

UZ-Dichtegradient

Ziel des Experiments

Häufig ist die Dichte eines sedimentierenden Partikels nicht bekannt oder sogar Hauptgegenstand der Untersuchung. Zur ausschließlichen Bestimmung der Teilchendichte dient das *Dichtegradient-Experiment*.

Dabei wird dem zu untersuchenden System eine weitere Komponente mit sehr hoher Dichte zugesetzt. Bei Anlegen eines hohen Zentrifugalfeldes bildet sich ein Konzentrations- und damit ein Dichtegradient im Lösemittel aus. Dispergierte Partikel reichern sich in der Zelle an derjenigen Position an, bei der die Dichte des Lösemittelgemisches ihrer eigenen Dichte entspricht. Hierbei sind neben einer Dichteverteilung auch die ungefähren Molmassen der aufgetrennten Komponenten zugänglich. Die Genauigkeit der Trennung einzelner Komponenten erreicht die vierte Nachkommastelle der Dichte.

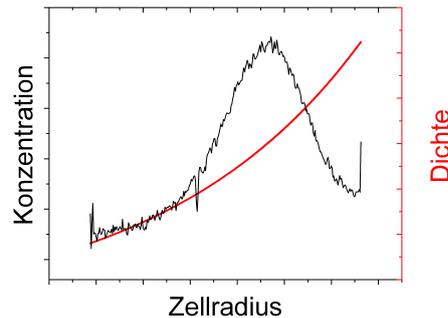


Abbildung 1: Dichtegradient im Gleichgewicht (rechte Achse) und Anreicherung des Materials (linke Achse).

Durchführung

Zunächst muß anhand theoretischer Berechnungen ein Lösemittelgemisch gewählt werden, das einen geeigneten Dichtegradienten auszubilden vermag. Dazu sind folgende Kriterien zu berücksichtigen:

- Die zu erwartende Dichte am Meniskus muß kleiner, die am Zellboden größer sein als die (angenommene) Dichte der zu untersuchenden Partikel.
- Die mittlere Dichte des Lösemittelgemisches zu Beginn des Experiments sollte *größer* sein als die Dichte der Partikel. Ansonsten könnten die Partikel sedimentieren und am Zellboden irreversibel verkleben, bevor sich der Gradient ausbilden kann.

- Die dem Lösemittel zugesetzte Komponente höherer Dichte muß eine *erheblich* höhere Dichte als das Lösemittel aufweisen, um einen signifikanten Gradienten zu erzeugen. Wäßrigen Systemen wird häufig Cäsiumchlorid, organischen Bromoform zugesetzt.
- Die zu erwartende Dichte des Partikels sollte sich möglichst in der Mitte des Gradienten befinden.

Der letzte Punkt zielt darauf ab, daß die Steilheit des Gradienten nicht nur von der Lösemittelzusammensetzung, sondern auch von der Drehzahl abhängig ist. Bei geschickter Wahl der Lösemittelzusammensetzung kann durch Verringerung der Drehzahl während des Experiments eine Art „Lupe“ realisiert werden. Dabei darf das Partikel jedoch weder vollständig sedimentieren noch flotieren.

Der Zellradius, an dem die Anreicherung der Partikel stattfindet, wird aufgenommen und die Lösemitteldichte an dieser Stelle über den Brechungsindex gemessen oder aus den Laufparametern unter bestimmten Annahmen berechnet. Die Berechnung anhand der klassischen HERMANS-ENDE-Gleichung ist noch Gegenstand aktueller Forschung. Zur Detektion ist die ansonsten nur noch wenig gebräuchliche SCHLIEREN-Optik am besten geeignet. Die Absorptionsoptik ist auf Systeme mit *absorbierenden* Partikeln in *nicht absorbierenden* Lösungen beschränkt (dies schließt die Verwendung von UV-aktiven Gradientenmedien aus!); die Interferenzoptik kann den zum Boden hin stark ansteigenden Brechungsindex oftmals nicht auflösen.

