

Ein neues Verfahren zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten in Multikomponentensystemen aus Meßdaten der quasistationären Diffusion

W. Meiske, W. Schmidt und E. Kahrig

Mitteilung aus dem Zentralinstitut für Molekularbiologie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Bereich Methodik und Theorie und Bereich Biokatalyse, DDR 1115 Berlin-Buch

(Z. Naturforsch. 30 a, 561–566 [1975] ; eingegangen am 22. September 1974)

A new procedure for the determination of diffusion coefficients from quasi-stationary diffusion measurements in multicomponent systems

Diffusion in an $(n+1)$ -component system is described by Onsager's flow equations the integration of which leads in the case of quasi-stationarity to the differential equations $d(\Delta \mathbf{c})/dt = -\beta \bar{D} \Delta \mathbf{c}$ ($\Delta \mathbf{c}$: vector of concentration differences between the compartments of the cell, \bar{D} : matrix of integral diffusion coefficients, β : apparatus constant). Several procedures are known to determine these diffusion coefficients from such equations but all of them have certain disadvantages. In this paper a new method is described to compute the integral diffusion coefficients, which starts from the associated equivalent system of integral equations. The mathematical formalism is simple, and its numerical performance does not become more difficult with an increasing number of components of the system.

1. Einleitung

Die Diffusion in multikomponentigen Systemen ist von praktischem und theoretischem Interesse. Es ist bekannt, daß das 1. Ficksche Gesetz ungeeignet ist, in komplizierteren als binären Systemen die Diffusion vollständig zu beschreiben¹.

Die Diffusion in einem $(n+1)$ -Komponenten-System wird durch die Onsagerschen Flußgleichungen²

$$\mathbf{I}_i = - \sum_{k=0}^n D_{ik} \nabla c_k \quad (1)$$

beschrieben, deren Integration für die Bedingungen der quasistationären Diffusion, wie sie bei der Diaphragmen- und Pulsationsmethode gegeben sind^{3–5}, zu den Differentialgleichungen

$$d(\Delta \mathbf{c})/dt = -\beta \bar{D} \Delta \mathbf{c} \quad (2)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$\Delta \mathbf{c}(0) = \Delta \mathbf{c}_0 \quad \text{für } t \geq 0 \quad (3)$$

führt. Hierin sind $\Delta \mathbf{c} = [\Delta c_1(t), \dots, \Delta c_n(t)]^T$ der Vektor der Konzentrationsdifferenzen zwischen den

beiden Seiten z. B. des Diaphragmas zur Zeit t (T bedeutet „transponiert“) und $\bar{D} = (\bar{D}_{ij})^*$ ($i, j = 1, \dots, n$) die Matrix der integralen Diffusionskoeffizienten, β ist eine Apparatekonstante, die durch Eichung der Apparatur mit einem bekannten System bestimmt werden muß.

Die Lösung von (2) hängt nichtlinear von den Diffusionskoeffizienten D_{ij} ab⁶. Das hat dazu geführt, daß die Berechnung der Diffusionskoeffizienten D_{ij} aus gemessenen Konzentrationsdifferenzen $\Delta \mathbf{c}(t)$ zunächst unter einschränkenden Annahmen durchgeführt wurde^{7–9}. Die Methode der kleinsten Quadrate und entsprechende Verallgemeinerungen lieferten uneingeschränkte Verfahren, in denen die Diffusionskoeffizienten iterativ berechnet werden^{10–12}. Die Konvergenz dieser Verfahren ist nur dann gesichert, wenn hinreichend genaue Startwerte D_{ij}^0 bekannt sind¹². Der mathematische und numerische Aufwand nimmt mit steigender Anzahl von Komponenten im System schnell zu¹².

In dieser Arbeit wird eine Methode zur Berechnung der integralen Diffusionskoeffizienten D_{ij} beschrieben, die sich direkt auf das zu (2) äquivalente Integralgleichungssystem bezieht. Ihre mathematische Beschreibung und ihre numerische Realisierung bleibt auch mit größer werdender Komponentenzahl einfach und übersichtlich.

Das Berechnungsverfahren arbeitet nicht iterativ, es werden keine Startwerte D_{ij}^0 benötigt.

