

4. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Tristearin in Triolein nach der Kapillarmethode

2. Mitteilung¹⁾

von H. Sauter

(21. X. 61)

Vor einiger Zeit haben JEANNERET & GRÜN¹⁾ den Diffusionskoeffizienten D von ¹⁴C-markiertem Tristearin in Triolein nach der Kapillarmethode zu $(1,50 \pm 0,88) \cdot 10^{-7}$ cm² s⁻¹ bestimmt; die grosse Unsicherheit des Wertes ist dabei auf Mängel in der zur Konzentrationsbestimmung der radioaktiven Lösungen verwendeten Methode (Verbrennen des Kapillarinhaltes zu CO₂, Anfertigung von BaCO₃-Proben, Zählen mit G.M.-Zähler) zurückzuführen. Auf Veranlassung der genannten Autoren habe ich diese Versuche wiederholt, wobei nun zur Konzentrationsbestimmung die Szintillationsmethode benützt wurde²⁾.

Ein Ziel der erneuten Messungen ist, für das System Tristearin/Triolein mit der bewährten Kapillarmethode einen zuverlässigen Wert von D zu gewinnen, der mit dem nach der «Schalenmethode»³⁾ für dasselbe System gefundenen verglichen werden kann.

Gleichzeitig soll eine mögliche Fehlerquelle der Versuche studiert werden: Der Inhalt der Kapillaren ist eine Lösung von Tristearin in Triolein; die Kapillaren sind während des Versuches in reines Triolein eingetaucht. Voraussetzung der Methode ist, dass das Tristearin nur durch Diffusion aus der Kapillare nach aussen gelangt. Nun ist die Dichte der Lösung in den Kapillaren im allgemeinen von der des reinen Lösungsmittels ausserhalb der Kapillaren verschieden, und dies kann Anlass zu Konvektion geben. Ist z. B. der Kapillareninhalt spezifisch leichter, so kann er, wenn die Öffnung der Kapillare nach oben gerichtet ist, durch Diffusionsmedium von aussen verdrängt werden; durch diese Konvektion würde ein zu grosser D -Wert vorgetäuscht. Keine derartige Konvektion wäre zu erwarten bei «kopfforan» eingesetzter Kapillare. Dementsprechend wurden zwei Versuchsserien angesetzt, welche zwei verschiedene Werte für D ergeben müssten, falls diese Konvektion auftritt. Um die Dichteunterschiede und damit einen allfälligen Effekt zu verstärken, wurde bei zwei weiteren Versuchsserien dem Kapillarinhalt das spezifisch schwere Brombenzol zugesetzt.

Experimenteller Teil

Im folgenden sind einige Bemerkungen zusammengestellt, welche die neue Methode der Konzentrationsbestimmung sowie andere Verbesserungen der Technik betreffen; im übrigen sei auf *loc. cit.*¹⁾ verwiesen.

a) *Kapillaren*. Es werden nun Kapillaren mit flachem Boden verwendet, die wir folgendermassen herstellen: Stücke Kapillarrohr (innerer Durchmesser ca. 0,7 mm) von der gewünschten Länge (ca. 8 mm) werden am einen Ende eben geschliffen und mit einer Spur Araldit auf ein

¹⁾ 1. Mitteilung: R. JEANNERET & F. GRÜN, *Helv.* 41, 1304 (1958) (im folgenden *loc. cit.*).

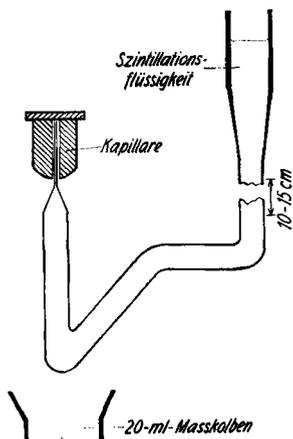
²⁾ Die Einrichtung stand zur Zeit der Durchführung der ersten Arbeit noch nicht zur Verfügung.

