МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

Репозиторий БГМУ

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Минск 2003

УДК 541.18 (075.8)
ББК 24.6 я 73
К 60

С о с т а в и т е л и: Е.В. Барковский, Т.В. Латушко, Л.И. Пансевич, С.В. Ткачев, О.П. Болбас, О.В. Ачинович, А.Р. Козел, С.В. Барченко

Р е ц е н з е н т проф. каф. биологической химии В.К. Кухта

Утверждено Научно-методическим советом университета в качестве учебно-методического пособия 15.01.2003 г., протокол № 4

Репозиторий БГМУ

Коллоидная химия: Учеб.-метод. пособие / Сост. Е.В. Барковский, Т.В. Латушко, Л.И. Пансевич и др. — Мн.: БГМУ, 2003. — 146 с.

К 60

ISBN 985–462–230–4.

Рассматриваются теоретические вопросы основных разделов коллоидной химии. Представлены экспериментальные работы по каждому из них, а также тестовые задания для самоконтроля знаний и расчетные задачи с эталонами их решения.

Предназначено для студентов 1-го курса всех факультетов.

УДК 541.18 (075.8)
ББК 24.6 я 73

ISBN 985–462–230–4

© Белорусский государственный медицинский университет, 2003

ОТ АВТОРОВ

За почти 150-летнюю историю коллоидной химии резко изменились представления о предмете и основных проблемах этой науки. Наряду с исследованием коллоидов она стала изучать системы низкой дисперсности (суспензии, эмульсии, пены), а также физико-химию полимеров, аэрозолей, поверхностно-активных веществ, в дальнейшем приобрела самостоятельность и превратилась в науку о дисперсном состоянии.

В настоящее время принятое по традиции название данной науки — коллоидная химия далеко не полностью соответствует ее содержанию. Ее следовало бы назвать физико-хи-мия дисперсных систем и поверхностных явлений. Это название отражает объекты исследования данной науки и подчеркивает определяющее значение межфазных поверхностных явлений.

Специфические вопросы современной коллоидной химии можно объединить в четыре основные проблемы:

условия образования и свойства частиц дисперсных систем;

образование и свойства стабилизирующих межфазных слоев;

физико-химия контактных взаимодействий и вызываемого ими агрегирования и коагуляции;

структурообразование и свойства дисперсных структур.

Настоящее учебно-методическое пособие предназначено для студентов первого курса Белорусского государственного медицинского университета. В медицинских вузах на изучение коллоидной химии отводится ограниченное время, несмотря на то, что ей уделяется большое внимание при подготовке врача, владеющего современной техникой лабораторного исследования.

Цель настоящего пособия — дать студентам-медикам знания по коллоидной химии, необходимые для понимания тех физико-химических вопросов, с которыми им придется сталкиваться в своей дальнейшей работе.

При составлении пособия мы стремились включить в него такие лабораторные работы, выполнение которых было бы доступно и полезно для современного студента-медика. Более того, мы предварили их необходимым теоретическим материалом, который в ряде случаев сознательно упростили.

Все это, с нашей точки зрения, позволит студенту самостоятельно разобраться в каждой лабораторной работе и выполнить ее без посторонней помощи.

Считаем, что большую помощь в освоении курса коллоидной химии окажут приведенные по каждой теме задания для самостоятельной работы (тесты, задачи) и решения типовых задач.

Естественно, данное пособие не лишено ряда, неизбежных вообще, недостатков. Поэтому авторы с благодарностью примут все полезные критические замечания в его адрес.

Репозиторий БГМУ

Глава I.
Физико-химия поверхностных явлений

В любом живом организме содержится огромное количество гетерогенных систем, на поверхности раздела которых и происходят важнейшие биохимические процессы. Все поверхностные явления характеризуются малой энергией активации. Именно поэтому биохимические реакции протекают на поверхности раздела с большой скоростью при температуре окружающей среды.

Большинство реакций, протекающих в организме, совершается при непосредственном участии ферментов-катализаторов. Любой фермент уже на первых стадиях своего действия адсорбирует субстрат на поверхности ферментного комплекса и только после этого оказывает специфическое каталитическое действие.

Основная функция крови как переносчика кислорода от легких ко всем тканям и органам реализуется эффективно благодаря именно большой удельной поверхности эритроцитов. Это позволяет им очень быстро насыщаться кислородом в легких и также быстро освобождаться от избытка углекислого газа. По той же причине происходит и быстрое отравление организма при вдыхании ядовитых паров и газов. На поверхности эритроцитов адсорбируются также лекарственные вещества, которые затем с током крови переносятся к органам и тканям.

Адсорбционные процессы используют для удаления токсических веществ из организма. С этой целью через слой адсорбента (сейчас используются главным образом активированные угли) пропускают кровь, плазму и лимфу. Данные процессы называют соответственно гемо-, плазмо- и лимфосорбцией. Техника гемосорбции достаточно проста: цельную кровь, взятую из артериальной системы, пропускают через колонку с адсорбентом и возвращают в организм. Недостатком гемосорбции является прямой контакт адсорбента с клеточными частицами крови (эритроцитами, тромбоцитами, лейкоцитами), в результате чего некоторые виды адсорбентов могут разрушить их. Чисто сорбционный характер очистки сохраняется, если через сорбент пропускают не цельную кровь, а бесклеточную среду — плазму.

В настоящее время широко ведутся работы по улучшению свойств энтеросорбентов для извлечения из организма радионуклидов (в основном стронция и цезия), а также токсичных тяжелых металлов. В этом случае процессы адсорбции сопровождаются образованием комплексных соединений и реакциями ионного обмена.

На основе представлений о поверхностных явлениях возникла целая область химии по созданию поверхностно-активных веществ, необходимых компонентов косметико-гигиенических, моющих средств.

Особенности строения поверхности раздела фаз.

Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

Репозиторий БГМУ

Все поверхности раздела в зависимости от агрегатного состояния граничащих фаз делят на два типа:

1) подвижные поверхности раздела — между жидкостью и газом (ж–г) и двумя несмешивающимися жидкостями (ж–ж);

2) неподвижные поверхности раздела — между твердым телом и газом (т–г), твердым телом и жидкостью (т–ж), твердым телом и твердым телом (т–т).

Поверхностными явлениями называют процессы, происходящие на границе раздела фаз. Их причиной служит особое состояние частиц (молекул, атомов, ионов) в слоях жидкостей и твердых тел, непосредственно прилегающих к поверхностям раздела. Эти слои резко отличаются по многим физико-химическим свойствам (удельной энергии, плотности, вязкости, электрической проводимости и др.) от слоев в глубине объема фаз. Отличия обусловлены определенной ориентацией частиц в поверхностных слоях и особым энергетическим состоянием их по сравнению с частицами в объеме. В частности, общая энергия Гиббса (G) двухфазной гетерогенной системы равна сумме энергий Гиббса объемных фаз (Gv_1 и Gv_2) и энергии Гиббса поверхности раздела фаз (поверхностная энергия Gs):

$$G_{\text{системы}} = Gv_1 + Gv_2 + Gs. \qquad (1)$$

Поверхностная энергия Гиббса системы пропорциональна площади межфазной поверхности:

$$Gs = \sigma \cdot S, \qquad (2)$$

где Gs — поверхностная энергия Гиббса системы, Дж; σ — коэффициент пропорциональности, называемый поверхностным натяжением, Дж/м^2; S — площадь поверхности раздела фаз, м^2.

Рассмотрим механизм возникновения поверхностной энергии Гиббса на примере двухфазной системы вода–водяной пар (ж-г). Межмолекулярные силы, действующие на молекулу воды (А), располагающуюся в глубине жидкости и окруженную со всех сторон подобными молекулами, проявляются равномерно со стороны соседних молекул. Равнодействующая этих сил равна нулю. На молекулу Б, находящуюся на поверхности раздела, со стороны граничащих фаз действуют силы разной величины, так как суммарные силы притяжения единицы объема жидкости намного больше, чем единицы объема газа, из-за его разреженности. Поэтому для поверхностных молекул равнодействующая молекулярных сил не равна нулю, а направлена внутрь жидкости, в связи с чем поверхностные молекулы стремятся втягиваться в жидкую фазу (рис. 1).

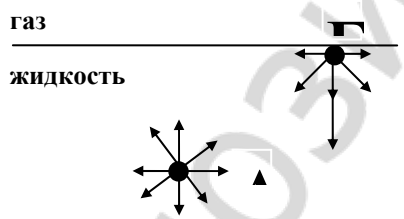


Рис. 1. Межмолекулярные силы, действующие на молекулы в поверхностном слое и в объеме жидкости. Пояснения в тексте

Таким образом, молекулы поверхностного слоя имеют нескомпенсированные силы притяжения и поэтому обладают избыточной поверхностной энергией. С термодинамической точки зрения такое состояние энергетически невыгодно. Поэтому молекулы поверхностного слоя стремятся уйти внутрь жидкой фазы, в связи с чем площадь поверхности раздела фаз уменьшается. Этим объясняется шарообразная форма мелких капелек и идеально гладкая поверхность

Репозиторий БГМУ

жидкости в широком сосуде. Процесс перехода молекул из глубины жидкости на поверхность требует затраты энергии для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия. Работа, направленная на увеличение поверхности, переходит в потенциальную энергию молекул поверхностного слоя — в поверхностную энергию. Поверхностная энергия, приходящаяся на единицу площади поверхности (удельная поверхностная энергия), называется *поверхностным натяжением* (σ).

$$\sigma = Gs / S. \qquad (3)$$

Единицы измерения поверхностного натяжения в СИ: Дж/м^2 или Н/м, так как Дж = Н·м.

Понятие о поверхностном натяжении (удельной поверхностной энергии) справедливо для любых гетерогенных систем, в том числе и для системы жидкость – жидкость, а также для твердого тела, граничащего с газом или жидкостью.

Поверхностное натяжение у разных жидкостей различно и зависит от природы жидкости, природы граничащей фазы, температуры, давления (если граничащая фаза газ), а также от природы и концентрации растворенных веществ.

Таблица 1

Поверхностное натяжение различных жидкостей на границе с воздухом при 293 К

Жидкость	**Поверхностное натяжение σ , мДж/ м^2**	**Жидкость**	**Поверхностное натяжение σ , мДж/ м^2**
Вода	72,8	Хлороформ	27,1
Глицерин	64,7	Этанол	22,3
Уксусная кислота	27,6	Метанол	22,6
Оливковое масло	33,0	**Сыворотка крови**	45,4
Бензол	29,4	Фенол	42,3

Как видно из табл. 1, поверхностное натяжение на границе жидкость–воздух (неполярная газообразная среда) зависит от полярности жидкости. Например, у малополярных жидкостей (бензол) поверхностное натяжение сравнительно меньше, а у полярных жидкостей (вода) — больше.

Поверхностное натяжение на границе жидкость–жидкость также зависит от природы соприкасающихся фаз: чем больше разность полярностей фаз, тем больше поверхностное натяжение на границе их раздела.

Поверхностное натяжение жидкостей уменьшается с ростом температуры. Это означает, что при критической температуре граница раздела между фазами исчезает и система газ–жидкость из гетерогенной превращается в гомогенную. Поэтому величина поверхностного натяжения является мерой гетерогенности системы, причем не только газ–жидкость, но и жидкость–жидкость.

При повышении давления увеличивается взаимодействие поверхностных молекул жидкости с молекулами газовой фазы и уменьшается избыток энергии молекул на поверхности. Поэтому с повышением давления в системе жидкость–газ поверхностное натяжение уменьшается.

Репозиторий БГМУ

Растворенные вещества в зависимости от природы могут по-разному влиять на поверхностное натяжение жидкостей. Способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя называется *поверхностной активностью.* Все вещества по способности изменять поверхностное натяжение растворителя делятся на три группы:

1. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — понижают поверхностное натяжение растворителя. По отношению к воде ПАВ – это многие органические соединения: спирты, кислоты алифатического ряда и их соли (мыла), сложные эфиры, амины, белки и др.

2. Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ) — незначительно повышают поверхностное натяжение растворителя. По отношению к воде ПИВ — это неорганические кислоты, основания, соли, а также такие органические соединения, как глицин (аминоуксусная кислота).

3. Поверхностно-неактивные вещества (ПНВ) — практически не изменяют поверхностное натяжение растворителя. По отношению к воде ПНВ — это сахароза и ряд других веществ.

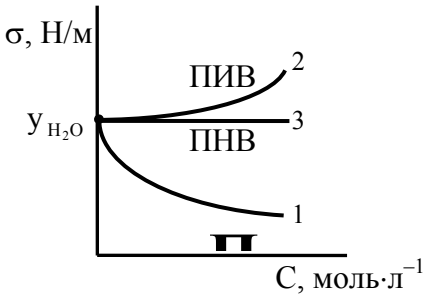


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения водного раствора от концентрации ПАВ (*1*), ПИВ (*2*) и не влияющих на величину поверхностного натяжения веществ (*3*)

На рис. 2 отражены зависимости изменения поверхностного натяжения водных растворов указанных классов веществ от их концентрации (изотермы поверхностного натяжения, T = const). Из рисунка видно, что при увеличении концентрации ПАВ поверхностное натяжение раствора уменьшается до минимального предельного значения; при увеличении концентрации ПИВ поверхностное натяжение раствора возрастает, а при увеличении концентрации ПНВ поверхностное натяжение раствора не изменяется.

Строение и классификация ПАВ. Рассмотрим строение ПАВ ввиду их большой биологической важности. Способность вещества понижать поверхностное натяжение растворителя обусловливается наличием в его молекуле неполярной (гидрофобной) углеводородной части («хвост») и полярной гидрофильной группы («голова»). К полярным группам относятся:

$$-OH\ ;\ -COOH;\ -NH_2;\ -SO_3;\quad -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-;\ -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{N}-\ \text{и др.}$$

Такие вещества называются дифильными. Дифильные молекулы ПАВ обозначаются общепринятым символом ——O, где кружок — полярная группа, а черточка — неполярный радикал.

Длина углеводородного радикала молекулы ПАВ сильно сказывается на его поверхностной активности. Согласно правилу Дюкло–Траубе, *поверхностная активность веществ одного и того же гомологического ряда возрастает приблизительно в 3 раза при увеличении углеводородной цепи на группу* –CH_2–

Репозиторий БГМУ

(для разбавленных водных растворов). При этом поверхностное натяжение их растворов уменьшается. Это правило хорошо иллюстрируется семейством кривых, изображенных на рис. 3.

В ряде случаев биологическая активность (например, наркотическое действие, бактерицидность и др.) веществ одного и того же гомологического ряда возрастает с увеличением их поверхностной активности.

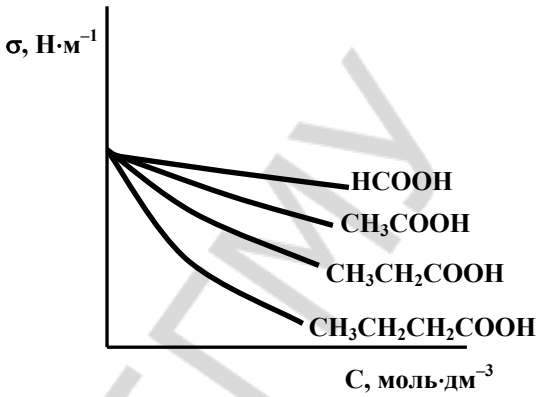


Рис. 3. Семейство изотерм поверхностного натяжения для водных растворов гомологического ряда жирных кислот

В зависимости от способности к диссоциации в водных растворах ПАВ делятся на ионогенные (электролиты) и неионогенные (неэлектролиты). В свою очередь ионогенные ПАВ подразделяются на анионные, катионные и амфолитные (амфотерные).

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона. К ПАВ этого типа, составляющего большую часть мирового производства всех поверхностно-активных веществ, относятся:

а) карбоновые кислоты и их соли (мыла), для которых характерна общая формула RCOOM (где М — металл), например, пальмитат натрия — $C_{15}H_{31}COONa$, стеарат натрия — $C_{17}H_{35}COONa$, олеат натрия — $C_{17}H_{33}COONa$;

б) алкилсульфаты — $ROSO_2OM$;

в) алкиларилсульфонаты — $RArSO_2OM$ и др.

В качестве ПАВ широкое практическое применение находят соли синтетических жирных кислот фракции $C_{10} – C_{17}$, заменяющие кислоты растительного и животного происхождения.

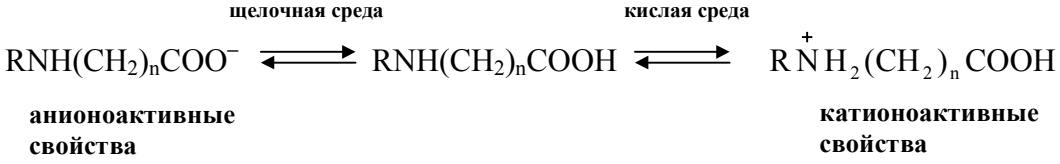
Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного катиона. К ним относятся:

а) соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов;

б) соли алкилазамещенных аммониевых оснований.

Катионные ПАВ — наиболее токсичные и наименее биологически разлагаемые из всех ПАВ. Их часто используют в качестве бактерицидных, фунгицидных, дезинфицирующих веществ, ингибиторов коррозии.

Амфолитные ПАВ содержат две функциональные группы (одна из них имеет кислый, а другая основной характер), например, карбоксильную и аминную группы. В зависимости от pH среды амфолитные ПАВ проявляют анионоактивные или катионоактивные свойства:



Неионогенные ПАВ не диссоциируют в растворах на ионы. Они обычно представляют собой смесь гомологов с различной длиной полиоксиэтиленовой цепи, общая формула которых $RO(OCH_2CH_2)_nH$, где R — углеводородный радикал.

Значение поверхностных явлений в медицине. Вода — наиболее часто применяющийся растворитель. Она обладает большим поверхностным натяжением (72,75 мДж/м^2 при 20°С), поэтому по отношению к ней многие вещества являются поверхностно-активными. Поверхностное натяжение биологических жидкостей (например, сыворотки крови — см. табл. 1) меньше чем у воды вследствие наличия в них ПАВ различной природы (кислоты жирного ряда, стероиды и др.). В результате эти вещества самопроизвольно накапливаются (адсорбируются) у стенок сосудов, клеточных мембран, что облегчает их проникновение сквозь эти мембраны.

Изменение поверхностного натяжения биологических жидкостей используется в диагностических целях. К примеру, поверхностное натяжение плазмы крови значительно изменяется при различных заболеваниях (анафилактический шок, рак и др.). С возрастом у человека поверхностное натяжение сыворотки крови уменьшается.

Из многочисленных методов измерения поверхностного натяжения при биохимических, физиологических и клинических исследованиях чаще всего используют сталагмометрический метод (описан в экспериментальной работе 1) и метод продавливания пузырьков воздуха.

Адсорбция на подвижной границе раздела фаз (на поверхности жидкости)

Любая система в соответствии со вторым законом термодинамики стремится самопроизвольно перейти в такое состояние, при котором она обладает минимальным запасом энергии Гиббса. Следовательно, она стремится к минимуму поверхностной энергии Гиббса ($Gs = \sigma \cdot S$). Поэтому система, образованная одним компонентом, к примеру чистым растворителем (σ = const при T = const), может понизить запас своей поверхностной энергии Гиббса в данных условиях только одним путем — принять форму, при которой поверхность раздела фаз минимальна.

Система, состоящая больше чем из одного компонента может понизить поверхностную энергию Гиббса путем уменьшения не только площади поверхности, но и поверхностного натяжения (σ), т. е. путем перераспределения растворенного вещества между объемом жидкой фазы и поверхностным слоем. Рассмотрим возможные случаи распределения растворенного вещества в водном растворе (рис. 4).

Репозиторий БГМУ

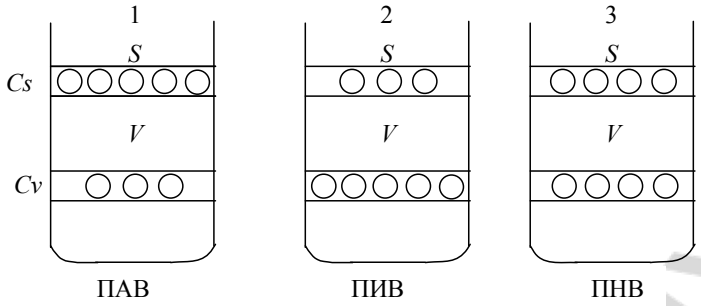


Рис. 4. Возможные случаи распределения растворенного вещества между поверхностным слоем и объемом жидкой фазы (воды):

Cs — концентрация растворенного вещества в поверхностном слое; *Cv* — концентрация растворенного вещества в объеме фазы

1. ПАВ уменьшают поверхностное натяжение растворителя (воды) и поэтому накапливаются в поверхностном слое (*Cs*>*Cv*), в связи с чем в системе уменьшается запас поверхностной энергии Гиббса. ПАВ должны обладать: а) меньшим поверхностным натяжением по сравнению с поверхностным натяжением растворителя, иначе накопление вещества в поверхностном слое было бы термодинамически невыгодно; б) сравнительно малой растворимостью (если бы они были хорошо растворимы, то стремились бы уйти с поверхности вглубь жидкости).

2. ПИВ увеличивают поверхностное натяжение растворителя (воды), поэтому накапливаются в объеме фазы (*Cs*<*Cv*), поскольку только в этом случае запас поверхностной энергии Гиббса в системе относительно уменьшается. ПИВ должны обладать следующими свойствами: а) их поверхностное натяжение должно быть больше поверхностного натяжения растворителя, иначе они будут стремиться самопроизвольно накапливаться в поверхностном слое; б) их растворимость должна быть высокой, так как лишь при этом условии они будут стремиться уйти с поверхности в объем.

3. ПНВ не изменяют поверхностное натяжение растворителя (воды), поэтому их концентрация в поверхностном слое такая же, как и в объеме фазы (*Cs*=*Cv*).

Процесс самопроизвольного перераспределения растворенного вещества на границе раздела фаз относительно объема раствора называется адсорбцией (Г); и количественно ее измеряют в моль/м^2 или ммоль/см^2. Избыточного количества адсорбированного вещества непосредственно на границах жидкость–газ и жидкость–жидкость значительно меньше, чем в объеме. Поэтому изменить его нелегко. Величину адсорбции обычно вычисляют с помощью уравнения Гиббса, которое выведено на основании второго закона термодинамики:

$$\Gamma = \frac{d\gamma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}, \qquad (4)$$

где Г — количество вещества, адсорбированного единицей поверхности раздела фаз, моль/м^2; *C* — равновесная молярная концентрация растворенного вещества, моль/л; *R* — газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль · К; $\frac{d\gamma}{dC}$ — первая производная поверхностного натяжения по концентрации, взятая со знаком минус.

Репозиторий ВГМУ

При узких интервалах концентраций производную в уравнении Гиббса можно заменить отношением конечных измерений:

$$\Gamma = \frac{Ду}{ДC} \cdot \frac{C}{RT}, \qquad (5)$$

где $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$ — это изменение поверхностного натяжения при увеличении концентрации раствора на $\Delta C = C_2 - C_1$.

Уравнение Гиббса отражает следующую зависимость: чем сильнее уменьшается поверхностное натяжение с увеличением концентрации адсорбируемого вещества, тем больше его поверхностная активность. Это свидетельствует о том, что знак минус указывает на обратную зависимость между величиной адсорбции Г и поверхностным натяжением σ.

Если $\Delta\sigma/\Delta C < O$, то Г>О, т. е. адсорбция положительна (вещество накапливается на поверхности раздела фаз), и это характерно для поверхностно-активных веществ. Если же $\Delta\sigma/\Delta C > O$, то Г<О, т. е. адсорбция отрицательна (вещество накапливается в объеме) и это свойственно для поверхностно-инактивных веществ.

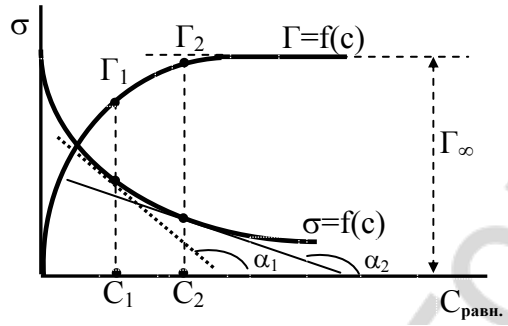


Рис. 5. Изотерма поверхностного натяжения водного раствора ПАВ, σ = f (*C*); изотерма адсорбции Гиббса, Г = f (*C*)

Для расчета величины адсорбции по уравнению Гиббса измеряют поверхностное натяжение для нескольких растворов поверхностно-активного вещества с разной концентрацией C_1, C_2... при определенной температуре и по данным опыта строят кривую σ = f (*C*) как показано на рис. 5. В точках этой кривой, соответствующих концентрациям C_1, C_2..., проводят касательные и определяют тангенсы угла их наклона α к оси абсцисс:

$$tg\alpha_1 = (\frac{Ду}{ДC})_1; \qquad tg\alpha_2 = (\frac{Ду}{ДC})_2.$$

Величины $(\frac{Ду}{ДC})_1$ и $(\frac{Ду}{ДC})_2$, соответствующие концентрациям C_1, C_2..., умножают на $-\frac{C_1}{RT}, -\frac{C_2}{RT}$, ..., получают величины Γ_1, Γ_2..., наносят их на график Г=f(*C*) и получают кривую изотермы адсорбции Гиббса.

Результаты проверок уравнения Гиббса, проведенных различными методами, практически совпадали с величиной адсорбции, определенной экспериментально и вычисленной по уравнению Гиббса (табл. 2).

Таблица 2

Значения адсорбции, определенные экспериментально и теоретически

Вещество	**Адсорбция**	
	$\Gamma_{экс}\cdot10^7$, моль/см^2	**$\Gamma_{выч}\cdot10^7$, моль/см^2**
Фенол	4,1	4,8
Капроновая кислота	6,2	6,3

Репозиторий БГМУ

Гидрокоричная кислота	5,6	5,1

Адсорбция вещества — обратимый процесс, заканчивающийся установлением адсорбционного равновесия, при котором скорость адсорбции равна скорости обратного процесса — десорбции.

Зависимость адсорбции от равновесной концентрации растворенного вещества при постоянной температуре называют изотермой адсорбции.

График типичной экспериментальной изотермы представлен на рис. 6. С увеличением равновесной концентрации растворенного вещества величина адсорбции растет прямо пропорционально (участок ОА). С дальнейшим ростом равновесной концентрации вещества увеличение адсорбции приобретает параболический характер (участок АВ). При больших концентрациях растворенного вещества адсорбция достигает предельного значения (Γ_∞), не изменяющегося с дальнейшим увеличением концентрации и графически изображается горизонтальной прямой (участок ВС).

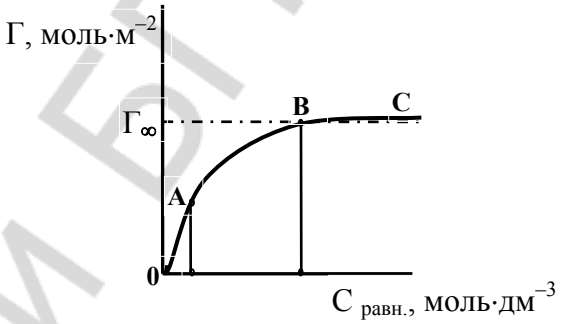


Рис. 6. Изотерма адсорбции поверхностно-активного вещества на границе раздела водный раствор–газ

Адсорбция поверхностно-активных веществ одного и того же гомологического ряда изменяется в соответствии с правилом Дюкло–Траубе: с ростом длины углеводородного радикала молекул ПАВ адсорбция вещества увеличивается (рис. 7).

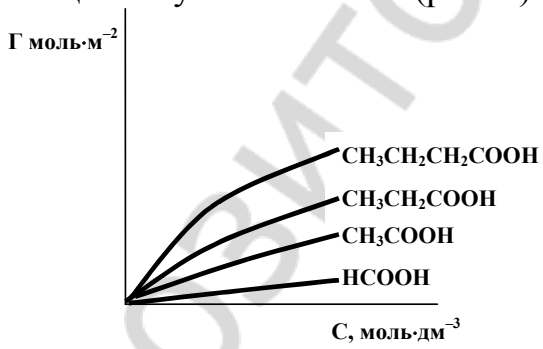


Рис. 7. Семейство изотерм адсорбции для водных растворов гомологического ряда жирных кислот

Помимо природы и концентрации растворенного вещества, его адсорбция на поверхности жидкости также зависит от температуры: с ростом температуры адсорбция уменьшается.

Ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое. Структура биологических мембран

Существование у растворов ПАВ минимального значения поверхностного натяжения и предельного значения адсорбции (Γ_∞) позволили И. Лэнгмюру (1881–1957) высказать предложение об ориентации адсорбированных молекул в поверхностном слое. Молекулы ПАВ состоят

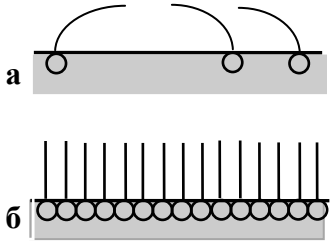


Рис. 8. Строение мономолекулярного слоя по Лэнгмюру

Репозиторий БГМУ

из двух частей: полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной). При адсорбции полярная группа, обладающая большим сродством с полярной фазой (например, с водой), втягивается в нее. В то же время неполярная группа выталкивается в неполярную фазу (рис. 8).

При малых концентрациях ПАВ углеводородные радикалы «лежат» на поверхности полярной жидкости, а полярные группировки погружены в нее (рис. 8, *а*).

С увеличением концентрации ПАВ в растворе число молекул, находящихся в поверхностном слое, возрастает. Это приводит в пределе к образованию на граничной поверхности насыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя (рис. 8, *б*), в котором молекулы ПАВ предельно ориентированы. Данный слой образно называется молекулярным частоколом Лэнгмюра. Существованием мономолекулярного насыщенного слоя объясняется постоянство предельной адсорбции — Γ_∞ у органических веществ одного и того же гомологического ряда.

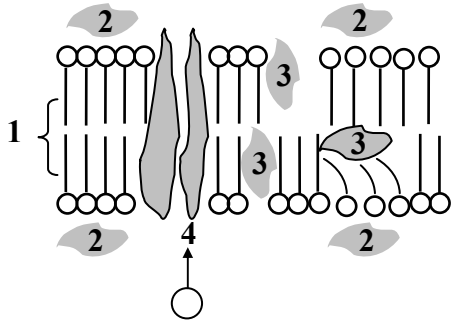


Рис. 9. **мозаичная модель строения биологической мембраны**

1 — липидный бислой; *2* — поверхностные белки; *3* — интегральные белки; *4* — ион-

Представления об ориентации молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое сыграли большую роль в развитии учения о структуре биологических мембран (рис. 9).

Клеточные мембраны образованы главным образом молекулами двух типов: липидами и белками.

Липиды нерастворимы в воде, но растворимы в органических растворителях. Особенностью мембранных липидов является то, что на одном конце их молекулы есть полярные группы (например, –COOH), обладающие гидрофильными свойствами, тогда как другой ее конец представляет собой длинную углеводородную цепь с гидрофобными свойствами. Липиды образуют бимолекулярные пленки (толщиной около $70\,\overset{0}{\text{A}}$), в которых полярные группы располагаются на обеих поверхностях мембраны, а неполярные погружены внутрь ее.

Молекулы белка могут располагаться вблизи внешней и внутренней поверхностей мембраны, а также проникать, частично или полностью, через всю ее толщину.

Обычно клеточные мембраны весьма прочны и обладают свойствами электрического изолятора. Биологические мембраны не являются жесткими структурами. Например, во многих случаях белки и липиды внутри мембран находятся в постоянном движении.

АДСОРБЦИЯ НА НЕПОДВИЖНОЙ ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА (НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА)

Под адсорбцией на неподвижной границе раздела фаз понимается накопление одного вещества на поверхности другого.

Репозиторий БГМУ

Твердое вещество, на поверхности которого накапливается другое вещество, называется *адсорбентом,* а поглощаемое вещество — *адсорбатом* или *адсорбтивом.*

В энергетическом отношении участки поверхности твердого тела неравноценны. Участки поверхности с наибольшим локальным запасом поверхностной энергии Гиббса называются активными центрами, на которых в первую очередь и происходит адсорбция.

Адсорбцию можно рассматривать как взаимодействие молекул адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента. Это взаимодействие может быть разным, вследствие чего различают физическую и химическую адсорбцию.

При физической адсорбции адсорбент и адсорбат взаимодействуют за счет сил Ван-дер-Ваальса. Физическая адсорбция протекает самопроизвольно, обратима и мало специфична; с увеличением температуры уменьшается.

При химической адсорбции (хемосорбции) между адсорбентом и адсорбатом образуется химическая связь и каждый теряет свою индивидуальность. Хемосорбция подобна химической реакции и обычно сопровождается образованием на границе раздела фаз соединений. Например, адсорбция CO_2 на гашеной извести ведет к образованию на ее поверхности тонкого слоя карбоната кальция.

$$CO_2(г) + Ca(OH)_2(т) = CaCO_3(т) + H_2O(г).$$

Энергия взаимодействия при хемосорбции составляет 40–400 кДж/моль, т. е. на 1–2 порядка больше таковой при физической адсорбции (10–40 кДж/моль). Хемосорбция, как правило, мономолекулярна. Если она происходит с малым тепловым эффектом, то это часто указывает на протекание параллельного процесса, требующего затрат энергии (например, диссоциации молекул адсорбата на поверхности).

Хемосорбция характеризуется специфичностью взаимодействия и часто необратима. При химической адсорбции вместо адсорбированного вещества может десорбироваться другое соединение.

Указанные виды взаимодействия в разной мере проявляются на различных этапах процесса адсорбции. Так, при адсорбции газов поверхностями твердых тел на начальном этапе процесса участвуют в основном химические силы взаимодействия. Например, поглощение CO_2 и O_2 активными углями при низком давлении сопровождается образованием химических связей между молекулами адсорбата и поверхностью адсорбента. При этом выделяется значительное количество энергии. На более поздних этапах процесса адсорбции (при высоких давлениях газов) в действие вступают физические силы.

Обычно процесс адсорбции обратим. Некоторые частицы могут отрываться от поверхности адсорбента и уходить в окружающее пространство. Этот процесс называется десорбцией. Со временем оба процесса приводят систему в состояние адсорбционного равновесия: адсорбция ⇄ десорбция.

Репозиторий БГМУ

Чаще всего процесс адсорбции экзотермичен. Его, в соответствии с принципом Ле-Шателье, выгодно осуществлять при сравнительно низких температурах. С повышением температуры в силу увеличения колебаний частиц, адсорбированных поверхностью, равновесие сдвигается в сторону процесса десорбции.

Глубину протекания адсорбции характеризуют *удельной адсорбцией* — количеством адсорбата, адсорбировавшегося на единице поверхности адсорбента:

$$\Gamma = n / S, \text{ моль/м}^2, \quad (6)$$

где n — количество адсорбата, моль; S — площадь адсорбента, м^2.

Чаще всего удельную адсорбцию на поверхности твердого вещества выражают в молях на 1 кг (или ммоль на 1 г) адсорбента, так как измерение площади поверхности любого адсорбента — довольно трудоемкая операция:

$$\Gamma = n / m, \text{ моль/кг}, \quad (7)$$

где n — количество адсорбата, моль; m — масса адсорбента, кг.

Для адсорбции, кроме обратимости и экзотермичности, характерна малая энергия активации и, следовательно, большая скорость.

Адсорбция зависит от природы адсорбента и адсорбата, от температуры, удельной поверхности адсорбента, давления адсорбата (для адсорбции газов), от природы растворителя и концентрации адсорбата в растворе (для адсорбции из растворов).

Неполярные адсорбенты, например, графитированная сажа или активированный уголь, лучше адсорбируют неполярные органические соединения. Полярные адсорбаты лучше адсорбируются на поверхности полярных адсорбентов, таких, к примеру, как силикагель, оксид алюминия, целлюлоза и др.

При одной и той же массе адсорбента адсорбция возрастает с увеличением удельной поверхности (т. е. измельчении) адсорбента.

Уравнение Гиббса универсально для расчета величины адсорбции, т. е. применимо как для подвижных границ раздела, так и для неподвижных. Но на практике невозможно измерить величину поверхностного натяжения на поверхности твердого вещества.

Для описания экспериментально полученных данных по адсорбции на поверхности как твердого вещества, так и жидкости, предложено большое число уравнений, но чаще используются уравнения Лэнгмюра и Фрейндлиха.