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. Kahrig, Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Molekularbiologie, Abt. Stofftransport, DDR-1058 Berlin, Wol liner Straße 71.

* Nachfolgend wird D statt \bar{D} geschrieben.



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.

2. Beschreibung des Verfahrens

2.1. Voraussetzungen

a) Die Konzentrationsdifferenzen werden in den äquidistanten Zeitpunkten $t_0 = 0, t_1, \dots, t_m$ für dieselben Anfangsbedingungen gemessen. Die Gesamtanzahl $m+1$ der Meßzeitpunkte sei ungerade und so groß gewählt, daß

$$m \geq \frac{1}{2} (10 \beta T \|D\|)^2 \quad \text{und} \quad m \geq 6 \quad (4)$$

gilt. Hierin ist $T = t_m$ die Dauer des längsten Versuchs und $\|D\|$ die Wurzel des größten Eigenwertes von $D^T D$.

b) Wir bezeichnen den Fehler bei der Messung der μ -ten Komponente von Δc zum Zeitpunkt t_κ mit $\varepsilon_{\kappa\mu}$.

Es sei der zu erwartende Mittelwert der $\varepsilon_{\kappa\mu}$ bei einer großen Anzahl von Messungen gleich Null, d. h. die Konzentrationsdifferenzen werden ohne systematische Fehler gemessen.

c) Die Fehler $\varepsilon_{\kappa\mu}$ und $\varepsilon_{\lambda\nu}$ zweier Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten ($\kappa \neq \lambda$) korrelieren nicht miteinander.

d) Die Varianz $\text{var}(\varepsilon_{\kappa\mu})$ der Meßfehler sei von κ , d. h. vom Meßzeitpunkt, unabhängig. Ebenso seien die Kovarianzen $\text{cov}(\varepsilon_{\kappa\mu}, \varepsilon_{\lambda\nu})$ der Fehler bei der Messung verschiedener Komponenten von Δc nicht vom Zeitpunkt t_κ abhängig. Wir können deshalb schreiben:

$$\text{var}(\varepsilon_{\kappa\mu}) = \sigma_{\mu\mu}, \quad \text{cov}(\varepsilon_{\kappa\mu}, \varepsilon_{\lambda\nu}) = \sigma_{\mu\nu}.$$

Zur Voraussetzung a) ist zu bemerken, daß das Verfahren ohne große Schwierigkeiten auf den Fall nicht äquidistanter Meßpunkte übertragen werden kann. Wir weisen weiter unten in der mathematischen Begründung auf die Stelle hin, die dazu verallgemeinert werden müßte. Die Bedingung (4) dagegen ist eine echte Einschränkung. Allerdings liegen die Diffusionskoeffizienten D_{ij} und somit auch $\|D\|$ gewöhnlich in der Größenordnung von 10^{-5} oder darunter, während βT die Größenordnung von 10^4 hat, so daß in (4) nicht mehr als $m \geq 6$ gefordert wird.

Bei der Voraussetzung d) ist zu beachten, daß die Kovarianzen $\sigma_{\mu\nu}$ von Null verschieden sein dürfen, d. h. die Fehler bei der Messung der Komponenten von Δc dürfen miteinander korrelieren.

2.2. Berechnung der Diffusionskoeffizienten

In der autonomen Differentialgleichung (2) darf die Zeitachse beliebig verschoben werden, so daß

wir die äquidistanten Meßpunkte auch mit

$$t_\kappa = \kappa h \quad (\kappa = -k, \dots, k)$$

bezeichnen dürfen. Dabei ist h die konstante Differenz zwischen je zwei Meßzeitpunkten und $k = m/2$. Wir bezeichnen den Meßwert für die μ -te Komponente von Δc zur Zeit t_κ mit $\Delta c_{\kappa\mu}$ und bilden die Matrix

$$\Delta = (\Delta c_{\kappa\mu}); \quad \kappa = -k, \dots, k, \quad \mu = 1, \dots, n.$$

