiften Klammer klein machen bis auf das Glied mit G^2 . Bezeichnet man nun abweichend von oben mit M_0 die Echoamplitude ohne Gradientenimpulse und mit $M(G)$ diejenige mit Gradientenimpulsen, so gilt

$$M(G) = M_0 \exp \left\{ -\gamma^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{1}{3} \delta \right) G^2 \right\}. \quad (4)$$

In ganz analoger Weise kann man bei kurzer Spin-Spin-Relaxationszeit die Diffusionskonstante auch aus dem sogen. „stimulated Echo“¹ erhalten³.

Unsere Messungen wurden ausnahmslos mit Protonen durchgeführt ($\gamma = 2,675 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$). Im Bereich $10^{-4} \geq D \geq 10^{-7}$ verwendeten wir stationäre Gradienten bis zu 80 Oe/cm (die Messungen sind für größere Diffusionskonstanten bis etwa $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ohne Schwierigkeiten möglich, jedoch

wurden solche bei den von uns untersuchten Substanzen nicht beobachtet). Die Meßgenauigkeit ist in diesem Bereich besser als $\pm 10\%$. Dieser absolute Meßfehler entsteht z. Tl. durch die Ungenauigkeit der Gradientenbestimmung infolge schlechter Geometrie der Probengefäße. Der relative Fehler innerhalb einer Meßreihe mit derselben Probe beträgt etwa $\pm 5\%$. Für $10^{-7} \geq D \geq 5 \cdot 10^{-9}$ wurden Gradientenimpulse bis zu etwa 150 Oe/cm verwendet. Die Meßgenauigkeit beträgt hier etwa $\pm 20\%$ und wird für kleinere Diffusionskonstanten naturgemäß schlechter. Einige Werte wurden auch bei größeren Diffusionskonstanten mit Gradientenimpulsen gemessen, um die beiden Methoden zu vergleichen. Die Temperatur der Meßprobe wurde mit einem temperierten Luftstrom eingestellt und mit einem Thermoelement in Probennähe auf $\pm 1^\circ \text{C}$ genau bestimmt.

2. Meßergebnisse

Tabelle 1 zeigt sämtliche Meßergebnisse. Alle Diffusionskonstanten sind in cm^2/s in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben. Hierbei bedeutet ϑ die Temperatur in $^\circ \text{C}$ und $10^3/T$ die reziproke absolute Temperatur mal 10^3 in $^\circ \text{K}^{-1}$. Meßwerte, die mit Impulsgradienten erhalten wurden, sind durch ein zugesetztes i hinter dem Wert der Diffusionskonstanten gekennzeichnet. Wurde das „stimulated Echo“ verwendet, so ist außerdem noch ein s beigefügt.

Die Abb. 2–4 zeigen die Meßergebnisse graphisch. In den meisten Fällen gilt ein Aktivierungsgesetz von der Form

$$D = D_0 \exp(-E/RT). \quad (5)$$

Die Konstanten D_0 und E finden sich in Tab. 2. Es zeigt sich, daß die beiden assoziierten Flüssigkeiten Äthanol und Essigsäure bei weitem die größte Aktivierungsenergie besitzen, was offenbar mit der starken Behinderung größerer Komplexe bei der Diffusion zusammenhängt.

Bei einigen Substanzen, besonders augenfällig bei Diglykol-dimethyläther und Toluol, zeigt D in Abhängigkeit von $10^3/T$ kein Exponentialgesetz. Die Kurve ist vielmehr gekrümmt und wird bei tiefen Temperaturen steiler. Dieses Verhalten läßt auf einen Einfluß des freien Volumens schließen⁴. Eine

³ J. E. TANNER, private Mitteilung.

⁴ M. H. COHEN u. D. TURNBULL, J. Chem. Phys. **31**, 1164 [1959].

