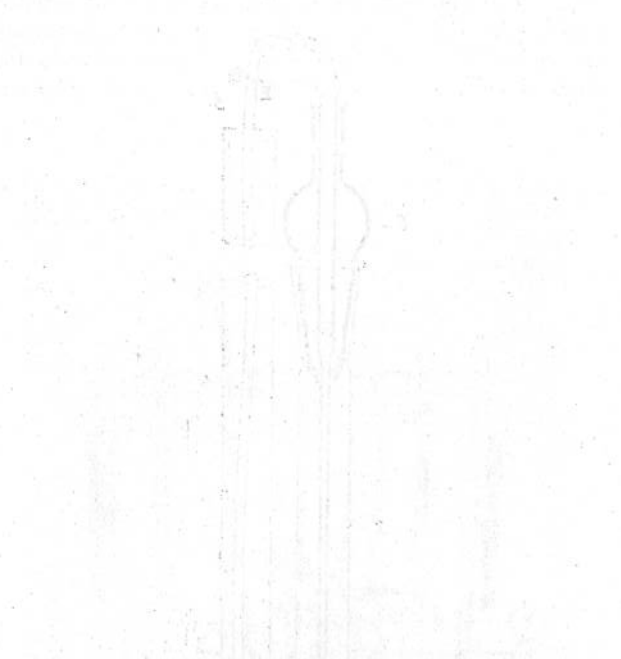


el az oldószerben, nincs koncentrációkülönbség, az oldat koncentrációja a szilárd rész koncentrációjával megegyezik. A szilárd rész koncentrációja a diffúziós állandó ismerete is szükséges. Például: gömbalakú molekulák molekulásúlya a diffúziós állandó ismeretében Einstein képlete alapján számolható [1, 2]. Általában a nagymolekulájú anyagok pontos molekulásúlya meghatározására szolgálnak az ultracentrifugás és diffúziós mérések [3, 4]. Nagymolekulájú anyagok molekulásúlya diffúziós és viszkozitás adatokból is számítható.



...bél változásából származó a diffúziós állandó. Látni erre a következő részletes ábrákkal: pontosan megfontolt és jól szabványosított ábrák alapján készült. A cella egy részletes ábrán van látható, amely a cella felépítését mutatja. A cella egy részletes ábrán van látható, amely a cella felépítését mutatja.



...kísérleti felépítéséről és az előkészítéséről. A cella egy részletes ábrán van látható, amely a cella felépítését mutatja. A cella egy részletes ábrán van látható, amely a cella felépítését mutatja.



Új típusú cella a Lamm-féle diffúziós készülékhez

BÁRÁNY MIHÁLYNÉ és STARK GYULA

Magyar Tudományos Akadémia Méréstechnikai és Műszerügyi Intézet Elektronmikroszkóp Osztálya

DK. 66.063.2

A Lamm-féle diffúziós készülékhez a kapilláris és csap segítségével történő alárétegezés elve alapján cellát konstruáltunk. Ezt olyan tartóra szereltük fel, hogy csapjának nyitását és csukását a termosztáton kívülről tudjuk vezérelni. E cellával oldat és oldószer között éles határreteget kapunk, kezelése és tisztántartása könnyű, elkészítése egyszerű, és olcsó.

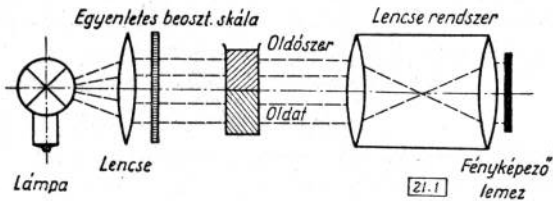
Különböző anyagok diffúziója* azok molekulásújának függvénye. Így a molekulásúly meghatározás több módszeréhez a diffúziós állandó ismerete is szükséges. Például: gömbalakú molekulák molekulásúlya a diffúziós állandó ismeretében Einstein képlete alapján számolható [1, 2]. Általában a nagymolekulájú anyagok pontos molekulásúlya meghatározására szolgálnak az ultracentrifugás és diffúziós mérések [3, 4]. Nagymolekulájú anyagok molekulásúlya diffúziós és viszkozitás adatokból is számítható.