Mit Hilfe der Formeln

$$x_{0\mu} = 0, \quad x_{\kappa 0} = 1, \quad (5)$$

$$x_{\kappa+1,\mu} = x_{\kappa\mu} + (h/24) [9 \Delta c_{\kappa+1,\mu} + 19 \Delta c_{\kappa\mu} - 5 \Delta c_{\kappa-1,\mu} + \Delta c_{\kappa-2,\mu}]$$

für $\kappa = 0, 1, \dots, k-1$ und

$$x_{\kappa-1,\mu} = x_{\kappa\mu} - (h/24) [9 \Delta c_{\kappa-1,\mu} + 19 \Delta c_{\kappa\mu} - 5 \Delta c_{\kappa+1,\mu} + \Delta c_{\kappa+2,\mu}] \quad (6)$$

für $\kappa = 0, -1, \dots, -k+1$

werden aus den $\Delta c_{\kappa\mu}$ die Elemente der Matrix

$$X = (x_{\kappa\mu}), \quad \kappa = -k, \dots, k, \quad \mu = 0, \dots, n$$

Daraus ist nach

$$C = X^T X$$

eine quadratische Matrix der Ordnung $n+1$ zu berechnen.

Es sei G folgende Matrix:

$$G = (g_{ij}) \quad i = 0, \dots, n, \quad j = 1, \dots, n \quad \begin{pmatrix} \Delta c_1(0) & \Delta c_2(0) & \dots & \Delta c_n(0) \\ -\beta D_{11} & -\beta D_{21} & \dots & -\beta D_{n1} \\ -\beta D_{1n} & -\beta D_{2n} & \dots & -\beta D_{nn} \end{pmatrix}$$

G enthält bis auf den Faktor $-\beta$ die unbekannten Diffusionskoeffizienten D_{ij} und die unbekannten „wahren“ Konzentrationswerte $\Delta c_i(0)$.

Schätzwerte \hat{g}_{ij} für die g_{ij} sind entsprechend

$$\hat{G} = C^{-1} X^T \Delta \quad (7)$$

zu berechnen. Daraus ergeben sich leicht Schätzwerte \hat{D}_{ij} :

$$\hat{D}_{ij} = -\hat{g}_{ji}/\beta, \quad (8)$$

$i, j = 1, \dots, n$.

Diese Schätzwerte sind, da sie aus den mit Meßfehlern behafteten $\Delta c_{\kappa\mu}$ und β berechnet werden, selbst fehlerbehaftet.

Es ergibt sich eine relative systematische Abweichung nach oben in der Größenordnung der relativen Varianz von β . Da β gewöhnlich mit einer relativen Standardabweichung von weniger als 1% be-

stimmt wird, ist seine relative Varianz kleiner als 0,0001 und die systematische Abweichung der \hat{D}_{ij} kann vernachlässigt werden. Außerdem ergibt sich ein zufälliger Fehler, dessen Varianz wie folgt geschätzt werden kann: Wir fassen die unbekannten Varianzen und Kovarianzen σ_{ij} der Konzentrationsmessungen zu einer Matrix Σ zusammen. Mit Hilfe von

$$\hat{\Sigma} = \frac{1}{m-n} \sum_{\kappa=-k}^k (\mathbf{A}_{\kappa}^T - \mathbf{X}_{\kappa} F)^T (\mathbf{A}_{\kappa} - \mathbf{X}_{\kappa} \hat{G}) \quad (9)$$

ergeben sich Schätzwerte $\hat{\sigma}_{ij}$. Hierin ist \mathbf{A}_{κ} bzw. \mathbf{X}_{κ} die κ -te Zeile von \mathbf{A} bzw. \mathbf{X} . Die Varianz der \hat{D}_{ij} kann danach durch

$$\sigma_{\hat{D}_{ij}}^2 = \text{var}(\hat{D}_{ij}) = (C^{-1})_{jj} \hat{\sigma}_{ii} 1/\beta \quad (10)$$

geschätzt werden, wobei $(C^{-1})_{jj}$ das j -te Hauptdiagonalelement der Matrix C^{-1} ist.

