

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. В. АФАНАСЬЕВ

**НОВЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ СВОБОДНОЙ ДИФФУЗИИ
В РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком А. И. Опариным 4 VII 1947)

Измерение коэффициента диффузии растворенного вещества является одним из наиболее важных методов, позволяющих вычислить величину и форму молекул в растворе. Разнообразные, применяющиеся в настоящее время методы измерения свободной диффузии не лишены недостатков.

Метод Ламма или метод шкалы (1), являющийся наиболее точным из существующих методов, не дает в результате непосредственного измерения кривой распределения концентрации в диффундирующем слое. Эта кривая получается лишь путем компарирования фотоснимков, фиксирующих искажение изображения микрошкалы, вызванное

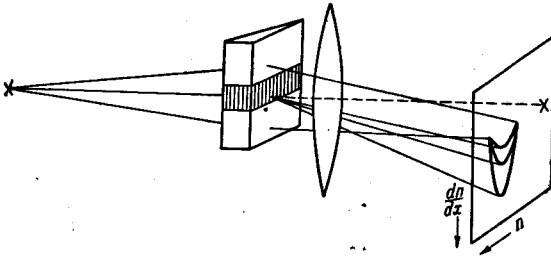


Рис. 1

изменением преломления вследствие образования градиента концентрации. Метод шкалы успешно применялся для исследования высокомолекулярных веществ Гатовской и Пасынским (2). Другие методы (3), основанные на том же принципе, что и метод Ламма, упрощены за счет точности, но крайне усложнены аппаратурно.

В основе всех этих методов лежит применение уравнения Винера (4), причем развертывание этого уравнения производится в системе координат $(dn/dx, x)$, где n — показатель преломления, x — высота слоя.

Нам удалось экспериментально осуществить развертывание уравнения Винера в системе координат $(dn/dx, n)$. Составляющая dn/dx получена как результат „Тэплер-шлирен-эффекта“, по вертикали. Составляющая n получена как результат преломляющего действия диффузионной кюветы, имеющей треугольное сечение по горизонтали.

Мы применили оптическую систему для получения действительного изображения светящейся точки и на пути лучей света помещали призматическую кювету. В кювете наслоен растворитель на раствор.

В таком сочетании диффузионный слой растягивает изображение точки в кривую ($dn/dx, n$). Принципиальная схема прибора представлена на рис. 1 и 2.

При наслаивании растворителя на раствор в кювете призматической формы кювета как бы делится на три части. Верхняя и нижняя части призмы, отличаясь друг от друга на некоторую величину по показателю преломления, остаются однородными. Это приводит к тому, что они дают отдельные изображения светящейся точки, смещенные друг относительно друга по горизонтали. Третья, средняя часть кюветы (диффузионный слой) существенно отличается от верхней и нижней частей. Так как в этой части кюветы протекает процесс диффузии, то оптические свойства здесь меняются по высоте и во времени. Показатель преломления меняется от значения, равного показателю раствора, до показателя растворителя. Это приводит к

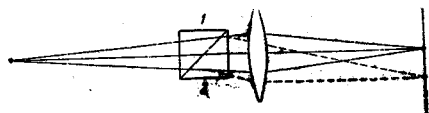


Рис. 2

появлению промежуточных смещений изображения точки по горизонтали. Наличие в средней части кюветы переменного градиента концентрации по высоте приводит к смещениям изображений по вертикали. Таким образом, изменения свойств частей кюветы во времени, соответственно кинетике диффузионного процесса, отражаются на форме изображения кривой.

Применение схемы рис. 1 приводит из-за сильного преломления кюветой к сильному отклонению лучей света, на которое налагаются относительно незначительные преломления, обязанные диффузионному процессу. Чтобы исключить это действие кюветы, мы применили двойную призму, имеющую по горизонтали квадратное сечение, а по вертикали разделенную по диагональному сечению стеклянной пластинкой на две части. В первой половине кюветы находился чистый растворитель, во второй половине осуществлялся диффузионный процесс после подслаивания половинного объема раствора под растворитель. При такой двойной кювете наблюдаются смещения за счет измерений оптических свойств из-за диффузионного процесса. Это показано на схеме рис. 2. Изображение кривой можно наблюдать и измерять с помощью катетометра или фиксировать на фотоленке.

Для 1% KCl при расстоянии в 200 см между кюветой и экраном получается изображение размером $n = 3$ мм и $dn/dx \cong 20$ мм, уменьшающееся с течением времени диффузии.