Jelen cikkünkben nem kívánunk sem a diffúziós állandó meghatározására szolgáló különböző készülékekkel, sem a módszerek elméletével foglalkozni, ezt illetően az összefoglaló irodalomra utalunk [2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. A diffúziós állandó meghatározására egyik legalkalmasabb eszköz a Lamm-féle készülék. Ennek fontos alkotórésze a cella. Ebben a dolgozatunkban az ehhez a készülékhez konstruált újfajta celláról kívánunk beszámolni.

Először a Lamm-féle készüléket írjuk le röviden: „cellában“ lévő oldat fölé tiszta oldószerrel kell rétegezni, oly módon, hogy az oldat és oldószer közt éles határt kapjunk. A diffúzió következtében az idő folyamán az anyag az egész rendelkezésre álló oldószerben egyenletesen fog eloszlani, így a határreteg előbb elszélesedik, majd eltűnik. Az egységnyi keresztmetszeten egységnyi idő alatt átáramló anyagmennyiség a koncentráció gradienssel arányos, s az arányossági faktort nevezzük diffúziós állandónak. A koncentráció gradiens idő-

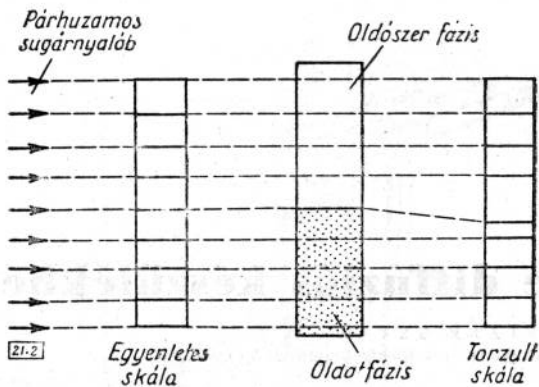
* Ha koncentrációkülönbség áll fent elegyíthető anyagok rendszerében, az összetevők külső erőhatás nélkül vándorolnak az alacsonyabb koncentrációjú helyek irányában mindaddig, míg az egész térfogatban egyenletes nem lesz a részecskék eloszlása. Ez a diffúzió folyamata.

beli változásából számítható a diffúziós állandó. Lamm erre a következő metodikát alkalmazta: pontszerű fényforrás divergáló sugarait lencsékkel párhuzamosakká tesszük. Közvetlenül a lencse után egyenletes beosztású skála, majd a cella következik. A cella után lévő lencserendszer a skálát matt üveglemezre, illetőleg fényképezőlemezre képezi le (1. ábra). Ha a cellában oldat-oldószer



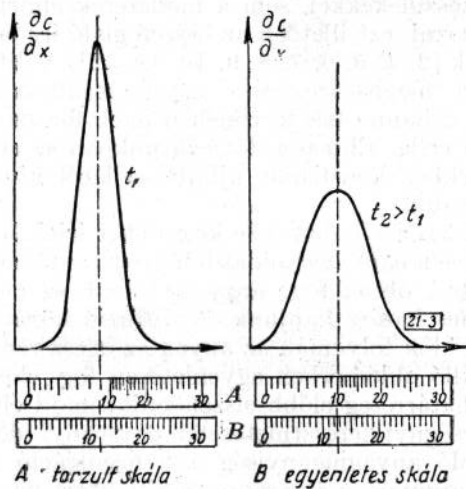
1. ábra.

határréteg van, e határrétegben lévő koncentrációgradiens (helyesebben törésmutatógradiens) miatt a fénysugarak elhajlanak és pedig az elhajlás mértéke arányos a gradienssel [13]. Tehát az egyenletes skála képén torzulást észlelünk: egyes skálaközök széthúzódnak, a közvetlenül utána következők összesűrűsödnek (2. ábra). A diffúzió előre-