Мономолекулярная теория адсорбции. Уравнение Лэнгмюра

Мономолекулярная теория адсорбции была предложена в 1915 году американским физико-химиком И. Лэнгмюром и включает следующие положения:

1. Частицы адсорбируемого вещества располагаются только на активных центрах, представляющих собой отдельные атомы или группы атомов, выступающие над поверхностью адсорбента, и характеризующиеся наибольшей ненасыщенностью химических связей.

Репозиторий БГМУ

2. Каждая частица адсорбируемого вещества (адсорбата) занимает один активный центр адсорбента.

3. Адсорбция заканчивается как только образуется мономолекулярный слой. В этот момент все активные центры заняты и поверхность адсорбента покрыта слоем адсорбата толщиной в одну молекулу.

4. Адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами только в течение определенного промежутка времени, после чего покидают поверхность (десорбируются) и их место занимают другие молекулы, т.е. адсорбция носит динамический характер. При равновесии скорости адсорбции и десорбции равны.

5. Взаимодействие между адсорбированными молекулами отсутствует. Это означает, что пребывание молекул на активных центрах не влияет на процесс адсорбции на соседних активных центрах, что, строго говоря, неверно.

Исходя из приведенных выше положений, Лэнгмюр смог дать общее уравнение изотермы адсорбции:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{C}{K + C}, \qquad (8)$$

где Γ_∞ — константа, равная предельной адсорбции, имеющей место при относительно больших равновесных концентрациях, моль/м^2; K — константа, равная отношению константы скорости десорбции к константе скорости адсорбции; C — равновесная концентрация раствора, моль/дм^3.

В случае адсорбции газов и паров в уравнении (8) равновесную концентрацию раствора заменяют значением равновесного парциального давления газа или пара (p):

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{P}{K + P}. \qquad (9)$$

Анализ уравнения Лэнгмюра показывает, что в зависимости от равновесной концентрации (давления) адсорбата оно может принимать различные формы. При очень малых концентрациях ($C<<K$) величиной C в знаменателе уравнения (8) можно пренебречь, и тогда это уравнение принимает линейную форму: $\Gamma = (\Gamma_\infty/K) \cdot C$, т. е. зависимость между концентрацией и адсорбцией изображается прямой, проходящей через начало осей координат (рис. 10, участок ОА). Если концентрация велика ($C>>K$), то величиной K в знаменателе можно пренебречь, и тогда $\Gamma = \Gamma_\infty$, т. е. количество адсорбированного вещества достигает максимальной величины и от концентрации больше не зависит (участок ВД). При средних концентрациях уравнению Лэнгмюра можно придать вид, который отвечает параболическому участку изотермы адсорбции (участок АВ).

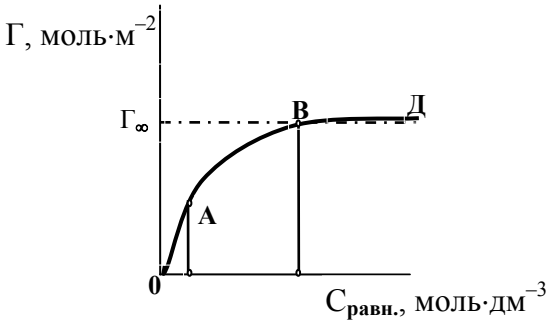


Рис. 10. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Пояснения в тексте

Когда $K = C$, то $\Gamma = 1/2\ \Gamma_\infty$. Из этого следует, что константа K в уравнении Лэнгмюра численно равна такой равновесной концентрации, при которой одна

Репозиторий БГМУ

половина активных центров на поверхности адсорбента занята молекулами адсорбтива, а другая остается свободной.

Зная Γ_∞, можно рассчитать площадь, занимаемую одной молекулой адсорбированного вещества на поверхности и длину молекулы, предполагая, что длина ее равна толщине мономолекулярной пленки. На 1 см^2 адсорбируются Γ_∞ молей вещества; умножая Γ_∞ на число Авогадро N_A получим число молекул на 1 см^2. Отсюда площадь, занимаемая одной молекулой S_o, равна:

$$S_o = 1/ (\Gamma_\infty \cdot N_A). \quad (10)$$

Масса вещества, приходящаяся на единицу поверхности насыщенного адсорбционного слоя, равна произведению предельной адсорбции Γ_∞ на молярную массу (М) вещества:

$$m = \Gamma_\infty \cdot \text{М}. \quad (11)$$

В таком случае длину молекулы в насыщенном адсорбционном слое, равную толщине этого слоя (ℓ), можно вычислить с помощью уравнения:

$$\ell = m /\rho = (\Gamma_\infty \cdot \text{М})/\rho, \quad (12)$$

где ρ — плотность вещества, кг/м^3; Γ_∞ — предельная адсорбция, моль/м^2; М — молярная масса, кг/моль.

Как показали многочисленные измерения, величина S_o постоянна для гомологического ряда, содержащего одну и ту же лиофильную группу, независимо от числа атомов в цепи. Это служит доказательством вертикальной ориентации молекул. На поверхности находится только данная гидрофильная группа, тогда как толщина пленки (ℓ) возрастает примерно на одну и ту же величину при удлинении цепи на группу –CH_2 — на $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ см. Определение площади поперечного сечения (S_o) и длины (ℓ) позволило выяснить величину и форму молекул многих органических веществ. Впервые в истории химии размеры молекулы были определены именно таким методом (с помощью уравнений Гиббса и Лэнгмюра), а впоследствии подтверждены другими способами.

Уравнение Фрейндлиха

Представления, развитые И. Лэнгмюром, в значительной степени идеализируют и упрощают действительную картину адсорбции. На самом деле поверхность большинства адсорбентов неоднородна, между адсорбированными частицами может быть взаимодействие, и адсорбция часто не ограничивается образованием мономолекулярного слоя. В этом случае уравнение изотермы адсорбции усложняется. Г. Фрейндлих предположил, что масса адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящаяся на единицу массы адсорбента, должна быть пропорциональна равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для твердого вещества, адсорбируемого из раствора), возведенной в какую-то дробную степень. Иными словами, чем выше давление газа или чем больше концентрация растворенного вещества, тем больше вещества будет адсорбироваться на поверхности адсорбента. Однако эта зависимость носит не прямопропорциональный, а параболический характер. Данное положение выражается эмпирическим (т. е. выведенном на основе экспериментальных данных) уравнением Г.Фрейндлиха:

Репозиторий БГМУ

$$\Gamma = K_\phi P^{1/n} \quad \text{или} \quad \Gamma = K_\phi C^{1/n}, \tag{13}$$

где P — равновесное давление газа в системе; C — равновесная концентрация; $К_ф$ и $1/n$ — константы.

Уравнение Фрейндлиха представляет собой уравнение параболы (рис. 11) и не отражает почти прямолинейное нарастание адсорбции при низких концентрациях, а также предельное значение адсорбции, не зависящее от концентрации. Константа $1/n$ характеризует кривизну изотермы адсорбции, т. е. отклонение изотермы от прямой; K_ϕ представляет собой величину адсорбции при равновесной концентрации адсорбтива, равной 1 моль/л (при C=1 моль/л и $\Gamma=K_\phi$). Константа K_ϕ обычно колеблется в широких пределах. Показатель $1/n$ является правильной дробью. С повышением температуры значение K_ϕ должно уменьшаться, а $1/n$ — увеличиваться. Очевидно, почти прямолинейный участок изотермы для малых давлений или концентраций можно получить с помощью уравнения Г. Фрейндлиха только в том случае, если $1/n = 1$. Точно также горизонтальный прямолинейный участок изотермы, соответствующий высоким давлениям или концентрациям, можно получить только если $1/n = 0$.

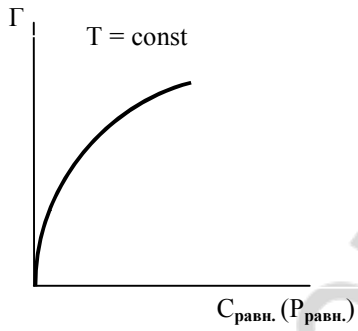


Рис. 11. Изотерма адсорбции Фрейндлиха

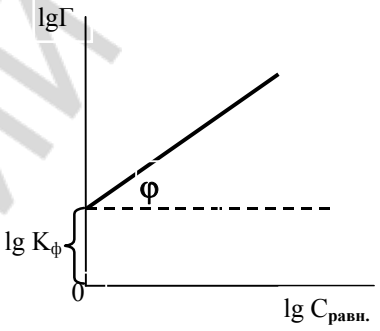


Рис. 12. Графическое нахождение констант в уравнении Фрейндлиха

Таким образом, показатель $1/n$ по существу сам является функцией C или P. Поскольку $1/n$ принимается за постоянное число, лежащее в пределах 0,2–1 (для адсорбции из газовой среды) или 0,1–0,5 (для адсорбции из растворов), то уравнение Фрейндлиха пригодно лишь для интервала средних давлений или концентраций. Аналитически адсорбционные изотермы в целом гораздо лучше описываются уравнением Лэнгмюра.

Константы уравнения Фрейндлиха легко найти графически по изотерме, построенной в логарифмических координатах (рис. 12). Так, для адсорбции из раствора имеем:

$$\ell g\, \Gamma = \ell g\, K_\phi + 1/n\, \ell g C. \tag{14}$$

Зависимость $\ell g\Gamma$ от IgC выражается прямой линией. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\ell g\, K_\phi$, а тангенс угла (φ) наклона прямой к оси абсцисс равен $1/n$. Следует заметить, что при логарифмировании уравнения (13) Г принято выражать в моль/г, а $C_{равн.}$ — в моль/л.

Репозиторий БГМУ

АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО–ГАЗ

Явление концентрирования газов на границе твердое тело–газ (адсорбция газов твердыми телами) открыли в конце XVIII в. независимо друг от друга итальянский профессор Ф. Фонтана (1730–1805) и шведский химик и фармацевт К. Шееле (1742–1786).

Ф. Фонтана обнаружил, что свежепрокаленный древесный уголь способен поглощать различные газы в объемах, значительно превосходящих его собственный объем.

К. Шееле установил, что в ряде случаев указанный выше процесс обратим: при изменении условий поглощенный газ может выделяться.

Адсорбция газа на твердом теле является простейшим случаем адсорбции, так как система состоит всего из двух компонентов.

Адсорбция газа, как уже отмечалось, зависит от температуры, давления, природы адсорбата, от природы и удельной поверхности адсорбента. С повышением давления газа или пара адсорбция их твердым телом увеличивается. На поверхности твердого тела при прочих равных условиях лучше адсорбируются те газы, которые легче конденсируются в жидкость. Например, активированный уголь хорошо адсорбирует хлор ($T_{кип.}$= 239,7 К), аммиак ($T_{кип.}$= 240,0 К), но не адсорбирует CO_2 ($T_{кип.}$= 83,0 К), азот ($T_{кип.}$= 77,0 К), водород ($T_{кип.}$= 20,0 К). Вследствие плохой адсорбции в зоне пожара, где много оксида углерода (II), нельзя пользоваться обычным противогазом.

АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО–РАСТВОР

Адсорбция растворенных веществ твердыми адсорбентами — более сложный процесс, чем адсорбция газов твердыми телами, поскольку она осложняется рядом факторов:

1) присутствием третьего компонента — растворителя, молекулы которого могут конкурировать с молекулами адсорбата за места на поверхности адсорбента;

2) взаимодействием между молекулами адсорбата и растворителя;

3) электростатическим взаимодействием между поверхностью адсорбента и ионами адсорбата, если он является электролитом.

Адсорбция неэлектролитов и слабых электролитов. Явление адсорбции из растворов твердыми телами было открыто и изучено в 1785 г. русским химиком и фармацевтом Т.Е. Ловицем (1757–1804).

Неэлектролиты и слабые электролиты на поверхности адсорбента адсорбируются из растворов в виде молекул. Такой процесс называется *молекулярной адсорбцией*. В результате адсорбции концентрация растворенного вещества в растворе уменьшается. Величину адсорбции из раствора можно определить по разности исходной и равновесной концентраций адсорбата в растворе:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \qquad (15)$$

где C_0 — исходная концентрация адсорбата, моль·л$^{-1}$; C — равновесная концентрация адсорбата, моль·л$^{-1}$; V — объем раствора адсорбата, из которого происходила адсорбция, л; m — масса адсорбента, кг; Г — адсорбция, моль·кг$^{-1}$.

Репозиторий БГМУ

В данном случае адсорбция зависит от природы адсорбента и растворителя, от природы и концентрации адсорбата, от температуры, а также от удельной поверхности адсорбента.

Физико-химик П.А. Ребиндер (1898–1972) сформулировал правило выравнивания полярностей: *на полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные адсорбаты из малополярных растворителей; на неполярных адсорбентах — неполярные адсорбаты из полярных растворителей.*

Для системы адсорбат–адсорбент влияние природы растворителя на адсорбцию можно также сформулировать в виде правила: *чем лучше в данном растворителе растворяется данный адсорбат, тем он хуже адсорбируется; чем хуже растворяется — тем лучше из него адсорбируется.*

Эти правила можно объяснить тем, что процесс адсорбции из растворов обусловливается энергией взаимодействия не только между молекулами адсорбата и активными адсорбционными центрами адсорбента, но и между молекулами растворителя и активными адсорбционными центрами.

С ростом концентрации раствора адсорбция на границе раздела твердое тело–раствор возрастает до некоторого предельного значения.

При адсорбции ПАВ на границе раздела твердое тело–раствор так же, как и на границе раствор–газ, молекулы адсорбата ориентированы по-разному в зависимости от природы адсорбента и растворителя.

В системе неполярный адсорбент–полярный растворитель неполярная часть молекулы адсорбата («хвост») обращена к поверхности адсорбента, а полярная часть («голова») погружена в растворитель (рис. 13, *а*). В этом случае адсорбция ПАВ подчиняется правилу Дюкло–Траубе: с ростом длины углеводородного радикала адсорбция увеличивается.

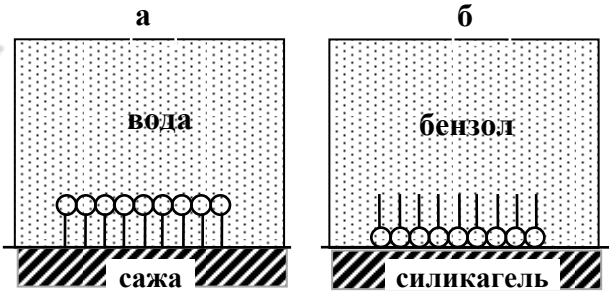


Рис. 13. Ориентация молекул ПАВ на границе раздела твердое тело–раствор. Пояснения в тексте

В системе полярный адсорбент–неполярный растворитель молекулы адсорбата, наоборот, обращены полярной частью к поверхности адсорбента, а неполярная их часть погружена в растворитель (рис. 13, *б*), и при адсорбции ПАВ выполняется обращенное правило Дюкло–Траубе: с ростом длины углеводородного радикала адсорбция уменьшается. Обращение правила объясняется тем, что с ростом длины углеводородной цепочки растет растворимость ПАВ в неполярных растворителях.

Адсорбция сильных электролитов. В растворах сильных электролитов растворенное вещество находится в полностью ионизированном состоянии. Поэтому для их адсорбции характерен ряд особенностей, например, ионы адсорбируются в основном на полярных адсорбентах и плохо адсорбируются на неполярных.

Основными факторами, обусловливающими специфичность адсорбции сильных электролитов, являются знак заряда поверхности адсорбента, величина и знак заряда иона электролита, а также его радиус и степень сольватации (гид-

Репозиторий БГМУ

ратации). На положительно заряженных участках поверхности адсорбента из раствора адсорбируются анионы, на отрицательно заряженных — катионы.

Установлено, что адсорбционная способность ионов (особенно катионов) на поверхности адсорбента возрастает с увеличением их заряда. Экспериментально также установлено следующее правило: при одинаковых зарядах адсорбционная способность больше у тех ионов, радиус которых в сольватированном (гидратированном) состоянии меньше. Согласно этому правилу, ионы по адсорбционной способности располагаются в определенной последовательности, получившей название лиотропных рядов (рис. 14).

$$Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ \longrightarrow$$

увеличение радиуса гидратированного катиона;
уменьшение адсорбции

$$NO_3^- > I^- > Br^- > Cl^- > F^- \longrightarrow$$

г увеличение радиуса идратированного аниона;
уменьшение адсорбции

Рис. 14. Лиотропные ряды адсорбции катионов и анионов из водных растворов

Различают следующие виды адсорбции сильных электролитов: избирательную и обменную.

Избирательная адсорбция подчиняется правилу, установленному американским физико-химиком К. Фаянсом (1887–1975): на поверхности данного адсорбента адсорбируются преимущественно ионы, родственные природе адсорбента и способные достраивать его кристаллическую решетку.

Иллюстрацией правила Фаянса может служить зарядка поверхности кристаллического осадка серебра иодида, полученного в результате следующей реакции:

$$KI(р) + AgNO_3(р) = AgI(т) + KNO_3(р).$$

Поверхность осадка при эквивалентных количествах KI и $AgNO_3$ не заряжена (рис. 15, *а*); при избытке $AgNO_3$ заряжается положительно вследствие адсорбции ионов Ag^+ (рис. 15, *б*), а при избытке KI — отрицательно из-за адсорбции I^--ионов (рис. 15, *в*).

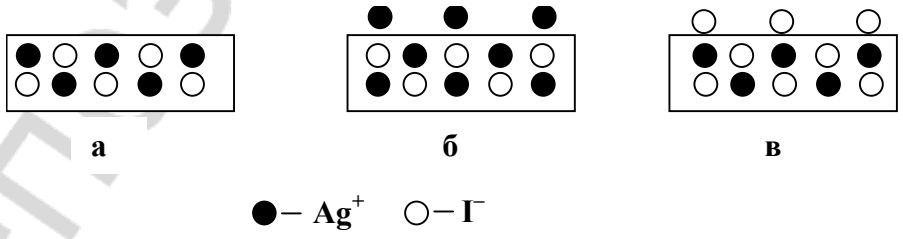


Рис. 15. Возникновение заряда на поверхности адсорбента (кристаллов AgI) вследствие избирательной адсорбции ионов из раствора:
а — $C(AgNO_3) = C(KI)$; *б* — $C(AgNO_3) > C(KI)$; *в* — $C(AgNO_3) < C(KI)$

Ионообменная адсорбция представляет собой процесс, при котором адсорбент и раствор обмениваются между собой одноименно заряженными ионами в эквивалентных количествах. Адсорбенты, способные к обмену ионами, называются ионитами.

Иониты в медицине и биологии. Иониты — новое эффективное терапевтическое средство для регулирования водно-солевого баланса. Например,

pH желудочного сока в норме 1,7–3,5, а при повышенной кислотности pH<1,7. Для снижения кислотности желудочного сока при различных заболеваниях применяют иониты в ОН-форме (аниониты). Действие анионитов объясняется протеканием реакции обмена анионов: $R–Kt^+OH^- + Cl^- \rightleftarrows R – Kt^+Cl^- + OH^-$.

Образующиеся в этой реакции OH^--ионы нейтрализуют H^+-ионы ($OH^- + H^+ = H_2O$), в результате чего концентрация свободной кислоты в желудочном соке понижается.

Вторая важная задача, решаемая в принципе с использованием катионитов, — это выведение из организма избыточных ионов натрия, а в некоторых случаях – избыточных ионов калия. В организме ионы натрия находятся в основном в межклеточной жидкости и по содержанию в ней среди других электролитных составляющих занимают первое место (136–145 ммоль/л). Ионы натрия — один из регуляторов осмотического давления межклеточной жидкости. Задержка их в организме при сердечно-сосудистых заболеваниях, почечной недостаточности приводит к задержке воды, и тем самым вызывает отеки и водянку. Ионы натрия поступают в желудочно-кишечный тракт непосредственно с пищей, а также проникают из крови в кишечник и обратно через кишечную стенку. Выведение ионов натрия и предотвращение их поступления с пищей (бессолевая диета) при лечении, например, гипертонии очень тяжело переносится больным из-за однообразия питания. Если вместе с обычной пищей принимать ионит в H^+-форме, то содержащиеся в пище ионы натрия сорбируются этим катионитом ($R–An^-H^+ + Na^+ \rightleftarrows R–An^-Na^+ + H^+$) и с ним выводятся из организма. Но применение катионитов может вызвать нежелательный ацидоз. Кроме ионов натрия, катиониты могут сорбировать ионы калия, кальция, магния и тем самым вызывать изменение их уровня в организме. Поэтому применяют смеси катионитов в H^+- и K^+-формах, H^+- и NH_4^+-формах.

В разработанные системы оказания неотложной помощи и лечения лучевых поражений включены меры по предупреждению всасывания радиоактивных веществ и ускорению их выведения из организма. Среди этих мер немаловажное место занимает применение ионообменных материалов (органические иониты, двуокись титана, карбоксиметилцеллюлоза, глины). Они входят в состав композиций, применяемых для дезактивации неповрежденных кожных покровов. В этих композициях ионообменный материал играет роль твердых добавок, улучшающих механическую очистку кожи. Кроме того, он облегчает ионообменную сорбцию радионуклида. При загрязнении кожных покровов ран и ссадин радиоактивным стронцием их рекомендуется обрабатывать не только физиологическим раствором, но и вокацитом (препарат высокоокисленной целлюлозы) – он способен поглощать стронций. Для выведения из организма радионуклидов K, Ca, Li, Na, Ag рекомендуется использовать органический катионит КУ-2 (как правило, в H^+-форме). Для выведения стронция при отравлении ^{90}Sr, продуктами деления урана или плутония, в результате которого образуются ^{89}Sr,^{90}Sr,^{140}Ba, целесообразно применять кремнесурьмяный катионит — полисурьмин — он признан наиболее эффективным в таких случаях.

Репозиторий БГМУ

Наряду с применением молекулярных сорбентов в гемосорбции (способ очистки крови от токсических веществ различного происхождения) используются также иониты для сорбции ионизированных веществ, в основном электролитных составляющих — K^+, Na^+, Ca^{2+}. Сорбционный метод с использованием ионитов можно применять и для очистки других биологических жидкостей: лимфы, плазмы после отделения ее от форменных элементов.

Иониты выполняют важные функции в биологических исследованиях. Они применяются для изоляции, выделения и частичной очистки вирусов при изготовлении вирусных вакцин. Для консервирования и стабилизации донорской крови используют фосфат и другие производные целлюлозы. Преждевременное свертывание крови предупреждается удалением из плазмы солей кальция и заменой их с помощью ионного обмена солями калия. Продукт окисления целлюлозы — монокарбоксилцеллюлоза (МКЦ) используется в хирургии в качестве гемостатического, бактерицидного и рассасывающегося средства, а также носителя лекарственных соединений.

Ионный обмен в биологических системах. Свойства каталитического центра многих ферментов определяются находящимся в нем катионом (металлоферменты) либо анионом, которые удерживаются как электростатическими силами, так и координационными связями. Эти ионы могут заменяться другими ионами. При замене иона изменяются структура и свойства каталитического центра, ослабляются или полностью утрачиваются каталитические свойства фермента.

Установлено, что ионный обмен важен и для переноса различных ионов через биологические мембраны — не только пассивного (за счет диффузии), но и активного, направленного против градиента концентрации. Активный перенос осуществляется белками-переносчиками, обладающими в различных состояниях неодинаковой селективностью к обменивающимся ионам (в случае так называемого натриевого насоса — к ионам Na^+ и K^+).

Важнейшую роль в живых системах играют образования типа гемов. Основу гема гемоглобина составляет порфириновое кольцо с ионами H^+, замещенными на ион Fe^{2+}. Аналогичное кольцо с ионами Mg^{2+} представляет собой основу хлорофилла.

В зубной эмали, основную часть которой составляет гидроксифосфат кальция — $Ca_5(PO_4)_3OH$, также могут происходить реакции ионного обмена. Ионы водорода органических кислот (пировиноградной, молочной и др.), находящихся в слюне, реагируют на поверхности эмали с гидроксифосфатом кальция. При этом идет обмен ионами. Растворение зубной эмали в первом приближении можно описать следующим уравнением:

$$2Ca_5(PO_4)_3OH + 2H^+ \rightleftharpoons 3Ca_3(PO_4)_2 + Ca^{2+} + 2H_2O.$$

Если же концентрация ионов водорода повысится более значительно, то ионы кальция (Ca^{2+}) полностью перейдут в раствор (т. е. в слюну) и произойдет растворение зубной эмали, способствующее возникновению кариеса:

$$2Ca_5(PO_4)_3OH + 8H^+ \rightleftharpoons 10Ca^{2+} + 6HPO_4^{2-} + 2H_2O.$$

Для борьбы с кариесом применяют соединения фтора. Ионы фтора поразному, в зависимости от их местной концентрации, реагируют с гидрокси-

Репозиторий БГМУ

фосфатом кальция зубной эмали. Если их мало, они частично замещают ионы гидроксила в кристаллической решетке гидроксифосфата кальция:

$$Ca_5(PO_4)_3OH + F^- \rightleftharpoons Ca_5(PO_4)_3F + OH^-.$$

Если же фтора больше, сначала образуется не слишком прочный покровный слой фторида кальция, который может служить долговременным резервуаром фтора для лежащих глубже слоев гидроксифосфата кальция.

Повышенная по сравнению с гидроксифосфатом кальция прочность фторфосфата кальция объясняется тем, что ионы фтора прочнее «сидят» в кристаллической решетки, чем ионы гидроксила.

Полимолекулярная адсорбция. теории поляни и бэт

Часто процесс адсорбции заканчивается образованием на поверхности адсорбента не одного слоя молекул адсорбтива, а полимолекулярного адсорбционного слоя. В этом случае изотерма адсорбции отличается от Лэнгмюровской и имеет более сложный вид (рис. 16).

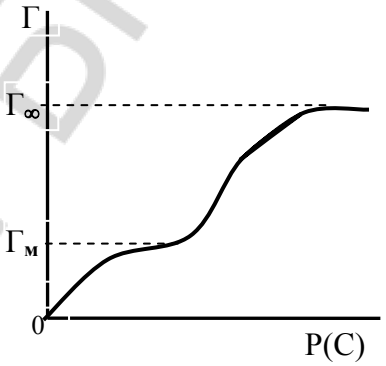


Рис. 16. Вид изотермы, характерной для полимолекулярной адсорбции (изотерма адсорбции БЭТ):
$Г_м$ — насыщение монослоя; $Г_\infty$ — предельное насыщение

Возможность образования полимолекулярных слоев рассматривается в теории Поляни (1915). Основное положение ее заключается в том, что адсорбция допускает существование на поверхности твердых адсорбентов адсорбционных сил, действующих на расстоянии, значительно превышающем диаметр молекул адсорбтива. По природе адсорбционные силы являются силами Ван-дер-Ваальса. Молекулы газа, попадая в адсорбционное поле, притягиваются поверхностью адсорбента, в результате чего образуется полимолекулярный слой, плотность которого убывает по мере удаления от поверхности адсорбента.

Теория Поляни не дает математическое выражение изотермы адсорбции, но ее представления легли в основу современной теории объемного заполнения пор адсорбента молекулами адсорбтива.

С. Брунаэр, П. Эммет и Е. Теллер (1935–1940) создали наиболее общую теорию полимолекулярной адсорбции, так называемую теорию БЭТ.

Основными ее положениями являются:

1. На поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров.

2. Каждая молекула предыдущего слоя представляет собой возможный активный центр для адсорбции следующего адсорбционного слоя.

3. Взаимодействия соседних адсорбированных молекул в первом и последнем слоях отсутствуют.

4. Предполагается, что все молекулы во втором и более далеких слоях ведут себя подобно молекулам жидкости.

Репозиторий БГМУ

Таким образом, адсорбированную фазу можно представить как совокупность адсорбционных комплексов — цепей молекул, первая из которых связана с поверхностью адсорбента. Все эти цепи энергетически не взаимодействуют друг с другом. Схема строения адсорбционного слоя по теории БЭТ представлена на рис. 17.

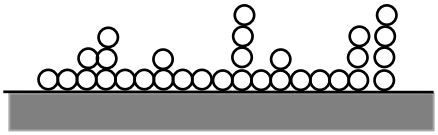


Рис. 17. Схема строения адсорбционного слоя по теории БЭТ

Основные вопросы темы

1. Особенности энергетического состояния поверхностей раздела фаз. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение.
2. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Изотермы поверхностного натяжения. Правило Дюкло–Траубе. Сталагмометрический метод измерения поверхностного натяжения жидкостей.
3. Адсорбция на поверхности раздела жидкость–газ и жидкость–жидкость. Уравнение Гиббса, его анализ. Ориентация молекул в поверхностном слое; структура липидного бислоя биологических мембран.
4. Адсорбция на поверхности раздела твердое тело–газ и твердое тело–жидкость. Изотермы адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха. Уравнения Лэнгмюра и Фрейндлиха, их анализ.
5. Адсорбция на поверхности твердого адсорбента из раствора. Иониты в биологии и медицине. Ионный обмен в биологических жидкостях.
6. Значение поверхностных явлений в биологии и медицине. Использование адсорбции в медицине и медико-биологических исследованиях.
7. Полимолекулярная адсорбция. Изотерма БЭТ.

Экспериментальные работы

Работа 1. Определение зависимости поверхностного натяжения растворов от длины углеводородной цепи и концентрации поверхностно-активных веществ.

Цель работы: изучить влияние длины углеводородной цепи и концентрации ПАВ на величину поверхностного натяжения растворов.

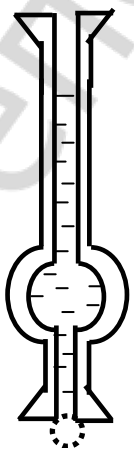


Рис. 18. Схема сталагмометра

Сущность работы сводится к подсчету числа капель исследуемых растворов ПАВ и воды, вытекающих из одного и того же объема. Для определения поверхностного натяжения пользуются сталагмометром Траубе (рис. 18), поэтому сам метод определения поверхностного натяжения называется сталагмометрическим. Он сводится к следующему. Жидкость засасывают выше верхней метки, и когда ее уровень опустится до верхней метки, начинают считать число капель, вытекающих из трубки, до тех пор, пока уровень не достигнет нижней метки.

Репозиторий БГМУ

Капля вытекает из капилляра и отрывается под действием собственной массы. Но поверхностное натяжение стремится противодействовать вытеканию капли, поскольку ее образование связано с увеличением поверхности жидкости.

Чем больше поверхностное натяжение, тем больше должна быть масса капли, чтобы она могла преодолеть поверхностное натяжение и оторваться. Таким образом, поверхностное натяжение σ пропорционально плотности ρ и обратно пропорционально числу капель, вытекающих из одного и того же объема.

Поверхностное натяжение определяется по формуле:

$$\frac{\text{у}}{\text{у}_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\text{c} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{c}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n}; \quad \sigma = \text{у}_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\text{c} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{c}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n}, \tag{16}$$

где σ и σ_{H_2O} — поверхностное натяжение исследуемой жидкости и воды соответственно; ρ и ρ_{H_2O} — плотности исследуемой жидкости и воды; n и n_{H_2O} — число капель исследуемой жидкости и воды.

Для разбавленных водных растворов, плотность которых мало отличается от единицы, формулу можно упростить:

$$\sigma = \text{у}_{\text{H}_2\text{O}} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n}, \tag{17}$$

где σ_{H_2O} = 72,8 мДж/м^2 при 20°С.

Из формулы (17) видно, что для определения поверхностного натяжения достаточно подсчитать число капель исследуемой жидкости и воды.

Задание 1. Определите зависимость поверхностного натяжения растворов от длины углеводородной цепи ПАВ.

Вначале определите число капель воды, затем подсчитайте число капель 0,1 М водных растворов следующих спиртов в указанном порядке: C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH, $C_5H_{11}OH$. Рассчитайте поверхностное натяжение этих спиртов по формуле (17). Постройте кривую зависимости σ от числа углеродных атомов в молекулах спиртов (*n* атомов С). Сделайте вывод о зависимости поверхностного натяжения водных растворов спиртов от длины углеводородной цепи молекул спирта.

Задание 2. Определите зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации ПАВ.

Как и в задании 1, вначале подсчитайте число капель воды, затем число капель водных растворов амилового спирта следующих концентраций: 0,01 М, 0,025 М, 0,05 М, 0,1 М, 0,2 М. Подсчет капель следует начинать с растворов низшей концентрации.

Рассчитайте поверхностное натяжение водных растворов амилового спирта по формуле (17). Графически представьте зависимость поверхностного натяжения водных растворов спирта от его концентрации. Сделайте вывод о зависимости поверхностного натяжения растворов амилового спирта от его концентрации.

Работа 2. Изучение адсорбции вещества из раствора на твердом адсорбенте.

Репозиторий БГМУ

Цель работы: экспериментально определить величину адсорбции уксусной кислоты из раствора на угле.

Сущность работы сводится к приведению растворов известной концентрации в контакт с адсорбентом. После установления между ними адсорбционного равновесия определяют концентрацию равновесного раствора. Количество адсорбированного вещества из раствора определяют по разности между значениями концентрации раствора до и после адсорбции. Определяя эту разность для растворов различной концентрации и зная массу адсорбента, получают данные по удельной адсорбции вещества при разных значениях равновесных концентраций. По этим данным строят изотерму адсорбции. В настоящей работе изотерма адсорбции удовлетворительно описывается с помощью уравнения Лэнгмюра.

Порядок выполнения работы следующий. Начертите таблицу по образцу, указанному ниже.

№ колбы	**Концентрация**		**Объем раствора NaOH, мл**	**Равновесная концентрация CH_3COOH в фильтрате, моль/л**	**Адсорбция CH_3COOH, ммоль/г**
	CH_3COOH в исходном растворе, моль/л	**NaOH в растворе для титрования, моль/л**			
1	0,1	0,2			
2	0,2	0,2			
3	0,3	0,2			
4	0,4	0,2			

С помощью мерного цилиндра в 4 сухие пронумерованные колбы налейте по 25 мл раствора уксусной кислоты указанной в таблице концентрации. В каждую колбу внесите одновременно по 0,5 г предварительно измельченного активированного угля. Содержимое колб перемешивайте круговыми движениями их в течение 10 минут. Затем растворы отфильтруйте через сухие складчатые фильтры в отдельные колбочки. Из каждого фильтрата с помощью пипетки отберите по 10 мл и перенесите в колбочки для титрования, добавьте по 2 капли индикатора фенолфталеина и оттитруйте каждую пробу раствором гидроксида натрия (до устойчивой слабо розовой окраски). Результаты титрований запишите в таблицу. Рассчитайте равновесную концентрацию уксусной кислоты по формуле:

$$C_{\text{равн.}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{CH_3COOH}}, \qquad (18)$$

где V_{CH_3COOH} — объем, взятый для титрования.

Адсорбцию уксусной кислоты рассчитайте по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V_{\text{исх}} \cdot 1000}{m} \text{ (ммоль/г)}, \qquad (19)$$

где $C_{\text{исх.}}$ — концентрация раствора уксусной кислоты до адсорбции, моль/л; $C_{\text{равн.}}$ — концентрация раствора уксусной кислоты после адсорбции или равновесная концентрация, моль/л; $V_{\text{исх.}}$ — объем раствора кислоты, взятый для ад-

Репозиторий БГУ

сорбции (в нашем случае 0,025 л); m — масса адсорбента (в нашем случае 0,5 г).

Чтобы получить изотерму адсорбции, по оси абсцисс отложите равновесные концентрации $C_{равн.}$, а по оси ординат — соответствующие им значения адсорбции (Г).

Сделайте вывод как зависит величина адсорбции уксусной кислоты из раствора на угле от ее равновесной концентрации.

Тестовый самоконтроль

1. Укажите единицы измерения поверхностного натяжения в СИ:

а) $\frac{Н \cdot м^2}{моль}$; б) $\frac{Дж \cdot м}{моль}$; в) Дж/м^2; г) Н/м.

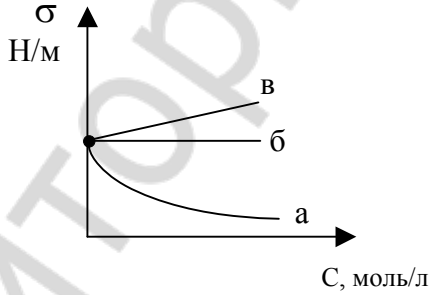
2. Укажите факторы, влияющие на поверхностное натяжение жидкости:

а) природа жидкости; б) природа граничащей фазы;
в) объем жидкости (p, T – $const$); г) температура.

3. Укажите формулы поверхностно-активных веществ:

а) C_3H_7COONa; б) $NaHCO_3$; в) C_2H_5OH;
г) $C_2H_5NH_2$; д) $NH_2 – CH_2 – COOH$.