2.3. Test der Methode, Beispiel

Zu vorgegebenen Diffusionskoeffizienten eines ternären Systems $D_{11} = 2 \cdot 10^{-5}$, $D_{12} = 2 \cdot 10^{-6}$, $D_{21} = 10^{-6}$, $D_{22} = 10^{-5}$ und vorgegebenen Konzentrationen zur Zeit $t=0$ $\Delta c_1(0) = 3$, $\Delta c_2(0) = 3$ ** wurden durch Überlagerung der expliziten Lösung von (2) und (3) mit normalverteilten Zufallszahlen „Meßwerte“ erzeugt. Dabei betrugen $\beta = 0,1 \pm 0$, $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 0,003$, $\sigma_{21} = \sigma_{12} = 0$, $h = 2 \cdot 10^4$ und $k = 8$, d. h. an insgesamt $2 \cdot 8 + 1 = 17$ Stellen wurden im Abstand von $2 \cdot 10^4$ sec die Konzentrationsdifferenzen $\Delta c_{\kappa,1}$ und $\Delta c_{\kappa,2}$ mit einer Genauigkeit von 0,1% „gemessen“ (Tab. 1, Spalten 1–4). $\|\mathbf{D}\|$ liegt in der Größenordnung von $2 \cdot 10^{-5}$, so daß die Voraussetzung (4) offensichtlich erfüllt ist.

Mit Hilfe von (5) und (6) können die Elemente $x_{\kappa,1}$ und $x_{\kappa,2}$ der Matrix \mathbf{X} berechnet werden (Tab. 1, Spalten 5 und 6).

Es ergeben sich

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} 1 & -5750 \cdot 10^2 & -5254 \cdot 10^2 \\ 1 & -4917 \cdot 10^2 & -4545 \cdot 10^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & 4040 \cdot 10^2 & 4404 \cdot 10^2 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{X}^T \mathbf{X} = \begin{pmatrix} 17 & -544497 & -271586 \\ -544497 & 1539 \cdot 10^9 & 1510 \cdot 10^9 \\ -271586 & 1510 \cdot 10^9 & 1488 \cdot 10^9 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 4,254 & 3,581 \\ 4,073 & 3,504 \\ \vdots & \vdots \\ 2,104 & 2,520 \end{pmatrix},$$

** c hier in g/l.

Tab. 1. Stimulierte „Meßdaten“ eines ternären Systems mit $D_{11} = 2 \cdot 10^{-5}$, $D_{12} = 2 \cdot 10^{-6}$, $D_{21} = 2 \cdot 10^{-6}$, $D_{22} = 2 \cdot 10^{-5}$, $\beta = 0,1$.

$t_{\kappa} [10^4 \text{ s}]$	κ	$\Delta c_{\kappa,1}$	$\Delta c_{\kappa,2}$	$X_{\kappa,2} \cdot 10^{-5}$	$X_{\kappa,1} \cdot 10^{-5}$
0	–8	4,254	3,581	–5,750	–5,254
2	–7	4,073	3,504	–4,917	–4,545
4	–6	3,902	3,426	–4,120	–3,852
6	–5	3,736	3,356	–3,356	–3,174
8	–4	3,578	3,280	–2,625	–2,510
10	–3	3,423	3,209	–1,924	–1,861
12	–2	3,273	3,139	–1,255	–1,226
14	–1	3,141	3,063	–0,613	–0,607
16	0	2,977	3,000	0	0
18	1	2,869	2,929	0,586	0,593
20	2	2,749	2,870	1,148	1,173
22	3	2,625	2,811	1,685	1,741
24	4	2,509	2,749	2,198	2,297
26	5	2,403	2,685	2,689	2,840
28	6	2,297	2,633	3,159	3,372
30	7	2,201	2,582	3,609	3,894
32	8	2,104	2,520	4,040	4,404