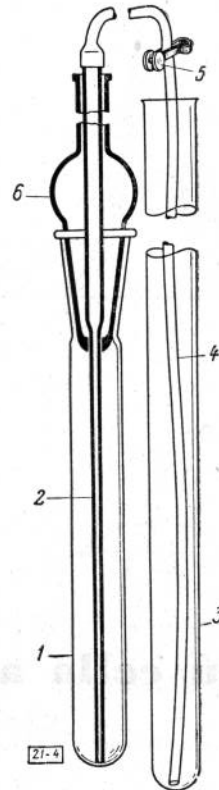
2. ábra.

haladtával a koncentrációgradiens csökken, ennek következtében a fénysugarak elhajlása kisebb mérvű, a skála képén a ritkulás — sűrűsödés is kisebb. Amikor pedig az anyag egyenletesen oszlik



3. ábra.

el az oldószerben, nincs koncentrációgradiens, a skálaképen a skálaközök azonos méretűek maradnak. A skálaképet különböző időpontokban lefényképezzük. Komparátoros mikroszkóppal lemérjük a torzult skálák vonalainak egy kezdőponttól mért távolságát. Ugyanezt elvégezzük az egyenletes skálán is. A két skála azonos vonalaihoz tartozó, a kezdőponttól mért távolságok különbségeit a skálavonalak függvényében ábrázoljuk. Így jutunk a 3. ábrán látható úgynevezett diffúziós görbékhez: az abszcisszán a skálavonalak, az ordi-



4. ábra. Lamm-féle diffúziós üvegcella
1. Kémcső alakú cellarész. 2. Kapilláris. 3. Különálló üvegső. 4. Gumicső. 5. Mohr-szorító. 6. Csiszolt dugó kihúzott nyakkal

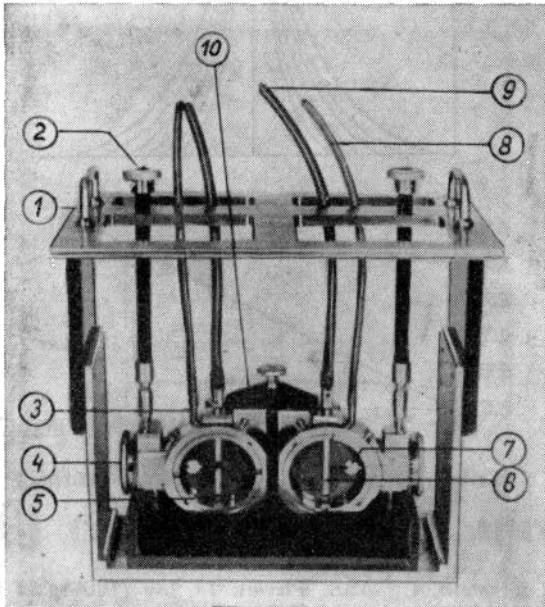
nátaértékek — az előzőekből következnek — a koncentrációgradienssel arányosak. A diffúziós görbékéből a diffúziós állandó egyszerűen számolható (4, 6, 12). Például az egyik módszer: meghatározzuk a görbék inflexió pontjának abszcisszáját centiméterben (x_i), négyzetre emeljük, majd ezeket az értékeket felvesszük grafikonba a megfelelő, másodpercben megadott idő (t) függvényében. Az így kapott pontokhoz legjobban illő egyenes iránytangense kettővel osztva $D = x_i^2/2t$ egyenlet alapján a diffúziós állandót adja meg. Ennek dimenziója cm^2/sec . (8. ábra).

Most rátérünk a Lamm-féle diffúziós készülékkel (L.K.B. Producter, Stockholm, Svédország) intézetünkbe érkezett két cellatípus rövid ismertetésére.

1. Üvegcella (4. ábra). A kémcső alakú cellát megtöltjük oldószerrel. Külön üvegsőből az anyagot gumicsövön keresztül kapillárisba szív-

juk, melyből az anyag kicsepegését Mohr szorítóval akadályozzuk meg. Ezután a kapillárist a cellába tesszük úgy, hogy a vége a cella aljához érjen. A szorító megnyitásával az anyag az oldószer alá kerül. Miután elegendő anyag van a cellában, a szorítót lezárjuk és a kapillárist kihúzzuk. A kapilláris kiemelésekor a határreteg, mely a kísérlet kiértékelésekor a legfontosabb szerepet játsza, bizonyos mértékben összezavarodik.