4. Укажите кривую, отражающую зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации уксусной кислоты:



5. Укажите, в каком ряду веществ, формулы которых приведены ниже, поверхностное натяжение раствора сначала растет, а затем уменьшается:

а) CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH; б) C_3H_7OH, CH_3OH, C_2H_5OH;
в) C_2H_5OH, C_3H_7OH, CH_3OH; г) CH_3OH, C_3H_7OH, C_2H_5OH.

6. Укажите, какой раствор имеет наибольшее (наименьшее) поверхностное натяжение:

а) 0,5М $HOOC – CH_2 – NH_2$; б) 1М $HOOC – CH_2 – NH_2$;
в) 0,1М $C_5H_{11}COONa$; г) 2М $C_5H_{11}COONa$.

7. Если число капель водного раствора, вытекающего из сталагмометра, больше числа капель воды, то растворенное вещество:

а) ПАВ; б) ПИВ; в) ПНВ.

8. Укажите, какие утверждения верны:

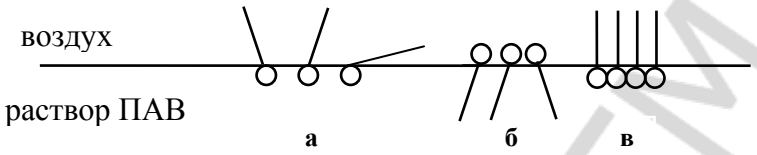
а) состояние молекул в поверхностном слое жидкости не отличается от состояния молекул в объеме жидкости;

Репозиторий БГМУ

б) поверхностное натяжение — это поверхностная энергия единицы площади поверхности;

в) адсорбция — это способ изменения свободной поверхностной энергии.

9. Укажите, как могут ориентироваться молекулы ПАВ в поверхностном слое раствора:



10. Укажите, какие вещества, формулы которых указаны ниже, обладают отрицательной адсорбцией на поверхности водного раствора:

а) NH_4NO_3; б) $C_3H_7NH_2$; в) $C_6H_{13}SO_3Na$; г) Na_2SO_3.

11. Укажите уравнение Гиббса:

а) $\Gamma = \frac{n}{m}$; б) $\Gamma = K_\phi \cdot C^{1/n}$; в) $\Gamma = -\frac{Дy}{ДC} \cdot \frac{C}{RT}$.

12. Адсорбция нелетучего растворенного вещества на поверхности его раствора зависит:

а) от природы растворенного вещества и растворителя;

б) температуры;

в) давления;

г) от концентрации растворенного вещества.

13. Укажите, в каких единицах измеряется адсорбция вещества на твердом адсорбенте:

а) моль/г; б) моль/м^2; в) моль/л; г) Дж/м^2.

14. Укажите, какие утверждения верны:

а) физическая адсорбция происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса;

б) химическая адсорбция может быть необратимой;

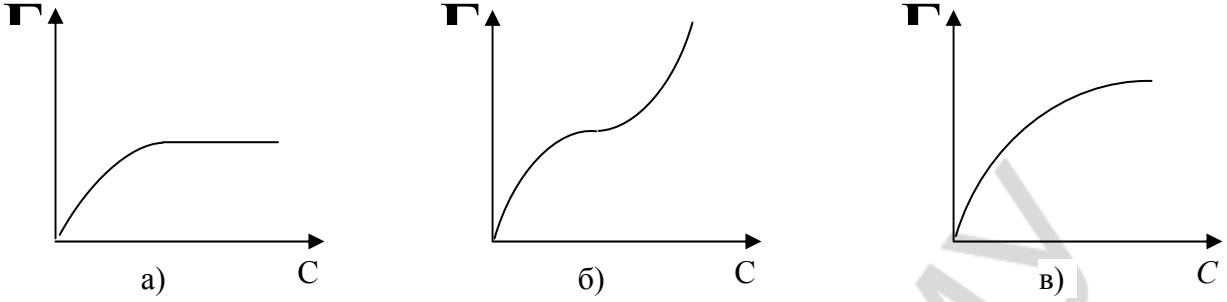
в) адсорбция не зависит от температуры.

15. Укажите, какой вид принимает уравнение Лэнгмюра при описании адсорбции из растворов малых концентраций:

а) $\Gamma = \Gamma_\infty$; б) $\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{C}{K}$; в) $\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{C}{K + C}$.

16. Укажите, какая кривая является изотермой адсорбции Лэнгмюра:

Репозиторий БГМУ



17. Уравнение адсорбции Фрейндлиха:

а) справедливо для средних концентраций адсорбтива;

б) справедливо для больших концентраций адсорбтива;

в) является эмпирическим.

18. Адсорбция газов на твердом адсорбенте зависит:

а) от давления;

б) температуры;

в) природы адсорбента и адсорбата;

г) от удельной поверхности адсорбента.

19. Укажите, в каком ряду возрастает адсорбция веществ из водных растворов на активированном угле:

а) CH_3COOH; CH_3COONa; C_2H_5OH; C_3H_7OH;

б) C_3H_7OH; C_2H_5OH; CH_3COOH; CH_3COONa;

в) CH_3COONa; CH_3COOH; C_2H_5OH; C_3H_7OH;

г) CH_3COONa; C_3H_7OH; CH_3COOH; C_2H_5OH.

20. Адсорбция растворенного вещества из раствора на поверхности твердого адсорбента зависит:

а) от природы адсорбента и растворенного вещества;

б) температуры;

в) природы растворителя;

г) от концентрации растворенного вещества.

21. К 1,5 г активированного угля прилили 20 мл 0,2 н раствора CH_3COOH. Определите, чему равна концентрация кислоты после установления адсорбционного равновесия, если на титрование 10 мл фильтрата пошло 18 мл 0,2 н раствора NaOH:

а) 0,36 моль/г; б) 0,36 моль/л; в) 0,18 моль/г; г) 0,18 моль/л.

22. К 100 мл раствора CH_3COOH с концентрацией 400 ммоль/л добавили 3 г активированного угля и взболтали. После достижения равновесия концентрация раствора CH_3COOH понизилась до 160 ммоль/л. Вычислите величину адсорбции уксусной кислоты на угле (в ммоль/г):

а) 8000 ммоль/г; б) 8 ммоль/г; в) 16 ммоль/г; г) 80 ммоль/г.

23. Укажите, какой катион лучше всего адсорбируется на отрицательно-заряженных участках поверхности адсорбента:

а) K^+; б) Na^+; в) Li^+; г) Cs^+.

Репозиторий БГМУ

24. Укажите, какие ионы преимущественно могут адсорбироваться на поверхности кристаллического йодида серебра:

а) K^+; б) Ag^+; в) I^-; г) NO_3^-.

25. Укажите, какие ионы адсорбируются на ионите в H^+-форме:

а) K^+; б) Na^+; в) NO_3^-; г) Cl^-.

26. Согласно теории Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) адсорбция завершается образованием:

а) мономолекулярного слоя;

б) цепей молекул, первая из которых связана с поверхностью адсорбента.

Задачи

1. Чему равно поверхностное натяжение водного раствора амилового спирта, если число капель этого раствора, вытекающего из сталагмометра, равно 72, а число капель воды — 60? Поверхностное натяжение воды при температуре опыта 293 К равно $72{,}8 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2 (плотность раствора принять равной 1 г/см^3). Для решения задачи смотрите экспериментальную работу 1.

Ответ: $60{,}6 \cdot 10^{-3}$ Дж/ м^2.

2. При 20°С поверхностное натяжение 0,2 М водного раствора ПАВ равно $55 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2. Вычислите величину адсорбции ПАВ (поверхностное натяжение воды при 20°С равно $72{,}75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2).

Ответ: $7{,}3 \cdot 10^{-6}$ моль/м^2.

3. Экспериментально установлено, что величина максимальной адсорбции пропионовой кислоты на угле $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/г; коэффициент К равен $6{,}0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Какая масса пропионовой кислоты адсорбировалась из раствора, если равновесная концентрация кислоты равна 0,1 моль/л? Масса адсорбента равна 1 г.

Ответ: 0,139 г.

4. Даны три раствора уксусной кислоты с разной концентрацией. К 100 мл каждого раствора добавили по 3 г активированного угля. Количество кислоты до и после адсорбции определяли титрованием 50 мл каждого из растворов кислоты раствором КОН с концентрацией 0,1 моль/л.

а) Определите величину адсорбции для каждого раствора, используя следующие данные:

Объем титранта (КОН) до адсорбции, мл	5,50	10,60	23,00
Объем титранта (КОН) после установления равновесия, мл	1,22	3,65	10,20

б) Проанализируйте полученные результаты.

Ответ: а) $\Gamma_1 = 0{,}28$ ммоль/г; $\Gamma_2 = 0{,}46$ ммоль/г; $\Gamma_3 = 0{,}85$ ммоль/г.

б) с увеличением концентрации уксусной кислоты в растворе возрастает величина ее адсорбции на угле.

Репозиторий БГМУ

Эталоны решения задач

Задача 1. Определить величину адсорбции кислоты $C_8H_{17}COOH$ на поверхности водного раствора при 10°С, если массовая доля кислоты в растворе 0,005%. Поверхностное натяжение чистой воды и раствора при этой температуре равны соответственно $74{,}22 \cdot 10^{-3}$ и $57{,}0 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2.

Дано	*Решение*
$\omega C_8H_{17}COOH = 0{,}005\%$ $\sigma H_2O = 74{,}22 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2 $\sigma\ C_8H_{17}COOH = 57{,}0 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2 $T = 283$К	1. Для расчета адсорбции Г на поверхности раствора используем уравнение Гиббса: $\Gamma = -\frac{Ду}{ДC} \cdot \frac{C}{RT} = -\frac{y_2 - y_1}{C_2 - C_1} \cdot \frac{C}{RT}$
Г – ?	В уравнении Гиббса величина C_2 означает молярную концентрацию кислоты, $C_1 = 0$ (чистая вода).

2. Считая, что плотность разбавленного раствора кислоты ≈1 г/мл (т. е. такая же, как и воды), используя ω % кислоты, находим, что в 100 мл раствора содержится 0,005 г кислоты. Следовательно, в 1000 мл раствора содержится 0,05 г кислоты. Молярная масса кислоты равна 158 г/моль, поэтому молярная концентрация раствора будет:

$$C_M = \frac{m_в}{M_в \cdot V_{р-ра}} = \frac{0{,}05}{158 \cdot 1} = 3{,}16 \cdot 10^{-4}\ (\text{моль/л}).$$

3. В уравнение Гиббса подставляем необходимые данные:

$$\Gamma = -\frac{57{,}0 \cdot 10^{-3} - 74{,}22 \cdot 10^{-3}}{3{,}16 \cdot 10^{-4} - 0} \cdot \frac{3{,}16 \cdot 10^{-4}}{8{,}314 \cdot 283} = 7{,}3 \cdot 10^{-6}\ (\text{моль/м}^2).$$

Ответ: $7{,}3 \cdot 10^{-6}$ моль/м^2.

Задача 2. Экспериментально установлено, что максимальная величина адсорбции ПАВ (М=60 г/моль) некоторым адсорбентом составляет $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Величина *К* равна 0,06 моль/л. Сколько граммов вещества адсорбировалось данным адсорбентом массой 2 г из раствора, если равновесная концентрация ПАВ стала равна 0,1 моль/л?

Дано	РЕШЕНИЕ
$\Gamma_\infty = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/г $M_{ПАВ} = 60$ г/моль $K = 0{,}06$ моль/л $C_{равн.} = 0{,}1$ моль/л m(адсорбента) = 2 г	1. Рассчитаем величину адсорбции ПАВ по уравнению Лэнгмюра: $\Gamma = \Gamma_\infty \frac{C}{K + C}$; $\Gamma = 5{,}0 \cdot 10^{-3} \frac{0{,}1}{0{,}06 + 0{,}1} = 3{,}125 \cdot 10^{-3}$ (моль/г).
$m_{ПАВ}$ – ?	2. Количество адсорбированного вещества на адсорбенте массой 2 г будет в два раза больше: $n_{ПАВ} = 3{,}125 \cdot 10^{-3}$ моль/г · 2 г = $6{,}25 \cdot 10^{-3}$ моль.

3. Масса адсорбированного вещества будет равна:

$$m_{ПАВ} = n \cdot M = 6{,}25 \cdot 10^{-3} \cdot 60 = 0{,}375\ (г).$$

Ответ: m адсорбированного ПАВ равна 0,375 г.

Репозиторий БГТУ

Задача 3. К 60 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л добавили 2 г адсорбента и взболтали. После достижения равновесия пробу раствора объемом 10 мл оттитровали раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,05 моль/л. На титрование затрачено 15 мл титранта. Вычислите величину адсорбции уксусной кислоты.

Дано

$V_{исх}(CH_3COOH)$ = 60 мл = 0,06 л
$C_{исх.}(CH_3COOH)$ = 0,1 моль/л
$M_{ПАВ}$ = 60 г/моль
m(адсорбента) = 2 г
$V(CH_3COOH$ на титрование) = 10 мл
V(NaOH) = 15 мл
C(NaOH) = 0,05 моль/л

Г (CH_3COOH) – ?

Решение

1. Найдем равновесную концентрацию раствора уксусной кислоты по результатам титрования:

$$C_{равн.}(CH_3COOH) = \frac{C(NaOH)\cdot V(NaOH)}{V(CH_3COOH)};$$

$$C_{равн.}(CH_3COOH) = \frac{0{,}05\cdot 15}{10} = 0{,}075 \text{ (моль/л)}$$

2. Рассчитаем величину адсорбции уксусной кислоты по формуле:

$$\Gamma(CH_3COOH) = \frac{n(CH_3COOH)}{m \text{ адсорбента}} = \frac{(C_{исх.} - C_{равн.})\cdot V_{исх}}{m} = \frac{(0{,}1 - 0{,}075)\cdot 0{,}06}{2} =$$

$$= 7{,}5\cdot 10^{-4} \text{ (моль/г)} = 0{,}75 \text{ (ммоль/г)}$$

Ответ: $\Gamma(CH_3COOH)$ = 0,75ммоль/г.

Глава II.
Хроматографические методы анализа

Среди химических и физико-химических методов разделения, анализа, исследования свойств индивидуальных химических соединений и их сложных смесей одно из ведущих мест занимает хроматография. Хроматографические методы широко используются в биохимической практике для разделения нуклеиновых кислот, липидов, белков, аминокислот, для выделения и очистки ферментов, антибиотиков, алкалоидов и т. д.

Анализ крови на присутствие в ней алкоголя, наркотиков, летучих веществ, вызывающих токсикоманию, проводится с помощью хроматографии за считанные минуты. Хроматография является незаменимым методом для допинг-контроля (обнаружение стимулирующих веществ в организме спортсменов). С помощью хроматографии в биологических жидкостях можно выявить микрокомпоненты (не определяемые другими методами), которые появляются при наличии той или иной патологии. Значение хроматографии как важного диагностического метода постоянно возрастает.

С помощью ионообменных материалов (ионитов) проводят обессоливание воды, очистку пищевых продуктов.

Сущность хроматографии

Основы хроматографии были сформулированы в 1903 г. русским ботаником М.С. Цветом (1872–1919) в сообщении «О новой категории адсорбционных

Репозиторий БГМУ

явлений и о применении их к биохимическому анализу». В дальнейшем он обосновал хроматографический метод теоретически, описал разные варианты хроматографических методов, аппаратуру, практическое применение.

Именно М.С. Цвет с помощью хроматографического метода установил, что считавшийся однородным зеленый пигмент растений на самом деле состоит из нескольких веществ. При пропускании через хроматографическую колонку (стеклянную трубку, заполненную адсорбентом — порошком мела) экстракта зеленого листа и последующем промывании колонки петролейным эфиром он получил несколько окрашенных зон. Этот метод разделения сложных смесей М.С. Цвет назвал хроматографией (от греч. хроматос — цвет).

Хроматография — это физико-химический метод разделения и анализа смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ сорбционными методами в динамических условиях. Она основана на различном распределении компонентов смеси между двумя фазами — неподвижной (стационарной) и подвижной (мигрирующей).

Неподвижной фазой может служить тонкоизмельченное вещество — сорбент, помещенный в колонку или нанесенный тонким слоем на поддерживающую пластинку. Неподвижной фазой может быть и вода, фиксированная сорбентом или волокнами бумаги.

Подвижная фаза — это поток жидкости или газа, перемещающийся вместе с компонентами смеси через неподвижную фазу (сорбент).

В процессе прохождения через слой сорбента смеси веществ непрерывно совершаются акты сорбции–десорбции. Каждое вещество в подвижной фазе непрерывно вступает в контакт с новыми участками сорбента и частично сорбируется, а сорбированное вещество (сорбат) контактирует со свежими порциями подвижной фазы и частично десорбируется.

Классификация хроматографических методов

Многочисленные хроматографические методы принято классифицировать по следующим признакам: цели хроматографирования, агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз, технике проведения, механизму взаимодействия сорбент–сорбат.

В зависимости от **цели хроматографирования** выделяют *аналитическую* (качественный и количественный анализ); *препаративную* (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей) и *промышленную* хроматографию.

По **агрегатному состоянию подвижной фазы** хроматографические методы разделяют на газовую и жидкостную.

Газовая хроматография в основном применяется для разделения, анализа и исследования веществ и их смесей, переходящих в парообразное состояние без разложения. При этом в качестве подвижной фазы (газа-носителя) используется инертный газ: гелий, азот, аргон, значительно реже — водород и углекислый газ.

По агрегатному состоянию неподвижной фазы это может быть газотвердофазная и газожидкостная хроматография.

Репозиторий БГМУ

Газохроматографический процесс обычно осуществляют в специальных приборах, называемых газовыми хроматографами (рис. 19).

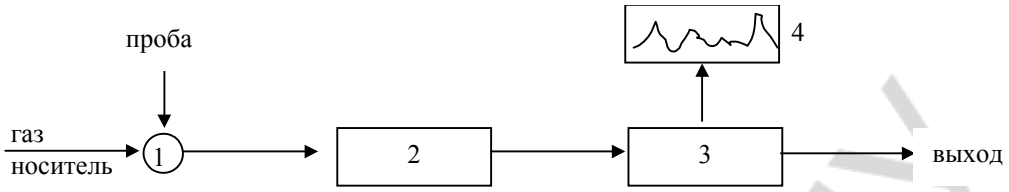


Рис. 19. Принципиальная схема газового хроматографа:
1 — устройство для ввода пробы в хроматографическую колонку (дозатор); *2* — хроматографическая колонка; *3* — детектор (анализирующая система); *4* — регистратор

Поток газа-носителя из баллона непрерывно подается в хроматографическую колонку, а оттуда — в детектирующее устройство. Оно постоянно измеряет концентрацию компонентов у выхода из колонки и преобразует ее в электрический сигнал, регистрируемый потенциометром. На ленте самописца получается выходная кривая, которую называют хроматограммой.

При газотвердофазном варианте хроматографическую колонку заполняют частицами сорбента размером 0,1–0,3 мм, для которых характерны высокоразвитая поверхность (10–600 $м^2/г$) и достаточно высокая механическая прочность. В качестве адсорбентов используют оксид алюминия, активированные угли, графитированные сажи, молекулярные сита (цеолиты) или пористые полимерные сорбенты и др.

При газожидкостном варианте в качестве сорбента применяют более сложную композицию, состоящую из твердого носителя, покрытого нелетучей в условиях проведения опыта жидкостью толщиной несколько микрон (неподвижная жидкая фаза). Твердыми носителями служат природные диатомитовые земли, предварительно прокаленные, промытые кислотами или щелочами, а также инертный политетрафторэтилен (тефлон), непористые стеклянные шарики и др. В качестве неподвижных жидких фаз применяют практически все основные классы органических соединений, как низко-, так и высококипящие, в частности углеводороды, амиды, простые и сложные эфиры, нитрилы, кислоты, полигликоли, полиэфиры, силиконовые жидкости с различными функциональными группами и т. д.

Газовая хроматография находит широкое применение в медицине для определения содержания многочисленных лекарственных препаратов, их метаболитов, а также жирных кислот, холестерина, стероидов и т. д.

Жидкостная хроматография подразделяется на жидкостно-жидкостную, жидкостно-твердофазную и жидкостно-гелевую. В названии метода первое слово характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе — неподвижной.

В жидкостной хроматографии подвижной фазой является жидкость. Подвижная (жидкая) фаза сама часто может сорбироваться в неподвижной фазе и

РЕПОЗИТОРИЙ БГМУ

тем самым в ряде случаев играть роль вытеснителя; она также способна в той или иной степени вступать во взаимодействия с молекулами сорбатов. В силу этого сорбционная среда и сорбционные равновесия при жидкостной хроматографии существенно сложнее, чем при газовой. Жидкостную хроматографию можно использовать для разделения нелетучих веществ с относительной молекулярной массой от 300 до нескольких миллионов, включая предельно сложные макромолекулы полимеров, белков, нуклеиновых кислот.

По **технике проведения** выделяют плоскостную и колоночную хроматографию.

В плоскостной хроматографии разделение проводится в тонком слое сорбента (тонкослойная хроматография) или на специальной бумаге (бумажная хроматография).

При использовании метода *тонкослойной хроматографии* (ТСХ) неподвижную твердую фазу тонким слоем наносят на пластинку из стекла, алюминиевой фольги или полиэфирной пленки. В качестве сорбента применяют силикагели, оксид алюминия, крахмал, целлюлозу и другие вещества, обладающие высокой адсорбционной способностью.

Тонкий слой сорбента готовят различными способами. При нанесении сорбента в виде водного раствора при комнатной температуре на его частицах остается тонкая пленка воды. Разделяемые вещества затем распределяются между подвижным органическим растворителем и фиксированной неподвижной водной фазой, согласно их растворимости. Если тонкий слой сорбента сушат нагреванием, то тонкая пленка воды исчезает и затем разделяемые вещества распределяются между подвижным растворителем и твердым неподвижным сорбентом, согласно их адсорбционной способности.

Выбор растворителя (подвижная фаза) зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений. Часто применяют смеси растворителей из двух или трех компонентов.

Пробу анализируемой жидкости, содержащую смесь веществ, в виде пятна или полосы наносят на стартовую линию в 2–3 см от края пластинки (рис. 20). Это осуществляют микропипетками, микрошприцами или специальными приспособлениями. Край пластинки погружают в растворитель (или систему растворителей), который действует как подвижная фаза. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента вверх, с разной скоростью переноса компоненты смеси, что и обусловливает их разделение. Стандартное вещество («свидетель») в том же растворителе, что и анализируемая проба, также наносится на стартовую линию и, следовательно, хроматографируется в тех же условиях. При этом влияние различных факторов на все вещества будут одинаковыми.

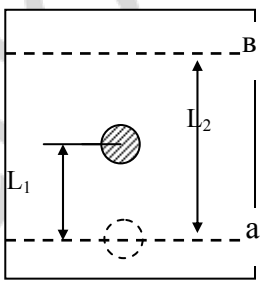


Рис. 20. Определение индекса удерживание *R*:

а и *в* — линии старта и финиша соответственно, L_1 и L_2 — пути, пройденные веществом и растворителем соот

По окончании опыта полученную хроматограмму высушивают и проявляют химическим (пластинку опрыскивают раствором реактива, взаимодействующего с компонентами смеси) или физическим (например, методом радиоавтографии и другими методами) способом.

Для полученных пятен (зон) веществ на хроматограмме (см. рис. 20) рассчитывают индекс удерживания — R по формуле:

$$R = \frac{L_{\text{в-ва}}}{L_{\text{раств.}}}, \qquad (20)$$

где $L_{\text{в-ва}}$ и $L_{\text{раств.}}$ — пути, пройденные соответственно веществом и растворителем.

Совпадение значений индексов удерживания (R) компонента смеси и одного из «свидетелей» дает основание для отождествления вещества со «свидетелем» с учетом возможных наложений. Несовпадение интерпретируется более однозначно — указывает на отсутствие в пробе вещества, соответствующего «свидетелю».

Количественные определения методом ТСХ можно осуществить либо непосредственно на пластинке (измеряют тем или иным методом площадь пятна), либо после удаления вещества с пластинки (например, прямое спектрофотометрирование пластинки с помощью спектроденситометров).

Для *бумажной хроматографии* характерно применение в качестве носителя специальной хроматографической бумаги из чистой целлюлозы, содержащей гидроксильные группы, удерживающие возле себя полярный растворитель (неподвижная жидкая фаза). Чаще всего с этой целью используется вода — она выполняет функцию неподвижной жидкой фазы. Подвижной фазой служат органические растворители. К растворителям обычно предъявляют следующие требования: растворители подвижной и неподвижной фаз не должны смешиваться; состав растворителя в процессе хроматографирования не должен изменяться; растворители должны легко удаляться с бумаги.

Бумажная хроматография по технике выполнения подразделяется на одномерную и двумерную. Для получения двумерных хроматограмм хроматографирование производят дважды во взаимно противоположных направлениях: после обработки пробы одним растворителем хроматограмму поворачивают на 90° и хроматографируют вторично уже другим растворителем. Такая методика позволяет проводить более тонкие разделения компонентов смеси.

При колоночной хроматографии разделение осуществляется с помощью специальных колонок, представляющих собой стеклянный цилиндрический сосуд, заполненный сорбентом. Причем в зависимости от способа введения пробы и способа передвижения компонентов смеси вдоль неподвижной фазы в колонке различают элюентную (проявительную), вытеснительную и фронтальную хроматографии.

На практике чаще всего используют метод *элюентной хроматографии*. Он заключается в следующем. Вначале смесь веществ вносят в верхнюю часть колонки, т. е. сорбируют в верхнем слое неподвижной фазы. Затем через нее пропускают элюент — нейтральный разбавитель (например, инертный газ) или

Репозиторий БГМУ

вещество, сорбирующееся хуже разделяемых компонентов. Процесс вымывания из колонки растворенных веществ чистым растворителем называется элюированием. В ходе элюирования компоненты выделяются отдельными зонами, изолированными друг от друга чистым разбавителем (элюентом). Подвижная фаза, выходящая из колонки и содержащая разделенные компоненты, называется элюатом.

Вытеснительный метод отличается от проявительного тем, что в качестве элюента применяют вытеснитель — вещество, сорбирующееся лучше разделяемых компонентов. При вытеснении разделяемые компоненты смеси выделяются примыкающими друг к другу зонами, выходящими из колонки в порядке увеличения сорбируемости компонентов.

При *фронтальном методе* смесь веществ (подвижная фаза) непрерывно пропускают сквозь неподвижную фазу. Через некоторое время после начала процесса наименее сорбируемый компонент выходит в виде зоны чистого вещества, а за ним в порядке сорбируемости последовательно располагаются зоны смесей компонентов. Этот метод непригоден для разделения близких по свойствам компонентов и обычно используется для извлечения из смесей сильно сорбирующихся веществ.

По **механизму взаимодействия сорбента и сорбата** выделяют несколько видов хроматографии: *адсорбционную, распределительную, ионообменную, эксклюзионную и аффинную (биоспецифическую)*. Кроме того, существуют *осадочная* (основана на образвании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом), *адсорбционно-комплексо-образовательная* (основана на образовании комплексных соединений с различными значениями констант устойчивости) и другие виды хроматографии.

Важно отметить, что эта классификация весьма условна, так как ни при одном ее виде механизм взаимодействия сорбента и сорбата обычно не имеет четких границ. Например, явления адсорбции могут иметь место при ионообменной, эксклюзионной и других видах хроматографии. Поэтому классификацию по механизму взаимодействия используют в том случае, когда известен доминирующий механизм. На практике часто процесс разделения реализуется по нескольким механизмам одновременно (например: адсорбционно-распределительный, адсорбционно-эксклюзионный и т. д.).

Общий механизм разделения двухкомпонентной системы методом элюентной (проявительной) хроматографии

Репозиторий БГМУ

Исследуемый раствор, содержащий смесь веществ А и В, вводят в верхнюю часть колонки (рис. 21, *а*). При непрерывном пропускании элюента молекулы этих веществ многократно перераспределяются между подвижной и неподвижной фазами.

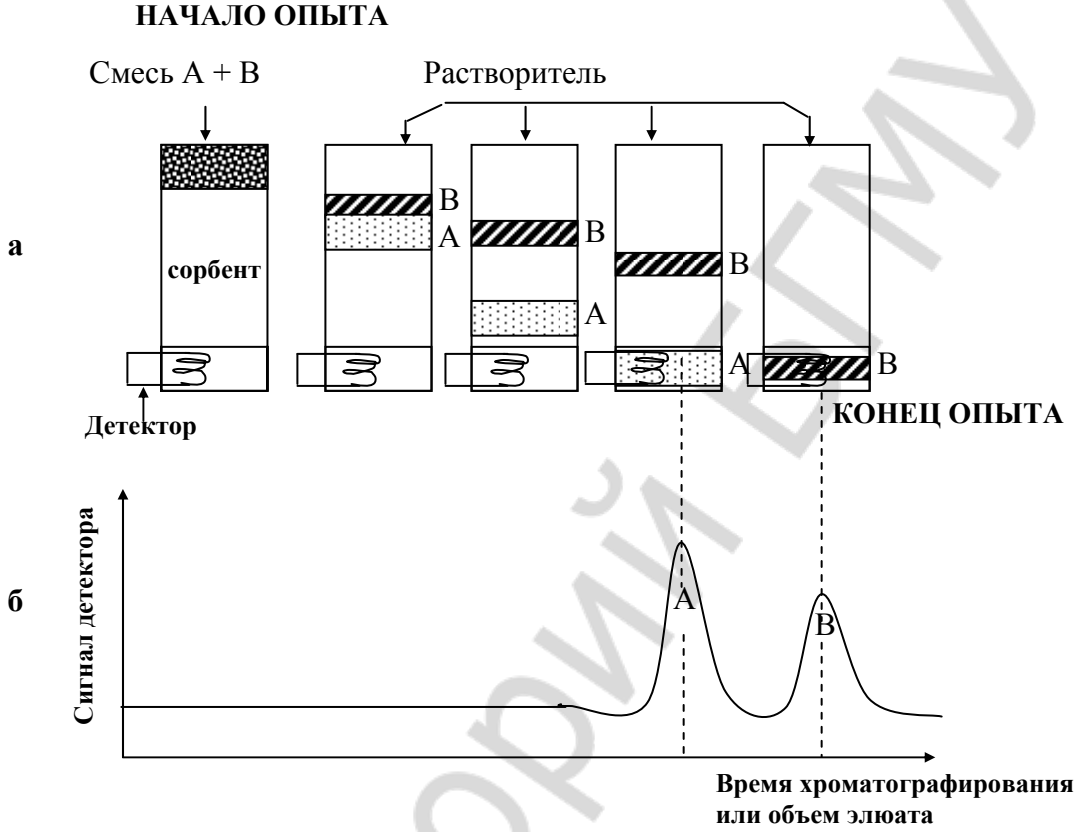


Рис. 21. Схема элюентной хроматографии двухкомпонентной смеси. Пояснения в тексте

Средняя скорость перемещения вещества вдоль колонки зависит от времени его пребывания в подвижной фазе и от его способности сорбироваться в неподвижной фазе. Если скорости перемещения компонентов А и В достаточно различаются, то на выходе из колонки сначала появляется наименее сорбируемый компонент А, а затем — компонент В. На выходе колонка может быть совмещена с детектором хроматографа, реагирующим на изменение концентрации данных веществ.

На рис. 21, *б* представлена идеализированная хроматограмма смеси двух веществ — А и В. По оси абсцисс отложено время хроматографирования (можно отложить объем элюата), по оси ординат — аналитический сигнал, зависящий от концентрации этих веществ в элюате. Каждый пик соответствует определенному веществу. Высота или площадь пика позволяет определить его концентрацию. Поэтому хроматограммы используют как при качественном, так и при количественном анализе.

Перемещение и распределение разделяемых веществ вдоль колонки происходит с различными скоростями. Количественно распределение разделяемых

Репозиторий БГМУ

веществ между неподвижной и подвижной фазами описывается константной, называемой коэффициентом распределения:

$$K = \frac{C_s}{C_m}, \qquad (21)$$

где C_s, C_m — концентрации вещества в неподвижной и подвижной фазах соответственно.

Для каждого вещества (А и В) характерен свой коэффициент распределения: $K(\text{А}) = \frac{C_s(\text{А})}{C_m(\text{А})}$ и $K(\text{В}) = \frac{C_s(\text{В})}{C_m(\text{В})}$.

ЭЛЕМЕНТЫ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЭЛЮЕНТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Имеется несколько теорий хроматографического процесса, позволяющих прогнозировать эффективность разделения веществ. Среди них особое место занимает кинетическая теория. В ней основное внимание уделяется связи кинетики процесса с диффузией, с медленным установлением равновесия и с неравномерностью процесса.

Скорости перемещения через колонку длиной L растворителя (Н_m) и вещества (Н) выражаются соответствующими формулами:

$$\text{Н}_m = \frac{L}{t_m} \quad \text{и} \quad \text{Н} = \frac{L}{t}, \qquad (22)$$

где t_m — время перемещения растворителя через колонку; t — время перемещения вещества.

Отношение скорости движения вещества к скорости движения растворителя называется индексом удерживания — R.

$$\frac{\text{Н}}{\text{Н}_m} = \frac{L/t}{L/t_m} = \frac{t_m}{t} = R. \qquad (23)$$

Индекс удерживания R также называют коэффициентом удерживания или коэффициентом замедления.

Чем больше скорость движения вещества, тем больше индекс удерживания. Поскольку вещества могут продвигаться по колонке, находясь только в подвижной фазе, то R характеризует долю времени пребывания вещества (или долю вещества) в подвижной фазе. Тогда $1 - R$ — доля времени, проведенного веществом в неподвижной фазе или доля вещества в ней.

При динамическом равновесии отношение промежутков времени, проведенных веществом в каждой из двух фаз, будет равно отношению количеств вещества в обеих фазах:

$$\frac{R}{1-R} = \frac{C_m V_m}{C_s V_s}, \qquad (24)$$

где C_s, C_m — молярные концентрации вещества в неподвижной и подвижной фазах соответственно; V_s, V_m — объемы неподвижной и подвижной фаз соответственно.

Любой процесс распределения вещества между двумя фазами характеризуется коэффициентом распределения K (21). Подставляя значение $C_s = KC_m$ из

Репозиторий БГМУ

формулы (21) в формулу (24), после математических преобразований получаем следующее выражение для индекса удерживания:

$$R = \frac{V_m}{KV_s + V_m}. \qquad (25)$$

Уравнение (25) связывает долю вещества в подвижной фазе с коэффициентом распределения вещества и с объемами обеих фаз. Чем меньше коэффициент распределения, тем с большей скоростью вещество продвигается по колонке, так как его индекс удерживания подвижной фазой больше.

Вещество В (см. рис. 21, *а*) сильнее удерживается в колонке, чем вещество А, поэтому $K(\text{B}) > K(\text{A})$, а $R(\text{B}) < R(\text{A})$. Из этого следует, что вещество А имеет большее сродство с подвижной фазой (с растворителем), а вещество В – с неподвижной фазой (с сорбентом).

АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Адсорбционная хроматография основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом.

Как известно, адсорбция разных веществ из растворов зависит от природы (а также от структуры поверхности) сорбента, от природы разделяемых веществ и растворителя.

В адсорбционной хроматографии используются тонкодисперсные пористые сорбенты. Они бывают двух типов: полярные и неполярные. К полярным сорбентам относятся оксид алюминия ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$), силикагель ($SiO_2 \cdot xH_2O$), крахмал, целлюлоза; к неполярным — активированный уголь, графитированная сажа.

Как отмечалось, на поверхности полярных сорбентов лучше адсорбируются более полярные вещества. Например, адсорбция органических соединений на полярном сорбенте в связи с уменьшением полярности молекул снижается в ряду: карбоновые кислоты → спирты→ альдегиды → кетоны → сложные эфиры → ненасыщенные углеводороды→насыщенные углеводороды. При адсорбции на неполярном сорбенте адсорбционная способность этих веществ в данном ряду, наоборот, увеличивается.

Если вещество слабо адсорбируется, то оно перемещается по колонке с большей скоростью. При промывании колонки чистым растворителем или смесью растворителей (процесс элюирования) первыми вымываются молекулы слабо адсорбируемого вещества, а последними — молекулы вещества, наиболее прочно связанные с сорбентом.

Большое значение для селективности разделения и эффективности хроматографии имеет выбор растворителя (подвижной фазы). Подвижная фаза должна растворять анализируемую пробу, обладать малой вязкостью и позволять выделять из нее разделенные компоненты. В качестве растворителей используют воду, спирты, бензол, гексан и другие углеводороды. На практике часто применяют не индивидуальные растворители, а их смеси.