Für *mizellare Systeme* ist insbesondere zu beachten, daß das System durch die Zugabe der dritten Komponente chemisch nicht verändert werden darf. Somit kommen nur Paare von deuterierten und protonierten Lösemitteln in Betracht.

Mathematische Beschreibung

Im folgenden wird eine vereinfachte Herleitung des Dichtegradienten gegeben. Gesucht wird die Dichte des Lösemittelgemisches in Abhängigkeit vom Zellradius r . Versuchsparameter sind die Zusammensetzung des Gemisches, ausgedrückt durch die Volumenbrüche ϕ_k , und die Kreisfrequenz ω des Rotors.

Der Gradient wird bestimmt durch das Gleichgewicht von Sedimentation und Diffusion, wie es in der LAMMSchen Differentialgleichung formuliert wird. Im folgenden wird jedoch eine thermodynamische Herleitung verwendet. Demnach kann die Gleichgewichtsbedingung der Ultrazentrifugation nach GOLDBERG geschrieben werden als:

$$M_k \omega^2 r \left(1 - \tilde{V}_{2,k} \varrho\right) = \frac{d\mu_k}{dr} \quad (1)$$

mit $\mu_k =$ chem. Potential der Komponente k , $M_k =$ Molmasse der Komponente k , $\omega =$ Winkelgeschwindigkeit, $r =$ jeweiliger Beobachtungsradius, $\tilde{V}_{2,k} =$ molares spezifisches Volumen der Komponente k und $\varrho =$ Dichte der Lösung bei diesem Zellradius. Die Dichte des Gemisches ist

$$\varrho = \sum_{k=0}^s \frac{\phi_k}{\tilde{V}_{2,k}} \quad (2)$$

Darin ist ϕ_k der Volumenbruch der Komponente k . Die Verwendung des Volumen- anstelle des Massenbruchs setzt Volumenadditivität voraus. Im folgenden wird von einem binären Lösemittelgemisch ausgegangen ($s = 1$), i. d. R. ein Gemisch des für die zu untersuchende Substanz geeigneten Lösemittels (Index 1) mit einer deutlich dichteren Komponente (Index 2), die das Verhalten der Lösung bzw. Dispersion jedoch nicht beeinflussen darf. Schreibt man Gl. (2) als

$$\varrho = \phi_1 \varrho_1 + \phi_2 \varrho_2, \quad (3)$$

so läßt sich Gl. (1) schreiben als

$$M_2 \omega^2 r \phi_1 \frac{\varrho_2 - \varrho_1}{\varrho_2} = \frac{d\mu_2}{dr} \quad (4)$$

Für das chemische Potential gilt

$$(d\mu_k)_{T,p} = (d\Delta\mu_k)_{T,p} \quad (5)$$

Zur Beschreibung dieses Ausdrucks nutzt man die Beziehung

$$(\Delta\mu_k)_{T,p} = \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_k} \right)_{T,p}, \quad (6)$$

denn der Zusammenhang zwischen der Mischungsenergie G_m von der Stoffmenge n_k an Komponente k kann nach GIBBS über die Gleichung

$$\Delta G_m = RT (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (7)$$

Hierbei nimmt man ideale Mischbarkeit der Komponenten an (gleiche Molvolumina, kein Exzeßvolumen, keine Mischungswärme). Unter Beachtung von

$$\phi_1 = f(n_2) = \frac{n_1 V_1}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \quad \text{und} \quad \phi_2 = f(n_2) = \frac{n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \quad (8)$$

(mit den Molvolumina V_k der Komponenten) erhält man die Ableitung

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_2} = (d\mu_2)_{T,p} = RT \left[\ln \phi_2 + \left(1 - \frac{V_2}{V_1}\right) (1 - \phi_2) \right] \quad (9)$$

