

Eine neue Methode zur Präzisionsmessung der Dichte von Flüssigkeiten

(Kurze Mitteilung)

Von

H. Stabinger, H. Leopold und O. Kratky

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 17. Jänner 1967)

Beim Studium gelöster Teilchen ergibt sich oft die Aufgabe, deren partielles spezifisches Volumen zu ermitteln. Wir sind auf dieses Problem bei der Auswertung von Röntgen-Kleinwinkelmessungen gestoßen, wo aus der sog. Absolutintensität, d. i. dem Verhältnis der gestreuten Intensität zur Primärintensität, das Gewicht der gelösten Teilchen bestimmt werden kann, wenn neben der Konzentration das partielle spezifische Volumen der gelösten Teilchen bekannt ist¹. Zur Streuung tragen nämlich nur die „Überschußelektronen“ bei, jene, welche der gelöste Stoff — meist makromolekularer Natur — mehr oder weniger enthält als das von ihm verdrängte Volumen des Lösungsmittels.

Bezeichnen wir mit z_1 die Zahl der Elektronen pro 1 g des Gelösten, mit \bar{v}_1 dessen partielles spezifisches Volumen und mit ρ_2 die Elektronendichte des Lösungsmittels, so ist die Streuung proportional

$$(z_1 - \bar{v}_1 \rho_2)^2 \quad (1)$$

Der Ausdruck (1) stellt das Quadrat der Zahl der Überschusselektronen in 1 g des gelösten Stoffes dar. Er muß bestimmt werden, da das Molekulargewicht M von ihm gemäß

$$M \sim \frac{1}{(z_1 - \bar{v}_1 \rho_2)^2} \quad (2)$$

abhängt. Die Differenz im Klammerausdruck ist nun meist sehr klein im Vergleich mit den beiden Gliedern, so daß das berechnete Molekulargewicht

¹ O. Kratky, G. Porod und L. Kahovec, Z. Elektrochem. **55**, 53 (1950); O. Kratky, Progr. in Biophysics **13**, 105 (1963); Z. anal. Chem. **201**, 161 (1964).

gewicht sehr empfindlich auf kleine Fehler in \bar{v}_1 reagiert. Damit ist das Erfordernis verständlich, \bar{v}_1 sehr genau zu bestimmen. Die einzige Methode ist die sehr genaue Messung der Dichte der Lösung. Um nun \bar{v}_1 aus der Dichte einer verdünnten Lösung auf wenige ‰ genau zu erhalten, muß die Dichte einer etwa 1proz. Lösung auf etwa 5 Stellen genau gemessen werden. Die Anwendung wesentlich höherer Konzentrationen, durch welche die Genauigkeitsanforderungen herabgesetzt werden könnten, ist meist nicht möglich. Einerseits ist zu befürchten, daß bei hoher Konzentration das partielle spezifische Volumen vom Grenzwert bei unendlicher Verdünnung abweicht, und dann setzt häufig die Löslichkeit eine obere Grenze für die Konzentration.

Auch bei der Auswertung von Ultrazentrifugen-Messungen braucht man das partielle spezifische Volumen und es geht in die Molekulargewichtsbestimmung in ähnlicher Weise ein wie bei der Auswertung von Röntgen-Kleinwinkelmessungen.

Die erforderliche hohe Genauigkeit ist aber nicht die einzige auftretende Schwierigkeit. Namentlich bei biologisch interessanten Substanzen sind oft nur sehr kleine Mengen verfügbar, so daß ein Verfahren gewünscht wird, bei dem man mit möglichst kleinen Volumina der Lösung auskommt. Wegen dieses Erfordernisses scheiden in der Regel die auf dem Prinzip der Westphalschen Waage beruhenden Methoden aus. Wohl würden für eine Wägepipette sehr kleine Volumina, hinunter bis zu 1 cm³, genügen, aber erstens ist die Genauigkeit nicht ausreichend, und zweitens sind viele der in Betracht kommenden Lösungen sehr viskos (z. B. alle Nucleinsäurelösungen) und dieser Umstand macht sowohl die Westphalsche Waage als auch die Wägepipette unanwendbar.