³⁾ R. JEANNERET & F. GRÜN, *Helv.* 41, 2156 (1958).

Glasplättchen (Polarimeterdeckglas) gekittet; das andere Ende bleibt offen und wird halbkugelig geschliffen. Die Länge l dieser Kapillaren ist gut (auf mindestens 0,01 mm) definiert im Gegensatz zu den *loc. cit.* verwendeten mit rundem Boden.

b) *Substanzen*. Diffusionsmedium M: Triolein, bzw. Mandelöl⁴⁾. Diffundierende Substanz S: ¹⁴C-markiertes Tristearin, spezifische Aktivität 16,3 $\mu\text{C}/\text{mg}$. Lösung a: ca. 0,01-proz. Lösung von S in M. Lösung b: ca. 0,01-proz. Lösung von S in M mit 0,7% Brombenzol-Zusatz.

c) *Füllen und Entleeren der Kapillaren*. Zum Füllen wird eine Pipette mit fein ausgezogener Spitze verwendet, die in die Kapillaren eingeführt werden kann. Diese werden dann vom Boden her gefüllt; dabei ist sehr darauf zu achten, dass sich keine Luftblasen bilden. Die Entleerung erfolgt mit der in der Figur skizzierten, aus einem Stück Glasrohr selbst hergestellten Vorrichtung. Man verdrängt den Kapillarinhalt durch die Szintillationsflüssigkeit und spült anschliessend mit ca. 3 ml dieser Flüssigkeit; sie fliesst von selbst durch die Vorrichtung und tropft in den darunter gestellten 20-ml-Masskolben, welcher dann mit Szintillationsflüssigkeit bis zur Marke gefüllt wird. Die Szintillationsflüssigkeit ist über Natrium destilliertes Toluol, in dem 4 g/l 2,5-Diphenyloxazol und 50 mg/l 1,4-Bis-[2-(5-phenyloxazolyl)]-benzol gelöst sind.



d) *Durchführung der Versuche*. Die gefüllten Kapillaren werden zu vieren (je zwei mit Öffnung nach oben und nach unten) in einem Halter aus Plexiglas in das im Thermostaten auf $20,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$ gehaltene reine Diffusionsmedium gebracht und während 42 bis 47 Tagen darin belassen; die «optimale Versuchsdauer» (vgl. *loc. cit.*) berechnet sich zu 43 Tagen. Es wurde nicht gerührt.

e) *Konzentrationsbestimmung*. Für die Auswertung der Versuche wird die Grösse $z = \bar{c}(t)/c_0 = m(t)/m_0$ benötigt. Dabei ist $\bar{c}(t)$ die mittlere Konzentration von S in M in der Kapillare zur Zeit der Entnahme t , d. h. die durch das Volumen des Kapillarinhaltes geteilte Menge $m(t)$ von S in diesem Volumen; c_0 bzw. m_0 sind die entsprechenden Werte zu Beginn des Versuchs. Gemessen werden die Grössen $m(t)$ und m_0 bzw. ein bei beiden gleich grosser, unbekannter Bruchteil. Dazu wird die Kapillare (für $m(t)$: nach beendetem Versuch; für m_0 : frisch gefüllt) nach c) entleert und die Aktivität einer 5-ml-Probe mit einem Szintillationszähler (Tri-Carb, PACKARD-Instrument) gemessen. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass die Apparatur in dem in Frage kommenden Bereich Zählgeschwindigkeiten registriert, die der vorgelegten Menge radioaktiver Substanz proportional sind. Um die Kapillaren für die m_0 -Bestimmung zu füllen, hat sich folgende Technik bewährt. Die Kapillare wird so weit gefüllt, dass eine möglichst kleine Kuppe übersteht. Dann wird diese durch kurzes Schwenken im Diffusionsmedium wieder «abgewischt». Auf diese Weise konnte erreicht werden, dass mehrere m_0 -Werte für dieselbe Kapillare um nicht mehr als 5% voneinander abweichen. Zur $m(t)$ -Bestimmung ist das «Abwischen» nicht nötig, da die Kapillare im oberen Teil ohnehin fast keine aktive Substanz mehr enthält.