2. Fémcella (5. ábra). Fémtartóban elhelyezett két kör alakú üveg közt fémhasábra mart függőleges rés képezi a cella terét. A cellában vízszintesen mozgatható egy lap („cellazsilip“) úgy, hogy két elválasztható fülke keletkezhet. Az alsóba az anyagot, a felsőbe az oldószert tesszük. E cella



5. ábra. Lamm-féle diffúziós fémcella

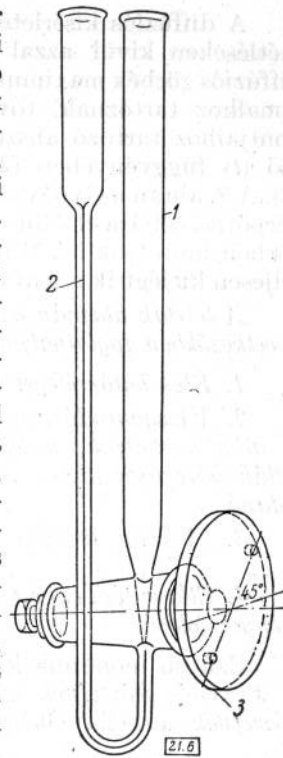
1. Fogantyú. 2. A cellazsilip kezelőgombja. 3. Zsírozó oliva. 4. A zsilip fogaskerék-átvétele. 5. Cellazsilip. 6. Cellatér. 7. Zsilip-zsírozótér. 8. Gumicső a 7. tér megtöltésére. 9. Gumicső a 6. tér megtöltésére. 10. Cella-leszorító járom

hátránya, hogy a lap kihúzásakor, ahogy az oldószer „leesik“ az anyagra, a határreteg elmosódik. A fémhasáb-üveg és a zsilip tömítését zsírozással oldják meg.

Mint látjuk, a diffúziós celláknál a legnagyobb nehézséget az éles határreteg kialakítása jelenti. Ezt a kérdést a *kapilláris és csap segítségével történő aláretegezés* jól ismert elve alapján oldottuk meg. Az így elkészített cellát a 6. ábra mutatja be. Az oldat- oldószer határ kialakítása a következőképpen történik:

a baloldali kapillárist nyitott csap mellett megtöltjük a vizsgálandó anyaggal annyira, hogy az a szélesebb jobboldali csőbe nyomuljon át. Ezután a csapot elzárjuk. A jobboldali üvegesből az anyagot kiszívjuk, oldószerral kimossuk (fecskendő vagy pipetta segítségével), 6–8 cm magasságig megtöltjük az oldószerral. A csap kinyitása-

kor az anyag az oldószer alá rétegeződik. A további aláretegeződést a csap elforgatásával szüntetjük meg. A kapilláris vastagságát úgy választjuk meg, hogy az aláretegeződési idő kb. 4 perc legyen. Tehát viszkozusabb anyagok esetében kb. 0,8–1 mm átmérőjű kapillárisal, könnyen folyó oldatoknál 0,5–0,7 mm átmérőjű kapillárisal dolgozunk. A cellaelkészítésénél ügyelni kell arra, hogy a csap felett tölcészerűen, körszimmetrikusan képezék ki a jobboldali üvegcsövet, míg a 12 mm-es átmérőt el nem éri. Különben az aláretegeződésnél örvények lépnek fel, melyek a határreteget elmosás. A cellát bármilyen színes oldattal kipróbálhatjuk; mi kb. 1%-os metilénkék oldatot használtunk. Ellenőriznünk kell az éles határreteget és a csap tökéletes csiszolatát. Utóbbi azt



6. ábra. Új diffúziós üvegcella
1. Megfigyelő cellarész. 2. Kapilláris. 3. Tárcsával ellátott üvegcsap

jelent, hogy zárt csap mellett a színes folyadék a cella kapillárisa és széles csőve közt nem közlekedik, valamint a cellából a termosztát vizébe sem folyik ki. A csapot nem kell zsírozni, a kísérlethez használt oldószerral nedvesítjük.