Verwendete Symbole

c = [cm² s^{–1}] Konzentration
 D = [g cm^{–3}] Diffusionskoeffizient
 β = [cm^{–2}] Apparatekonstante (Definition für Pulsation siehe ¹⁾),

$$\mathbf{X}^T \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 52,1 & 51,3 \\ -50,2 \cdot 10^5 & -33,0 \cdot 10^5 \\ -41,4 \cdot 10^5 & -24,5 \cdot 10^5 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{C}^{-1} = \begin{pmatrix} 0,132 & 0,461 \cdot 10^5 & -0,465 \cdot 10^{-5} \\ 0,461 \cdot 10^5 & 0,290 \cdot 10^{-9} & -0,294 \cdot 10^{-9} \\ -0,465 \cdot 10^5 & -0,294 \cdot 10^{-9} & 0,298 \cdot 10^{-9} \end{pmatrix},$$

$$\hat{\mathbf{G}} = \mathbf{C}^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 3 & 3 \\ -1,977 \cdot 10^{-6} & -1,325 \cdot 10^{-7} \\ -2,263 \cdot 10^{-7} & -9,666 \cdot 10^{-7} \end{pmatrix},$$

$$\hat{D}_{11} = -\hat{g}_{11}/\beta = 1,977 \cdot 10^{-5},$$

$$\hat{D}_{12} = -\hat{g}_{21}/\beta = 2,263 \cdot 10^{-6},$$

$$\hat{D}_{21} = -\hat{g}_{12}/\beta = 1,325 \cdot 10^{-6},$$

$$\hat{D}_{22} = -\hat{g}_{22}/\beta = 0,967 \cdot 10^{-5}.$$

Die geschätzten mittleren Fehler ergaben sich unter Verwendung von (10) zu $\tilde{\sigma}_{D_{11}} = 2,5\%$, $\tilde{\sigma}_{D_{12}} = 30\%$, $\sigma_{D_{21}} = 45\%$, $\tilde{\sigma}_{D_{22}} = 6\%$.

Nach zehnmaliger Wiederholung des „Versuchs“ und Bildung der gewogenen arithmetischen Mittel ergaben sich

$$\hat{D}_{11} = 1,996 \cdot 10^{-5} \pm 0,7\%,$$

$$\hat{D}_{12} = 2,044 \cdot 10^{-6} \pm 7,5\%,$$

$$\hat{D}_{21} = 0,928 \cdot 10^{-6} \pm 16\% \text{ und}$$

$$\hat{D}_{22} = 1,007 \cdot 10^{-5} \pm 1,5\%.$$

Alle Berechnungen wurden am R 300 mit 8 Dezimalen durchgeführt (Programmsprache Algol 60). Die wiedergegebenen Ergebnisse und Zwischenergebnisse sind gerundet.

3. Mathematische Begründung

3.1. Die Schätzung der Diffusionskoeffizienten

Die Integration von (2) im Intervall $[0, t_x]$ ergibt unter Berücksichtigung von (3)

$$\Delta \mathbf{c}(t_x) = \Delta \mathbf{c}(0) - \beta D \mathbf{x}(t_x), \quad (11)$$

worin $\mathbf{x}(t_x) = [x_1(t_x), \dots, x_n(t_x)]^T$
 $= \int_0^{t_x} \Delta \mathbf{c}(\tau) d\tau$ bedeutet.

Werden in (6) die theoretischen Konzentrationsdifferenzen $\Delta \mathbf{c}(t_x)$ durch die gemessenen Werte $\Delta \mathbf{c}_x = (\Delta c_{x1}, \dots, \Delta c_{xn})^T$ und die Integrale durch Näherungsausdrücke $\mathbf{x}_x = (x_{x1}, \dots, x_{xn})^T$ ersetzt, so folgt daraus

$$\Delta \mathbf{c}_x = \Delta \mathbf{c}(0) - \beta D \mathbf{x}_x + \boldsymbol{\varepsilon}_x - \beta D \boldsymbol{\gamma}_x \quad (12)$$

mit

$$\boldsymbol{\gamma}_x = \mathbf{x}(t_x) - \mathbf{x}_x \quad (13)$$

und $\boldsymbol{\varepsilon}_x = (\varepsilon_{x1}, \dots, \varepsilon_{xn})^T$.

Es ist zu beachten, daß $\Delta \mathbf{c}(0)$ auf der rechten Seite von (12) nicht durch den gemessenen Vektor $\Delta \mathbf{c}_0$ ersetzt wird. Der Grund dafür wird weiter unten offensichtlich.