Чтобы растворенное вещество хорошо адсорбировалось на поверхности сорбента, молекулы растворителя должны плохо смачивать поверхность сорбента, т. е. не должны занимать активные центры. Например, активированный

Репозиторий БГТУ

уголь хорошо адсорбирует малополярные органические вещества из водных растворов, но плохо адсорбирует эти вещества из органических растворителей.

В медицине используется гемосорбция, при которой для очистки крови от токсических веществ применяются активированные угли (неполярный сорбент). Активированный уголь также используется для очистки пищевых спиртов, сиропов и др. Полярные адсорбенты (например, глина) используют при рафинировании жиров (т. е. очистке от свободных жирных кислот и др.).

Ионообменная хроматогрфия

Адсорбция электролитов из водных растворов на твердых адсорбентах — более сложное явление, чем молекулярная адсорбция растворенных веществ. Эта адсорбция называется ионнообменной, поскольку при ней происходит стехиометрический обмен входящих в состав ионита ионов на одноименно заряженные ионы из раствора. Ионнообменная адсорбция составляет основу ионообменной хроматографии. Ее проводят с помощью адсорбентов, которые называются ионитами. Иониты — твердые, практически не растворимые в воде и органических растворителях вещества, содержащие функциональные группы, ионы которых способны обмениваться на ионы, находящиеся в растворе. Структура ионитов имеет вид каркаса, «сшитого» обычно ковалентными связями (рис. 22). Каркас (матрица) несет положительный или отрицательный заряд, скомпенсированный противоположным зарядом подвижных ионов — противоинов.

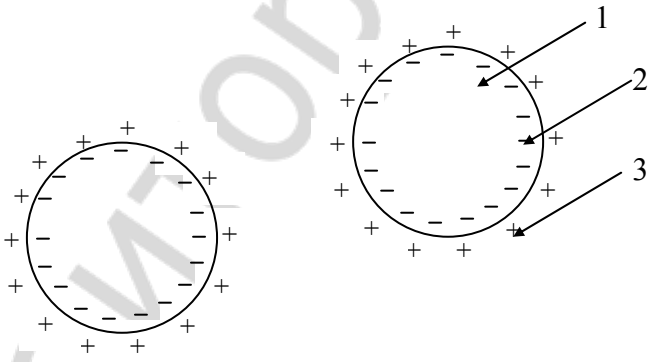


Рис. 22. Схематическое изображение структуры ионита (катионита):

1 — матрица — пространственная сетка, каркас; *2* — заряд функциональных ионоген-

Противоионы могут заменяться на другие ионы с зарядом того же знака. Каркас выступает в роли полиона и обусловливает нерастворимость ионита в растворителях.

Ионообменная адсорбция существенным образом зависит от природы адсорбента (ионита), от входящих в его состав функциональных групп, от их способности поляризоваться, а также от природы иона — адсорбата.

Классификация и свойства ионитов. Иониты по происхождению подразделяют на природные и синтетические; по составу — на неорганические и органические; по знаку заряда обменивающихся ионов — на катиониты (обменивают катионы), аниониты (обменивают анионы) и амфолиты (последние в зависимости от условий могут обмениваться с ионами раствора, как катионами, так и анионами).

К основным свойствам ионитов, определяющим их качество как сорбентов, относятся кислотно-основные свойства, емкость, набухаемость и др.

К и с л о т н о - о с н о в н ы е с в о й с т в а ионитов, как и растворимых электролитов, характеризуются константой кислотно-основного равновесия (константой диссоциации). В зависимости от знака заряда обменивающихся ионов и величины их константы диссоциации различают следующие группы ионитов.

1. Сильнокислотные катиониты, содержащие сильнодиссоциирующие кислотные группы, например, R–SO_3H (R — матрица ионита). Эти катиониты обладают хорошей способностью к ионному обмену в кислой, нейтральной и щелочной средах.

2. Слабокислотные катиониты, содержащие слабодиссоциирующие кислотные группы: R–COOH, R–SH и др. Их рабочий диапазон — щелочные и слабокислые среды.

3. Сильноосновные аниониты, содержащие функциональные четвертичные алкиламмониевые группы: R–$[N(CH_3)_3]^+OH^-$ или R–$[N(CH_3)_2C_2H_4]^+OH^-$ и аниониты с пиридиниевыми группами R–$[C_5H_4N(CH_3)]^+OH^-$. Их рабочий диапазон очень широк (pH от 0 до 12–14).

4. Слабоосновные аниониты с функциональными амино- или иминогруппами (–NH_2; =NH; ≡N) и рабочим диапазоном в кислой и слабощелочной среде (pH < 8–9).

5. Амфотерные иониты содержат одновременно кислотные и основные ионогенные группы. Область катиоонообменной и анионообменной адсорбции этих ионитов значительно уже, чем обычных, неамфотерных ионитов с такими же группами.

Взаимодействие ионита с раствором электролита представляет собой процесс ионного обмена, который протекает стехиометрически. Если катионит в H^+-форме R–An^-H^+ (R– матрица катионита, An^-–ионогенные группы катионита, H^+ — противоионы, электростатически связанные с ионогенными группами) ввести в раствор, содержащий ионы Ca^{2+}, то в системе установится *ионнообменное равновесие* между ионами водорода, перешедшими в раствор, и эквивалентным количеством ионов Ca^{2+}, поглощенным катионитом:

$$2R–An^-H^+ + Ca^{2+} \rightleftharpoons (R–An^-)_2Ca^{2+} + 2H^+.$$

Аналогичный процесс обмена имеет место при взаимодействии раствора, содержащего, например, Cl^--ион с анионитом в OH^--форме R–Kt^+OH^- (R — матрица анионита; Kt^+ — ионогенные группы анионита; OH^- — противоионы, электростатически связанные с ионогенными группами):

$$R – Kt^+OH^- + Cl^- \rightleftharpoons R – Kt^+Cl^- + OH^-.$$

Из приведенных уравнений видно, что при ионном обмене изменяется реакция среды: при катионном обмене H^+-формы катионита среда становится кислой, при анионном обмене OH^--формы анионита — щелочной. Обратимость ионообменного процесса создает возможность для регенерации отработанного ионита, т. е. для обратного превращения его в H^+- или OH^--форму. Регенерацию катионитов осуществляют с помощью растворов кислот, а анионитов — с помощью растворов щелочей:

$$R – An^-Na^+ + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons R – An^-H^+ + Na^+ + Cl^-;$$

Репозиторий ГГТУ

$$R\text{–}Kt^+Cl^- + Na^+ + OH^- \rightleftharpoons R\text{–}Kt^+OH^- + Na^+ + Cl^-.$$

Адсорбционная способность ионов электролита на ионите зависит от величины их заряда. Чем больше заряд иона, тем сильнее он проявляет адсорбционную способность. Например, по увеличению способности адсорбироваться на катионите ионы располагаются в следующем порядке: $K^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} << Th^{4+}$.

Из ионов одинакового заряда максимальную ионообменную способность проявляют те, радиус которых в сольватированном (гидратированном) состоянии меньше:

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

$\leftarrow$ увеличение гидратации

$\rightarrow$ увеличение адсорбции на катионите

$$Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < CNS^-$$

$\leftarrow$ увеличение гидратации

$\rightarrow$ увеличение адсорбции на аниониту

Важнейшей характеристикой ионита является о б м е н н а я е м к о с т ь (ОЕ), определяемая в первом приближении числом функциональных групп каркаса и степенью их ионизации при данном pH раствора. Теоретически обменная емкость должна быть постоянной величиной. Однако на практике она зависит от ряда условий. Различают статическую обменную емкость (СОЕ) и динамическую (ДОЕ).

Статическая, или полная обменная емкость характеризует общее количество ионогенных групп (в миллимолях), приходящихся на единицу массы (1 г) воздушно-сухого ионита или на единицу объема (1 мл) набухшего ионита. Природные иониты имеют небольшую статическую обменную емкость, не превышающую 0,2–0,3 ммоль/г. Для синтетических ионообменных смол она колеблется в пределах от 3 до 5 ммоль/г, иногда достигает 10,0 ммоль/г.

Для определения СОЕ ионитов применяют различные методы. Но все они сводятся к насыщению ионита каким-либо ионом, к последующему вытеснению его другим ионом и к анализу первого в растворе. Например, катионит удобно полностью перевести в H^+-форму (противоионами являются ионы водорода), промыть раствором хлорида натрия и полученный кислый раствор оттитровать раствором щелочи. СОЕ равна отношению количества перешедшей в раствор кислоты к навеске ионита. Наиболее качественную характеристику ионогенных групп, присутствующих в ионите, дает метод потенциометрического титрования.

Динамическая, или рабочая обменная емкость относится только к той части ионогенных групп, которые участвуют в ионном обмене, протекающем в технологических условиях. Динамическая емкость зависит от скорости движения раствора, размеров колонки, от других факторов и всегда меньше статической обменной емкости.

Характерным свойством сухих ионитов является н а б у х а н и е их при контакте с раствором. Особенно сильно набухают синтетические иониты и иониты на полисахаридной основе. Основной причиной набухания ионитов в воде является наличие гидрофильных функциональных групп. Набухание увеличивает скорость ионного обмена и непосредственно связано с кинетическими характеристиками ионитов, особенно органических.

Репозиторий БГМУ

Применение ионитов. Иониты — лучшее средство для решения проблемы очистки воды. С их помощью проводят обессоливание, опреснение и умягчение воды, удаление из нее продуктов радиоактивного распада.

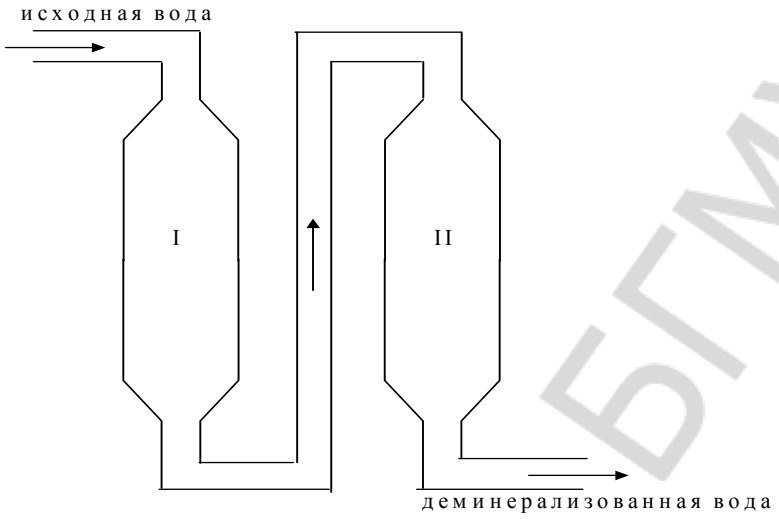


Рис. 23. Схема ионообменного обессоливания воды. Пояснения в тексте

В технологии водоподготовки для удаления из воды ионов применяют два процесса (рис. 23): катионирование (удаление катионов) и анионирование (удаление анионов). Катионирование воды проводят для ее умягчения, которое сопровождается удалением катионов Ca^{2+} и Mg^{2+}. Анионирование осуществляется лишь в комплексе с катионированием при обессоливании воды. В этом случае вода пропускается вначале через катионитный фильтр (I), затем через анионитный (II). На катионитном фильтре происходит поглощение из воды катионов металлов и замена их на ионы водорода:

$$2R–An^{-}H^{+} + CaCl_2 \rightleftharpoons (R–An^{-})_2Ca^{2+}+2HCl.$$

Затем вода, содержащая хлорид-ион (Cl^{-}), проходит через анионитный фильтр, который обменивает ионы гидроксила (OH^{-}) на ионы Cl^{-} в эквивалентном соотношении:

$$R–Kt^{+}OH^{-} + HCl \rightleftharpoons R–Kt^{+}Cl^{-}+H_2O.$$

В конечном итоге получается деминерализованная вода.

Для получения продуктов питания высокого качества проводят ионообменные и сорбционные процессы на ионитах. В сахарной промышленности иониты используют для уменьшения жесткости сахарных растворов, для осветления и глубокой очистки сока, увеличения выхода и повышения качества сахара, для получения глутаминовой кислоты из отходов сахарного производства. С помощью ионитов получают и очищают заменители сахара — ксилит и сорбит. Особое значение иониты приобретают при виноделии, в первую очередь при удалении из виноградного и фруктового соков остатков сернистой кислоты и осветлении шампанских вин. Иониты также широко используют для очистки

Репозиторий БГМУ

лимонной, винной и других кислот, желатина, глицерина, молочного сахара, агар-агара, растительного масла и других пищевых продуктов.

На основе ионообменных материалов можно создавать лекарственные препараты пролонгированного действия, связывая тем или иным способом биологически активное или лекарственное вещество с ионитом. Иммобилизованные ферменты можно применять для проведения сложных каталитических реакций, пропуская раствор, биологическую жидкость, кровь через колонку с сорбентом без введения вещества-катализатора в реакционную среду.

Эксклюзионная хроматография

В эксклюзионной хроматографии разделение компонентов основано на распределении молекул в соответствии с их размерами между растворителем, заполняющим поры сорбента и протекающим между частицами сорбента. Растворитель в порах сорбента служит неподвижной фазой, а вытекающий из колонки — подвижной фазой.

Эксклюзионную хроматографию подразделяют на гель-проникающую и гель-фильтрационную (гель-фильтрацию). В гель-проникающей хроматографии разделение проводят на полимерах, набухающих в органических растворителях; в гель-фильтрационной — в полимерах, набухающих в воде. Поэтому разделение водных смесей проводят на сшитых декстранах (сефадексах) или полиакриламиде (биогель *Р*), а разделение смесей в органических растворителях — на гидрофобных полистиролах с различной степенью сшивки.

Выделение и очистку биополимеров (белков, пептидов, поли- и олигосахаридов, нуклеиновых кислот) проводят с помощью гель-фильтрационной хроматографии. В воде и растворах электролитов сефадексы вследствие большой гидрофильности хорошо набухают и образуют гели. Гелями называют текучие структурированные системы, образовавшиеся в результате действия молекулярных сил сцепления между коллоидными частицами или макромолекулами полимеров. Все гели имеют поры строго определенных размеров, по возможности не содержат ионогенные группы и не обладают химическим либо биологическим сродством с анализируемым веществом. В набухшем геле можно различить два типа водных фаз: одна — внутри гранул геля, другая — окружающая их, т. е. внешняя водная фаза. Существуют несколько типов сефадексов, отличающихся размером молекулярных пор, что позволяет разделять вещества с различной относительной молекулярной массой.

Таблица 3

Гели декстрана, выпускаемые промышленностью

Тип геля	Относительная молекулярная масса	
	Фракций декстрана	Пептидов и глобулярных белков, разделяемых на данном типе геля
G – 10	До 700	До 700
G – 15	До 1500	До 1500
G – 25	100–5000	1000–5000

Репозиторий БГМУ

G – 50	500–10000	1000–30000
G – 75	1000–50000	3000–70000
G – 100	1000–100000	4000–150000
G – 150	1000–150000	5000–400000
G – 200	1000–200000	5000–800000

На рис. 24 схематически представлен процесс гель-фильтрации на сефадексе. На первой стадии процесса (рис. 24, *а*) изображена разделяемая смесь больших и малых молекул над гранулами геля. На второй стадии (рис. 24, *б*) малые молекулы равномерно распределяются по всему объему геля, причем малые молекулы задерживаются в гранулах геля, а большие молекулы не проникают в гранулы и остаются во внешнем объеме колонки. При промывании колонки растворителем в первую очередь начинают двигаться большие молекулы веществ (рис. 24, *в*), поскольку движение малых молекул тормозится их диффузией в неподвижную фазу (гель). Это третья стадия процесса.

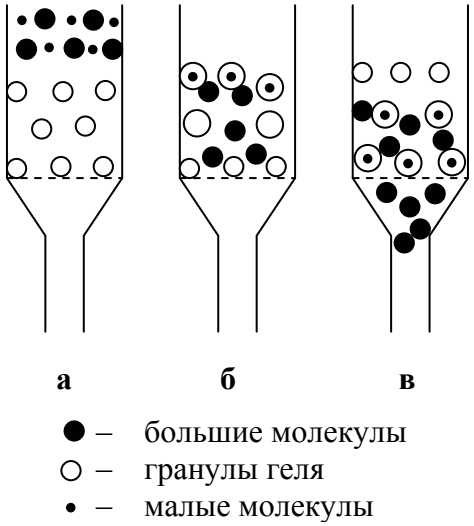


Рис. 24. Схема проведения эксклюзионной хроматографии. Пояснения в

Рассмотрим разделение веществ в эксклюзионной хроматографии (колоночный вариант). Пусть общий объем колонки, заполненной гелем, — $V = V_в + V_н + V_м$ ($V_в$ — объем воды в гранулах геля — неподвижная фаза; $V_н$ — объем воды, окружающий гранулы — подвижная фаза; $V_м$ — объем, занимаемый матрицей геля). Растворенное вещество распределяется между водой, находящейся в гранулах геля, и водой, окружающей их. Этот процесс характеризуется коэффициентом распределения K. Молекулы веществ большого размера, не попадающие в поры неподвижной фазы, элюируются из колонки вместе с подвижной фазой, для них $K = 0$. В том случае, когда $K = 1$, вещества равномерно распределяются между подвижной и неподвижной фазами. И, наконец, молекулы веществ могут лишь частично проникать в гранулы геля, если диапазон значений K лежит в интервале $0<K<1$. Разделение смеси веществ с помощью гель-фильтрации тем эффективнее, чем больше различаются вещества по размерам молекул.

Репозиторий БГМУ

При выделении из тканей ферментов и белков часто пользуются высаливанием с помощью сульфата аммония. Выделенные таким образом биополимеры содержат примесь сульфата и нуждаются в дальнейшей очистке. В данном случае для освобождения органических веществ от солей широко используются декстрановые и полиакриламидные гели. При обессоливании подбирают мелкопористые носители (сефадексы *G*–10, 15 или 25 и биогели *P*–2,6 или 10). Высокомолекулярные вещества (ВМВ) не проникают в поры таких носителей — они проходят в свободном объеме колонки и выходят из нее первыми. Соли же диффундируют в поры геля и выходят из колонки значительно позже.

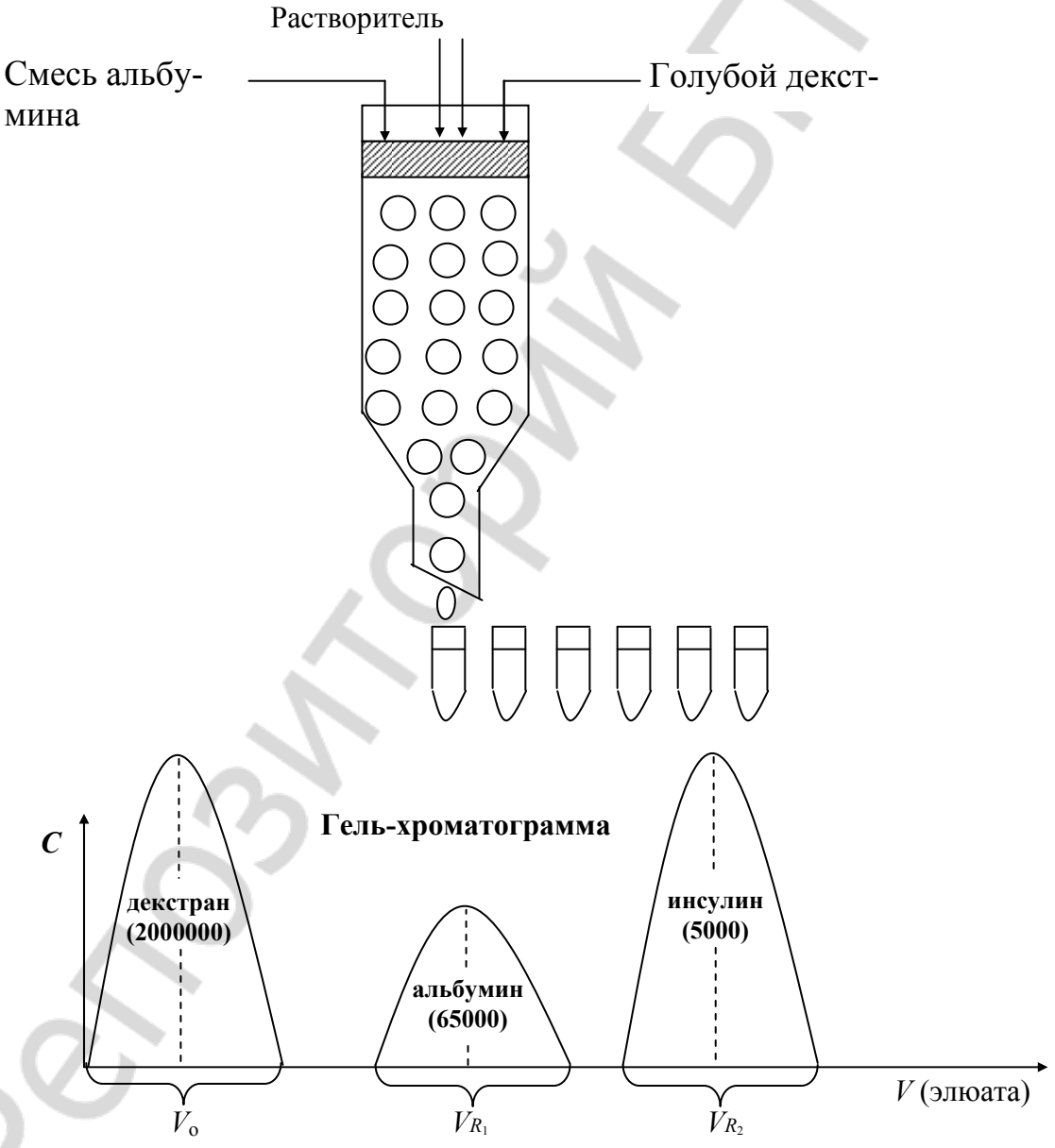


Рис. 25. Схема фракционирования полимеров. Пояснения в тексте

Гель-фильтрация используется для фракционирования полимеров в соответствии с их относительной молекулярной массой, а также для определения последней. Дело в том, что при гель-фильтрации объем выхода белков с колон-

Репозиторий БГМУ

ки (появление фракции, отвечающей максимуму пика на хроматограмме) соответствует их относительным молекулярным массам и не изменяется при повторном пропускании вещества через одну и ту же колонку. Если заполненную гелем колонку откалибровать с помощью специального набора белков с известными относительными молекулярными массами, а затем пропустить через нее анализируемый белок, то путем измерения объема его выхода можно рассчитать относительную молекулярную массу данного белка.

На практике фракционирование полимеров и определение их относительных молекулярных масс осуществляют следующим образом. В хроматографическую колонку, заполненную сефадексом *G*–100, вводят смесь белков с известной относительной молекулярной массой: альбумина (Mr = 65000) и инсулина (Mr = 5000), а также голубой декстран — вещество с высокой относительной молекулярной массой (Mr = 2000000). Затем через колонку пропускают растворитель. На выходе элюат собирают в ряд пробирок и определяют концентрацию веществ. По полученным данным строят графическую зависимость концентрации компонентов от объема элюата (рис. 25).

Из гель-хроматограммы видно, что вещества из колонки выйдут в следующем порядке:

1) декстран (Mr=2 000 000); 2) альбумин (Mr=65 000); 3) инсулин (Mr=5 000).

Для определения относительной молекулярной массы исследуемых неизвестных белков по полученной гель-хроматограмме находят объемы вышедших компонентов:

V_0 — исключающий объем колонки, так как декстран с Mr=2 000 000 практически не проникает внутрь гранул геля сефадекса *G*–100;

V_{R1} и V_{R2} — элюирующие объемы разделяемых веществ (альбумина и инсулина).

Затем рассчитывают константу *K* для каждого белка по формуле:

$$K = \frac{V_R - V_0}{V - V_0}, \qquad (27)$$

где V — общий объем колонки; V_0 — исключающий объем колонки; V_R — элюирующий объем вещества.

Обычно строят графическую зависимость рассчитанной константы *K* от десятичного логарифма известной относительной молекулярной массы маркерных белков (рис. 26).

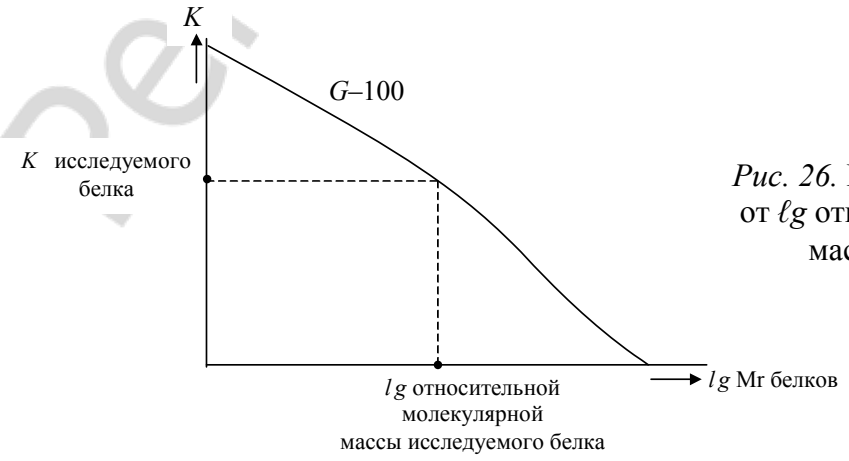


Рис. 26. Графическая зависимость *K* от *lg* относительной молекулярной массы маркерных белков

Пропустив затем через колонку исследуемый белок и рассчитав по формуле его константу — *К*, по графику определяют его относительную молекулярную массу.

Аффинная (биоспецифическая) хроматография

Аффинная хроматография — это метод очистки и разделения белков, основанный на их избирательном взаимодействии с лигандом, ковалентно связанным с инертным носителем. В качестве лигандов используют соединения, взаимодействие которых с разделяемыми веществами основано на биологической функции последних. Так, при разделении ферментов лигандами служат их субстраты, ингибиторы или коферменты. Высокую эффективность аффинной хроматографии, обусловливает разделение, основанное на различии не физико-химических признаков молекулы (заряда, формы и размера), а специфических функциональных свойств, отличающих данный фермент от множества других биополимеров. Поэтому более точно сущность данного метода отражает другое его название — биоспецифическая хроматография — оно подчеркивает высокую специфичность биологического взаимодействия.

Схематически процесс разделения веществ с помощью аффинной хроматографии можно представить следующим образом (рис. 27). Колонку заполняют носителем, прочно связанным с каким-нибудь биологически активным веществом, называемым в данном случае лигандом, и пропускают через нее анализируемую смесь веществ, одно из которых биологически родственно лиганду. Последний выбирает его из всей смеси веществ и образует с ним комплекс. В результате это вещество останется в колонке в связанном с лигандом виде, а все остальные компоненты смеси пройдут через колонку, не задерживаясь. После этого можно изменить буферный раствор, подобрав условия, при которых комплекс лиганда с избранным им веществом распадается, и чистое вещество вымоется этим буфером из колонки.

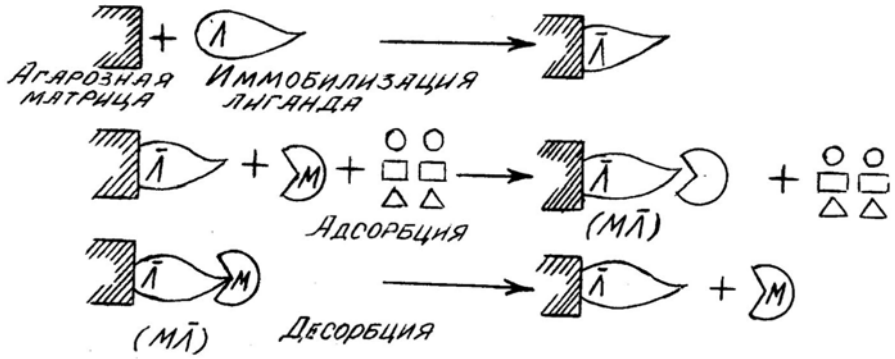


Рис. 27. Механизм аффинной хроматографии:

Л — лиганд; $\bar{Л}$ — иммобилизованный лиганд; *М* — биологически активное вещество; $М\overline{Л}$ — биоспецифический комплекс; □Δ — примеси; О — несорбирующиеся компоненты смеси

Аффинная хроматография применяется для выделения и очистки многих природных белковых молекул (антител, антигенов, ингибиторов, ферментов, гормонов, клеточных рецепторов), специфических пептидов, гликопротеидов и гликолипидов, полисахаридов, моносахаридов, нуклеиновых кислот и нуклеотидов, липидов, субклеточных частиц и клеток многих видов.

Проиллюстрируем применение аффинной хроматографии конкретными примерами.

Для получения чистых антител против дифтерийного токсина из сыворотки крови его антигены (лиганды) ковалентно связывают с целлюлозной матрицей и помещают в колонку. Через колонку пропускают иммунную сыворотку, антитела (биологически активные вещества) из которой прочно связываются с антигенами. Последующей промывкой образующегося иммуносорбента раствором хлорида натрия с массовой долей его 0,85% удаляют все неспецифические белки сыворотки крови. При промывке колонки фосфатно-лимонным буферным раствором с pH 3,2 отщепляются чистые антитела. Аналогичным способом можно получить чистые антитела против вируса гриппа из сыворотки крови.

В медицинской практике для лечения и профилактики тромбозов сосудов используется фермент плазмин, участвующий в расщеплении сгустков крови. Для получения этого фермента поступают следующим образом. Известно, что плазмин прочно связывается с лизином. Поэтому лизин (лиганд) ковалентно связывают с полисахаридной матрицей и помещают в колонку. Через колонку пропускают плазму крови. При этом плазмин связывается с лизином и остается в колонке, а все остальные белки плазмы выходят из нее. В основе связывания плазмина с лизином лежит электростатическое взаимодействие, поэтому для разрушения комплекса плазмин–лизин и получения чистого плазмина через колонку пропускают раствор, обладающий высокой ионной силой.

Основные вопросы темы

1. Сущность хроматографии и классификация хроматографических методов.
2. Газовая и жидкостная хроматография.
3. Колоночная и плоскостная хроматография. Определения индекса удерживания.
4. Элюентная (проявительная) хроматография, ее механизм и кинетика. Коэффициент распределения и его связь с индексом удерживания.
5. Сущность адсорбционной хроматографии.
6. Сущность ионообменной хроматографии. Иониты, их классификация и свойства.
7. Использование ионитов для очистки воды.
8. Сущность эксклюзионной хроматографии и ее использование в медико-биологических исследованиях.
9. Принципы разделения, выделения и очистки различных биополимеров с помощью аффинной хроматографии.

Экспериментальные работы

Работа 1. Разделение липидов сыворотки крови методом тонкослойной хроматографии.

Цель работы: получить хроматограмму смеси липидов сыворотки крови и выявить в экстракте наличие (отсутствие) холестерина и стеариновой кислоты.

Репозиторий БГМУ

Сущность работы: разделение липидов сыворотки крови основано на различной их растворимости в подвижном органическом растворителе и неподвижной фазе — воде, фиксированной полярным сорбентом. В результате хроматографического процесса компоненты смеси многократно, непрерывно перераспределяются между подвижной и неподвижной фазами, согласно их коэффициентам распределения, что определяется степенью их сродства либо с неподвижной полярной фазой — водой, либо с неполярным органическим растворителем — подвижной фазой. Поэтому компоненты смеси передвигаются по пластинке с разной скоростью и перемещаются на различные расстояния от места их нанесения (линии старта).

Порядок выполнения работы сводится к следующему. Разделение проводят на хроматографической пластинке «Силуфол», представляющей собой алюминиевую фольгу, покрытую тонким слоем силикагеля с примесью крахмала.

На расстоянии 2 см от нижнего края пластинки карандашом отметьте линию старта (осторожно, чтобы не повредить слой сорбента), а на расстоянии 10 см от линии старта — линию финиша. С помощью тонкого капилляра нанесите на линию старта по две капли (0,02 мл) растворов холестерина, стеариновой кислоты («свидетели») и смеси компонентов на равном расстоянии друг от друга. Пластинку высушите на воздухе и с помощью пинцета осторожно поместите в эксикатор с органическим растворителем, так чтобы уровень растворителя был ниже места нанесения веществ. Закройте эксикатор и после того как подвижная фаза поднимется по пластинке на 12 см (до линии финиша), пластинку выньте из эксикатора и высушите на воздухе до полного удаления растворителя. Для проявления на пластинке пятен поместите ее в банку с кристаллическим йодом. Затем выньте ее и после испарения избытка йода смочите водой и высушите на воздухе.

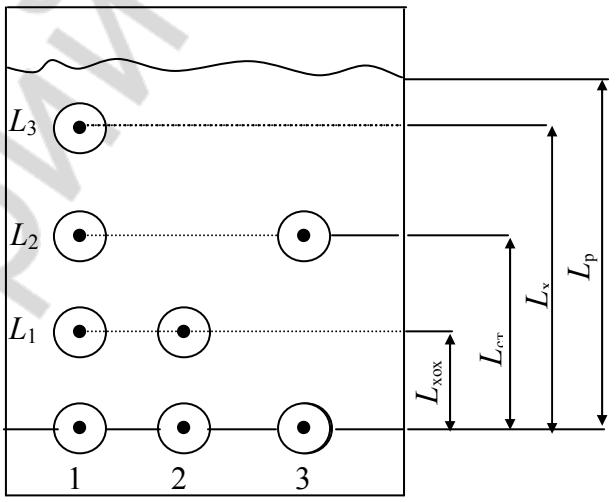


Рис. 28. Определение индекса удерживания (*R)* при хроматографии в тонком слое:

1 — исследуемая смесь; *2* — холестерин; *3* — стеариновая

Измерьте расстояния, пройденные веществами смеси (L_1, L_2, L_3), «свидетелями» и органическим растворителем ($L_р$). Рассчитайте индексы удерживания (R_1, R_2, R_3) по формуле (20). Сравнивая R «свидетелей» с R_1, R_2, R_3 проявленных веществ в смеси, сделайте заключение о наличии или отсутствии холестерина и стеариновой кислоты в экстракте.

В выводе по величинам индексов удерживания R_1, R_2, R_3 отдельных компонентов разделяемой смеси липидов сравните их полярность.

Репозиторий БГМУ

Работа 2. Определение обменной емкости катионита.

Цель работы: определить полную обменную емкость катионита, предложенного преподавателем.

Сущность работы: навеску катионита заливают избытком раствора гидроксида натрия, а затем избыток его оттитровывают раствором соляной кислоты, т. е. используют прием обратного титрования; определения основываются на следующих реакциях:

$$\underset{\text{ионит}}{R\text{–}An^-H^+} + \underset{\text{избыток}}{NaOH} \rightarrow R\text{–}An^-Na^+ + H_2O;$$

$$\underset{\text{остаток}}{NaOH} + HCl \rightarrow NaCl + H_2O.$$

Порядок выполнения работы сводится к следующему. На технических весах взвесьте 0,50 г катионита в H^+-форме, навеску количественно перенесите в колбу объемом 100–150 мл и залейте 50 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия. Содержимое колбы периодически перемешивайте в течение 1,5–2 часов. После этого равновесный раствор отделите от зерен ионита и оттитруйте три аликвоты (по 10 мл раствора) 0,1М раствором соляной кислоты в присутствии 1–2 капель метилового красного. Получите у преподавателя значение влажности образца ионита и вычислите его обменную емкость по формуле:

$$\text{ОЕ} = [C(\text{NaOH})\cdot V(\text{NaOH}) - a\cdot C(\text{HCl})\cdot V(\text{HCl}]/m(1-\omega) \text{ ммоль/г},$$

где m — навеска ионита, г; V(NaOH) — объем рабочего раствора щелочи, добавленный к навеске ионита, мл; V(HCl) — средний объем соляной кислоты, пошедший на титрование аликвоты равновесного раствора, мл; C(NaOH) и C(HCl) — концентрация растворов щелочи и кислоты, моль/л; ω – массовая доля воды в катионите; a — коэффициент, показывающий, во сколько раз объем раствора, находящийся в контакте с ионитом, больше объема аликвоты, взятой на титрование (в нашем случае коэффициент a равен 5).

После окончания опыта ионит перенесите в емкость с отработанным ионитом для последующей регенерации.

Работа 3. Гель-фильтрация.

Цель работы: очистить белок (альбумин) от примеси сульфата аммония с помощью сефадекса *G*–10.