ϑ °C	$10^3/T$ °K ⁻¹	D cm ² /s	ϑ °C	$10^3/T$ °K ⁻¹	D cm ² /s	ϑ °C	$10^3/T$ °K ⁻¹	D cm ² /s
Aceton			-20,0	3,95	$5,2 \cdot 10^{-6}$ i	-57,2	4,63	$1,16 \cdot 10^{-5}$ i
+ 60,0	3,00	$7,0 \cdot 10^{-5}$	-39,5	4,28	$2,5 \cdot 10^{-6}$ i	-66,0	4,83	$9,0 \cdot 10^{-6}$ i
+ 25,0	3,35	$4,3 \cdot 10^{-5}$	-50,0	4,48	$1,42 \cdot 10^{-6}$ i	-79,3	5,16	$6,0 \cdot 10^{-6}$ i
- 9,4	3,79	$3,1 \cdot 10^{-5}$	-59,0	4,67	$1,00 \cdot 10^{-6}$ i	-92,6	5,54	$4,0 \cdot 10^{-6}$ i
- 35,3	4,20	$2,1 \cdot 10^{-5}$	-68,8	4,89	$4,5 \cdot 10^{-7}$ i	-98,8	5,77	$3,0 \cdot 10^{-6}$ i
- 53,8	4,55	$1,32 \cdot 10^{-5}$	-74,7	5,04	$2,9 \cdot 10^{-7}$ i	-111,2	6,16	$1,96 \cdot 10^{-6}$ i
- 70,2	4,92	$9,2 \cdot 10^{-6}$	-78,6	5,15	$1,93 \cdot 10^{-7}$ i	Toluol		
- 87,1	5,37	$5,3 \cdot 10^{-6}$	-83,2	5,26	$1,20 \cdot 10^{-7}$ i	+ 55,6	3,04	$3,3 \cdot 10^{-5}$
Äthanol			-84,6	5,30	$8,5 \cdot 10^{-8}$ i	+ 21,0	3,40	$2,1 \cdot 10^{-5}$
+ 60,0	3,00	$2,6 \cdot 10^{-5}$	-89,4	5,44	$5,3 \cdot 10^{-8}$ i	- 8,3	3,77	$1,16 \cdot 10^{-5}$
+ 23,3	3,37	$1,37 \cdot 10^{-5}$ i	-91,6	5,51	$2,6 \cdot 10^{-8}$ i	-35,6	4,21	$7,8 \cdot 10^{-6}$
+ 22,7	3,38	$1,26 \cdot 10^{-5}$	-93,9	5,58	$2,9 \cdot 10^{-8}$ is	-49,8	4,48	$5,5 \cdot 10^{-6}$
- 14,0	3,86	$4,8 \cdot 10^{-6}$	-97,0	5,68	$2,2 \cdot 10^{-8}$ is	-62,8	4,75	$3,6 \cdot 10^{-6}$
- 34,2	4,18	$2,7 \cdot 10^{-6}$	1,2-Dimethoxyäthan			-71,0	4,95	$2,9 \cdot 10^{-6}$
- 51,4	4,51	$1,47 \cdot 10^{-6}$	+ 90,0	2,75	$7,5 \cdot 10^{-5}$	-82,6	5,24	$1,46 \cdot 10^{-6}$
- 68,2	4,88	$7,2 \cdot 10^{-7}$	+ 60,0	3,00	$5,3 \cdot 10^{-5}$	-83,9	5,28	$1,34 \cdot 10^{-6}$ is
- 84,0	5,28	$3,3 \cdot 10^{-7}$	+ 19,7	3,41	$3,0 \cdot 10^{-5}$	-85,2	5,32	$1,34 \cdot 10^{-6}$
- 84,6	5,30	$3,8 \cdot 10^{-7}$ i	+ 2,0	3,63	$2,4 \cdot 10^{-5}$	-98,8	5,74	$5,7 \cdot 10^{-7}$
- 100,8	5,80	$1,45 \cdot 10^{-7}$ i	-24,7	4,02	$1,48 \cdot 10^{-5}$	-106,0	5,98	$2,7 \cdot 10^{-7}$