Die zur Berechnung der Werte von $x_{x\mu}$ verwendeten Formeln (5) und (6) ergeben sich durch Einsetzen der gemessenen Konzentrationsdifferenzen $\Delta \mathbf{c}_x$ in Formeln zur näherungsweisen Integration. Dabei ergibt sich (5) durch Integration der Newtonschen Interpolationsformel 4-ter Ordnung mit rückwärtsgreifenden Differenzen¹³, (6) folgt aus (5) durch eine Umorientierung der t -Achse.

Hier machen wir davon Gebrauch, daß die Meßpunkte äquidistant liegen. Eine Verallgemeinerung des Verfahrens auf nicht äquidistante Meßzeiten könnte von dieser Stelle ausgehend mit allgemeineren Integrationsformeln durchgeführt werden.

Der Einzelschrittfehler beider Integrationsformeln beträgt

$$R_{x\mu} = -\frac{19}{720} h^5 \Delta c_{\mu}(\tau_{x\mu}), \quad (14)$$

mit

$$t_{x-2} < t_{x\mu} < t_{x+1} \quad \text{bzw.} \quad t_{x-1} < t_{x\mu} < t_{x+2}.$$

Dazu kommt bei jedem Integrationsschritt der durch die Fortpflanzung der Fehler $\varepsilon_{x\mu}$ hervorgerufene zufällige Fehler

$$\zeta_{x+1,\mu} = \frac{h}{24} [9 \varepsilon_{x+1,\mu} + 19 \varepsilon_{x\mu} - 5 \varepsilon_{x-1,\mu} + \varepsilon_{x-2,\mu}] \quad (15)$$

$$x = 0, 1, \dots, k-1.$$

$\zeta_{-1,\mu}, \dots, \zeta_{-k,\mu}$ werden analog aus (6) abgeleitet.

Die Fehler $\gamma_{x\mu}$ ergeben sich aus der Summation der Einzelschrittfehler:

$$\gamma_{x\mu} = \sum_{i=1}^x (R_{i\mu} + \zeta_{i\mu}) = \sum_{i=1}^x R_{i\mu} + \sum_{i=1}^x \zeta_{i\mu} \quad (16)$$

für $x > 0$, $x < 0$ analog.

Beide Summen in (16) sollen für $x > 0$ getrennt abgeschätzt werden, für $x < 0$ ergeben sich analoge Abschätzungen.

Es sei $\mathbf{R}_x = (R_{x1}, \dots, R_{xn})^T$.

Aus (14) und (2) folgt

$$|\mathbf{R}_x| \leq \frac{19}{720} h^5 \beta^4 \|D\|^4 |\Delta \tilde{\mathbf{c}}_x|,$$

wobei $|\mathbf{y}|$ den euklidischen Betrag eines Vektors \mathbf{y} und $\|A\|$ die Wurzel des betraggrößten Eigenwertes von $A^T A$ bezeichnen, $\Delta \tilde{\mathbf{c}}_x = [\Delta c_1(\tau_{x1}), \dots, \Delta c_n(\tau_{xn})]^T$. Daraus folgt

$$|\beta D \sum_{i=1}^x \mathbf{R}_i| \leq \frac{19}{720} k h^5 \beta^5 \|D\|^5 |\Delta \mathbf{c}|_{\max}$$

$$\leq \frac{19}{720 k^4 32} (\beta T \|D\|)^5 |\Delta \mathbf{c}|_{\max}, \quad (17)$$

worin $|\Delta \mathbf{c}|_{\max} = \max |\Delta \tilde{\mathbf{c}}_x|$ bedeutet, $x = -k, \dots, k$.

Aus (15) folgt, daß sich $\sum_{i=1}^x \zeta_{i\mu}$ als Linearkombination der Fehler $\varepsilon_{i\mu}$ darstellen läßt. Man kann sich leicht überzeugen, daß kein Koeffizient der Linearkombination seinem Betrag nach größer als h wird.