Сущность работы: в основе очистки высокомолекулярых соединений от низкомолекулярных лежит принцип разделения молекул по их молекулярным массам и размерам.

Порядок выполнения работы заключается в следующем. В колонку, заполненную набухшим сефадексом, внесите 10 мл 0,005 М раствора хлорида натрия и, открыв кран, дайте возможность раствору вытекать. Когда в колонке над гелем останется слой жидкости высотой 0,3 см, закройте кран. Проверьте с помощью качественных реакций присутствие в исследуемом растворе белка и иона NH_4^+. В частности, присутствие белка определите по биуретовой реакции. Для этого в пробирку налейте 1 мл исследуемого раствора, добавьте к нему

Репозиторий БГМУ

0,1 мл раствора сульфата меди с массовой долей его 4% и 1 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей его 10%. Встряхните смесь. При наличии белка раствор окрашивается в фиолетовый цвет. Для обнаружения иона NH_4^+ в другую пробирку налейте 1 мл исследуемого раствора и добавьте 3 капли реактива Несслера. В присутствии NH_4^+ раствор приобретает желтую окраску.

После этого в колонку внесите пипеткой 1 мл исследуемого раствора и, открыв кран, пропустите раствор в слой геля. После того как гель впитает раствор, осторожно влейте в колонку, стараясь не взмутить гель, 30–40 мл 0,005 М раствора NaCl и, открыв кран, соберите в отдельные градуированные пронумерованные пробирки по 2 мл 10 фракций вытекающего раствора. Закройте кран, содержимое каждой пробирки поделите пополам (по 1 мл). Получится два ряда пробирок, по 10 пробирок в каждом. Проведите качественные реакции: на белок (в пробирках первого ряда) и на ион NH_4^+ (в пробирках второго ряда). Результаты представьте в виде следующей таблицы и графически.

Номер фракции	Пробирки с раствором									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Белок										
Ион NH_4^+										

В таблице, где указывается номер фракций, в баллах знаками «+» или «0» отметьте интенсивность качественной реакции на белок и ион NH_4^+. Максимальную интенсивность окраски оцените в 5 баллов (5+), более слабую — от 4+ до 1+, отсутствие реакции — знаком «0».

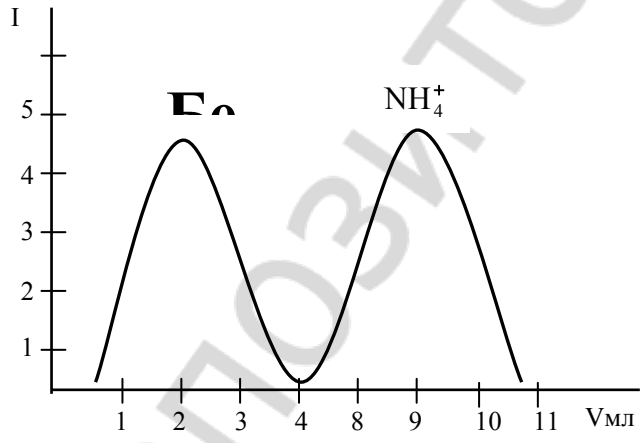


Рис. 29. Диаграмма разделения белка

На основании данных таблицы постройте график. На оси абсцисс отложите номера фракций, соответствующие миллилитрам раствора, на оси ординат — интенсивность окраски в баллах (рис. 29).

Сделайте вывод относительно возможности очистки альбумина от ионов аммония.

Работа 4. Разделение пигментов зеленых листьев методом адсорбционной хроматографии.

Цель работы: получить хроматограмму пигментов листьев на колонке с оксидом алюминия.

Порядок выполнения работы сводится к следующему. Два-три сухих листа растирают в порошок в ступке с небольшим количеством песка (на кончике шпателя). В пробирку помещают слой растертых листьев высотой 2–3 см, до-

Биология. Гистология. ВГМУ

бавляют 5 мл органического растворителя и интенсивно встряхивают 2–3 минуты, пока раствор не станет темно-зеленым. Чтобы отмыть растворитель, в пробирку, осторожно встряхивая, небольшими порциями добавляют воду почти доверху и дают возможность слоям разделиться. Верхний темно-зеленый безводный слой экстракта отбирают пипеткой и переносят в верхнюю часть колонки. При протекании экстракта через слой адсорбента происходит его разделение на адсорбционные слои. Для более четкого разделения слоев в колонку вносят 1–2 мл чистого растворителя.

Полученную хроматограмму зарисовать. Основные пигменты зеленого листа имеют следующую окраску: β-хлорофилл — желто-зеленый; α-хлорофилл — сине-зеленый; ксантофилы — желтые; каротин — красный.

По полученным данным сделайте вывод о степени полярности отдельных пигментов зеленых листьев.

Тестовый самоконтроль

1. Все хроматографические методы основаны:

а) на многократном повторении актов сорбции и десорбции разделяемых веществ;

б) на различии в скоростях передвижения отдельных компонентов смеси в подвижной фазе;

в) на различии в размерах молекул разделяемых веществ;

г) на различии в степени распределения разделяемых веществ между подвижной и стационарной фазами.

2. По механизму взаимодействия сорбента и сорбата различают следующие виды хроматографии:

а) ионообменная; б) аффинная;

в) гель-фильтрация; г) тонкослойная.

3. Количественно степень распределения разделяемых веществ между стационарной и подвижной фазами (коэффициент распределения) выражается:

а) соотношением скоростей перемещения различных компонентов смеси в подвижной фазе;

б) соотношением концентраций вещества в стационарной и подвижной фазах;

в) концентрацией вещества только в подвижной фазе;

г) концентрацией вещества только в неподвижной фазе.

4. Индекс удерживания зависит:

а) от коэффициента распределения;

б) от объема стационарной фазы;

в) от объема подвижной фазы;

г) от степени сродства вещества с подвижной или стационарной фазой.

5. В смеси вода–фенол коэффициент распределения $K = \dfrac{C_{H_2O}}{C_{фенол}}$ цистеина больше, чем тирозина. Укажите, у какой аминокислоты скорость пере-

Репозиторий БГМУ

движения при ТСХ на пластинке с силикагелем больше:

а) цистеин; б) тирозин.

Укажите, какая из аминокислот более полярна:

в) цистеин; г) тирозин.

6. Укажите схему реакции, протекающей на ионите при разделении смеси солей NaCl, KCl, $CaCl_2$, $FeCl_3$:

а) $R - Kt^+OH^- + MeAn \rightleftharpoons R - Kt^+An^- + MeOH$;

б) $R–An^-H^+ + MeAn \rightleftharpoons R–An^-Me^+ + HAn$;

в) $R - Kt^+OH^- + MeAn \rightleftharpoons R - Kt^+Me^+ + AnOH$;

г) $R–An^-H^+ + MeAn \rightleftharpoons R–An^-An^- + MeH$.

7. На титрование 0,4 г анионита, содержащего группы –OH, пошло 20,8 мл 0,01 н раствора соляной кислоты. Обменная емкость анионита в ммоль/г ионита равна:

а) 6,2; б) 0,52; в) 7,2; г) 0,62.

8. Укажите, в каком рабочем диапазоне pH среды слабокислотные катиониты обладают большей способностью к ионному обмену:

а) слабокислая среда; б) сильнокислая среда;

в) слабощелочная среда; г) сильнощелочная среда.

9. Укажите, в какой последовательности при вымывании раствором NaOH из колонки, заполненной анионитом, выйдут растворы солей NaCl, NaBr, NI и Na_2SO_4:

а) Na_2SO_4, NaCl, NaBr, NaI; б) NaBr, NaCl, NaI, Na_2SO_4;

в) NaCl, NaBr, NaI, Na_2SO_4; г) Na_2SO_4, NaI, NaBr, NaCl.

10. Укажите, в какой последовательности выйдут при вымывании растворителем из колонки, заполненной сефадексом *G*–200, белки гемоглобин (Mr = 67000), цитохром *C* (Mr = 15500), фибриноген (Mr = 330000):

а) гемоглобин, цитохром, фибриноген;

б) фибриноген, гемоглобин, цитохром;

в) цитохром, гемоглобин, фибриноген;

г) гемоглобин, фибриноген, цитохром.

Задачи

1. При хроматографии пигментов зеленых листьев на полярном адсорбенте Al_2O_3 окрашенные слои расположились сверху вниз следующим образом:

а) желто-зеленый — β-хлорофилл;

б) сине-зеленый — α-хлорофилл;

в) желтый — ксантофилы;

г) красный — каротин.

Сделайте вывод о степени полярности отдельных пигментов листьев.

2. В колонку, заполненную сильнокислотным катионитом КУ-2, введен раствор, содержащий катионы Fe^{3+}, Ca^{2+}, Li^+ и K^+. В какой последовательности выйдут эти катионы из колонки при вымывании их 0,5 М HCl?

Репозиторий БГМУ

3. К 1,00 г сухого катионита в H^+–форме прилили 100 мл 0,10 М раствора NaOH. На титрование 10 мл равновесного раствора, содержащего избыток непрореагировавшей с ионитом щелочи, пошло 4,8 мл 0,10 М раствора HCl. Рассчитайте обменную емкость катионита.

Ответ: 5,2 ммоль/г ионита.

ЭТАЛОНЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1. При разделении смеси липидов на пластинке с силикагелем получены четыре пятна, расстояние которых от линий старта равны: а) 1,2 см; б) 2,5 см; в) 6,4 см; г) 7,2 см. Путь, пройденный растворителем, равен 11,6 см. Идентифицируйте пятна холестерина и стеариновой кислоты на хроматограмме, если индекс удерживания R холестерина и стеариновой кислоты в смеси вода–смешанный органический растворитель равны соответственно 0,103 и 0,560. Какой из компонентов смеси липидов более полярен? Ответ поясните.

Дано	*Решение*
L_1= 1,2 см L_2= 2,5 см L_3= 6,4 см L_4= 7,2 см $L_{раств.}$ = 11,6 $R_{стеар.\ к\text{-}ты}$ = 0,560 $R_{хол.}$ = 0,103	Индекс удерживания R (см. рис. 20) равен отношению пути, пройденному веществом от линии старта, к пути, пройденному растворителем. Для каждого из четырех пятен рассчитывают R по формуле (20):
Идентифицировать на хроматограмме пятна холестерина и стеариновой кислоты. Какой из компонентов более полярен?	$R_1 = \frac{1,2}{11,6} = 0,103$ $\quad R_3 = \frac{6,4}{11,6} = 0,552$ $R_4 = \frac{7,2}{11,6} = 0,620$ $\quad R_2 = \frac{2,5}{11,6} = 0,216$

При сравнении рассчитанных значений индексов удерживания с индексами удерживания по условию задачи, можно сказать, что пятно с R_1=0,103 соответствует значению R холестерина и, следовательно, принадлежит ему. По аналогии значение R_3=0,552 принадлежит пятну стеариновой кислоты, значение R которой равно 0,560 (это различие незначительно).

Силикагель является полярным адсорбентом и фиксирует полярный растворитель — воду (неподвижную фазу). Полярное вещество лучше растворяется в полярном растворителе, чем в неполярном органическом растворителе, который является подвижной фазой, поэтому характеризуется меньшим значением R. В нашем случае значение R меньше у холестерина и поэтому холестерин более полярен, чем стеариновая кислота.

Задача 2. Расположите катионы солей $CaCl_2$, Na_2SO_4, KCl, $FeCl_3$, $LiNO_3$ в ряд по увеличению способности поглощаться их H^+-формой катионита из вод-

РЕПОЗИТОРИЙ ВГМУ

ных растворов. Как изменится этот ряд, если растворители будут слабо полярными?

Решение

Адсорбционная способность ионов зависит от величины заряда и радиуса. Чем больше заряд иона, тем сильнее он проявляет способность к ионному обмену. Для ионов одинакового заряда максимальную ионообменную способность проявляют те ионы, радиус которых в гидратированном состоянии меньше. Поэтому способность поглощаться катионитами из водных растворов возрастает в ряду ионов:

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Ca^{2+} < Fe^{3+}.$$

В слабо полярных растворителях надо учитывать радиус несольватированных ионов, поэтому способность ионов поглощаться катионитами возрастает в следующем ряду:

$$K^+ < Na^+ < Li^+ < Ca^{2+} < Fe^{3+}.$$

Задача 3. На титрование 0,50 г воздушно-сухого сильнокислотного катионита с сульфатными группами — SO_3H пошло 25,5 мл 0,100 М раствора гидроксида натрия. Вычислите обменную емкость катионита, если массовая доля воды в образце составляет 8%.

Дано	*Решение*
m = 0,50 г V(NaOH)= 25,5 мл C(NaOH) = 0,100 М ω(H_2O) = 8%	Обменную емкость ионитов (ОЕ) характеризуют количеством эквивалентов (ммоль) активных групп (или противоинов), содержащихся в 1 г сухого ионита и способных обмениваться в растворе на эквивалентное количество ионов того же знака.
ОЕ – ?	

1. Реакция ионного обмена протекает по уравнению:

$$R–SO_3H + NaOH \rightleftharpoons R – SO_3Na + H_2O.$$

Из этого уравнения видно, что обмен между H^+ и Na^+ происходит в эквивалентных количествах. Следовательно, количество NaOH равно количеству ионов H^+, содержащихся в сухом катионите.

2. Находим массу сухого катионита:

m(сухого катионита) = m(катионита) · ω(катионита) = 0,5 · 0,92 = 0,46 (г)

3. Рассчитаем ОЕ катионита, исходя из ее определения:

$$ОЕ = \frac{n(H^+)}{m(\text{сухого катионита})} = \frac{C(NaOH)\cdot V(NaOH)}{m(\text{сухого катионита})} = \frac{25{,}5\cdot 0{,}100}{0{,}46} = 5{,}54 \text{ (ммоль/г)}$$

Ответ: 5,54 ммоль/г.

Репозиторий БГМУ

Глава III.
Физико-химия дисперсных систем

Дисперсные системы широко распространены в природе и играют важную практическую роль, чем и определяется не только научное, но и народнохозяйственное значение коллоидной химии. Природные воды, облака, дым, почва, глина — все это примеры природных дисперсных систем. Такие биологические жидкости, как кровь, плазма, лимфа, спинно-мозговая жидкость представляют собой дисперсные системы, в которых ряд входящих в них веществ находится в коллоидном состоянии. Например, в биологических жидкостях в коллоидном состоянии могут находиться фосфаты, ураты, оксалаты, карбонаты и т.д. Поэтому знание физико-химических процессов, протекающих в дисперсных системах, и факторов, определяющих их устойчивость, позволяет объяснить такие патологические состояния организма человека, как отложение минеральных осадков (камней) в почках, печени, мочевыводящих путях, протоках пищеварительных желез, во внутрисуставной жидкости и т. д.

Многие лекарственные препараты, производимые фармацевтической промышленностью в виде паст, мазей, суспензий и эмульсий, аэрозолей, также являются дисперсными системами.

Дисперсные системы и их классификация

Дисперсная система — это гетерогенная система, в которой одно (или несколько веществ) в мелкораздробленном состоянии распределено в другом веществе. Частицы вещества, находящиеся в раздробленном состоянии, называются *дисперсной фазой.* А то вещество, в котором распределена дисперсная фаза называется *дисперсионной средой,* и она непрерывна.

Обязательным условием получения дисперсной системы является взаимная нерастворимость дисперсной фазы и дисперсионной среды, т. е. гетерогенность системы. Например, так как сахар хорошо растворим в воде, но практически нерастворим в бензоле, то при его растворении в первом случае образуется истинный раствор, а во втором — дисперсная (коллоидная) система. Следовательно, получение дисперсной системы в первую очередь зависит от природы образующих ее компонентов.

Вторым обязательным условием образования дисперсной системы является высокая раздробленность (дисперсность) частиц дисперсной фазы. Для характеристики раздробленности дисперсной фазы А.В. Думанский ввел понятие «степень дисперсности» (δ). Степень дисперсности — величина, обратная среднему диаметру (d) частиц:

$$\delta = 1/d, \text{ м}^{-1}. \qquad (28)$$

Из уравнения следует, что чем меньше размер частиц, тем больше степень дисперсности системы (*высокодисперсные системы*) и, наоборот, чем больше размер частиц, тем меньше степень дисперсности (*низкодисперсные системы*). Если в системе частицы сильно различаются по размерам, то *система полидисперсна*. От дисперсности частиц зависят многие свойства дис-

персных систем, например, их устойчивость, оптические свойства, осмотическое давление, седиментация и т.д.

Единой классификации дисперсных систем, учитывающей разнообразие их свойств, не существует. Рассмотрим наиболее распространенные.

Классификация по агрегатному состоянию фазы и среды. В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды все дисперсные системы можно разделить на 8 типов (табл. 4). Так как необходимым условием образования дисперсной системы является гетерогенность системы (ограниченная растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде), то система типа «газ в газе» не включается в данную классификацию вследствие неограниченной растворимости газов друг в друге.

Таблица 4

Типы дисперсных систем

Агрегатное состояние дисперсионной среды	**Тип системы**	**Агрегатное состояние дисперсной фазы**	**Условное обозначение системы**	**Примеры систем**
Газ	Аэрозоль	Жидкость	Ж/Г	Туман, облака
		Твердое тело	Т/Г	Дым, пыль, порошки
Жидкость	Лиозоль	Газ	Г/Ж	Пена
		Жидкость	$Ж_1/Ж_2$	Эмульсии (нефть, молоко)
		Твердое тело	Т/Ж	Взвеси, суспензии, коллоидные растворы
Твердое тело	Твердый золь	Газ	Г/Т	Твердые пены (пемза, хлеб)
		Жидкость	Ж/Т	Капиллярные системы (жидкость в пористых телах, почва, грунт)
		Твердое тело	$Т_1/Т_2$	Твердые системы (минералы, сплавы, бетон)

Классификация по степени дисперсности дисперсной фазы. По степени дисперсности различают две группы систем: грубодисперсные и коллоидно-дисперсные (коллоидные).

Грубодисперсные системы — это дисперсные системы, размер частиц которых более 10^{-7} м (больше 100 нм). Иногда их называют микрогетерогенными системами или низкодисперсными.

Если размер частиц от 10^{-7} до 10^{-9} м (1–100 нм), то система называется *коллоидно-дисперсной* (ультрамикрогетерогенной) или высокодисперсной.

Коллоидно-дисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой (Т/Ж) часто называют *коллоидными растворами* (гидрозоли или просто золи, если дисперсионной средой является вода).

Системы с частицами менее 1 нм (меньше 10^{-9} м) не относятся к дисперсным. Они образуют молекулярные (диаметр частиц 10^{-10} м) и ионные (10^{-11} м) растворы, известные под общим названием истинные растворы. Примерами истинных молекулярных растворов являются растворы неэлектролитов (хорошо растворимые в воде мочевина, глюкоза, сахароза и т. д.), а ионных систем —

растворы электролитов (хлорид натрия в воде). Эти системы термодинамически устойчивы и образуются самопроизвольно, так как, будучи гомогенными, не образуют границу раздела фаз.

В отличие от истинных растворов, дисперсные растворы термодинамически неустойчивы и самопроизвольно не образуются. Но грубодисперсные системы, в отличие от коллоидно-дисперсных, термодинамически более неустойчивы, частицы их дисперсной фазы оседают в гравитационном поле, не проходят через бумажный фильтр и видны в оптическом микроскопе. Частицы коллоидно-дисперсных систем проникают через бумажный фильтр, но не могут проходить через поры животных и растительных мембран, чем отличаются от истинных растворов.

Таблица 5

Свойства систем различной степени дисперсности

Грубодисперсные (микрогетерогенные) системы	**Коллоидно-дисперсные (ультрамикрогетерогенные) системы**	**Молекулярные и ионные (истинные) растворы**
Гетерогенные	Гетерогенные	Гомогенные
Термодинамически неустойчивы	Термодинамически неустойчивы, но устойчивы кинетически	Термодинамически устойчивы
Стареют со временем	Стареют со временем	Не стареют
Частицы не проходят через бумажный фильтр	Частицы проходят через бумажный фильтр	Частицы проходят через бумажный фильтр
Частицы не проходят через ультрафильтры (мембраны)	Частицы не проходят через ультрафильтры (мембраны)	Частицы проходят через ультрафильтры (мембраны)
Отражают свет, поэтому непрозрачны	Прозрачные, но рассеивают свет, поэтому опалесцирующие и дают конус Тиндаля	Прозрачные, неопалесцирующие, конус Тиндаля не наблюдается
Частицы видны в оптическом микроскопе	Частицы видны в электронном микроскопе, в ультрамикроскопе	Частицы не видны в современных микроскопах

Здесь не рассматриваются системы, образованные высокомолекулярными соединениями, размеры макромолекул которых находятся в пределах 10^{-8}–10^{-9} м. Такие вещества могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы в зависимости от условий их получения. Этот вопрос будет рассмотрен в главе V.

Классификация по кинетическим свойствам дисперсной фазы. Согласно данной классификации, все дисперсные системы можно разделить на два класса: свободнодисперсные системы и связнодисперсные системы.

К *свободнодисперсным системам* относятся бесструктурные системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом и способны независимо перемещаться в дисперсионной среде под влиянием теплового движения или силы тяжести. К ним относятся лиозоли, аэрозоли, достаточно разбавленные суспензии и эмульсии.

К *связнодисперсным системам* относятся системы, в которых частицы связаны друг с другом силами межмолекулярного взаимодействия, образуя в дисперсионной среде своеобразные пространственные сетки (структуры). Такие

частицы не способны перемещаться, а могут лишь совершать колебательные движения. Это образованные из золей гели, концентрированные суспензии (пасты) и концентрированные аэрозоли. Не следует путать связнодисперсные системы с твердыми растворами, в которых неспособность частиц перемещаться друг относительно друга обусловлена огромной вязкостью дисперсионной среды.

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов

К молекулярно-кинетическим свойствам свободнодисперсных систем относятся: броуновское движение, диффузия, осмотическое давление, седиментация.

Броуновское движение проявляется хаотическим непрерывным движением частиц дисперсной фазы под действием ударов молекул растворителя (дисперсионной среды), находящихся в состоянии интенсивного молекулярно-теплового движения. Перемещаться частицы могут в различных направлениях. Траектория их движения представляет собой ломаную линию неопределенной конфигурации (рис. 30).

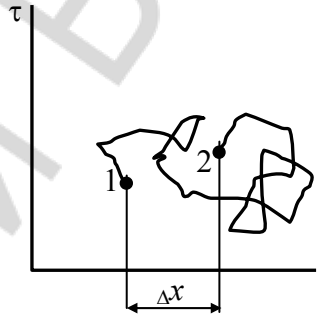


Рис. 30. Схема перемещения частицы при броуновском движении: $_{\Delta}x$ — величина смещения от точки *1* до точки *2* за время τ

Количественной мерой перемещения частицы при броуновском движении является величина ее среднего смещения за некоторый промежуток времени. Смещением, или сдвигом, частицы называют расстояние между проекциями начальной (*1*) и конечной (*2*) точек траектории на ось смещений (см. рис. 30).

А. Эйнштейн и М. Смолуховский установили, что квадрат среднего смещения равен:

$$\Delta \bar{X}^2 = \frac{RT}{N} \cdot \frac{\text{ф}}{3\text{рз}\,\text{r}}, \qquad (29)$$

где ΔX — среднее смещение частицы, м$^{-1}$; R — газовая постоянная, равная 8,31 Дж·моль/К; T — температура, К; N — число Авогадро, моль$^{-1}$; τ — время смещения, с; η — вязкость дисперсионной среды, Н·с/м^2; r — радиус дисперсной частицы, м.

Из этого уравнения следует, что броуновское движение тем интенсивнее, чем меньше размер частиц и вязкость среды и чем выше температура. Броуновское движение не прекращается со временем, т. е. не зависит от длительности существования системы.

Диффузия — это самопроизвольно протекающий процесс выравнивания концентраций ионов, молекул или коллоидных частиц вследствие их беспорядочного теплового (для истинных растворов) или броуновского (для дисперсных систем) движения. Диффузия заканчивается с достижением равномерного

распределения частиц по всему объему. Следовательно, диффузия возможна лишь в системах с неодинаковыми концентрациями.

Величина, показывающая количество вещества, диффундирующего через поперечное сечение площадью 1 м^2 за 1 секунду при градиенте концентраций равном 1, называется коэффициентом диффузии.

По формуле Стокса–Эйнштейна коэффициент диффузии связан с размерами диффундирующих частиц уравнением:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}, \qquad (30)$$

где D — коэффициент диффузии, м^2/с.

Из этого уравнения следует, что чем больше размер частиц и выше вязкость среды, тем меньше скорость диффузии. Следовательно, при одинаковой температуре скорость диффузии в коллоидных растворах в сотни и тысячи раз меньше, чем в истинных растворах.

Осмотическое давление — одно из коллигативных свойств растворов, т.е. зависит только от количества свободно движущихся частиц. Следовательно, оно характерно как коллоидным растворам, так и истинным, а для расчета величины осмотического давления коллоидных растворов можно применить уравнение Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм.}} = \frac{n}{V} RT, \qquad (31)$$

где $P_{\text{осм.}}$ — осмотическое давление золя, Па; n — количество частиц, моль; V — объем золя, м^3; R — газовая постоянная; T — температура, К.

Если учесть, что объем и масса коллоидной частицы значительно больше, чем объем и масса молекулы низкомолекулярных веществ, то при одной и той же массовой концентрации вещества в единице объема золя содержится значительно меньше частиц, чем в единице объема истинного раствора. Поэтому осмотическое давление коллоидных растворов ничтожно мало по сравнению с таковым в истинных растворах. Например, осмотическое давление золя золота с массовой концентрацией вещества 10 г/л равно 45 Па, а раствора сахарозы той же концентрации и в тех же условиях — 72500 Па.

Другой особенностью осмотического давления коллоидных растворов является его непостоянство. В связи с термодинамической неустойчивостью коллоидных растворов в них непрерывно протекают процессы агрегации и дезагрегации, приводящие к изменению числа осмотически активных частиц в единице объема, а, следовательно, — и осмотического давления.

Седиментация — это самопроизвольное оседание частиц под действием силы тяжести. В свободнодисперсных системах частицы вещества, диспергированные в дисперсионной среде, находятся под действием двух противоположно направленных сил: силы тяжести и сил диффузии. В истинных растворах ввиду малой массы их частиц (молекул, ионов, атомов) силы диффузии преобладают над силами тяжести, в результате чего происходит выравнивание концентраций по всему объему системы. В грубодисперсных системах, где размер частиц до-

вольно велик, сила тяжести значительно больше сил диффузии, что способствует осаждению и концентрированию частиц на дне сосуда.

Скорость седиментации рассчитывается по уравнению Стокса:

$$U = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}, \qquad (32)$$

где U — скорость седиментации частиц, м/с; r — радиус сферических частиц, м; ρ и ρ_0 — соответственно плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды, кг/м ^{3}; η — вязкость среды, Н·с/м^2; g — ускорение свободного падения, равное 9,8 м/с^2.

Из уравнения следует, что если плотность частиц дисперсной фазы больше плотности дисперсионной среды, т. е. разность $(\rho - \rho_0) > 0$, то частицы оседают; если же плотность частиц меньше плотности среды, например, в эмульсии масла в воде, то $(\rho - \rho_0) < 0$ (разность с обратным знаком), и частицы не осаждаются, а всплывают по тому же закону.

Если при достижении равновесия основная масса частиц дисперсной фазы за сравнительно короткое время окажется в осадке (или всплывет), систему считают кинетически (седиментационно) неустойчивой. Это характерно для грубодисперсных систем (суспензий, эмульсий и т. п.). Если же частицы в основном остаются во взвешенном состоянии, система является кинетически устойчивой. К таким системам относятся коллоидные растворы (золи).

В коллоидных растворах между силами тяжести и силами диффузии устанавливается *седиментационное равновесие*, при котором концентрация дисперсной фазы закономерно понижается в направлении от нижних слоев к верхним и остается постоянной во времени.

Седиментационный анализ применим для качественной оценки функционального состояния эритроцитов. Скорость оседания эритроцитов (СОЭ) значительно изменяется при различных заболеваниях, что используется в диагностике.

Оптические свойства дисперсных систем

Специфика оптических свойств дисперсных систем обусловлена их основными признаками: гетерогенностью и дисперсностью. Дисперсные системы неоднородны по фазовому составу, поэтому для них характерна оптическая неоднородность. Прохождение света через дисперсную систему сопровождается такими явлениями, как его преломление, поглощение, отражение и рассеяние. Преобладание одного из этих явлений зависит главным образом от соотношения между длиной волны падающего света и размером взвешенных частиц.

В грубодисперсных системах размер частиц превышает длину волны видимой части спектра, что способствует отражению света от поверхности частиц. Поэтому данные растворы мутные (непрозрачные).

В истинных растворах размеры частиц растворенного вещества (молекулы, ионы, атомы) значительно меньше длины волны. Такие растворы оптически пусты (прозрачные).

В высокодисперсных системах (коллоидных растворах) размер частиц соизмерим с длиной волны видимого света, в результате чего в таких растворах преобладает светорассеяние. Для коллоидных неокрашенных растворов свето-

рассеяние проявляется в виде *опалесценции*, т. е. свечения матового цвета, чаще всего голубоватых оттенков.

Теория светорассеяния дисперсными системами была разработана Д. Рэлеем в 1871 г. Она устанавливает зависимость интенсивности рассеянного света от внешних и внутренних факторов. Математически эта зависимость выражается в виде формулы Рэлея:

$$I = \frac{I_0 \cdot k \cdot n \cdot V^2}{\lambda^4},$$

где I — интенсивность рассеянного света в направлении, перпендикулярном к лучу падающего света, Вт/м^2; I_0 — интенсивность падающего света, Вт/м^2; n — число частиц в единице объема золя, м$^{-3}$; V — объем частиц дисперсной фазы, м^3; λ — длина волны падающего света, м; k — константа, зависящая от разности показателей преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы, м^3.

Из уравнения можно сделать вывод, что интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны падающего света. Это означает, что при прохождении пучка белого света рассеиваются преимущественно наиболее короткие волны — синей и фиолетовой части спектра. Действительно, для систем с неокрашенным веществом дисперсной фазы при боковом освещении характерна голубоватая опалесценция. Этим объясняется голубой цвет табачного дыма, керосина, снятого молока. Голубой цвет неба также обусловлен рассеянием света мельчайшими капельками воды и флуктуациями плотности газов атмосферы.

Благодаря светорассеянию коллоидные растворы можно легко отличить от молекулярных и ионных. Дисперсную фазу обнаруживают при помощи эффекта Фарадея–Тиндаля. Яркий свет от сильного источника (дуга или лампа) фокусируют посредством конденсорной линзы на плоскую кювету с раствором. При наблюдении сбоку чистая жидкость или молекулярные растворы (бесцветные и окрашенные) представляются оптически пустыми, тогда как освещенный участок коллоидного раствора излучает равномерное свечение (эффект Тиндаля). Наличие отдельных блесток указывает на присутствие грубодисперсных частиц, которым характерно не рассеяние, а отражение света.

Строение коллоидных частиц

Всякий золь состоит из мицелл (частиц дисперсной фазы) и интермицелярной жидкости — дисперсионной среды, в состав которой входят растворитель и растворенные в нем электролиты и неэлектролиты.

Мицеллы имеют сложное строение. Согласно современным представлениям мицелла состоит из электронейтрального агрегата и ионногенной оболочки. Электролит, ионы которого образуют ионогенную оболочку агрегата, называется *стабилизатором.* При получении золя химическим методом таковым обычно является электролит, взятый в избытке. Он придает устойчивость коллоидным растворам за счет сил отталкивания одноименно заряженных частиц (гранул).

Масса коллоидной частицы (мицеллы) сосредоточена главным образом в агрегате, который состоит из сотен и тысяч атомов и молекул. Например, сред-

няя молярная масса мицеллы гидрозоля гидроксида железа (III) равна 56500 г/моль, а гидрозоля кремниевой кислоты — 49000 г/моль. Следовательно, в первом случае в частицу входит 530 атомов Fe, во втором — 630 атомов Si.

Предположим, что золь иодида серебра образуется в ходе химической реакции:

$$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI\downarrow + KNO_3.$$

Основу коллоидных частиц (рис. 31) составят микрокристаллы трудно-растворимого AgI, включающие в себя *m* структурных единиц AgI (точнее *m* пар ионов Ag^+ и I^-). Эти микрокристаллы называют *агрегатом.*

Если реакция протекает при избытке раствора KI, то на поверхности агрегата возникает отрицательно заряженный слой в результате избирательной адсорбции содержащихся в нем в избытке *n* I^--ионов (согласно правилу Панетта–Фаянса, структуру кристаллической решетки могут достраивать только те ионы, которые входят в ее состав или родственные веществу этой решетки). Иодид-ионы в данном случае являются *потенциалопределяющими ионами.* Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами является частицей твердой фазы и называется *ядром.*

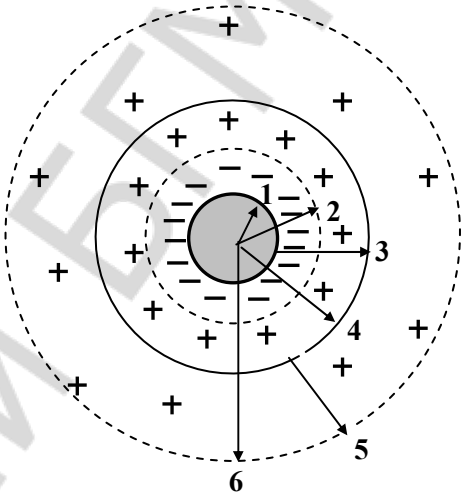
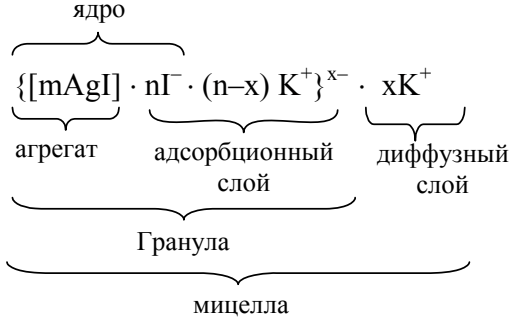


Рис. 31. Схема строения мицеллы:
1 — агрегат; *2* — ядро; *3* — адсорбционный слой; *4* — гранула; *5* — диффузный слой; *6* — мицелла

Под действием электростатических сил к ядру притягивается *n* ионов противоположного знака — *противоионов,* компенсирующих заряд ядра. В данном случае эту роль выполняют находящиеся в избытке ионы K^+. Часть противоионов (*n*–*x*) прочно удерживается около ядра и образует вместе с потенциалопределяющими ионами *адсорбционный слой.* Агрегат и адсорбционный слой вместе составляют *гранулу,* имеющую заряд вследствие неполной компенсации заряда потенциалопределяющих ионов противоионами (в нашем случае — отрицательный).

Остальные *x* противоионов K^+, слабее связанных с ядром (только электростатически), под влиянием теплового движения располагаются в жидкой среде диффузно (т. е. размыто), и поэтому называются *диффузным слоем*. Гранула вместе с диффузным слоем противоионов составляет *мицеллу.* Мицелла электронейтральна. Ее схему можно изобразить следующим образом:



В том случае, если в избытке взят раствор $AgNO_3$, схема мицеллы будет иметь следующий вид:

$$\{[mAgI]\cdot nAg^+\cdot (n–x)NO_3^-\}^{x+}\cdot x\ NO_3^-.$$

Из приведенных формул видно, что первая мицелла имеет отрицательно заряженную гранулу, вследствие избирательной адсорбции на агрегате ионов I^-, а гранула второй мицеллы заряжена положительно за счет ионов Ag^+, т. е. заряд гранулы определяется зарядом потенциалопределяющих ионов.

При пользовании схемами строения мицелл следует помнить, что мицелла золя не является чем-то постоянным. Числа *m*, *n* и *x* могут изменятся в широких пределах в зависимости от условий получения и очистки золя, а также под воздействием различных внешних факторов. Например, при введении в золь индифферентного (специфически не взаимодействующего с поверхностью) электролита диффузная часть сжимается (уменьшается радиус мицеллы). При этом противоионы диффузного слоя переходят в адсорбционный слой, т. е. количество противоионов адсорбционного слоя (*n–x*) возрастает, а количество противоионов диффузногоо слоя (*x*) — уменьшаться. Заряд гранулы падает, и в случае полного перехода ионов в адсорбционный слой частица лишается заряда (гранула становится нейтральной). И схема мицеллы принимает следующий вид:

$$\{[mAgI]\cdot nI^-\cdot nK^+\}^0 \quad \text{или} \quad \{[mAgI]\cdot nAg^+\cdot nNO_3^-\}^0.$$

Не имея заряда, коллоидные частицы при сталкивании друг с другом слипаются, что ведет к их укрупнению и выпадению в осадок под действием силы тяжести. Коллоидная система при этом переходит в грубодисперсную, с последующим разделением фаз. Таким образом, наличие заряда у частицы дисперсной фазы, как и наличие диффузного слоя, от которого зависит величина этого заряда, являются основными условиями того, что система не разрушится. Из этого следует, что для получения устойчивых коллоидных систем обязательно наличие стабилизатора.