Способ расчета кривых x . Наиболее простой расчет состоит в использовании максимального отклонения.

Уравнение Винера

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} \quad (1)$$

симметрично относительно x , и при $x = 0$ функция имеет максимальное значение, равное:

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n}{2\sqrt{\pi Dt}}$$

В нашем случае $\frac{dn}{dx} = \lambda \frac{dn_i}{dx}$ и $n = \beta n_i$, коэффициент λ зависит от размеров кюветы и от расстояния между кюветой и экраном, β зависит от геометрической формы кюветы и от расстояния кювета — экран.

Можно написать:

$$\frac{dn_i}{dx} = \frac{\beta}{2\lambda \pi^{1/2}} \frac{n_i}{D^{1/2} t^{1/2}}. \quad (2)$$

В системе координат $\left(\frac{dn_i}{dx}, \frac{1}{t^{1/2}}\right)$ это уравнение изображается прямой линией, начинающейся от начала координат. Дифференцируя уравнение (2), получим:

$$\frac{\partial (dn_i/dx)}{\partial (1/t^{1/2})} = \frac{\beta}{2\lambda \pi^{1/2}} \frac{n_i}{D^{1/2}} = \operatorname{tg} \alpha_i. \quad (3)$$

Беря уравнение (3) для двух разных веществ 1 и 2, получим:

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2} = \frac{n_1}{n_2} \frac{D_2^{1/2}}{D_1^{1/2}},$$

откуда

$$D_2 = \left(\frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{n_1 D_1^{1/2}}\right)^2 \left(\frac{n_2}{\operatorname{tg} \alpha_2}\right)^2;$$

полагая $\left(\frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{n_1 D_1^{1/2}}\right)^2 = B$, получим:

$$D_2 = B \left(\frac{n_2}{\operatorname{tg} \alpha_2}\right)^2. \quad (4)$$

Постоянную B можно вычислить на основании формы кюветы и размеров установки или, проще, из измерений кинетики диффузии вещества с известным коэффициентом диффузии.

Все это строго применимо для свободной, не искаженной диффузии монодисперсного вещества. В других случаях этот расчет даст средний эффективный коэффициент диффузии.

Если растворенное вещество не монодисперсно или диффузия протекает не идеально, то должно наблюдаться отклонение от поведения идеальной диффузии. Беря уравнение Винера, сделаем следующие преобразования:

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n}{2V\pi Dt} e^{-x^2/4Dt} = C'_x.$$

При $x = 0$, $\frac{dn}{dx} = \frac{n}{2V\pi Dt} = C'_0$; при делении получим:

$$\frac{C'_x}{C'_0} = e^{-x^2/4Dt}$$

или

$$\ln \frac{C'_x}{C'_0} = -\frac{x^2}{4Dt}. \quad (5)$$

Беря из экспериментальной кривой C'_x , C'_0 , n , вычисляем x^2 и D .

Уравнение (5) в координатных осях $\left(\ln \frac{C'_x}{C'_0}, x^2\right)$ должно давать

прямую линию. Отклонение от прямой линии будет указывать или на полидисперсность вещества или на неидеальность диффузии.

Можно поступить иначе. Так как

$$\int \frac{dx}{dn} dn = x,$$

то, определяя площади, ограниченные кривой ($dx/dn, n$), для различных n , можно вычислить значения x , соответствующие определенным значениям dn/dx . Таким образом, можно получить кривую ($dn/dx, x$). Анализ кривых этого типа подробно разработан Ламмом.

Таким образом, показано, что разворачивание уравнения Винера в координатных осях ($dn/dx, x$) не является единственно пригодным для измерения коэффициента диффузии.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии Наук СССР

Поступило
4 VII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ O. Lam m, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis, (4), 10, No. 6 (1937). ² Т. Гатовская и А. Пасынский, ЖФХ, 20, 707, 715 (1946). ³ A. Tiselius, K. O. Pedersen and Eriksson-Quensel, Nature, 139, 546 (1937); L. G. Longsworth, J. Amer. Chem. Soc., 61, 529 (1939); J. S. L. Philpot, Nature, 141, 283 (1938); H. Svenson, Kolloid Z., 87, 181 (1939); 90, 141 (1940). ⁴ O. Wiener, Ann. Phys. u. Chem., 49, 105 (1893).