Tekintettel arra, hogy a diffúzió hőmérséklettől függő folyamat, a cellát termosztátba helyezük. A cellát így olyan tartóra kell felszerelnünk, melynek segítségével a termosztát kivülről tudjuk a cella csapjának nyitását-cukását vezérelni. Ezt a kérdést a 7. ábrán látható cellatartóval oldottuk meg. Az új típusú diffúziós cellákat keménygumi lapra szerelt tartóra erősítjük. A keménygumi lapot, melyen a celláknak megfelelően függőleges részek vannak, két szögvas és két ferde konzol rögzíti kerethez. Ez utóbbin két fogantyú található. A keret segítségével a diffúziós készülék termosztát kocsijába helyezhető a cellatartó. A biztos felfekvést a keret gyalult pereme biztosítja.

A cellákat bakok támasztják. A befogás a celláknál rugalmas és egy-egy járom elfordításával történik. A termosztátba helyezett cellák víz alatt lévő csapjait a keretre szerelt kerek segítségével nyitjuk, illetve zárjuk. A mozgást ezen kerekekről két-két kar viszi át az üvegcsapokra, melyek kónuszaira üvegtárcsákat ragasztottunk. Ezen üvegcsapok tengelyirányú elmozdulását egy keresztpánt akadályozza meg, mely könnyen fel- és leszerelhető.

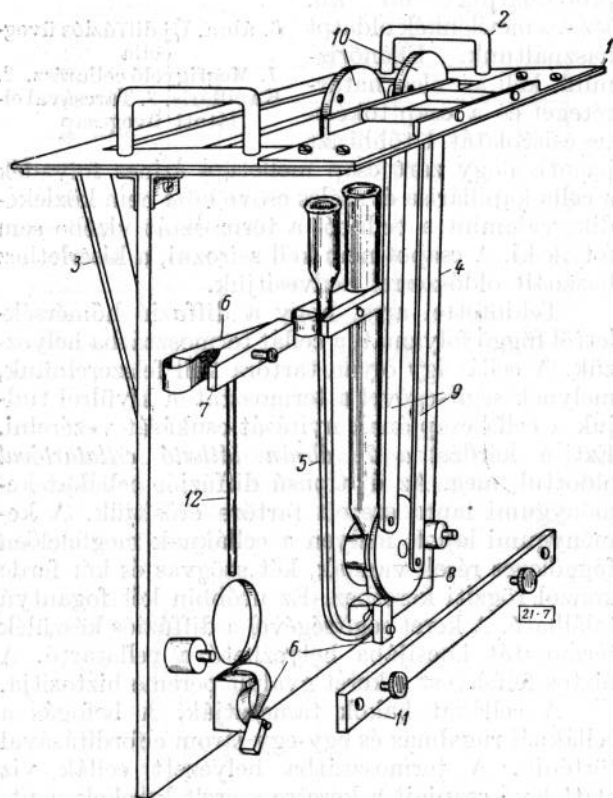
Ezzel a típusú cellával második éve dolgozunk, a gyakorlatban jól bevált. Irodalmi adatok megismérlése mellett, diffúziós kísérleteinkkel elméleti és ipari problémák megoldását segítettük elő.

A diffúziós kísérletek megbízhatóságát az ismétléseken kívül azzal ellenőrizhetjük, hogy a diffúziós görbék maximumai mindig azonos skálavonalhoz tartoznak, továbbá a görbék inflexióspontjaihoz tartozó abszcisszák négyzetei (x_i^2) az idő (t) függvényében ábrázolva egyenest adnak (6). A 8. ábrán a Gyógyszeripari Kutató Intézetben vérpótlás céljára előállított dextrán minta diffúziós görbéit mutatjuk be. Mint látható a kapott görbék teljesen kielégítik a fent említett követelményeket.