Методы получения коллоидных растворов

Коллоидные растворы, или золи, могут быть получены двумя группами принципиально различных методов: диспергирования и конденсации.

Методами диспергирования называются методы получения коллоидных растворов, основанные на раздроблении крупных частиц на более мелкие. Различают физические и химические методы диспергирования.

К *физическим методам диспергирования* относятся механическое дробление с помощью шаровых или коллоидных мельниц, дробление ультразвуком, распылением в электрической дуге.

Химическим методом диспергирования является метод пептизации. Суть его заключается в следующем. К свежеполученному рыхлому осадку добавляют пептизатор (стабилизатор), которым могут быть растворы электролитов, растворы ПАВ или растворители. Например, свежеосажденный осадок $Fe(OH)_3$ можно обработать раствором $FeCI_3$, содержащим ион-пептизатор Fe^{3+}. Ионы Fe^{3+}, адсорбируясь на кристаллах $Fe(OH)_3$, достраивают кристаллическую решетку и образуют слой потенциалопределяющих ионов. Частицы осадка, при-

обретая заряд, переходят во взвешенное состояние. Схема мицеллы золя будет иметь вид:

$$\{[mFe(OH)_3]\cdot nFe^{3+}\cdot (3n–x)Cl^{-}\}^{x+}\cdot xCl^{-}.$$

Другим способом получения золя методом пептизации является обработка осадка электролитом, частично растворяющим этот осадок. Например, осадок $Fe(OH)_3$ можно обработать небольшим количеством раствора HC1. При этом протекает реакция:

$$Fe(OH)_3 + HC1 \rightarrow FeOCl + 2H_2O.$$

Образующаяся в результате реакции соль диссоциирует по схеме:

$$FeOCl \rightarrow FeO^{+} + Cl^{-}.$$

Ионы этой соли служат пептизатором. Схема мицеллы в данном случае приобретает следующий вид:

$$\{[mFe(OH)_3]\cdot nFeO^{+}\cdot (n–x)Cl^{-}\}^{X+}\cdot xCl^{-}.$$

При этом способе пептизации важно, чтобы количество добавляемого электролита было очень мало, иначе растворится весь осадок.

Методы конденсации — это методы, связанные с агрегацией молекул в более крупные коллоидные частицы. С их помощью можно получить дисперсные системы из гомогенных растворов. Новая фаза появляется при пересыщении среды (создание концентраций, превышающих равновесные), что можно вызвать с помощью физического процесса или химической реакции.

К физическим методам конденсации относятся:

1. Метод замены растворителя. Основан на медленном добавлении раствора какого-либо вещества к жидкости, которая хорошо смешивается с растворителем, но в которой растворенное вещество настолько мало растворимо, что выделяется в виде высокодисперсной фазы. Например, при вливании спиртовых растворов серы, холестерина или канифоли в воду образуются гидрозоли соответствующих веществ ввиду их малой растворимости в воде.

2. Метод конденсации паров. Основан на пропускании паров какого-либо простого вещества в жидкость. В результате конденсации паров образуются очень устойчивые золи. Пары вещества можно получить электрическим методом. Например, путем распыления металлов под водой или под органической жидкостью в вольтовой дуге либо при искровом высокочастотном разряде получают золи металлов. Стабилизаторами для образующихся при конденсации паров металла служат оксиды этих же металлов, являющиеся побочными продуктами процесса распыления. Оксиды адсорбируются на частицах металла и создают защитный слой. В природе при конденсации водяных паров в атмосфере образуются туман и облака.

В основе *химических методов конденсации* лежат химические реакции, приводящие к образованию нерастворимых в данной среде веществ, в частности, следующие типы реакции.

1. Реакции восстановления. Например, получение золя золота восстановлением золотохлористоводородной кислоты. В качестве восстановителя можно использовать пероксид водорода:

$$2HAuCl_4 + 3H_2O_2 \rightarrow 2Au\downarrow + 8HCl + 3O_2.$$

Золи железа, никеля, вольфрама, свинца и ряда других металлов можно получить электрохимическим восстановлением их солей.

2. Реакции окисления. Такая реакция применяется, в частности, для получения золя серы:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S\downarrow + 2H_2O.$$

При этом наряду с серой образуются политионовые кислоты, главным образом пентатионовая кислота $H_2S_5O_6$, которая стабилизирует золь, адсорбируясь на частицах серы:

$$\{[mS] \cdot nS_5O_6^{2-} \cdot (2n–x)H^+\}^{x–} \cdot xH^+.$$

3. Реакции гидролиза. Этот метод широко применяется для получения золей гидроксидов металлов. Например, золь гидроксида железа получается по реакций:

$$FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3HCl.$$

Степень гидролиза возрастает с повышением температуры и с увеличением разведения. Возможны следующие схемы строения мицелл:

$$\{[mFe(OH)_3]\cdot nFe^{3+}\cdot(3n–x)Cl^-\}^{x+}\cdot xCl^-;$$
$$\{[mFe(OH)_3]\cdot nFeO^+\cdot(n–x)Cl^-\}^{x+}\cdot xCl^-.$$

4. Реакции обмена. Позволяют получать золи многих труднорастворимых соединений. Например, при смешивании разбавленных растворов, содержащих неодинаковые количества солей хлорида бария и сульфата натрия, образуется золь сульфата бария:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl.$$

Строение мицеллы золя зависит от того, раствор какого электролита взят в избытке:

$\{[mBaSO_4]\cdot nBa^{2+}\cdot (2n–x)Cl^-\}^{x+}\cdot xCl^-$ (избыток раствора $BaCl_2$);

$\{[mBaSO_4] \cdot nSO_4^{2-}\cdot(2n–x)Na^+\}^{x–}\cdot xNa^+$ (избыток раствора Na_2SO_4).

Из всего ранее сказанного следует, что для получения устойчивых коллоидных растворов необходимо выполнить три условия.

1. Дисперсная фаза должна плохо растворяться в дисперсионной среде. Это означает, что при получении коллоидных растворов методом химической конденсации необходимо *образование труднорастворимого вещества.*

2. Размеры частиц труднорастворимых веществ должны быть в пределах 10^{-7}–10^{-9} м (1–100 нм). Для этого при использовании химических методов конденсации *исходные растворы должны быть достаточно разбавленными.*

3. Должен быть стабилизатор (ионы электролитов). Поэтому при получении золей методом химической конденсацией *один из электролитов необходимо взять в избытке.* При этом раствор электролита, взятого в недостатке, приливают небольшими порциями к раствору электролита, взятого в избытке, до появления легкой мути (или опалесценции).

Методы очистки коллоидных растворов

Дисперсные системы, полученные химическими методами, содержат примеси низкомолекулярных электролитов, снижающих устойчивость коллоидных систем. Их удаляют следующими методами.

Диализ — заключается в очистке золей от примесей низкомолекулярных веществ с помощью чистых растворителей и полупроницаемых мембран. Схема простейшего диализатора приведена на рис. 32. Очищаемый золь заливают во внутренний сосуд, дном которого служит мембрана, задерживающая коллоидные частицы или макромолекулы и пропускающая молекулы растворителя и низкомолекулярных примесей. Во внешний сосуд заливают растворитель. Молекулы низкомолекулярных примесей проходят через мембрану во внешнюю среду (диализат), где их концентрация ниже или равна нулю. (На рисунке направление потока молекул примесей показано стрелками.) При этом частицы дисперсной фазы проникнуть через поры мембраны не могут из-за своих размеров. Очистка идет до тех пор, пока концентрации примесей в золе и диализате не станут почти одинаковыми. Если обновлять растворитель, то можно практически полностью избавиться от примесей электролитов и низкомолекулярных неэлектролитов.

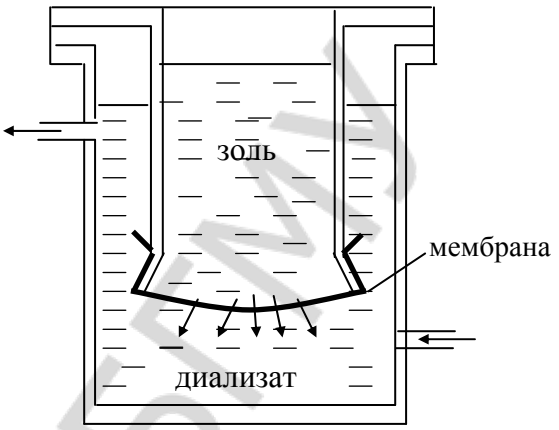


Рис. 32. Схема диализатора. Пояснения в тексте

Недостатком данного метода является большая длительность процесса очистки (недели, месяцы).

Электродиализ — это диализ, ускоренный за счет применения электрического тока. В данном методе очистку золей от низкомолекулярных электролитов проводят в приборе, называемом электродиализатором (рис. 33). Он представляет собой сосуд, разделенный двумя мембранами на три камеры. В среднюю камеру (Б) наливают коллоидный раствор. В боковые камеры (А) помещают электроды от источника постоянного тока и обеспечивают подвод и отвод растворителя (воды). Под действием электрического тока перенос положительно заряженных частиц из средней камеры в катодную камеру, а отрицательно заряженных частиц — в анодную происходит значительно быстрее. Раствор в средней камере можно очистить от растворенных солей в течение короткого времени (минуты, часы).

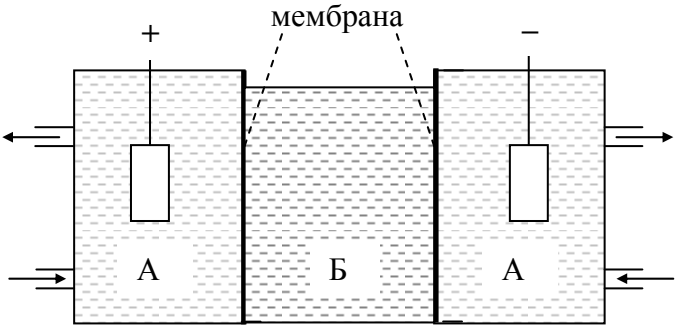


Рис. 33. Схема электродиализатора. Пояснения в тексте

Ультрафильтрация — метод очистки путем продавливания дисперсионной среды вместе с низкомолекулярными примесями через ультрафильтры (мембраны). Очищаемый коллоидный раствор продавливают под давлением через мембрану. При этом молекулы дисперсионной среды и примесей проходят через ее поры, а коллоидные частицы остаются на ней. Промывая коллоидные частицы водой, добиваются быстрой очистки дисперсной фазы от приме-

сей. Очистку можно проводить, создавая не только давление над фильтром, но и разряжение (вакуум) под ним путем откачивания воздуха из колбы.

Ультрафильтрацию широко используют для очистки и разделения смеси белков, нуклеиновых кислот, ферментов, а также для стерилизации растворов.

Диализ можно сочетать с ультрафильтрацией. Примером тому может служить аппарат «искусственная почка», предназначенный для временной замены функции почек при острой почечной недостаточности. Аппарат оперативным путем подключают к системе кровообращения больного; кровь под давлением, создаваемым пульсирующим насосом («искусственное сердце»), протекает в узком зазоре между двумя мембранами, омываемыми снаружи физиологическим раствором. Благодаря большой рабочей площади мембран (15000 $см^2$) из крови сравнительно быстро (3–4 часа) удаляются шлаки — продукты обмена и распада тканей (мочевина, креатин, ионы калия и др.).

СТРОЕНИЕ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Формирование двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности соприкасающихся фаз, как и адсорбция, обусловливается стремлением гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии. Последнее вызывает определенное ориентирование полярных молекул, ионов или электронов в поверхностном слое. Вследствие этого соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины.

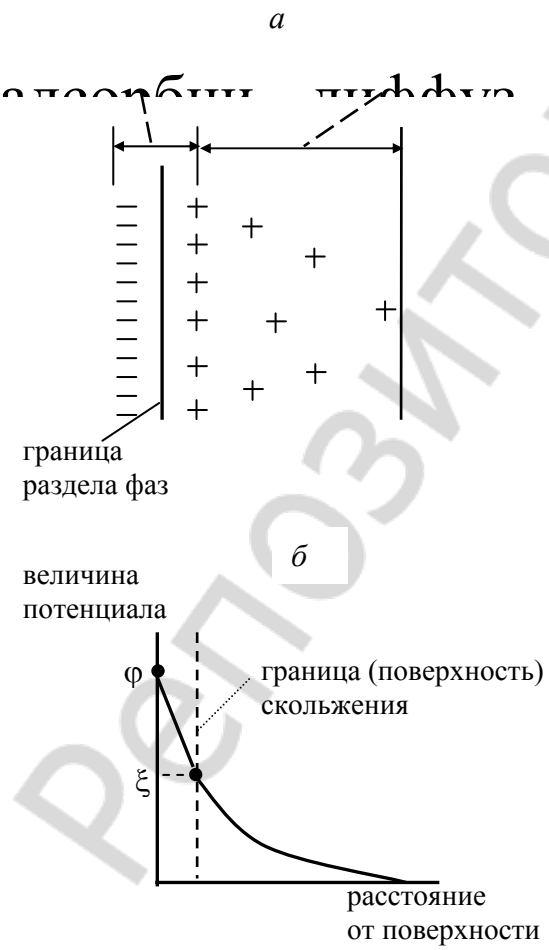


Рис. 34. Схема строения двойного электрического слоя:
а — распределение зарядов; *б* — кривая падения потенциала

ДЭС может формироваться по двум следующим механизмам.

1. В процессе диссоциации твердого вещества с поверхности. Примером может служить система металл–вода (или металл–раствор соли этого металла).

2. В результате преимущественной избирательной адсорбции (правило Панетта–Фаянса) на поверхности раздела фаз ионов электролитов, не входящих в состав веществ, образующих дисперсную фазу. Это могут быть электролиты-примеси или избыток одного из электролитов, как например, при получении коллоидного раствора методом химической конденсации.

Если в рассмотренном ранее случае получения золя иодида серебра в избытке взят раствор иодида калия, то из него адсорбируются иодид-ионы (потенциалопределяющие), вследствие чего поверхность приобретает избыточный отрица-

Репозиторий

тельный заряд, а близлежащий слой раствора — положительный за счет ионов калия (противоионы).

Современная теория строения ДЭС мицелл основана на представлениях Штерна. Согласно этой теории, ДЭС состоит из двух слоев: внутреннего (адсорбционный) и внешнего (диффузный). Толщина первого не более двух диаметров ионов, а второго — во много раз больше, так как он имеет размытое строение из-за теплового движения ионов.

Адсорбционный слой располагается на твердой поверхности и состоит из двух рядов ионов противоположных знаков (рис. 34, *а*). Непосредственно на поверхности твердой фазы сорбируются потенциалопределяющие ионы на расстоянии, равном их радиусу в несольватированном состоянии, и поверхность приобретает электрический заряд. В результате электростатического притяжения из раствора поступает часть противоионов, которые образуют второй слой ионов противоположного знака. Но эта часть противоионов располагается в жидкой фазе и двигается вместе с твердой частицей. Остальная часть противоионов располагается также в жидкой фазе, но представляет собой размытую (диффузную) ионную оболочку. Причем концентрация противоионов, наибольшая около заряженной поверхности твердой фазы, убывает по мере увеличения расстояния от границы раздела. При движении частицы в электрическом поле противоионы диффузного слоя не перемещаются вместе с ней.

ПОТЕНЦИАЛЫ В ДЭС

Разность потенциалов в адсорбционном слое между потенциалопределяющими ионами и всеми противоионами называется *электротермодинамическим потенциалом* (φ). Его величина зависит только от количества (числа *n*) адсорбированных потенциалопределяющих ионов. Это число может изменяться в зависимости от условий проведения опыта и методов очистки полученного золя.

Неподвижный адсорбционный слой содержит только часть противоионов. Они понижают заряд твердой поверхности, обусловленный потенциалопределяющими ионами. Этот, частично нейтрализованный, заряд и противоионы диффузного слоя создают разность потенциалов между неподвижной и подвижной частями двойного электрического слоя, т. е. между гранулой и диффузным слоем. Эта разность потенциалов называется *электрокинетическим потенциалом***.** Ее обозначают греческой буквой ξ (дзета) и потому часто называют дзета-потенциалом (ξ-потенциал). Как видно из рис. 34, *б*, электрокинетический потенциал составляет лишь часть электротермодинамического потенциала и, следовательно, зависит от его величины.

Под действием электрического поля мицелла как бы разрывается на границе между адсорбционным и диффузным слоями (эта граница называется *поверхностью скольжения*), и частица (гранула) получает заряд, соответствующий ξ-потенциалу. Поверхность скольжения может находиться на разном расстоянии от поверхности фазы, и соответственно будет разной величина ξ-потенциала. Его значение в первую очередь зависит от толщины диффузного слоя. Установлено, что с увеличением толщины диффузного слоя возрастает заряд гранулы и, следовательно, увеличивается ξ-потенциал.

Толщина диффузного слоя, а значит, и величина электрокинетического потенциала зависят от способа получения и очистки золя и могут изменяться под воздействием многих факторов: температуры, разведения золя, добавления электролитов (следовательно, — и от pH среды) и т. д.

Измерить непосредственно электротермодинамический потенциал нельзя, но электрокинетический — можно, например, методом электрофореза. Данный метод будет рассмотрен позже.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Электрокинетическими явлениями назвали процессы, происходящие в дисперсных системах и связанные с перемещением фаз относительно друг друга под действием внешнего электрического поля. Эти явления впервые были обнаружены Ф.Ф. Рейсом в 1807 г. Причиной их является существование двойного электрического слоя на границе гранула–диффузный слой и легкость смещения гранулы относительно диффузного слоя. В электрическом поле при наложении внешней разности потенциалов двойной электрический слой разрывается по границе (поверхности) скольжения и частица получает заряд, соответствующий ξ-потенциалу. При этом гранула движется к одному полюсу, а противоионы диффузного слоя, увлекая за собой гидратные оболочки, — к другому.

Движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля называется *электрофорезом*.

Движение дисперсионной среды относительно дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля называется *электроосмосом*.

Позже, в 1859 г., Квинке обнаружил, что при проталкивании под давлением коллоидного раствора через капилляр на его концах возникает разность потенциалов, названная *потенциалом протекания.* Это явление можно рассматривать как обратное электроосмосу.

Явление, обратное электрофорезу, открыл в 1878 г. Дорн. Он установил, что при оседании частиц дисперсной фазы в жидкой среде по высоте сосуда возникает разность потенциалов между верхним и нижним слоями. Ее назвали *потенциалом седиментации.* Причина этого явления — деформация ДЭС оседающих частиц при трении о дисперсионную среду.

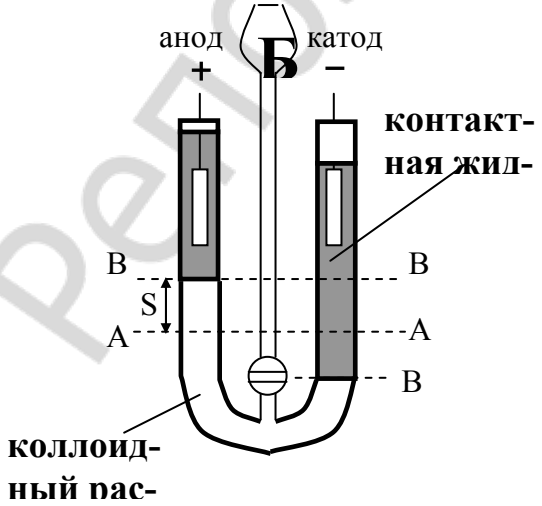


Рис. 35. Схема прибора для электрофореза. Пояснения в тексте

Электрофорез коллоидных растворов. Метод электрофореза позволяет определить знак заряда частиц золя, а также величину ξ-потенциала. Наблюдать электрофорез коллоидных растворов можно с помощью прибора, изображенного на рис. 35. Прибор представляет собой U-образную трубку, в колена которой вставлены электроды. Коллоидный раствор вводят через тру-

бочку Б до уровня А–А. На поверхность раствора налита контактная жидкость, которая является дисперсионной средой золя или имеет одинаковую с ней электропроводность. На электроды подают напряжение. Через некоторое время уровень золя изменится в обоих коленах (В–В).

В электрическом поле противоионы диффузного слоя обычно двигаются в направлении, противоположном движению гранул. При этом в соответствующем колене прибора повышается уровень жидкости, так как ионы диффузного слоя увлекают за собой дисперсионную среду за счет сил межмолекулярного трения (вязкости) между гидратной оболочкой ионов и окружающей жидкостью. То есть в данном колене наблюдается электроосмос. Но это возможно лишь в том случае, если на пути движения гранул располагается мембрана, препятствующая ему (т. е. фаза закреплена).

При свободном передвижении диффузный слой удерживается гранулой и в виде отстающего «хвоста» следует за ней. Поэтому уровень золя повышается в электродном пространстве, имеющем знак заряда, противоположный заряду частиц. Следовательно, в нашем случае частицы золя заряжены отрицательно, так как уровень жидкости повысился в анодном пространстве.

Зная величину смещения уровня (S) за определенный промежуток времени (t), можно экспериментально рассчитать скорость электроосмоса (электрофореза): $V = S/t$, м/с. С другой стороны, скорость движения частиц дисперсной фазы в электрическом поле, согласно уравнению Гельмгольца–Смолуховского равна:

$$V = \frac{\text{е} \bullet H \bullet \text{о}}{k \bullet \text{р} \bullet \text{з}}, \qquad (33)$$

где V — линейная скорость перемещения частиц (или границы золя), м/с; ε — относительная диэлектрическая проницаемость среды; H — напряженность электрического поля (градиент потенциала), В/м; k — коэффициент, зависящий от формы частиц ($k = 4$ — для сферических частиц, $k = 6$ — для цилиндрических); η — вязкость среды, Н·с/м^2; ξ — электрокинетический потенциал, В.

Как видно из уравнения, скорость электрофореза тем больше, чем выше диэлектрическая проницаемость среды, напряженность электрического поля, величина ξ-потенциала (т. е. заряд частиц) и чем меньше вязкость среды. Кроме того, она зависит от формы частиц.

Уравнение (33) позволяет рассчитать величину ξ-потенциала:

$$\xi = \frac{V \cdot k \cdot \text{р} \cdot \text{з}}{H \cdot \text{е}}. \qquad (34)$$

Линейная скорость электрофореза (V) изменяется пропорционально изменению напряженности электрического поля и не может служить характеристикой частиц. Поэтому было введено понятие *электрофоретическая подвижность* (u):

$$u = V/H, \text{ м}^2/\text{с}\cdot\text{В}. \qquad (35)$$

Следовательно:

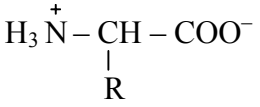
$$\xi = \frac{u \cdot k \cdot \text{р} \cdot \text{з}}{\text{е}}. \qquad (36)$$

Величина ξ-потенциала позволяет судить об устойчивости коллоидного раствора, поскольку последняя зависит от этой величины.

Уравнение Гельмгольца–Смолуховского применимо также для электрофореза аминокислот и белков, где ξ-потенциал определяется суммарным зарядом иона.

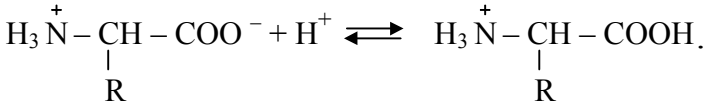
Электрофорез аминокислот и белков. Разделение белков и аминокислот методом электрофореза основано на способности их молекул принимать определенный знак заряда в зависимости от pH среды.

Аминокислоты, являясь структурной единицей белков, своим строением и последовательность соединения молекул определяют их специфичность и свойства. Поскольку молекулы аминокислот содержат и основную ($–NH_2$), и кислотную (–COOH) группы, то они являются амфотерными соединениями и в водных растворах находятся в виде биполярных ионов:

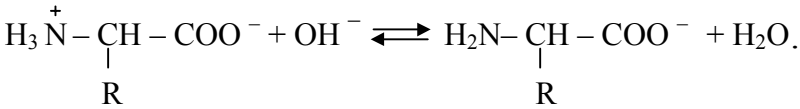


В нейтральной среде заряд иона аминокислоты (или белка) определяется соотношением числа $–NH_2$ и –COOH групп, а также степенью их диссоциации. Если число карбоксильных групп больше числа аминогрупп, суммарный заряд иона отрицательный, если больше аминогрупп — положительный. Если же количество этих групп в ионе одинаковое, то суммарный заряд равен нулю.

Ионизация амино- и карбоксильных групп зависит также от pH среды. В кислой среде диссоциация карбоксильной группы подавляется и протонируется аминогруппа. В результате аминокислота (белок) приобретает положительный заряд:



В щелочной среде аминокислота приобретает отрицательный заряд:



При некотором значении pH среды, характерном для данной аминокислоты (белка), суммарный заряд иона равен нулю. Состояние, в котором молекула аминокислоты или белка обладает равенством положительных и отрицательных зарядов, т. е. электронейтральна, называется *изоэлектрическим состоянием.* А значение pH среды, при котором молекула электронейтральна, называется *изоэлектрической точкой* (ИЭТ или pJ).

В средах, где pH<pJ, молекула белка (аминокислоты) заряжается положительно и в электрическом поле двигается к катоду. Если pH>pJ, то молекула заряжается отрицательно и в электрическом поле перемещается к аноду.

ИЭТ белков с преобладанием –COOH групп (кислых белков) находиться в кислой среде, а с преобладанием $–NH_2$ групп (основных белков) — в щелочной. Если число амино- и карбоксильных групп равно, то ИЭТ будет находится

приблизительно в нейтральной среде, что зависит от степени диссоциации этих групп. Следовательно, суммарный заряд иона белка или аминокислоты также зависит от их ИЭТ и pH среды.

Любой раствор pH которого меньше, чем ИЭТ, является кислым для молекулы данного белка (аминокислоты), и она, приобретая положительный заряд, в электрическом поле двигается к катоду. Если pH раствора больше, чем ИЭТ, то данная среда является щелочной для молекулы, и она, приобретая отрицательный заряд, в электрическом поле двигается к аноду.

Наблюдать электрофорез аминокислот и белков можно с помощью прибора, схема которого изображена на рис. 36, *а*. Он представляет собой ванну, состоящую из катодного и анодного отделений, в которые заливается буферный раствор с определенным значением pH. На ее середину полоски (линия старта) плотной фильтровальной бумаги, пропитанной тем же буферным раствором, наносят небольшое количество смеси белков, которые необходимо разделить, а на концах ее ставят знаки «+» и «–». Затем полоску помещают на подставке в прибор так, чтобы один конец (–) погрузился в раствор катодного отделения, а второй (+) – анодного, и подают внешнее напряжение. Через некоторое время прибор отключают, бумагу вынимают, высушивают и окрашивают красителем, проявляющим белки. На полученной электрофореграмме (рис. 36, *б*) будет наблюдаться несколько окрашенных зон. Их число соответствует числу компонентов в смеси. Характер расположения и интенсивность полос определяются качественным и количественным составом белков в смеси.

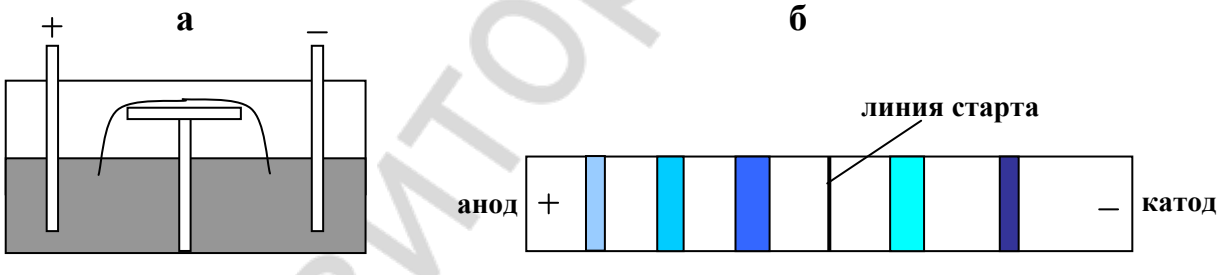


Рис. 36. Схема прибора для электрофореза на бумаге (*а*) и электрофореграмма (*б*)

Так как компоненты разделяемой смеси проявляют различную электрофоретическую подвижность, то они окажутся на различном расстоянии от линии старта. Причем чем дальше от линии старта оказалась зона, тем выше скорость электрофореза вследствие большей величины ξ-потенциала (заряда) молекулы данного белка (аминокислоты). По направлению движения зон можно судить о заряде молекулы в данной среде. Если зона двигалась к катоду (–), то знак заряда положительный, если к аноду (+) – отрицательный.

Электрофорез и электроосмос широко применяются в медико-биологических исследованиях. Например, методом электрофореза разделяют белки, нуклеиновые кислоты, антибиотики, смеси лекарственных веществ в лекарственных препаратах, очищают от примесей лекарственные сыворотки, определяют белковые фракции в сыворотке крови. Этим методом можно не только разделять аминокислоты и белки, но и определять их ИЭТ. Если проводить

электрофорез данного белка (аминокислоты) при разных значениях pH среды, то при pH равном ИЭТ это вещество не будет двигаться ни к катоду, ни к аноду.

Методы электрофореза применяются при диагностике ряда заболеваний, для контроля лечения путем сравнивания фракционного состава (по числу и интенсивности зон на электрофореграмме) нормальных и патологических жидкостей.

Электрофорез и электроосмос происходят при прохождении тока через ткани живых организмов. На поверхности биологических мембран находятся заряженные группы, что обуславливает образование двойного электрического слоя, в котором фиксированный отрицательный заряд клеточной поверхности уравновешивается положительным зарядом, создаваемым ионами межклеточной среды. Поэтому метод электрофореза позволяет определить величину ξ-потенциала, а следовательно, — и заряд эритроцитов, тромбоцитов, лейкоцитов и других элементов крови. Достаточно хорошо изучен электрокинетический потенциал эритроцитов. Было установлено, что величина ξ-потенциала специфична для данного вида животных, а также для человека.

Электрофорез (ионофорез) является одним из методов введения лекарственных препаратов в организм человека. Он широко применяется в физиотерапии, поскольку имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами введения лекарства. При электрофорезе оно поступает непосредственно в ткани зоны воздействия (следовательно, требуются меньшие дозы) и действует медленнее, но продолжительнее.

Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов

Коллоидные растворы из-за большой удельной поверхности на границе раздела фаз имеют избыток поверхностной энергии и поэтому термодинамически неустойчивы. Лишь присутствие стабилизатора придает им устойчивость.

Под устойчивостью дисперсных систем понимают постоянство во времени их свойств, в первую очередь постоянство дисперсности и постоянство равновесного распределения частиц дисперсной фазы в среде. В данном определении имеется в виду способность системы противостоять агрегации (укрупнению) частиц дисперсной фазы — *агрегативная устойчивость,* и способность системы противостоять седиментации частиц (т.е. их осаждению под действием силы тяжести) — *седиментационная (кинетическая) устойчивость.*

Способность частиц дисперсной фазы удерживаться во взвешенном состоянии зависит от дисперсности, вязкости дисперсионной среды, разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды. Кинетическая (седиментационная) устойчивость золя тем выше, чем меньше размер частиц, чем выше вязкость дисперсионной среды, чем ближе значения плотностей фазы и среды. Причем наибольшее влияние оказывает степень дисперсности частиц. Поэтому высокодисперсные системы, в которых скорость осаждения взвешенных частиц под влиянием силы тяжести настолько мала, что ею можно пренебречь, принято называть седиментационно (кинетически) устойчивыми.

Агрегативная устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и тем удерживать определен-

ную степень дисперсности. Основными факторами агрегативной устойчивости дисперсных систем являются наличие у частиц ионной оболочки, т. е. ДЭС, диффузного слоя противоинов, а также их сольватной (гидратной) оболочки. Эти факторы оценивают величиной электротермодинамического потенциала φ коллоидной частицы, толщиной диффузного слоя, величиной заряда частицы и ее ξ-потенциала. Их значения зависят от условий получения золя, а также от природы противоиона (его заряда, радиуса, гидратирующей способности). В зависимости от этих условий изменяется толщина диффузного слоя. С ее увеличением растет заряд и ξ-потенциал частицы, что способствует увеличению агрегативной устойчивости. Утрата агрегативной устойчивости приводит к коагуляции.

Коагуляция — это процесс слипания коллоидных частиц и образования более крупных агрегатов, ведущий к выпадению их в осадок под действием сил тяжести и последующему разделению фаз. Другими словами — это процесс потери вначале агрегативной, а затем седиментационной устойчивости, приводящий к разрушению дисперсной системы. В общем смысле под коагуляцией понимают утрату агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Коагуляцию могут вызвать различные факторы: изменение температуры, механическое воздействие, действие света, облучение, увеличение концентрации золя, добавление электролитов.

Изменение температуры по-разному влияет на кинетическую и агрегативную устойчивость, а следовательно, и на коагуляцию. Первая при увеличении температуры возрастает в результате усиления броуновского движения. Вторая при этом снижается вследствие уменьшения толщины диффузного слоя. Причем увеличивается и вероятность столкновения (соответственно – слипания) частиц, что способствует коагуляции.

Наиболее изучена и имеет большое практическое значение коагуляция электролитами. Электролиты, с одной стороны, стабилизируют золь, но с другой — их избыток в растворе вызывает коагуляцию. Поэтому коллоидные растворы, полученные химическими методами, необходимо очищать от примесей электролитов.

Коагуляция коллоидных растворов электролитами. Количественной характеристикой коагулирующей способности электролита служит *порог коагуляции* – наименьшее количество электролита, которое вызывает коагуляцию I л золя. Он рассчитывается по формуле:

$$\gamma = \frac{C \cdot V}{V_0}, \qquad (37)$$

где γ — порог коагуляции, моль/л; C — концентрация электролита, моль/л; V — объем раствора электролита, л; V_0 — объем золя, л.

Порог коагуляции можно рассчитывать и в ммоль/л.

Величина, обратная порогу коагуляции (1/γ), является мерой коагулирующей способности электролита: чем меньше порог коагуляции, тем выше коагулирующая способность электролита.

Практически все электролиты способны вызвать коагуляцию золя, если концентрацию электролита увеличить до значений, соответствующих его порогу коагуляции для данного золя.

Коагулирующее действие электролитов зависит от знака и величины заряда ионов и определяется правилом Шульце–Гарди. *Коагуляцию вызывают в основном ионы, имеющие заряд, противоположный знаку заряда частицы* (М. Гарди). Иными словами, для золя с положительно заряженными частицами ионами-коагулянтами являются анионы, а с отрицательно заряженными — катионы добавляемого электролита. И *чем выше заряд иона коагулянта, тем выше его коагулирующая способность* (Г. Шульце), т. е. для коагуляции требуется меньшее количество электролита (порог коагуляции ниже). Позже Б.В. Дерягиным было установлено, что если коагуляцию вызывают *ионы одного знака, но разной величины заряда*, то их пороги коагуляции соотносятся как величины, обратные их зарядам в шестой степени:

$$\gamma_{+} : \gamma_{2+} : \gamma_{3+} = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 730 : 11 : 1.$$

Поскольку порог коагуляции зависит от природы не только иона-коагулянта, но и иона, сопутствующего ему, а также от условий проведения опыта, на практике наблюдаются отклонения от указанного соотношения. В настоящее время установлено, что порог коагуляции пропорционален величине заряда иона-коагулянта в степени от 2 до 9, часто в степени 6.

У *ионов одного знака и одинаковой величины заряда* пороги коагуляции также отличаются друг от друга, но незначительно.

Коагуляция в ряде случаев зависит от способа прибавления электролита-коагулятора. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что если электролит добавлять к золю небольшими порциями, то в итоге коагуляция наступает при более высокой концентрации электролита, чем при внесении сразу большого его количества. Такое явление называют привыканием золя.

Явление коагуляции электролитами играет существенную роль в живом организме, так как коллоидные растворы клеток и биологических жидкостей соприкасаются с электролитами. Поэтому при введении в организм какого-либо электролита надо учитывать не только его концентрацию, но и заряд ионов. К примеру, физиологический раствор хлорида натрия нельзя заменить изотоничным раствором хлорида магния, поскольку данная соль содержит двухзарядный ион магния, оказывающий более высокое коагулирующие действие.