⁴⁾ Siehe F. GRÜN & R. JEANNERET, *Helv. 42*, 1798 (1959), Fussnote ²⁾.

f) *Auswertung.* Nach Messung von l errechnet man nach Formel (5) *loc. cit.* aus l , t und z die gesuchte Grösse D :

$$D = \frac{4 l^2}{\pi^2 t} \ln \frac{8}{\pi^2 z}.$$

Ergebnisse und Diskussion

In der Tabelle sind die Resultate von 4 Serien zu je vier oder fünf Versuchen zusammengestellt.

Lösung	$D \cdot 10^8$ in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$					
	Einzelwerte					Mittelwert
a ↑	6,60	6,26	6,60	6,58		6,53
a ↓	6,70	6,71	6,37	6,60	7,10	6,70
b ↑	7,13	6,53	6,32	6,43		6,60
b ↓	6,94	6,61	6,62	6,38		6,64

↑ (↓): Öffnung der Kapillaren nach oben (unten).

Zwischen den D -Werten der einzelnen Serien bestehen keine signifikanten Unterschiede; offenbar liegen Störungen durch Konvektion infolge von Dichteunterschieden unterhalb der Messgenauigkeit. Aus den Resultaten der Versuche mit Lösung a ergibt sich für das System Tristearin/Triolein bei 20° für D ein Wert von $(6,62 \pm 0,18) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (95% Vertrauenswahrscheinlichkeit, t -Verteilung).

Die Streuung der Einzelwerte ist im wesentlichen auf die Unsicherheit von z und im speziellen auf diejenige der m_0 -Werte zurückzuführen (siehe oben). – Die verwendeten Lösungen enthalten nur $0,1\%_{00}$ Tristearin und sind sicher nicht übersättigt. Damit zusammenhängende Fehler, die vielleicht *loc. cit.* eine Rolle gespielt haben, sind nun vermieden. Weitere Fehlerquellen, deren Einfluss aber klein sein dürfte, wären der Einfluss einer von 0 verschiedenen Konzentration von S an der Kapillarmündung (dies wurde schon *loc. cit.* diskutiert) und der sogenannte Wandeffekt⁵⁾.

Die «Schalenmethode»³⁾ lieferte für das gleiche System einen Wert von $(7,57 \pm 0,83) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Die Übereinstimmung der Werte ist befriedigend. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Bedingungen der Versuche, insbesondere die Versuchsdauer, bei beiden Methoden ganz verschieden sind (über einen Monat gegenüber wenigen Stunden).

Diese Arbeit gehört zu einem vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG subventionierten Forschungsprojekt von Prof. F. GRÜN; wir danken für die uns gewährten Mittel. Ein Teil der Versuche wurde in der Physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel durchgeführt; die Aktivitäten wurden mit dem Szintillationszähler (Tri-Carb, PACKARD Instrument) der Physiologisch-chemischen Anstalt gemessen. Wir danken Herrn Dr. H. WAGNER für seine Hilfe bei diesen Messungen.

SUMMARY

The diffusion coefficient of tristearin in triolein has been redetermined by the capillary cell technique. The concentration of the ^{14}C -tagged diffusing substance is determined by scintillation counting, which has considerable advantages as compared with the method employed in a previous paper.

Universitäts-Augenklinik Basel (Vorsteher: Prof. F. RINTELEN),
Wissenschaftliches Laboratorium

⁵⁾ Siehe z. B. G. CARERI, A. PAOLETTI & M. VICENTINI, *Nuovo Cimento* [10], 10, 1088 (1958).