- 114,5	6,34	$5,0 \cdot 10^{-8}$ i	-42,8	4,34	$9,9 \cdot 10^{-6}$	-113,2	6,25	$1,27 \cdot 10^{-7}$ i
Diäthoxymethan			-57,8	4,64	$6,7 \cdot 10^{-6}$	-114,4	6,30	$1,39 \cdot 10^{-7}$
+ 60,0	3,00	$5,3 \cdot 10^{-5}$	-75,8	5,07	$3,7 \cdot 10^{-6}$	-120,1	6,53	$5,8 \cdot 10^{-8}$ i
+ 21,5	3,39	$3,2 \cdot 10^{-5}$	-91	5,49	$1,86 \cdot 10^{-6}$	-120,7	6,56	$3,1 \cdot 10^{-8}$ is
- 12,0	3,83	$2,1 \cdot 10^{-5}$	Essigsäure			-123,6	6,68	$1,90 \cdot 10^{-8}$ is
- 34,8	4,19	$1,40 \cdot 10^{-5}$	+ 84,0	2,80	$3,0 \cdot 10^{-5}$	-125,2	6,76	$1,30 \cdot 10^{-8}$ is
- 50,2	4,48	$8,7 \cdot 10^{-6}$	+ 50,0	3,09	$1,83 \cdot 10^{-5}$	-126,5	6,82	$1,50 \cdot 10^{-8}$ i
- 65,0	4,80	$5,7 \cdot 10^{-6}$	+ 30,0	3,30	$1,27 \cdot 10^{-5}$	-127,6	6,87	$7,7 \cdot 10^{-9}$ is
- 84,6	5,30	$3,0 \cdot 10^{-6}$	+ 17,0	3,45	$8,9 \cdot 10^{-6}$	Trimethylphosphit		
Diäthyläther			Methyljodid			+ 3,8	3,61	$1,68 \cdot 10^{-5}$ i
+ 14,2	3,48	$6,3 \cdot 10^{-5}$	+ 21,0	3,41	$2,5 \cdot 10^{-5}$	-17,0	3,90	$1,13 \cdot 10^{-5}$ i
- 6,3	3,75	$5,2 \cdot 10^{-5}$	- 3,0	3,70	$1,86 \cdot 10^{-5}$	-20,0	3,95	$1,02 \cdot 10^{-5}$ i
- 33,5	4,17	$3,3 \cdot 10^{-5}$	-23,0	4,00	$1,38 \cdot 10^{-5}$	-26,5	4,05	$8,1 \cdot 10^{-6}$ i
- 62,0	4,74	$1,74 \cdot 10^{-5}$	-40,0	4,29	$1,02 \cdot 10^{-5}$	-44,0	4,36	$5,6 \cdot 10^{-6}$ i
- 84,0	5,28	$9,6 \cdot 10^{-6}$	-60,0	4,69	$6,9 \cdot 10^{-6}$	-60,0	4,69	$3,1 \cdot 10^{-6}$ i
- 106,0	5,98	$4,3 \cdot 10^{-6}$	Tetrahydrofuran			1,3,5-Trifluorbenzol		
Diglykol-dimethyläther			+ 60,0	3,00	$5,5 \cdot 10^{-5}$ i	+ 84,0	2,80	$6,5 \cdot 10^{-5}$
+ 60,0	3,00	$2,3 \cdot 10^{-5}$	+ 20,0	3,41	$3,0 \cdot 10^{-5}$ i	+ 49,2	3,09	$4,5 \cdot 10^{-5}$
+ 22,0	3,39	$1,26 \cdot 10^{-5}$	- 11,7	3,82	$2,3 \cdot 10^{-5}$ i	+ 21,6	3,38	$2,5 \cdot 10^{-5}$
- 14,7	3,87	$6,0 \cdot 10^{-6}$	- 36,6	4,23	$1,45 \cdot 10^{-5}$ i	+ 1,7	3,64	$1,76 \cdot 10^{-5}$
						- 10,8	3,81	$1,44 \cdot 10^{-5}$