Eine bei der Verwendung organischer Lösungsmittel (z. B. beim Studium von Hochpolymeren) oft auftretende Komplikation ist das Verdampfen leicht flüchtiger Lösungsmittel und die dadurch bedingte Konzentrationsänderung.

Im nachfolgenden wird eine Vorrichtung beschrieben, mit der eine genügende Genauigkeit der Dichtemessung bei Verwendung kleiner Flüssigkeitsmengen (Größenordnung 1 cm³) erzielbar ist, die auch die Untersuchung viskoser Lösungen gestattet und bei der unter Luftabschluß gearbeitet wird, so daß die Flüchtigkeit von Lösungsmitteln nicht stört.

Beim neuen Verfahren wird die Bestimmung der Dichte auf die Messung der Eigenfrequenz eines mit etwa 1 cm³ der zu messenden Substanz gefüllten Biegeschwingers zurückgeführt. Der aus Glas bestehende Schwinger wird auf elektronischem Wege zu einer ungedämpften Schwingung angeregt, deren Frequenz von der Masse des Schwingers und damit von der Dichte der Füllsubstanz abhängig ist. Für Präzisionsmessungen dient zur Frequenzbestimmung ein siebenstelliger Digitalzähler mit Quarzuhr, für rasche Überschlagsmessungen wird ein Digital-Analogumsetzer verwendet, der es erlaubt, die Dichte an einem Zeigerinstrument abzulesen. Beim digitalen Auswerteverfahren kann die Dichte auf 7 Stellen, beim analogen auf 3 Stellen genau bestimmt werden. Um bei der digitalen

Auswertung die Meßzeit auf unkritische Werte bezüglich Temperaturänderung herabzusetzen, wird die Schwingfrequenz mit einem wesentlich schnelleren Frequenzraster unterlegt, der es gestattet, Bruchteile (etwa $1/100$) einer ganzen Schwingung abzuzählen. Die Meßzeit für digitale Datenausgabe beträgt auf diese Weise etwa 30 Sekunden, bei der Analoganzeige kann der Augenblickswert unmittelbar abgelesen werden. Der Schwinger ist so ausgebildet, daß auch die Dichte einer durchströmenden Flüssigkeit gemessen werden kann. Sowohl Analog- als auch Digitalausgang können in diesem Fall einem Prozeßleitsystem bzw. einem registrierendem Meßwerk zugeführt werden.

Da die Genauigkeit unserer Dichtemessung jene der Temperaturmessung weit übertrifft, hat die Angabe von Dichtemeßwerten auf 6 oder 7 Stellen zunächst keinen Sinn. Von großem Interesse sind aber oft Dichteunterschiede, wie sie bei der eingangs erwähnten Bestimmung von \bar{v}_1 gebraucht werden. Als Beispiel sei eine Messung an einer Lösung von Polymetabromstyrol ($c = 0,960 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$) in Benzol angegeben. Bei etwa $20,3^\circ \text{C}$ wurde eine Dichte von $0,882609 \text{ g}/\text{cm}^3$ gefunden. Benzol hatte bei derselben Temperatur eine Dichte von $0,878104 \text{ g}/\text{cm}^3$. Daraus ergibt sich für die gelöste Substanz $\bar{v}_1 = 0,6048 \pm 0,0001$. Damit ist belegt, daß die von anderen Verfahren bei Verwendung so kleiner Flüssigkeitsmengen erreichbare Genauigkeit weit übertroffen wird,

Es ist anzunehmen, daß das neue Verfahren über den ursprünglichen Zweck, nämlich die Auswertung von Röntgen-Kleinwinkelmessungen, hinausgehend, vielfach nützliche Anwendung für zahlreiche andere Zwecke wird finden können. Eine ausführliche Mitteilung ist in Vorbereitung.