Кинетика и механизм коагуляции электролитами. Коагуляция любого коллоидного раствора не происходит мгновенно — она протекает во времени. О процессе коагуляции можно судить по изменению оптических свойств раствора.

Различают две стадии коагуляции: скрытую и явную. На первой стадии происходит укрупнение частиц без видимых изменений оптических свойств раствора (*скрытая коагуляция*). На второй стадии идет процесс дальнейшего укрупнения частиц, сопровождающийся видимым изменением золя (*явная коагуляция*).

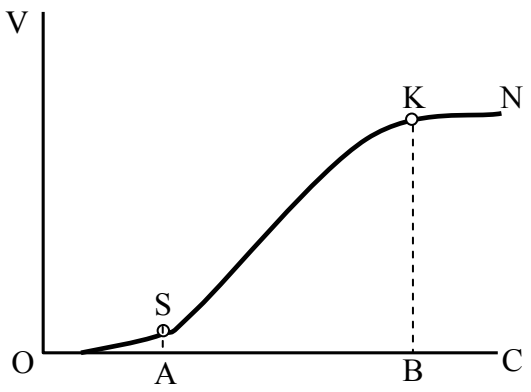


Рис. 37. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита.
Пояснения в тексте

На рис. 37 кривая OSKN отражает зависимость скорости коагуляции золя от концентрации добавляемого элек-

тролита. Отрезок OS соответствует скрытой коагуляции, а точка А — концентрации электролита при пороге коагуляции, который можно зафиксировать. Признаками явной коагуляции являются помутнение золя или изменение его окраски.

В начале явной коагуляции (отрезок SKN) скорость ее невелика. Но по мере нарастания концентрации электролита она значительно увеличивается. Поэтому различают *медленную* (SK) и *быструю* (KN) *коагуляцию*. Точка В соответствует концентрации электролита при некотором остаточном значении ξ-потенциала (в литературе его называют критическим ξ-потенциалом).

Существуют различные теории, описывающие механизм коагуляции. Из них наиболее удовлетворительной считается теория Дерягина–Ландау, доработанная Э. Фербеем и Дж. Обербеком (теория коагуляции ДЛФО).

Согласно этой теории, две коллоидные частицы в процессе броуновского движения могут сблизиться на расстояние, при котором перекрываются их диффузные оболочки. Только в этом случае они начинают испытывать силы межмолекулярного притяжения и силы электростатического отталкивания их диффузных слоев.

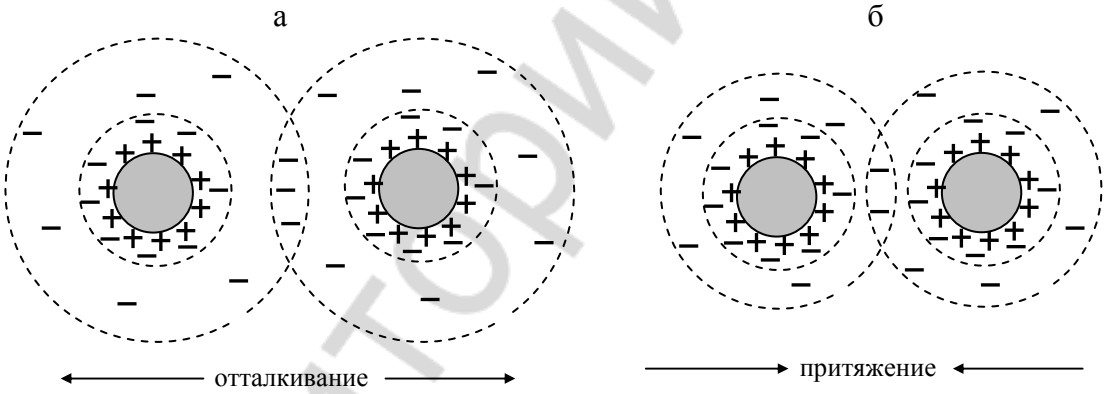


Рис. 38. Схема взаимодействия коллоидных частиц.
Пояснения в тексте

В первом приближении механизм ионной стабилизации сводится к электростатическому отталкиванию диффузных слоев, зависящему от их толщины. При большой толщине диффузных слоев (рис. 38, *а*) их перекрытие проявляется на расстоянии, когда силы отталкивания одноименно заряженных слоев больше сил межмолекулярного притяжения и коллоидные частицы не слипаются (не агрегируют). При малой толщине диффузных слоев (рис. 38, *б*) частицы сближаются до расстояния, на котором силы межмолекулярного притяжения превышают силы отталкивания этих слоев, и тогда происходит агрегация, т. е. коагуляция.

Согласно теории ДЛФО, при введении в дисперсную систему электролита происходит сжатие ионной оболочки частиц за счет избирательной или ионообменной адсорбции на их поверхности ионов данного электролита. При этом понижаются заряд частицы, ее ξ-потенциал и, следовательно, уменьшается толщина диффузного слоя. Уменьшение толщины диффузного слоя приводит к

преобладанию сил межмолекулярного притяжения над силами электростатического отталкивания, в результате чего скорость коагуляции возрастает.

В данной теории учитывается взаимодействие сил молекулярного притяжения и электростатического отталкивания, но не принимаются во внимание силы взаимодействия адсорбционно-сольватных оболочек частиц и другие факторы, что является ее недостатком.

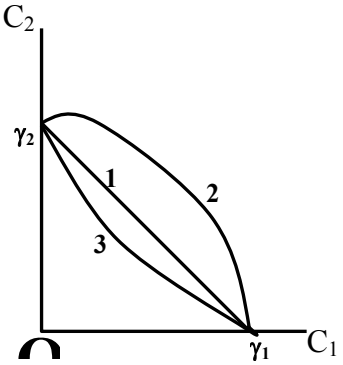


Рис. 39. Коагуляция смесями электролитов: кривая 1 – аддитивное действие; кривая 2 – антагонизм; кривая 3 – синергизм

Коагуляция золя смесями электролитов. Коагуляцию золей можно вызвать и смесями электролитов, которые оказывают на них различные действия (рис. 39).

1. Коагулирующее действие смеси электролитов суммируется, т. е. смесь электролитов действует также, как один из них, взятый тем же количеством — *аддитивное действие.*

2. Коагулирующее действие смеси электролитов меньше, чем каждого из них в отдельности, т. е. для коагуляции золя количества смеси электролитов потребуется больше, чем количества каждого из них в отдельности — *антагонизм*. Это характерно для смесей ионов, имеющих различную валентность.

3. Коагулирующее действие смеси электролитов больше, чем каждого из них в отдельности, т. е. количества смеси требуется меньше, чем количества одного из электролитов в отдельности — *синергизм*.

Вышеописанные явления очень важны для понимания закономерностей воздействия ионов на органы и ткани живого организма, поскольку биологически активные ионы часто выступают в роли «антагонистов» или «синергистов». Это обстоятельство должно учитываться при составлении кровезамещающих растворов: они должны быть не только изотоническими плазме крови и иметь одинаковую с ней ионную силу, но и максимально близкими по ионному составу. Однако описанные явления ни в коем случае нельзя смешивать с явлениями физиологического антагонизма ионов, под которым обычно понимают ослабление одним катионом токсического или иного физиологического действия, вызываемого другим катионом.

Взаимная коагуляция золей. Помимо электролитов, коагуляцию золей можно вызвать путем смешивания одного их них в определенных количественных соотношениях с другим золем, гранулы которого имеют противоположный знак заряда. Это явление носит название взаимной коагуляции. В этом случае даже при незначительной концентрации противоположно заряженных частиц скорость коагуляции существенно возрастает.

Механизм взаимной коагуляции заключается в следующем. При перекрывании диффузных слоев коллоидных частиц, имеющих заряды разных знаков, эти частицы не отталкиваются, а электростатически притягиваются и, как следствие, быстро агрегируют. Наиболее полно взаимная коагуляция происхо-

дит тогда, когда заряды частиц, противоположные по знаку, равны между собой по величине.

Данный процесс широко применяется при очистке природных и промышленных вод. Так, перед поступлением воды на песчаные фильтры к ней добавляют соли алюминия или железа. Образующиеся в результате гидролиза этих солей положительно заряженные золи гидроксида алюминия или железа вызывают быструю коагуляцию взвешенных отрицательно заряженных частиц почвы, микрофлоры и т. д.

Коллоидная защита

Устойчивость коллоидных растворов можно повысить, используя не только малые количества электролита, но и добавляя к нему высокомолекулярные соединения (ВМС). Повышение устойчивости коллоидного раствора при добавлении к нему ВМС назвали коллоидной защитой. Это явление выражается в повышении порога коагуляции. Если, например, к золю гидроксида железа (III) добавить небольшое количество раствора желатина, то для коагуляции такого золя требуется значительно больше электролита, чем для коагуляции незащищенного золя. При выпаривании защищенных коллоидных растворов досуха часто получают осадки, способные снова переходить в золи при простом соприкосновении с дисперсионной средой.

Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из молекул ВМС, которые создают структурно-механический барьер, препятствующий слипанию частиц. При этом повышается не только агрегативная, но и седиментационная устойчивость золя вследствие повышения вязкости дисперсионной среды.

Устойчивость *гидрозолей* повышают, вводя в них некоторое количество полярных ВМС (белки, полисахариды, пектины), обладающих большой устойчивостью к коагулирующему действию электролитов. Устойчивость *лиозолей* с *неполярной дисперсионной средой* можно повысить добавлением к ним неполярного ВМС, например, каучука.

Коллоидные частицы, защищенные слоем белка, устойчивы и по своим свойствам не отличаются от макромолекул белка. Примером таких дисперсных систем могут служить медицинские бактерицидные препараты протаргол и колларгол, представляющие собой золи металлического серебра, защищенные белками. Эти препараты приобретают устойчивость, сохраняющуюся даже при полном удалении дисперсионной среды. Следует отметить, что бактерицидное действие, свойственное тяжелым металлам, не экранизируется белковой оболочкой.

Такие биологические жидкости, как кровь, плазма, лимфа, спинномозговая жидкость представляют собой системы, в которых некоторые входящие в них вещества находятся в коллоидном состоянии, например, фосфаты, ураты, оксалаты, карбонаты, холестерин, липиды. В крови кристаллы малорастворимых соединений не выпадают в осадок потому, что защищены от коагуляции белками. Согласно одной из теорий, с возрастом защитная функция белков

снижается, в результате чего возникают различные заболевания, например атеросклероз, кальциноз, подагра, образование камней в почках, печени и т. д.

Основные вопросы темы

1. Дисперсные системы, их особенности и классификация.
2. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем. Седиментация.
3. Оптические свойства коллоидных систем. Опалесценция.
4. Строение коллоидных частиц.
5. Методы получения и очистки коллоидных растворов. Пептизация.
6. Строение и механизм двойного электрического слоя частиц золя.
7. Электрокинетический и электротермодинамический потенциалы, возникновение, механизм и факторы, определяющие их.
8. Электрокинетические явления в коллоидных растворах.
9. Электрофорез коллоидных растворов. Факторы, определяющие скорость электрофореза.
10. Белки как полиэлектролиты. Изоэлектрическое состояние и изоэлектрическая точка белков. Влияние pH раствора на характер ионизации белков.
11. Электрофорез в растворах белков.
12. Значение электрофореза и электроосмоса в медико-биологических исследованиях и физиотерапевтической практике.
13. Виды и факторы устойчивости коллоидных систем.
14. Коагуляция коллоидных растворов и вызывающие ее факторы.
15. Коагуляция коллоидных растворов электролитами. Порог коагуляции.
16. Кинетика и механизм коагуляции коллоидных растворов.
17. Процессы коагуляции при очистке питьевой и сточных вод.
18. Коллоидная защита и ее значение.

Экспериментальные работы

Работа 1. **Получение коллоидных растворов методом конденсации и изучение их оптических свойств**

Цель работы: получить коллоидные растворы методом конденсации; изучить оптические свойства коллоидных растворов.

Реактивы и приборы: аппарат Тиндаля, штатив с пробирками, 0,01н растворы KI, $AgNO_3$, H_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $CuSO_4$, раствор канифоли в спирте, вода.

Задание 1. Получить коллоидные растворы методами физической и химической конденсации (для золей, полученных методом химической конденсации, написать схемы строения мицелл).

Опыт I. Получение золя иодида серебра.

В пробирку на 1/2 налить раствор KI и прилить к нему по каплям при встряхивании раствор $AgNO_3$ до появления опалесцирующего золя AgI (легкой светящейся мути):

$$KI + AgNO_3 \rightarrow AgI\downarrow + KNO_3.$$

Опыт II. Получение золя серы.

К раствору $Na_2S_2O_3$ (1/2 пробирки) прилить 4–5 капель раствора H_2SO_4. При стоянии полученного раствора медленно (!) образуется опалесцирующий золь серы:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow S\downarrow + Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O.$$

Опыт III. Получение золя гексацианоферрата (II) меди.

К раствору $K_4[Fe(CN)_6]$ (1/2 пробирки) прилить по каплям при встряхивании раствор $CuSO_4$ до образования золя красно-кирпичного цвета:

$$K_4[Fe(CN)_6] + 2CuSO_4 = Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 2K_2SO_4.$$

Опыт IV. Получение золя канифоли методом замены растворителя.

К воде (1/2 пробирки) добавить 1–2 капли спиртового раствора канифоли и энергично встряхнуть пробирку. Образуется молочно-белый золь, так как канифоль в воде нерастворима.

Сделать вывод о методах получения золя в опытах I–III и в опыте IV.

Задание 2. Изучить оптические свойства полученных коллоидных растворов.

Приготовленную пробирку с водой или раствором электролита, например KI, а также пробирки с полученными коллоидными растворами по очереди поместите через верхнее отверстие в черный ящик, где находится источник света (упрощенный, без фокусирующей линзы, аппарат Тиндаля). Если в пробирке коллоидный раствор, то через боковое отверстие будет видна яркая светящаяся полоса (конус Тиндаля). Полученные результаты оформите в виде следующей таблицы.

Система	**Метод получения и тип реакции**	**Внешний вид золя (цвет, опалесценция)**	**Наличие конуса Тиндаля**	**Вывод**
Раствор электролита				
Золь иодида серебра				
Золь серы				
Золь гексацианоферрата меди				
Золь канифоли				

На основании результатов изучения оптических свойств полученных растворов сделайте вывод, являются ли они коллоидными и почему.

Работа 2. Изучение коагулирующего действия электролитов на золь, определение знака заряда частиц золя. Проверка защитных свойств желатина.

Цель работы: экспериментально определить пороги коагуляции электролитов по отношению к данному золю, а также знак заряда частиц золя по значениям порогов коагуляции; экспериментально подтвердить, что растворы белка (желатина) повышают порог коагуляции, т. е. оказывают защитное действие.

Реактивы и приборы: золь гидроксида железа, 0,7 М раствор KCl, 0,01 М раствор K_2SO_4, 0,001 М раствор K_3PO_4, 0,1% раствор желатина, колбы для титрования, бюретки, пипетки Мора на 10 мл.

Задание 1. Определить пороги коагуляции данных электролитов по отношению к золю гидроксида железа (III).

В три колбы для титрования (по одной для каждого электролита) перенесите пипеткой Мора по 10 мл раствора золя гидроксида железа (III). Каждую колбу с раствором золя оттитруйте соответственно растворами электролитов KCl, K_2SO_4, K_3PO_4 до появления мути или посветления окраски раствора. Муть заметна при сравнении с исходным золем и должна быть одинакова во всех трех колбах.

Рассчитайте порог коагуляции γ для каждого электролита по формуле:

$$\gamma = \frac{V \cdot C \cdot 1000}{V_0},$$

где C — концентрация электролита, моль/л; V — объем раствора электролита, мл; V_0 — объем раствора золя, мл; γ — порог коагуляции, ммоль/л.

Данные опыта и результаты расчетов оформите в виде следующей таблицы.

Номер опыта	Раствор электролита для титрования	Объем золя, мл	Концентрация электролита, моль/л	Объем электролита, мл	Порог коагуляции, ммоль/л
1	KCl	10	0,7		
2	K_2SO_4	10	0,01		
3	K_3PO_4	10	0,001		

Задание 2. Определить знак заряда частиц золя гидроксида железа (III) по значениям порогов коагуляции.

Найдите соотношения порогов коагуляции электролитами, полученными в задании 1:

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = \quad .$$

На основании полученных данных сделайте вывод о знаке заряда иона-коагулянта, а также укажите знак заряда частиц золя гидроксида железа (III).

Задание 3. Проверить защитные свойства желатина.

В колбу внесите пипеткой Мора 10 мл раствора золя и 0,5 мл 0,1% раствора желатина. Оттитруйте полученный раствор раствором KCl, сравнивая степень мутности с таким же раствором в задании 1. Рассчитайте порог коагуляции раствора KCl по отношению к золю гидроксида железа после добавления желатина ($\gamma_ж$) и определите, во сколько раз увеличился порог коагуляции золя после добавления желатина: $\gamma_ж / \gamma_1 =$.

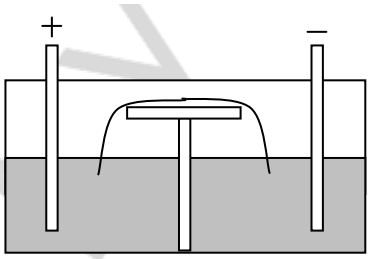
На основании результатов изменения порога коагуляции после добавления желатина, сделайте вывод о защитных свойствах последнего и объясните механизм его защитного действия.

Работа 3. Электрофорез аминокислот на бумаге.

Цель работы: разделить смесь аминокислот методом электрофореза на бумаге; на основании электрофореграммы определить знак заряда аминокислот в данной среде.

Реактивы и приборы: прибор для электрофореза аминокислот, полоски хроматографической бумаги типа *FN*–15, буферный раствор с pH = 9,24, растворы аспарагиновой кислоты и аргинина, красящий раствор Баролье, сушильный шкаф.

Порядок выполнения работы предусматривает несколько этапов ее.



1. На середине полоски хроматографической бумаги простым карандашом начертите легкую поперечную линию (метку) и по обе стороны от нее на расстоянии ~7 см поставьте знаки «+» и « –».

2. В чашку Петри налейте буферный раствор с pH 9,24 и смочите им полоску бумаги так, чтобы концы ее оставались сухими. Избыток буфера удалите с бумаги, слегка просушив ее между листами фильтровальной бумаги.

3. С помощью пипетки нанесите на метку 0,05 мл (1 капля) смеси аминокислот в виде тонкой полоски.

4. Поместите полоску бумаги в прибор для электрофореза на подставку, чтобы знаки заряда на приборе совпали со знаками на бумаге. Проверьте, чтобы сухие концы полоски бумаги полностью смочились раствором буфера. Закройте прибор крышкой и далее работайте строго по инструкции (!) к данному прибору, проявляя осторожность, так как он работает при высоком напряжении.

5. По окончании электрофореза (~25 мин) выключите прибор, достаньте бумагу и, срезав смоченные концы, поместите ее на подставку в сушильный шкаф на 5–7 мин при 80°С.

6. Высушенную бумагу смочите налитым в чашку Петри красящим раствором и, не промокая, снова сушите 5–10 мин до появления окрашенных полос: фиолетовой (аспарагин) и розовой (аргинин).

7. Полученную электрофореграмму подклейте в тетрадь, указав название каждой аминокислоты.

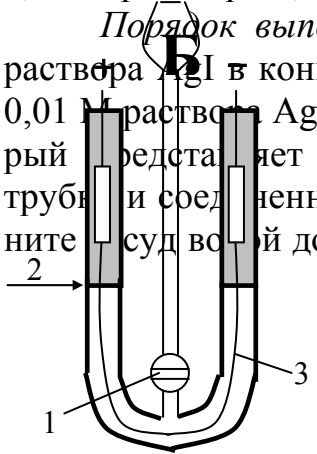
На основании полученной электрофореграммы сделайте вывод о знаках заряда аргинина и аспарагина в данной среде, а также укажите, у какой аминокислоты бóльшая скорость электрофореза и почему.

Работа 4. Определение знака заряда частиц золя и величины дзета-потенциала методом электрофореза.

Цель работы: определить знак заряда частиц золя и измерить величину ξ-потенциала методом электрофореза коллоидных растворов.

Реактивы и приборы: прибор для электрофореза коллоидных растворов; 0,01 М раствор KI, 0,01 М раствор $AgNO_3$, линейка, колба.

Порядок выполнения работы следующий. Для получения коллоидного раствора AgI в конической колбе смешайте 20 мл 0,01 М раствора KI и 14 мл 0,01 М раствора $AgNO_3$. Электрофорез проводится в стеклянном приборе, который представляет собой сообщающийся сосуд, состоящий из *U*-образной трубки и соединенной с ней воронки *Б* с краном *1*. При открытом кране заполните сосуд водой до уровня крана. Перекройте кран и налейте по стенке приго-



товленный золь в воронку так, чтобы в трубку не попали пузырьки воздуха. Осторожно приоткройте кран, чтобы золь медленно заполнил оба колена прибора на 1/3 его объема, закройте кран. Вода при этом займет верхнюю часть *U*-образной трубки.

Следите, чтобы граница между золем и водой была четкой. Это достигается при очень медленном вливании золя через кран. Границу золя *2* отметьте карандашом по стеклу в обоих коленах и вставьте в них электроды так, чтобы их концы оказались в водном слое на 3–4 см выше границы раздела. Электроды присоедините к клеммам источника постоянного тока, согласно инструкции (!) к прибору. Когда граница сместиться на 1–1,5 см относительно первоначального положения, прибор выключите и отметьте время электрофореза в секундах.

Запишите направление смещения границы золя и по нему определите заряд частиц золя.

Гибкой проволокой отметьте расстояние между помещенными в раствор концами электродов по линии *3*, а по вольтметру определите напряжение на клеммах. Полученные данные оформите в виде следующей таблицы и рассчитайте электрофоретическую подвижность:

- смещение границы золя *S*, м: $S =$
- время электрофореза *t*, с: $t =$
- расстояние между электродами *L*, м: $L =$
- напряжение на клеммах *E*, В: $E =$
- линейная скорость перемещения границы золя *V*, м/с: $V = S/t =$
- напряженность электрического поля *H*, В/м: $H = E/L =$
- электрофоретическая подвижность *u*, м^2/с·В: $u = V/H =$

Затем рассчитайте электрокинетический потенциал ξ, В:

$$\xi = \frac{u \cdot k \cdot p \cdot \text{з}}{\text{е}} \cdot Б = \quad ,$$

где $k = 6$; η (воды) = $1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м^2; ε (воды) = 81 при 20°С; $Б$ — коэффициент для перевода электростатических единиц в единицы СИ, равен $\frac{1}{9 \cdot 10^9}$.

Тестовый самоконтроль

1. Укажите верные утверждения:

а) при растворении хлорида натрия в воде можно получить коллоидный раствор;

б) коллоидный раствор — термодинамически неустойчивая система;

в) дисперсная система — это гетерогенная система, состоящая из дисперсной фазы и дисперсионной среды;

г) размеры частиц дисперсной фазы золя (коллоидного раствора) более 100 нм.

2. Укажите свойства, характеризующие коллоидные растворы:

а) низкое осмотическое давление;

б) светорассеяние;

в) для частиц дисперсной фазы характерна седиментация;

г) диффузия частиц дисперсной фазы.

3. Укажите факторы, которые уменьшают скорость диффузии:

а) повышение температуры; б) понижение температуры;

в) увеличение размеров частиц; г) уменьшение вязкости раствора.

4. Укажите, в какой из ниже указанных систем при одинаковой массовой концентрации вещества осмотическое давление ниже:

а) раствор хлорида натрия; б) раствор глюкозы;

в) золь гидроксида железа (III); г) раствор хлорида алюминия.

5. Укажите факторы, от которых зависит скорость седиментации:

а) размер частиц дисперсной фазы; б) вязкость дисперсионной среды;

в) плотность дисперсионной среды; г) плотность дисперсной фазы.

6. Коллоидным растворам наиболее характерно оптическое свойство:

а) отражение; б) поглощение; в) дифракция; г) рассеивание.

7. Основу (агрегат) коллоидной частицы (мицеллы) составляют микрокристаллы:

а) труднорастворимого электролита;

б) хорошорастворимого электролита;

а на поверхности агрегата адсорбируются ионы электролита взятого:

в) в избытке; г) в недостатке.

8. Золь карбоната кальция получен при смешивании растворов нитрата кальция и карбоната калия в равных объемах. Укажите, какой заряд имеют гранулы золя, если концентрация $Ca(NO_3)_2$ выше концентрации K_2CO_3:

а) положительный; б) отрицательный; в) нейтральный.

9. Золь карбоната бария получен при смешивании раствора хлорида бария, взятого в избытке, с раствором карбоната аммония. Для мицеллы полученного золя:

А. Агрегат состоит из микрокристаллов:

а) $BaCl_2$; б) $(NH_4)_2CO_3$; в) NH_4Cl; г) $BaCO_3$.

Б. Потенциалопределяющими ионами являются:

а) CO_3^{2-}; б) Cl^-; в) Ba^{2+}; г) NH_4^+.

В. Схема ядра имеет вид:

а) $[mBaCO_3]\cdot n\,CO_3^{2-}$; б) $[mBaCO_3]\cdot 2nCl^-$;

в) $[mBaCO_3]\cdot 2n\,NH_4^+$; г) $[mBaCO_3]\cdot nBa^{2+}$.

Г. Противоионами являются ионы:

а) Ba^{2+}; б) Cl^-; в) CO_3^{2-}; г) NH_4^+.

Д. Схема адсорбционного слоя:

а) nBa^{2+}; б) $2nCl^-$; в) $nBa^{2+}\cdot(2n-x)Cl^-$;

г) $2nCl^-\cdot(n-x)Ba^{2+}$; д) $n\,CO_3^{2-}\cdot(2n-x)\,NH_4^+$; е) $n\,CO_3^{2-}$.

Е. Схема гранулы имеет вид:

а) $\{[mBaCO_3]\cdot nBa^{2+}\cdot(2n-x)Cl^-\}^{x+}$; б) $\{[mBaCO_3]\cdot 2nCl^-\cdot(n-x)Ba^{2+}\}^{2x-}$;

в) $\{[mBaCO_3]\cdot nBa^{2+}\cdot(2n-x)Cl^-\}^{x-}$; г) $\{[mBaCO_3]\cdot n\,CO_3^{2-}\cdot(2n-x)\,NH_4^+\}^{x-}$.

Ж. Заряд гранулы:

Репозиторий ВГМУ

а) положительный; б) отрицательный; в) нейтральный.

З. Диффузный слой состоит из ионов:

а) Ba^{2+}; б) NH_4^+; в) Cl^-; г) CO_3^{2-}.

И. Схема мицеллы:

а) $\{[mBaCO_3] \cdot 2nCl^- \cdot (n-x)Ba^{2+}\}^{2x-} \cdot xBa^{2+}$;

б) $\{[mBaCO_3] \cdot n\,CO_3^{2-} \cdot (2n-x)\ NH_4^+\}^{x-} \cdot x\,NH_4^+$;

в) $\{[mBaCO_3] \cdot nBa^{2+} \cdot (2n-x)Cl^-\}^{x-} \cdot xCl^-$;

г) $\{[mBaCO_3] \cdot nBa^{2+} \cdot (2n-x)Cl^-\}^{x+} \cdot xCl^-$.

10. При смешивании растворов нитрата серебра и хлорида натрия в равных объемах образовался золь хлорида серебра, гранулы которого заряжены положительно. Концентрация исходных электролитов:

а) больше в растворе $AgNO_3$; б) больше в растворе NaCl;

в) меньше в растворе NaCl; г) одинаковая.

11. Для получения устойчивых коллоидных растворов (золей) необходимы следующие условия:

а) размеры частиц дисперсной фазы 1–100 нм;

б) хорошая растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде;

в) плохая растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде;

г) наличие стабилизатора (небольшой избыток электролита).

12. Укажите дисперсионные методы получения коллоидных растворов:

а) метод замены растворителя; б) пептизация;

в) химическое окисление; г) механическое дробление.

13. Укажите, какой ион выступает в качестве пептизатора при добавлении к свежеосажденному осадку гидроксида алюминия небольшого количества азотной кислоты:

а) AlO^+; б) OH^-; в) H^+; г) NO_3^-.

14. Укажите, на каких из указанных ниже свойствах основаны методы очистки коллоидных растворов:

а) размеры частиц дисперсной фазы больше размеров частиц примесей;

б) концентрация частиц дисперсной фазы больше концентрации частиц примесей;

в) диффузия частиц дисперсной фазы через мембрану;

г) диффузия частиц примесей через мембрану.

15. Величина электротермодинамического потенциала частиц золя определяется:

а) количеством потенциалопределяющих ионов в адсорбционном слое;

б) количеством противоионов только в диффузном слое;

в) количеством противоионов только в адсорбционном слое;

г) общим количеством противоионов в адсорбционном и диффузном слоях.

16. Электрокинетический потенциал частиц коллоидного раствора возникает:

Репозиторий БГМУ

а) между потенциалопределяющими ионами адсорбционного слоя и всеми противоионами;

б) между ионами адсорбционного слоя и противоионами диффузного слоя;

в) между агрегатом и потенциалопределяющими ионами адсорбционного слоя;

г) между гранулой и диффузным слоем.

17. Укажите верные утверждения:

а) величина заряда гранулы может меняться, так как противоионы диффузного слоя могут переходить в адсорбционный слой и наоборот;

б) чем больше противоионов в диффузном слое, тем больше величина заряда гранулы;

в) электроосмос – это движение молекул дисперсионной среды относительно дисперсной фазы в электрическом поле;

г) потенциал протекания возникает при проталкивании под давлением золя через капилляр.

18. Скорость электрофореза частиц коллоидного раствора увеличивается:

а) с увеличением величины дзета-потенциала;

б) с уменьшением величины дзета-потенциала;

в) с уменьшением вязкости дисперсионной среды;

г) с увеличением напряженности электрического поля.

19. При сливании равных объемов 0,008 М раствора $AgNO_3$ и 0,0096 М раствора NaCl образовался золь хлорида серебра, схема строения мицеллы которого имеет вид:

а) $\{[mAgCl]\cdot nCl^{-}\cdot(n\text{-}x)\cdot Na^{+}\}^{x-}\cdot xNa^{+}$;

b) б) $\{[mAgCl]\cdot nNa^{+}\cdot(n\text{-}x)\cdot Cl^{-}\}^{x+}\cdot xCl^{-}$;

в) $\{[mAgCl]\cdot nAg^{+}\cdot(n\text{-}x)\cdot NO_3^{-}\}^{x+}\cdot x\,NO_3^{-}$;

а при электрофорезе гранулы вышеуказанного золя:

г) перемещаются к катоду;

д) перемещаются к аноду;

е) остаются неподвижными.

20. Укажите верные утверждения:

а) в водных растворах аминокислоты находятся в виде биполярных ионов;

б) суммарный заряд аминокислоты в растворе зависит от соотношения числа амино- и карбоксильных групп в молекуле и от pH среды;

в) разделение аминокислот, белков методом электрофореза основано на их способности принимать определенный знак заряда в зависимости от pH среды;

г) в электрическом поле при pH среды равном ИЭТ белок перемещается к катоду.

21. В щелочной среде аминокислота участвует в превращении:

а) $NH_3^{+} - R - COO^{-} + OH^{-} \rightleftharpoons NH_3^{+} - R - COOH$;

б) $NH_3^{+} - R - COO^{-} + OH^{-} \rightleftharpoons NH_2 - R - COO^{-} + H_2O$;

в) $NH_3^{+} - R - COO^{-} + OH^{-} \rightleftharpoons NH_2 - R - COOH$;

Репозиторий БГМУ

и при этом суммарный заряд вышеуказанной аминокислоты:

г) отрицательный; д) положительный; е) нейтральный.

22. Для диаминомонокарбоновой аминокислоты значение ИЭТ соответствует:

а) слабокислой среде; б) нейтральной среде; в) слабощелочной среде.

23. При разделении белков (α-глобулин с ИЭТ = 4,8, альбумин с ИЭТ = 4,64, γ-глобулин с ИЭТ = 6,4) методом электрофореза использовали буферный раствор с pH = 4,9. Укажите белки, которые двигались к аноду:

а) α-глобулин; б) альбумин; в) γ-глобулин;

укажите, у какого из вышеуказанных белков в этой среде скорость электрофореза будет больше:

г) α-глобулин; д) альбумин; е) γ-глобулин.

24. Желатин с ИЭТ равной 4,7 помещен в раствор, в котором концентрация H^+-ионов в 100 раз больше, чем в воде. При электрофорезе в этом растворе молекулы желатина будут перемещаться:

а) к катоду; б) к аноду ; в) не будут перемещаться.

25. Кинетическая устойчивость коллоидных растворов уменьшается:

а) с уменьшением температуры;

б) увеличением вязкости дисперсионной среды;

в) увеличением температуры;

г) с уменьшением степени дисперсности частиц дисперсной фазы.

26. Укажите факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем:

а) наличие ионной оболочки частиц;

б) наличие диффузного слоя;

в) наличие сольватной (гидратной) оболочки частиц;

г) степень дисперсности частиц дисперсной фазы.

27. Механизм коагуляции коллоидных растворов электролитами связан:

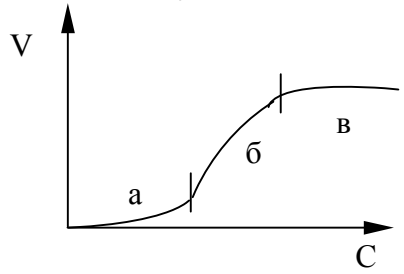
а) со сжатием ионной оболочки частиц дисперсной фазы;

б) с увеличением толщины диффузного слоя частиц;

в) уменьшением величины дзета-потенциала частиц;

г) с увеличением величины заряда частиц.

28. Укажите, какие участки кривой кинетики коагуляции коллоидного раствора электролитом соответствуют явной коагуляции:



Репозиторий БГМУ

29. Укажите, какой электролит следует взять в избытке при сливании растворов $Ba(NO_3)_2$ и Na_2SO_4, чтобы получить золь сульфата бария с положительнозаряженными гранулами:

а) $Ba(NO_3)_2$; б) Na_2SO_4;

коагуляцию вышеуказанного золя можно вызвать ионами:

в) Cl^-; г) Al^{3+}.

30. Чтобы вызвать коагуляцию, к 5 мл золя гидроксида железа (III) потребовалось добавить 1 мл 0,005 М раствора сульфата калия. Порог коагуляции данного электролита по отношению к золю $Fe(OH)_3$ равен:

а) 0,001 ммоль/л; б) 0,001 моль/л; в) 1,0 моль/л; г) 1,0 ммоль/л.

31. Укажите, какой из электролитов будет иметь наименьший порог коагуляции по отношению к золю $Fe(OH)_3$ с положительнозаряженными гранулами:

а) KNO_3; б) $MgSO_4$; в) $AlCl_3$; г) K_3PO_4.

32. Укажите, какой знак заряда имеют гранулы золя, полученного путем смешивания растворов $CuSO_4$ и $(NH_4)_2S$, если пороги коагуляции электролитов KCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$ по отношению к этому золю соответственно равны 50; 0,72; 0,093 ммоль/л:

а) положительный; б) отрицательный.

33. Рассчитайте защитное действие желатина по отношению к золю гидроксида алюминия ($\gamma_ж/\gamma$), если на титрование 10 мл золя без желатина до появления мути ушло 2,3 мл 0,01 М раствора K_2SO_4, а с желатином — 5,0 мл этого же раствора:

а) 0,005; б) 0,0023; в) 2,17; г) 0,46.

34. Повысить устойчивость гидрозоля можно добавлением к нему:

а) глюкозы; б) белка; в) декстрина; г) нитрата кальция.

ЗАДАЧИ

1. При взаимодействии растворов $AICI_3$ и NaOH получен золь $Al(OH)_3$ с положительно заряженными гранулами. Определите, какой электролит взят в избытке при его получении и запишите схему строения мицеллы золя.

2. Свежеосажденный осадок гидроксида железа (III) обработали небольшим количеством соляной кислоты, недостаточным для полного растворения осадка. При этом образовался золь $Fe(OH)_3$. Напишите формулу мицеллы золя гидроксида железа, учитывая, что в электрическом поле частицы золя перемещаются к катоду. Каким методом получен данный золь?

3. Золь сульфида железа получен при смешивании растворов $(NH_4)_2S$ и $FeCl_2$ в равных объемах. В электрическом поле гранулы перемещались к катоду. Одинакова ли концентрация исходных растворов электролитов? Напишите схему строения мицеллы и назовите ее составные части.