Für die Varianz Kovarianz Matrix von $\boldsymbol{\eta}_x = \sum_{i=1}^x \boldsymbol{\zeta}_i$ folgt deshalb

$$V(\boldsymbol{\eta}_x) = \partial_x h^2 k \Sigma, \quad \text{mit} \quad 0 < \partial_x \leq 1.$$

Daraus folgt weiter

$$V(\beta D \boldsymbol{\eta}_x) = \partial_x \frac{1}{4k} \beta T D \Sigma (\beta T D)^T \quad \text{und}$$

$$\|V(\beta D \boldsymbol{\eta}_x)\| \leq \frac{1}{4k} (\beta T \|D\|)^2 \|\Sigma\|. \quad (18)$$

$$\text{Für} \quad k \geq \frac{1}{4} (10 \beta T \|D\|)^2 \quad (19)$$

ist die Norm von $V(\beta D \eta_x)$ um zwei Zehnerpotenzen kleiner als die Norm von Σ , so daß für diese k -Werte von $\beta D \eta_x$ gegenüber ϵ_x vernachlässigt werden kann. (19) entspricht der Voraussetzung (4) in 2.1.

Aus (16) und (19) folgt

$$|\beta D \sum_{i=1}^n \mathbf{R}_i| \leq \frac{19 \cdot 10^{-8}}{720 \cdot 32 \cdot 256} (\beta T \|D\|)^{-3} |\Delta \mathbf{c}|_{\max},$$

so daß $\beta D \sum_{i=1}^n \mathbf{R}_i$ gegenüber ϵ_x vernachlässigt werden darf, selbst wenn $|\epsilon_x|$ bei $10^{-5} |\Delta \mathbf{c}|_{\max}$ oder darunter liegt, d. h. der Fehler der Messungen dürfte sogar unter 0,001% liegen.

Insgesamt darf unter der Voraussetzung (4) $-\beta D \eta_x$ gegenüber ϵ_x in Gl. (7) vernachlässigt werden.

Wir erhalten

$$\Delta \mathbf{c}_x = \Delta \mathbf{c}(0) - \beta D \mathbf{x}_x + \epsilon_x. \quad (20)$$

Durch Gl. (20) zusammen mit den Voraussetzungen aus 2.1. über die Fehler $\epsilon_{x\mu}$ ist ein Modell der multivariaten linearen Regressionsanalyse gegeben¹⁴.

Hier wird auch klar, warum $\Delta \mathbf{c}(0)$ nicht durch den gemessenen Vektor $\Delta \mathbf{c}_0$ ersetzt werden darf. Auf der rechten Seite von (20) würden dann nämlich mit $\epsilon_x - \epsilon_0$ korrelierende Fehlervektoren stehen und es käme zu verzerrten Schätzungen. Auch in den auf der nichtlinearen Regressionsanalyse beruhenden Verfahren ist es ein Fehler, die Anfangskonzentrationen exakt den gemessenen Werten gleichzusetzen, wenn diese nicht mit einem Fehler gemessen werden können, der gegenüber den anderen Meßfehlern vernachlässigt werden kann.

Aus den in der multivariaten Regressionsanalyse bekannten Sätzen¹⁴ ergeben sich die Formeln (7) und (9). Die Schätzwerte \hat{g}_{ij} sind unverzerrte Schätzwerte für die g_{ij} , d. h. $E(\hat{g}_{ij}) = g_{ij}^*$. Aus (8) folgt danach

$$E(\hat{D}_{ij}) = -E\left(\frac{\hat{g}_{ji}}{\beta}\right) \approx -\frac{E(\hat{g}_{ji})}{E(\beta)} \left(1 + \frac{\text{var } \beta}{[E(\beta)]^2}\right) \approx D_{ij} + \tilde{\sigma}_\beta^2,$$

wenn $\tilde{\sigma}_\beta$ die relative Standardabweichung von β bezeichnet. Daraus folgt die oben erwähnte leichte

systematische Verschiebung der Schätzwerte \hat{D}_{ij} nach oben.