A leírtak alapján az új típusú cella előnyeit a következőkben foglalhatjuk össze:

1. Éles határreteget kapunk.
2. Vizsgálandó anyagunkat olyan oldószerben is alkalmazhatjuk, mely az előzőekben ismertett cellák zsírosítását illetve a cellához tartozó gumicsövet oldaná.
3. A cella kezelése és tisztántartása könnyű.
4. Elkészítése egyszerű, különleges anyagot nem igényel, olcsó.

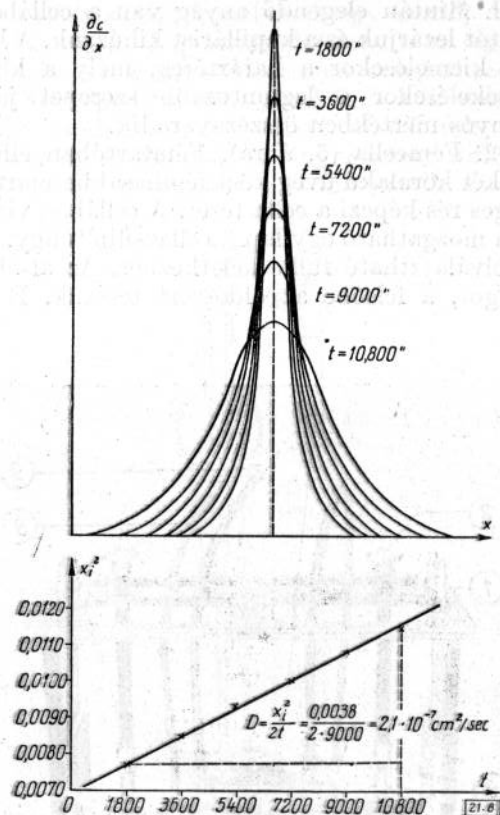
Ezúton mondunk köszönetet Guba Ferencnek és Fraknó Józsefnek szíves tanácsaikért, Kovács Józsefnek a cella elkészítéséért, Bártfai Évának



7. ábra. Új rendszerű cellatartó

1. Cellakeret. 2. Fogantyú. 3. Konzol. 4. Keménygumi lap. 5. Cellák. 6. Bakok. 7. Járom. 8. Üvegsap. 9. Mozgatókarok. 10. Csapvezérlőkerék. 11. Csapprógzító keresztpánt. 12. A megfigyelő cellarész rése

ezen munka során nyújtott segítségével, Tremmel Jánosnak és Jurena Antalnak a tartó kivitelezéséért.



8. ábra. Egy dextrán minta diffúziós-görbéi

IRODALOM

- [1] Einstein, A.: Ann. Physik 19 289 (1906), 34 591 (1911).
- [2] Lipatov, Sz. M.: A Kolloidok Fizikai Kémiaja Budapest, Akadémiai Kiadó, 1951. 35. oldal.
- [3] Svedberg, T., Pedersen, K. O.: The Ultracentrifuge Oxford, Clarendon Press, 1940.
- [4] Bárányné, Hegedüs L.: Mérés és Automatika 1 98 (1953).
- [5] Frenkel, Sz. J.: Uszpehi Fiziceszki Nauk 53 161 (1954).
- [6] Weissberger, A.: Physical Methods I. London, Interscience Publishers, 1949.
- [7] Greenberg, D. M.: Amino Acids and Proteins U. S. A. Charles C. Thomas Publisher, 1951.
- [8] Bull, H. B.: Physical Biochemistry London, Chapman & Hall, 1951.
- [9] Alexander, A. E., Johnson, P.: Colloid Science Oxford, University Press, 1950.
- [10] Erdey-Grúz T., Prosz J.: Fizikai-Kémiai Praktikum VI. Budapest, Tankönyvkiadó, 1953.
- [11] Erdey-Grúz T., Schay G.: Elméleti Fizikai Kémia I. Budapest, Tankönyvkiadó, 1952.
- [12] Bárányné, Hegedüs L.: Magyar Kémikusok Lapja 8 268 (1953).
- [13] Lamm, O.: Z. für Physik. Chemie A 138 313 (1928).