Tab. 1.

Substanz	D_0 [cm ² /s]	E [kcal/Mol]	Gültigkeitsbereich des Arrhenius-Gesetzes
Aceton	$1,75 \cdot 10^{-3}$	2,1	$3,0 \leq 10^3/T \leq 5,4$
Äthanol	$7,3 \cdot 10^{-3}$	3,7	$3,0 \leq 10^3/T \leq 6,3$
Diäthoxymethan	$2,2 \cdot 10^{-3}$	2,5	$3,0 \leq 10^3/T \leq 5,3$
Diäthyläther	$2,6 \cdot 10^{-3}$	2,1	$3,4 \leq 10^3/T \leq 6,0$
Diglykol-dimethyläther	$2,4 \cdot 10^{-3}$	3,1	$3,0 \leq 10^3/T \leq 3,8$
1,2-Dimethoxyäthan	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,5	$2,75 \leq 10^3/T \leq 4,9$
Essigsäure	$6,1 \cdot 10^{-3}$	3,7	$3,0 \leq 10^3/T \leq 4,44$
Methyljodid	$7,4 \cdot 10^{-4}$	2,0	$3,0 \leq 10^3/T \leq 4,7$
Tetrahydrofuran	$8,0 \cdot 10^{-4}$	1,8	$3,0 \leq 10^3/T \leq 4,8$
Toluol	$1,5 \cdot 10^{-3}$	2,5	$3,0 \leq 10^3/T \leq 4,5$
Trimethylphosphit	$4,5 \cdot 10^{-3}$	3,1	$3,6 \leq 10^3/T \leq 4,7$
1,3,5-Trifluorbenzol	$4,2 \cdot 10^{-3}$	3,0	$3,0 \leq 10^3/T \leq 3,8$

Tab. 2.

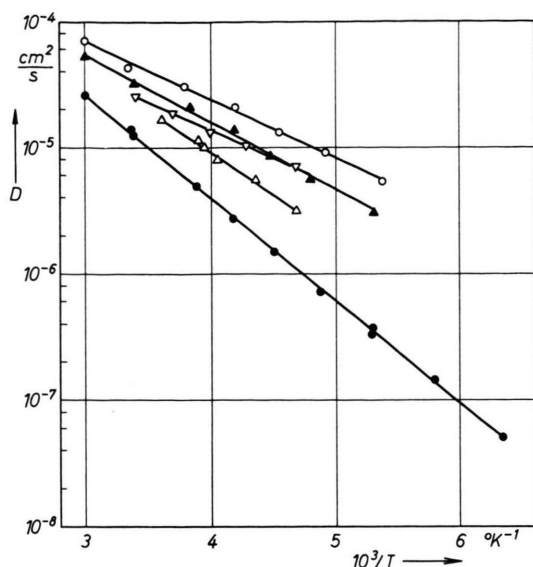


Abb. 2. Selbstdiffusionskonstanten von Aceton ○, Äthanol ●, Diäthoxymethan ▲, Methyljodid ▽ und Trimethylphosphit △.

adäquate Beschreibungsform scheint die von MACEDO und LITOVITZ⁵ angegebene Beziehung zu sein, die sowohl einen Aktivierungsprozeß als auch den Effekt des freien Volumens berücksichtigt. Sie hat die folgende Form:

$$D = D_0 \exp \left(-\beta \frac{V^*}{V_F} - \frac{E_V}{RT} \right). \quad (6)$$

Hierin ist β ein Geometriefaktor, der die Überlappung des freien Volumens berücksichtigt. Er sollte