Die Varianz von \hat{g}_{ij} kann durch

$$\hat{\sigma}_{g_{ij}}^2 = (C^{-1})_{jj} \hat{\sigma}_{ii}$$

abgeschätzt werden, wobei $\tilde{\sigma}_{ii}$ und $(C^{-1})_{jj}$ entsprechend 2.2 zu bilden sind. Die relative Varianz $\tilde{\sigma}_{D_{ij}}^2$ ergibt sich als relative Varianz des Quotienten g_{ji}/β der fehlerbehafteten Größe $n \hat{g}_{ji}$ und β näherungsweise aus

$$\tilde{\sigma}_{D_{ij}}^2 \approx \tilde{\sigma}_{g_{ji}}^2 + \tilde{\sigma}_\beta^2.$$

Da $\tilde{\sigma}_\beta^2 \ll \tilde{\sigma}_{g_{ji}}$ ist, folgt $\tilde{\sigma}_{D_{ij}}^2 \approx \tilde{\sigma}_{g_{ji}}$ und daraus (10).

4. Diskussion

Die bequeme Anwendbarkeit des hier vorgeschlagenen Verfahrens beruht im wesentlichen darauf, daß bei der quasistationären Diffusion nur so lange gemessen wird, daß $\beta T \|D\|$ noch klein genug ausfällt [vgl. (4)]. Gegenüber den auf der nichtlinearen Regressionsanalyse beruhenden Verfahren hat es den Vorteil, daß es auch bei Mehrkomponentensystemen am Tischrechner realisiert werden kann. Erst bei ständiger Wiederholung wird der Einsatz eines Computers erforderlich. Das Verfahren ist leicht programmierbar.

Im Gegensatz zu den Iterationsverfahren der nichtlinearen Regression dürfen die Fehler der Konzentrationsmessungen zwischen den Komponenten des Systems miteinander korrelieren. Ein Umstand, der nach unserer Meinung häufig eintritt.

Die relativ großen Standardabweichungen der geschätzten Diffusionskoeffizienten gegenüber der Standardabweichung der Fehler der Konzentrationsmessungen (in unserem Testbeispiel bis zu 45% gegenüber 0,1%) sind unseres Erachtens dadurch zu begründen, daß bei der quasistationären Diffusion aus einem relativ kurzen Abschnitt der Lösungskurven von (2) die Konstanten des Differentialgleichungssystems zu ermitteln sind. Dieses Problem ist prinzipieller Natur und nur durch hinreichend genaue Messungen bzw. durch hinreichend häufige Wiederholung des Experiments zu lösen. Auch beim Test der nichtlinearen Regressionsanalyse durch Patel et al.¹² sind die Verhältnisse ähnlich.

* E: mathematische Erwartung.

¹ E. Kahrig, J. Erpenbeck, D. Kirstein u. G. Dreyer, *studia biophysica* (im Druck).

² L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **46**, 241 [1945].

³ A. R. Gordon, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **46**, 285 [1945].

⁴ G. Dreyer, E. Kahrig, D. Kirstein, J. Erpenbeck u. Fr. Lange, *Z. Naturforsch.* **23 a**, 498 [1968].

- ⁵ G. Dreyer, E. Kahrig, D. Kirstein, J. Erpenbeck u. Fr. Lange, Z. Naturforsch. **24 a**, 883 [1969].
- ⁶ E. R. Gilliland, R. F. Baddour u. D. J. Goldstein, Can. J. Chem. Eng. **35**, 10 [1957].
- ⁷ F. J. Kelly u. R. H. Stokes, "Elektrolytes", Pense, B. Ed., Pergamon Press, Oxford 1962, pp. 96–100.
- ⁸ J. K. Burchard u. H. L. Toor, J. Phys. Chem. **66**, 2015 [1962].
- ⁹ F. O. Shuck u. H. L. Toor, J. Phys. Chem. **67**, 540 [1963].
- ¹⁰ H. Kim, J. Phys. Chem. **70**, 562 [1966].
- ¹¹ E. L. Cussler u. P. J. Dunlop, J. Phys. Chem. **70**, 1880 [1966].
- ¹² P. R. Patel, E. C. Moreno u. T. M. Gregory, J. Res. Nat. Bureau Stand. **73 A**, No. 1, 43 [1968].
- ¹³ I. S. Beresin u. N. P. Shidkow, Numerische Methoden I, Berlin 1970.
- ¹⁴ T. W. Anderson, An Introduction to Multivariate Statistical Analysis, Wiley, New York, London, Sydney 1966 (seventh printing).