Die Ableitung von Gl. (9) nach ϕ_2 ergibt

$$\frac{d\mu_2}{d\phi_2} = RT \left[\frac{1}{\phi_2} + \frac{V_2}{V_1} - 1 \right], \quad (10)$$

und mit $\phi_0 + \phi_1 = 1$ unter (vorläufiger) Vernachlässigung von Dichteeffekten erhält man aus der Kettenregel

$$\frac{d\mu_2}{dr} = \frac{d\mu_2}{d\phi_2} \cdot \frac{d\phi_2}{dr} \quad (11)$$

aus den Gln. (4) und (11) einen Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und den experimentellen Parametern:

$$M_2 \omega^2 r \phi_1 \frac{\varrho_2 - \varrho_1}{\varrho_2} = RT \left[\frac{1}{\phi_2} + \frac{V_2}{V_1} - 1 \right] \cdot \frac{d\phi_2}{dr} \quad (12)$$

Die Integration ergibt bei der zusätzlichen Vereinfachung vergleichbarer Molvolumina der beiden Komponenten

$$\frac{\phi_2}{\phi_1} = \alpha e^{\beta r^2}; \quad \beta = \frac{\omega^2 M_2}{2 RT} \cdot \frac{\varrho_2 - \varrho_1}{\varrho_2} \quad (13)$$

Gleichung (13) ist als HERMANS-ENDE-Gleichung bekannt. Eine andere Schreibweise lautet:

$$\phi_2(r) = \frac{\alpha e^{\beta r^2}}{1 + \alpha e^{\beta r^2}} \quad (14)$$

Man erhält die Zusammensetzung des Gemisches als Funktion des Zellradius. Die Integrationskonstante α errechnet sich aus der Randbedingung der Massenbilanz einer Komponente zu Beginn und Ende des Experiments:

$$\int_{r_m}^{r_b} \phi_2(r) dr = \phi_2^{initial} \cdot \frac{r_b^2 - r_m^2}{2} \quad (15)$$

Darin sind r_m bzw. r_b die Zellradien des Meniskus bzw. Zellbodens, und man erhält α als

$$\alpha = \frac{\exp \left[\beta (r_b^2 - r_m^2) \phi_2^{initial} \right] - 1}{\exp [\beta r_b^2] - \exp \left[\beta r_b^2 \phi_2^{initial} + \beta r_m^2 \phi_1^{initial} \right]} \quad (16)$$

Aus den Gl. (14) wird nun einer der Volumenbrüche und damit die Dichte erhalten:

$$\varrho(r) = [1 - \phi_2(r)] \cdot \varrho_1 + \phi_2(r) \cdot \varrho_2 \quad (17)$$

Druckkorrektur

Die Druckkorrektur geht erst in den fertig berechneten Dichtegradienten ein. Mit der Kompressibilität des Gemisches κ_{ges} erhält man die korrigierte Dichte ϱ_{korr} als Funktion des lokalen Drucks $p(r)$ nach

$$\varrho_{korr}(r) = \varrho(r) \cdot [1 + \kappa_{ges}(r) \cdot p(r)] \quad (18)$$

Der lokale Druck errechnet sich aus der unkorrigierten lokalen Dichte:

$$p(r) = \frac{1}{2} \varrho(r) \omega^2 [r^2 - r_m^2] \quad (19)$$

und die Gesamtkompressibilität wird unter Verwendung der lokalen Volumenbrüche additiv aus den Kompressibilitäten der Komponenten zusammengesetzt:

$$\kappa_{ges}(r) = [1 - \phi_2(r)] \cdot \kappa_1 + \phi_2(r) \cdot \kappa_2 \quad (20)$$

Auswertung

Aus den experimentellen Parametern wird der Dichtegradient berechnet. Es wird dann beobachtet, an welchem Zellradius sich die zu untersuchende Komponente anreichert. Der Wert des Gradienten an dieser Stelle ist gleich der gesuchten Dichte des Materials. Abb. 1 verdeutlicht dies durch Übereinanderlegen des (berechneten) Dichtegradienten (rechte Achse) und der registrierten Konzentration (linke Achse).