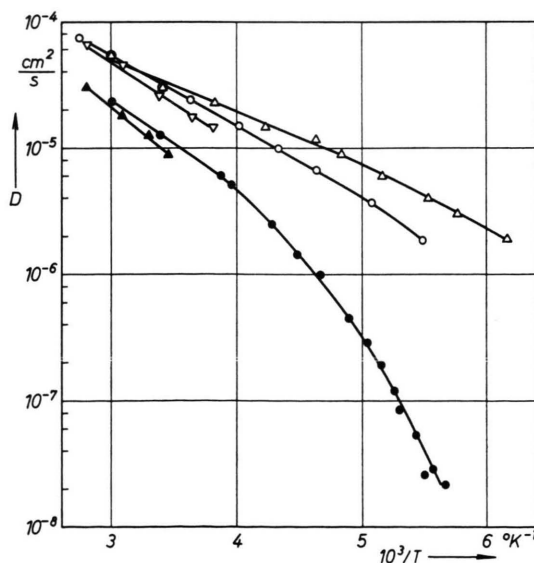


Abb. 3. Selbstdiffusionskonstanten von Diglykol-dimethyläther ●, 1,2-Dimethoxyäthan ○, Essigsäure ▲, Tetrahydrofuran △ und 1,3,5-Trifluorbenzol ▽.

zwischen 0,5 und 1,0 liegen. V^* ist das kritische freie Volumen, V_F das freie Volumen und E_V die Aktivierungsenthalpie bei konstantem Volumen. Die dick ausgezogenen Kurven in Abb. 4 wurden unter Verwendung der aus der Literatur bekannten Temperaturabhängigkeit der Dichte aus (6) erhalten. Dabei wurden die folgenden Konstanten benutzt:

Diäthyläther:

$$\beta = 0,5, \quad V^* = 1,0 \text{ cm}^3/\text{g}, \\ E_V = 1,1 \text{ kcal/Mol}, \quad D_0 = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Toluol:

$$\beta = 0,5, \quad V^* = 0,93 \text{ cm}^3/\text{g}, \\ E_V = 0,45 \text{ kcal/Mol}, \quad D_0 = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

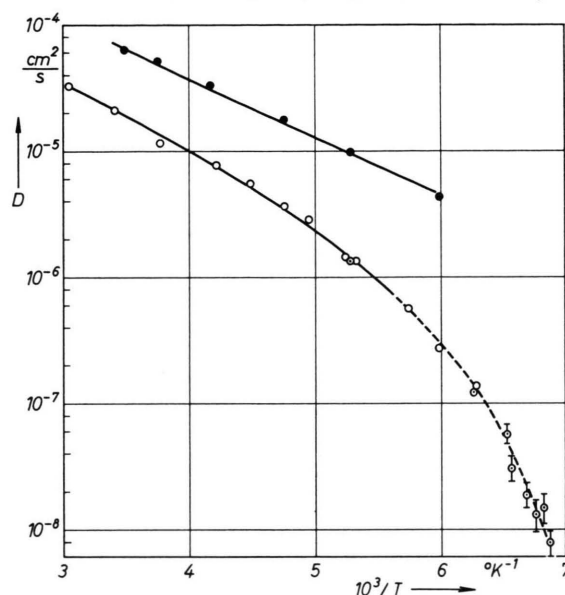


Abb. 4. Selbstdiffusionskonstanten von Diäthyläther ● und von Toluol mit stationärem Gradienten ○ und mit Gradientenimpulsen ◐ gemessen. Die durchgezogenen Kurven entsprechen der im Text beschriebenen theoretischen Anpassung nach (6).

Unter Berücksichtigung der für ein Arrhenius-Gesetz in Tab. 2 erhaltenen Werte der Aktivierungsenergie und der Temperaturabhängigkeit des freien Volumens zeigt sich also bei diesem Modell, daß im Falle des Toluols die Temperaturabhängigkeit von D im wesentlichen durch das freie Volumen bedingt ist. Die Aktivierungsenergie E_V ist daher auch nur sehr ungenau bestimmt. Im Falle des Diäthyläthers hingegen trägt der Aktivierungsanteil von (6) wesentlich zur Temperaturabhängigkeit bei.

Die Autoren danken dem Leiter der Arbeitsgruppe, Herrn Prof. W. MÜLLER-WARMUTH, für die freundliche Förderung dieser Arbeit.

⁵ P. B. MACEDO u. T. A. LITOVITZ, J. Chem. Phys. **42**, 245 [1965].