4. Альбумин яйца, изоэлектрическая точка которого 4,8, помещен в раствор, в котором концентрация OH^--ионов в 100 раз меньше, чем в воде. Как за-

Репозиторий БГМУ

ряжен альбумин в растворе? К какому электроду — катоду или аноду — будет двигаться белок в электрическом поле?

5. Изоэлектрические точки α-, β- и γ-глобулинов крови равны соответственно 4,8; 5,2 и 6,4. Какой заряд имеют эти белки в крови здорового человека? У какого из глобулинов величина заряда больше? Ответ поясните.

6. В растворе содержится два белка, изоэлектрические точки которых 4,7 и 8,8. К какому электроду они будут перемещаться при электрофорезе в буферном растворе с pH=7,9. Какой из указанных белков в этой среде (при прочих равных условиях) будет перемещаться быстрее к соответствующему электроду и почему?

7. При сливании растворов $AgNO_3$ и K_2CrO_4 получен золь Ag_2CrO_4 с отрицательно заряженными гранулами. Определите, какой электролит взят в избытке при его получении и запишите схему строения мицеллы этого золя. Расположите в ряд по увеличению пороги коагуляции электролитов $MgSO_4$, $Al(NO_3)_3$ и $K_4[Fe(CN)_6]$ по отношению к этому золю.

8. Пороги коагуляции для электролитов KCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$ по отношению к некоторому золю соответственно равны 50, 0,72; 0,093 ммоль/л. Какие ионы указанных солей — катионы или анионы — вызывают коагуляцию данного золя ? Какой знак заряда имеют гранулы золя?

9. В три колбы налито по 100 мл золя $Fe(OH)_3$. Чтобы вызвать явную коагуляцию золя, потребовалось добавить в первую колбу 10,5 мл 1 М раствора KCl, во вторую — 62,5 мл 0,01 М раствора Na_2SO_4, в третью — 37,0 мл 0,001 М Na_3PO_4. Вычислите пороги коагуляции для данных электролитов по отношению к золю гидроксида железа (III) и определите знак заряда частиц золя.

10. Вычислите скорость и электрофоретическую подвижность частиц коллоидной платины, если величина дзета-потенциала равна 60 мВ, разность потенциалов между электродами 240 В, расстояние между электродами 20 см, вязкость $1 \cdot 10^3$ Н·с/м^2, диэлектрическая постоянная 81. Форма частиц золя цилиндрическая.

Эталоны решения задач

Задача I. Золь хромата серебра получен при смешивании 0,005 М раствора K_2CrO_4 и 0,012 М раствора $BaCl_2$ в равных объемах. Напишите схему строения мицеллы золя и укажите знак заряда ее гранул.

Решение

Составьте уравнение реакции, лежащей в основе получения золя:

$$K_2CrO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaCrO_4\downarrow + 2KCl.$$

Так как $C(BaCl_2) > C(K_2CrO_4)$, то при равных объемах растворов количество $BaCl_2$ больше количества K_2CrO_4 ($0{,}012 \cdot V > 0{,}005 \cdot V$). Следовательно, в избытке находится $BaCl_2$.

Агрегат мицеллы золя образуют микрокристаллы плохо растворимого $BaCrO_4$. По правилу Панета–Фаянса, на поверхности агрегата будут адсорбиро-

ваться потенциалопределяющие ионы, родственные веществу агрегата и находящиеся в растворе в избытке. В нашем случае — это $n\mathrm{Ba}^{2+}$.

Противоионами будут также находящиеся в избытке $2n\mathrm{Cl}^-$, которые распределяться следующим образом: $(2n–x)\mathrm{Cl}^-$ будут находиться в адсорбционном слое, а остальные $x\mathrm{Cl}^-$ — в диффузном.

Схема строения мицеллы золя будет иметь следующий вид:

$$\{[m\mathrm{BaCrO_4}] \cdot n\mathrm{Ba}^{2+} \cdot (2n–x)\mathrm{Cl}^-\}^{x+} \cdot x\mathrm{Cl}^-.$$

Гранула мицеллы, заключенная в фигурные скобки, имеет положительный заряд, т. е. знак заряда потенциалопределяющих ионов Ba^{2+}.

Задача 2. Гранулы золя иодида серебра, полученного путем смешивания растворов AgNO3 и KCl, имеют отрицательный заряд. Какой из данных электролитов взят в избытке? Напишите формулу мицеллы.

Решение

Золь получен по следующему уравнению реакции:

$$\mathrm{AgNO_3} + \mathrm{KCl} \rightarrow \mathrm{AgCl}\downarrow + \mathrm{KNO_3},$$

из чего следует, что агрегатом является малорастворимый иодид серебра AgCl.

Так как гранула имеет отрицательный заряд, то потенциалопределяющими ионами, по правилу Панета–Фаянса, будут отрицательные ионы, входящие в состав агрегата, т. е. Cl^--ионы. Следовательно, в избытке взят раствор KCl, содержащий эти ионы.

Формула мицеллы будет иметь следующий вид:

$$\{[m\mathrm{AgCl}] \cdot n\mathrm{Cl}^- \cdot (n–x)\cdot\mathrm{K}^+\}^{x–} \cdot x\mathrm{K}^+.$$

Задача 3. Заряд частиц золя гидроксида железа (III) положительный. Какой из электролитов — KCl, $\mathrm{Fe_2(SO_4)_3}$, $\mathrm{CaCl_2}$, $\mathrm{AlCl_3}$ — будет иметь наименьший порог коагуляции по отношению к данному золю?

Решение

Так как частицы имеют положительный заряд, то согласно правилу Щульце–Гарди, коагуляцию золя будут вызывать ионы, имеющие противоположный знак заряда, т. е. анионы электролитов (Cl^- или $\mathrm{SO_4^{2-}}$). И чем выше величина заряда иона-коагулятора, тем сильнее коагулирующее действие электролита, а порог коагуляции меньше. Следовательно, наименьший порог коагуляции будет у $\mathrm{Fe_2(SO_4)_3}$, так как заряд сульфат-иона выше заряда хлорид-иона.

Задача 4. Электролиты KCl, $\mathrm{K_2SO_4}$, $\mathrm{K_3PO_4}$ по отношению к золю гидроксида железа (III) имеют следующие пороги коагуляции: 7,1; 0,099 и 0,01 ммоль/л. Какой знак заряда имеют частицы золя?

Решение

По условию задачи пороги коагуляции электролитов KCl, $\mathrm{K_2SO_4}$, $\mathrm{K_3PO_4}$ соотносятся следующим образом: $\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = 7{,}1 : 0{,}099 : 0{,}01 = 740 : 10 : 1$.

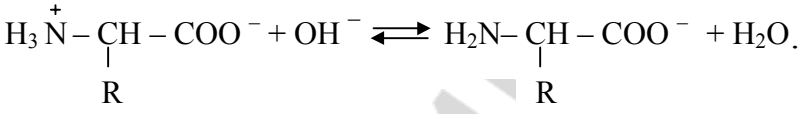
Это соотношение близко к теоретическому соотношению порогов коагуляции (730 : 11 : 1). Следовательно, коагуляцию вызывают *ионы одного знака, но разной величины заряда.* В нашем случае — это Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}. Поскольку коагуляцию вызывают анионы, то знак заряда частиц золя положительный.

*Задача 5***.** Пепсин желудочного сока (ИТЭ=2,0) помещен в буферный раствор, в котором концентрация H^+-ионов в 1000 раз больше, чем в чистой воде. К какому электроду будет перемещаться белок при электрофорезе в этом растворе?

Решение

Концентрация H^+-ионов в воде равна 10^{-7} моль/л. Следовательно, в данном растворе $[H^+] = 10^{-7} \cdot 1000 = 10^{-4}$ моль/л. Отсюда, pH среды $= -\lg 10^{-4} = 4$.

Поскольку pH среды больше ИТЭ (4>2), молекула белка в данной среде приобретает отрицательный заряд, согласно следующему уравнению:



Белок, имея отрицательный заряд, в электрическом поле будет перемещаться к аноду.

Глава IV.
Грубодисперсные системы

Грубодисперсными системами называются дисперсные системы с размерами частиц дисперсной фазы 10^{-6}–10^{-4} м. В зависимости от агрегатного состояния фазы и среды их классифицируют на суспензии (тв/ж), эмульсии (ж/ж), аэрозоли (тв/г, ж/г) и др.

Частицы дисперсной фазы в грубодисперсных системах имеют большой размер (видны даже в микроскопе), поэтому данные системы резко отличаются по молекулярно-кинетическим и оптическим свойствам от коллоидных растворов. Увеличение степени дисперсности частиц приводит к резкому уменьшению интенсивности броуновского движения и, следовательно, значительному уменьшению скорости диффузии, а также увеличению скорости седиментации. В некоторых системах, например, в суспензиях, броуновское движение, диффузия и осмос практически не наблюдаются, зато им характерна седиментация. При прохождении света через эти системы возникает не опалесценция, а только мутность, поскольку световые лучи в основном преломляются и отражаются, а не рассеиваются.

СУСПЕНЗИИ

Суспензии — это грубодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой, в которых размеры частиц дисперсной фазы больше, чем в коллоидных системах, т. е. в пределах 10^{-6}–10^{-4} м. Системы с размерами частиц большими чем 10^{-4} м называют *взвесями*, например, взвесь глины в воде.

Примерами суспензий являются почва (при достаточном содержании в ней влаги), растворы цемента, извести, металлов, пигментов в органических жидкостях (краски). В фармакологии часто лекарственные препараты выпускают в виде суспензий или паст (высококонцентрированные суспензии).

Методы получения и стабилизации суспензий в основном не отличаются от методов получения коллоидных растворов.

Седиментационная устойчивость суспензий обычно очень мала вследствие крупных размеров частиц дисперсной фазы. Твердые частицы в суспензиях могут находиться во взвешенном состоянии и продолжительное время, не оседая под действием силы тяжести, при условии, что плотность дисперсионной среды выше ее вязкости или значительно больше плотности дисперсной фазы. Помимо седиментации, для суспензий характерна флотация — всплывание твердых частиц. Это происходит в том случае, если в водных растворах поверхность частиц покрыта гидрофобным слоем ПАВ.

Агрегативная устойчивость суспензий очень близка по свойствам к агрегативной устойчивости золей. Основными факторами ее устойчивости являются наличие у частиц ионной оболочки (ДЭС) и диффузного слоя, а также сольватной оболочки противоионов диффузного слоя, что достигается присутствием в системе стабилизатора. Повысить устойчивость суспензии возможно также добавлением ВМС.

Повышение концентрации частиц дисперсной фазы до предельно возможной величины в агрегативно устойчивых суспензиях приводит к образованию высококонцентрированных суспензий, называемых *пастами.* Как и исходные суспензии, пасты агрегативно устойчивы в присутствии достаточного количества сильных стабилизаторов, когда частицы в них хорошо сольватированы и разделены тонкими пленками жидкости, являющейся дисперсионной средой. Поскольку в пастах дисперсионная среда практически полностью связана в сольватные (гидратные) оболочки, то отсутствие свободной жидкости придает таким системам высокую вязкость и некоторую механическую прочность.

Коагуляцию суспензий, как и золей, можно вызвать различными способами: фильтрованием, центрифугированием, флотацией, добавлением электролита, изменением pH среды или взаимной коагуляцией, что используется при очистке воды.

ЭМУЛЬСИИ

Эмульсии — это грубодисперсные системы, в которых дисперсной фазой и дисперсионной средой являются две несмешивающиеся (т. е. разные по полярности) или смешивающиеся ограниченно жидкости. Причем, одна из жид-

костей (фаза) распределена в другой (среда) в виде мельчайших капель — от невидимых (10^{-7} м) до видимых глазом. Одна из этих жидкостей полярна и называется «водой», а другая — неполярна (или малополярна) и называется «маслом». Полярной жидкостью обычно бывает вода.

В зависимости от природы дисперсной фазы и дисперсионной среды эмульсии классифицируют на два типа:

– *прямые (I рода)* эмульсии, имеющие неполярную дисперсную фазу («масло») и полярную дисперсионную среду («вода»); их обозначают М/В;

– *обратные (II рода)* эмульсии, имеющие полярную дисперсную фазу и неполярную дисперсионную среду; их обозначают В/М.

Тип полученной эмульсии (т. е. какая жидкость будет дисперсной фазой) определяется не количеством жидкости в растворе, а в первую очередь природой стабилизатора (эмульгатора). То есть можно получить эмульсию, где дисперсная фаза будет составлять до 99% объема. Это является отличительной особенностью эмульсий.

В зависимости от концентрации частиц дисперсной фазы эмульсии делят:

– *на разбавленные* (содержание фазы не более 0,1% от объема эмульсии);

– *концентрированные* (содержание фазы 0,1–74% от объема);

– *высококонцентрированные* (содержание фазы более 74% от объема).

Граница между двумя последними видами эмульсий определяется тем, что частицы сохраняют сферическую форму вплоть до объемной доли 74%, что соответствует плотнейшей упаковке. Дальнейшее увеличение концентрации капель связано с деформацией частиц дисперсной фазы, приводящей к появлению новых свойств. В таких эмульсиях капли имеют форму многогранников, а дисперсионная среда располагается в виде тонких прослоек жидкости между деформированными каплями.

При концентрации свыше 90% эмульсии приобретают свойства гелей, поэтому их называют желатинированными. Они не обладают текучестью и не способны к седиментации. Эмульсии, в которых достигнута максимально возможная концентрация, называются *предельно-концентрированными.*

От концентрации дисперсной фазы зависят основные свойства эмульсий (например, устойчивость) и методы их стабилизации.

Получение эмульсий. Эмульсии получают методами диспергирования или конденсации. Тип полученной эмульсии зависит, как уже отмечалось, *в основном от природы эмульгатора*, а также от порядка смешения жидкостей, техники эмульгирования и способа введения эмульгатора.

На практике чаще используют механическое диспергирование двух жидкостей в присутствии эмульгатора путем встряхивания, перемешивания, воздействия вибрации или ультразвука, а также выдавливания дисперсной фазы через тонкие отверстия в дисперсионную среду под большим давлением. Эмульгирование проводят в коллоидных мельницах, а также в специальных установках — эмульгаторах и роторно-пульсационных аппаратах.

Полученные перечисленными методами эмульсии, а также некоторые природные эмульсии (например, молоко) ввиду больших размеров капель дис-

персной фазы и полидисперсности отличаются седиментационной неустойчивостью. Их хранение и использование затруднительно, так как они расслаиваются. Вторичное уменьшение размеров капель, сопровождающееся выравниванием их размеров, называется *гомогенизацией*. В результате образуются устойчивые высокодисперсные эмульсии с размерами частиц дисперсной фазы порядка 10^{-7} м. Гомогенизированное молоко может храниться, не расслаиваясь, в течение нескольких месяцев.

Высокой устойчивостью отличаются эмульсии, полученные с помощью ультразвука. Но этот метод можно применять не всегда, поскольку ультразвуковые колебания способны изменять природу эмульгатора, что особенно нежелательно при работе с биологическими объектами.

Когда межфазное поверхностное натяжение на границе фаз «вода–масло» снижено изменением температуры или введением эмульгатора до очень малой величины, происходит самопроизвольное эмульгирование — образование эмульсии без внешнего перемешивания. Например, некоторые масла могут самопроизвольно эмульгироваться в воде при наличии 10–40% натриевых мыл. При этом получаются очень высокодисперсные системы, отличающиеся термодинамической устойчивостью от обычных эмульсий (их агрегативная устойчивость временна).

Самопроизвольное эмульгирование играет существенную роль в процессах переваривания и усвоения пищи организмом. Например, при попадании жира в кишечник, вначале происходит самодиспергирование жира под действием содержащихся в желчи холиевых кислот (ПАВ), а затем полученная высокодисперсная система всасывается организмом.

Условия получения устойчивых эмульсий сходны с условиями получения золей:

1. Обе жидкости, образующие эмульсию, должны быть нерастворимы или слаборастворимы друг в друге, т. е. разнополярны.

2. В системе должен присутствовать стабилизатор, который применительно к эмульсиям называется эмульгатором.

3. Дисперсность системы: чем меньше размеры капель (высокодисперсные эмульсии), тем устойчивее эмульсии.

Устойчивость эмульсий. Так как эмульсии являются гетерогенными системами с большой удельной поверхностью раздела фаз, то они термодинамически неустойчивы.

Седиментационная (кинетическая) устойчивость эмульсий, как уже отмечалось, определяется их дисперсностью, различием плотностей жидкостей и вязкостью среды. Эмульсии тем устойчивее, чем меньше размер частиц, чем ближе значения плотностей жидкостей, образующих эмульсию, и чем выше вязкость дисперсионной среды.

Агрегативная неустойчивость (коагуляция) эмульсий проявляется в самопроизвольном образовании агрегатов капель с последующим слиянием (коалесценцией) отдельных капель друг с другом. Если агрегаты капель не сливаются и при определенных условиях снова расходятся, то такой процесс называется флокуляцией.

Агрегативная устойчивость в первую очередь зависит от концентрации частиц дисперсной фазы. Чем меньше число капель в единице объема эмульсии, тем меньше частота их столкновений и тем устойчивее эмульсия. Разбавленные эмульсии могут существовать длительное время, поскольку при малой концентрации частиц вероятность их столкновения мала. Для концентрированных эмульсий требуется эмульгатор.

Эмульгаторы. Природа эмульгатора определяет не только устойчивость, но и тип эмульсии. При эмульгировании всегда одновременно образуются два типа эмульсии — М/В и В/М, и лишь вследствие большей устойчивости «выживает» та эмульсия, которая соответствует природе примененного эмульгатора.

Эмульгаторы делятся на низкомолекулярные ПАВ, высокомолекулярные ПАВ и порошки. По сродству с дисперсионной средой их классифицирую на гидрофильные и гидрофобные. Некоторые примеры различных типов эмульгаторов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Классификация эмульгаторов

Тип эмульгатора	Гидрофильные эмульгаторы для эмульсий типа м/в	Гидрофобные эмульгаторы для эмульсий типа в/м
Порошки	$CaCO_3$, $CaSO_4$, Fe_2O_3, $Fe(OH)_3$, SiO_2, глина и др.	HgI_2, PbO, сажа, графит и др.
Высокомолекулярные ПАВ	Желатин, казеин, альбумин, декстрины, лецитин, холевые кислоты желчи и др.	Смолы, каучук, холестерин и др.
Низкомолекулярные ПАВ	Мыла щелочных металлов: R – COOMe	Мыла щелочноземельных металлов: $(R–COO)_2Me$

Механизм стабилизирующего действия эмульгаторов различен, но есть общие закономерности, которые характеризуются правилом Банкфорта: гидрофильные эмульгаторы (ПАВ, лучше растворимые в воде, чем в «масле», или порошки, смачивающиеся водой) стабилизируют прямые эмульсии (М/В), а гидрофобные эмульгаторы (ПАВ, лучше растворимые в неполярной жидкости, или порошки, смачивающиеся этой жидкостью) способствуют образованию обратных эмульсий (В/М). Другими словами, *дисперсионной средой эмульсии будет жидкость, с которой у эмульгатора большее сродство.*

По одной из современных теорий, молекулы ПАВ, взаимодействуя полярными группами с водой, а углеводородными цепями — с «маслом», образуют по обе стороны от поверхности раздела фаз соответственно гидратный и сольватный слои. Образовавшаяся сольватная или гидратная оболочка не дает капле слиться с другими каплями эмульсии. Соотношение между размерами толщины этих слоев определяет тип эмульгатора, а, следовательно, — и тип эмульсии. Если гидратная оболочка толще сольватной оболочки (т. е. преобладают гидрофильные свойства), то эмульгатор имеет сродство с водной дисперсионной средой и стабилизирует прямую эмульсию. Если толще сольватная оболочка, то стабилизируется обратная эмульсия, поскольку у эмульгатора большее сродство с неполярной дисперсионной средой.

Низкомолекулярные ПАВ с длиной цепи 12–18 атомов углерода проявляют наиболее выраженное эмульгирующее действие. Например, мыла щелочных металлов (R–COONa) стабилизируют прямые эмульсии (рис. 40, *а*) и не могут образовывать устойчивые обратные эмульсии, а мыла щелочноземельных металлов ($(R–COO)_2Ca$) формируют устойчивые обратные эмульсии (рис. 40, *б*) и не стабилизируют прямые эмульсии.

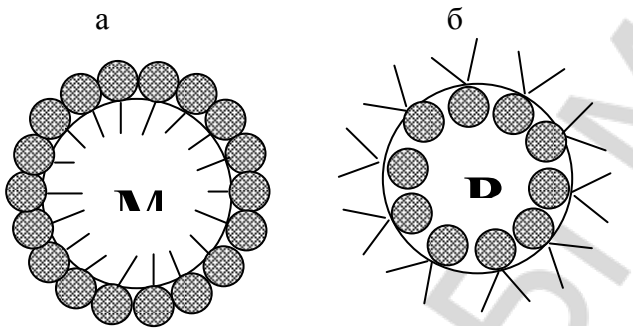


Рис. 40. Типы эмульсий:
а — М/В (стабилизируется гидрофильным эмульгатором); *б*— В/М (стабилизируется гидрофобным эмульгатором)

Механизм стабилизации высокомолекулярными ПАВ аналогичен, но они — менее устойчивые эмульгаторы, чем низкомолекулярные ПАВ.

В зависимости от типа полярной группы (ионогенные или неионогенные) капли эмульсии могут приобретать еще и заряд, что дополнительно стабилизирует ее.

Эмульгирующая способность порошков значительно меньше, чем у ПАВ. Механизм стабилизации эмульсии порошками заключается в образовании на поверхности капли структурно-механического барьера из частиц высокодисперсного порошка, который ограждает капли от сливания. Образуя вокруг капли сплошной слой, частицы порошка располагаются так, чтобы бóльшая часть их находилась в дисперсионной среде. Следовательно, частицы порошка должны лучше смачиваться дисперсионной средой, чем дисперсной фазой, но не намного — иначе сплошная пленка порошка не образуется. Примерами гидрофильных порошков, стабилизирующих прямые эмульсии, являются мел ($CaCO_3$), глина, гипс, некоторые металлы, хорошо смачивающиеся водой. А гидрофобные сажа, графит и многие металлы, лучше смачивающиеся малополярной жидкостью, стабилизируют обратные эмульсии.

Разрушение эмульсии можно вызвать повышением температуры, центрифугированием, фильтрованием через пористый материал и другими физическими методами. Разрушить эмульсию можно и химическим способом, например, добавлением к ней электролита или ПАВ. При этом ПАВ должно быть более поверхностноактивно, чем эмульгатор, и не должно образовывать структурные слои, т. е. сольватные оболочки.

Методы определения типа эмульсий. Тип эмульсий устанавливают на основании различий физико-химических свойств полярной и неполярной жидкостей. Например, кондуктометрический метод основывается на различной электропроводимости полярной и неполярной жидкостей. Более высокие зна-

чения электрической проводимости свидетельствуют о том, что непрерывной жидкостью, т. е. дисперсионной средой, является вода, а тип эмульсии — М/В и, наоборот, для эмульсии типа В/М характерны низкие значения электропроводности, так как дисперсионной средой в этом случае является малополярная органическая жидкость. Данный метод чаще применяется для эмульсий, взятых в малом количестве.

Тип эмульсий можно определить по различной смачиваемости твердой поверхности жидкостью. Эмульсия типа М/В хорошо смачивает гидрофильную (полярную) поверхность, а типа В/М — гидрофобную. Примером может служить смачивание фильтровальной бумаги: если нанесенная на нее капля эмульсии быстро распространяется по поверхности, оставляя небольшую каплю в центре, то дисперсионной средой является вода, а тип эмульсии — М/В. Если эмульсия бумагой не впитывается, то эмульсия — В/М.

В основе метода разбавления (смешивания) лежит способность эмульсии легко разбавляться, т.е. смешиваться с жидкостью, которая является ее дисперсионной средой. Обычно определение проводят с двумя каплями эмульсии, сравнивая их способность слиться с каплей воды и каплей «масла». Если капля эмульсии сливается с каплей воды, но не сливается с каплей «масла», то тип эмульсии М/В и, наоборот, — В/М, если капля эмульсии сливается с каплей «масла». Недостаток метода: возможность перехода дисперсной фазы в дисперсионную среду (см. раздел: Обращение фаз эмульсий).

Метод окрашивания основан на различной растворимости красителей в жидкостях. Водорастворимые (гидрофильные) красители, например, метиленовый синий, окрашивают воду, а маслорастворимые (гидрофобные) красители окрашивают «масло», например, краситель красного цвета судан (III). Эти два красителя аккуратно перемешивают с эмульсией и каплю полученной смеси помещают под микроскоп. Если капли дисперсной фазы будут окрашены в красный цвет, а фон (дисперсионная среда) — в синий, то это эмульсия I рода (М/В). Если же фон окрашен в красный цвет, а капли — в синий, то это эмульсия II рода (В/М),

Обращение фаз эмульсии — это переход эмульсий прямого типа в эмульсию обратного типа и наоборот. Данное свойство характерно только для эмульсий. Практически это явление можно вызвать разными способами: изменением температуры или концентрации эмульсии, добавлением эмульгатора другого типа и т. д. Но наиболее эффективен метод изменения природы эмульгатора путем химического воздействия на него. Например, если при получении эмульсии из воды и жира добавить раствор соли щелочного металла, то образуется эмульгатор, стабилизирующий прямую эмульсию (М/В):

$$2R–COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2R–COONa + CO_2 + H_2O.$$

При добавлении в полученную эмульсию раствора соли щелочноземельного металла гидрофильный эмульгатор превращается в гидрофобный:

$$2R–COONa + CaCl_2 \rightarrow (R–COO)_2Ca + 2NaCl.$$

При этом прямая эмульсия переходит в обратную (рис. 41).

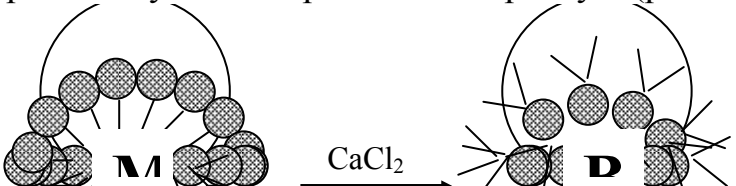


Рис. 41. Изменение типа эмульсии (обращение фаз).
Пояснения в тексте

Значение эмульсий. Примерами природных эмульсий могут служить нефть, млечный сок каучуконосных растений, лимфа, а также яичный желток, молоко и продукты его переработки (майонез, сметана, сливки, сливочное масло, маргарин). К эмульсиям относятся и продукты производства, например, лакокрасочные эмульсии, распыляемые смеси для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве, кремы и мази в парфюмерии, лекарственные препараты.

Эмульсии имеют большое значение в жизни человека. Жиры, к примеру, являются необходимой составной частью питания, но они нерастворимы в водной среде, составляющей основу жизнедеятельности организма. Поэтому организм хорошо усваивает эмульгированные жиры, например, молоко, сливки, сметану и т. д. Другие потребляемые с пищей жиры (растительное масло, животный жир) усваиваются только после перевода их в эмульгированное состояние, вначале в желудке, а затем — в двенадцатиперстной кишке. В желудок также поступает желчь, которая содержит холевые кислоты, являющиеся хорошими эмульгаторами (ПАВ). Под действием этих кислот жиры самопроизвольно эмульгируют, причем перистальтические движения кишечника оказывают диспергирующее действие. Получающаяся в результате прямая высокодисперсная эмульсия легко всасывается через стенки тонких кишок и поступает в лимфу и кровь.

Многие лекарства для лучшей их усвояемости готовят в виде эмульсий. Причем внутрь, как правило, применяют прямые эмульсии (М/В), поскольку во всех биологических жидкостях дисперсионной средой является вода. А для наружного применения (втирания, мази) используют обратные эмульсии (В/М), так как кожа гидрофобна и непроницаема для воды и растворимых в ней препаратов.

АЭРОЗОЛИ

Аэрозолями называются дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой. По агрегатному состоянию фаз и размерам частиц их классифицируют на *туманы* (ж/г) — размеры капель дисперсной фазы 10^{-7}–10^{-5} м; *дымы* (тв/г) — размеры частиц 10^{-9}–10^{-5} м; *пыли* (тв/г) — размеры частиц свыше 10^{-5} м. Дымы являются наиболее высокодисперсными системами и обычно получаются методом конденсации, а пыли — методом диспергирования.

При определенных условиях образуются системы смешанного типа, когда на твердых частицах фазы конденсируется влага. Так возникает «смог» — туман, образующийся на частицах дыма.

Различают аэрозоли, образующиеся естественным путем вследствие различных природных явлений (облака, туман) и искусственным путем — в результате производственной деятельности человека (добыча и переработка руд, угля, измельчение материалов, производство цемента, сжигание топлива и т. д.). Последние в большинстве случаев крайне нежелательны.

Методы получения аэрозолей — конденсация и диспергирование. Чаще используют методы диспергирования: распыление раствора сжатым воздухом с помощью различных пульверизаторов; разбрызгивание жидкостей ультрацентрифугой; разбрызгивание в электрическом поле (промышленное получение лекарственных аэрозолей). Для получения аэрозолей с высокой концентрацией, например, аэрозолей водных растворов антибиотиков, используют разбрызгивание с помощью ультразвука.

Характерной особенностью аэрозолей является незначительная вязкость дисперсионной среды (газа), что обусловливает очень низкую кинетическую устойчивость их, и как следствие, — быстрое осаждение частиц дисперсной фазы. Аэрозолям также свойственна агрегативная неустойчивость. Поэтому возможность их длительного существования связана с высокой дисперсностью и малой концентрацией частиц дисперсной фазы (факторы кинетической устойчивости), а также с их ионизацией (факторы агрегативной устойчивости).

Электрические свойства аэрозолей сильно отличаются от электрических свойств лиозолей (систем с жидкой дисперсионной средой), что объясняется большой разницей между плотностями газов и жидкостей, а также разницей в их диэлектрических свойствах. В отличие от жидкостей, в газовой среде отсутствует электролитическая диссоциация и, как следствие, — возможность образования ДЭС. Поэтому частицы аэрозолей могут приобрести заряд только при столкновении друг с другом или с какой-либо поверхностью, а также при адсорбции ионов, образующихся при ионизации газов под действием ультрафиолетового или радиоактивного излучения из космоса.

В промышленности для получения заряженных аэрозолей концентрации атмосферных ионов недостаточно. Поэтому воздух ионизируют, например, с помощью электрического разряда.

Аэрозоли, как естественные, так и промышленные, наносят большой вред окружающей среде, поэтому большое значение имеют способы их коагуляции. К нарушению устойчивости аэрозолей приводят увеличение концентрации частиц (капель) дисперсной фазы, повышенная влажность среды. На коагуляцию аэрозолей, особенно коагуляцию туманов, сильно влияет изменение температуры.

Ионизация аэрозолей в процессе их получения, с одной стороны, придает им устойчивость, а с другой — способствует очищению газов от частиц дисперсной фазы. Этот принцип лежит в основе действия промышленных установок по очистке дымов и пылей: вначале ионизируют воздух, и при этом частицы дисперсной фазы заряжаются; затем их осаждают на поверхности металлических труб, через которые пропускают аэрозоль. Такие установки называются электрофильтрами.

Роль аэрозолей в природе, в быту и промышленности чрезвычайно велика. Например, влияние облаков и туманов на климат, перенос ветром семян и пыльцы растений, пневматические способы окраски, применение распыленного топлива, борьба с вредителями, внесение удобрений и т. д.

В то же время аэрозоли, образовавшиеся в результате жизнедеятельности человека (пыли, дымы), а также природые арозоли (туманы, смог) крайне неже-

лательны и наносят вред живым организмам. Улавливание пылей и борьба с дымами при современном развитии производства стала важнейшей проблемой в охране окружающей среды. Для ее решения используются фильтрация газов, осаждение частиц в установках типа циклон, осаждение аэрозолей, подвергнутых ионизации, в электрофильтрах и т. д.

Аэрозоли широко применяются в медицине. Одним из наиболее эффективных способов лечения органов дыхания оказались ингаляции различных лекарственных препаратов в виде аэрозолей. Ими лечат простуды, инфекционные и аллергические заболевания легких, бронхов, горла, носа. Стерильные аэрозоли в специальных упаковках применяются для стерилизации операционного поля, ран, ожогов. Аэрозоли локального применения используются вместо перевязочного материала, аэрозоли в виде клея — в хирургической практике для склеивания ран кожи, бронхов, сосудов и т.д.

П о р о ш к и можно рассматривать как осажденные аэрозоли с твердыми частицами. Они обычно полидисперсны. В зависимости от размера частиц порошки называют *песком* (10^{-2}–10^{-5} м), *пылью* (10^{-5}–10^{-6} м), *пудрой* (менее 10^{-6} м). Размер частиц промышленных порошков зависит от их целевого назначения и часто является одним из основных показателей качества продукции.

Методы получения порошков аналогичны методам получения золей и суспензий. Часто вначале получают суспензию методом химической конденсации, а затем — порошки — путем ее фильтрации и сушки.

Как все системы с газообразной дисперсионной средой, порошки агрегативно и седиментационно неустойчивы и вследствие значительно большей концентрации частиц дисперсной фазы характеризуются рядом специфических свойств — слипаемостью, сыпучестью (текучестью), гигроскопичностью, влажностью и др.

Важным свойством порошков является их способность к гранулированию. Гранулированием называется процесс образования в порошкообразной массе гранул шарообразной или цилиндрической формы, более или менее однородных по величине. Этот процесс может идти самопроизвольно, потому что приводит к уменьшению поверхностной энергии Гиббса.

Гранулирование можно вызвать разными способами, например, добавлением к порошку определенного количества жидкости. При этом его поверхность смачивается, в результате чего склеиваются частицы. Этот процесс требует непрерывного перемешивания.

Процесс гранулирования играет большую роль в фармакологии, так как гранулы являются одной из лекарственных форм. Кроме того, гранулы служат промежуточным продуктом, из которого путем прессования получают таблетки. До 80% готовых лекарств составляют порошки, гранулы, таблетки. По составу фармацевтические порошки могут быть одно- и многокомпонентными.

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ ТЕМЫ

1. Классификация и общие свойства грубодисперсных систем.
2. Суспензии, их получение и свойства. Пасты.
3. Эмульсии, их классификация, свойства и методы получения.
4. Эмульгаторы, их природа и механизм действия.

5. Методы определения типа эмульсии.
6. Биологическая значимость эмульсий.
7. Аэрозоли, их получение и свойства. Порошки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Работа 1. Получение эмульсий, изучение их свойств.

Цель работы: научиться получать устойчивые эмульсии и определять их тип; изучить обращение фаз эмульсии.

Реактивы и приборы: масло (жидкое), вода, 1%-ные растворы K_2CO_3 и $CaCl_2$, раствор судана (III), раствор метиленового синего, микроскоп, пробирки, предметное стекло.

Задание 1. Получить эмульсии методом диспергирования.

Опыт I. Получение эмульсии без эмульгатора.

Налейте в пробирку 5 мл дистиллированной воды, добавьте 5–6 капель масла и хорошо встряхните до образования белой мути. Пробирку с полученной эмульсией поставьте в штатив (!) для последующих наблюдений.

Опыт II. Получение эмульсии с эмульгатором.

Налейте в пробирку 5 мл дистиллированной воды, добавьте по 5–6 капель масла, 1% раствора K_2CO_3. Пробирку хорошо встряхните до образования эмульсии молочно-белого цвета. Оставьте пробирку в штативе для выполнения других заданий (!).

По результатам опытов 1 и 2 сделайте вывод, какая из полученных эмульсий более устойчива и почему. Подтвердите вывод описанием внешнего вида полученных эмульсий.

Задание 2. Определить тип эмульсии.

Опыт III. Определение типа эмульсии методом разбавления.

А. Стеклянной палочкой каплю эмульсии из опыта II и каплю воды поместите рядом на предметном стекле. Стекло наклоните так, чтобы капли соприкоснулись. Запишите наблюдаемый эффект и на основании этого сделайте вывод о типе эмульсии.

Б. Налейте в пробирку 0,5 мл масла, по 5 капель воды и 1% раствора $CaCl_2$. Хорошо встряхните пробирку до получения эмульсии. Поместите рядом на стекле по капле полученной эмульсии и воды и наклоните его. Запишите эффект и дайте обоснованный вывод о типе эмульсии.

Опыт IV. Определение типа эмульсии методом окрашивания

Налейте в пробирку 3 капли масла, 2 мл дистиллированной воды, 2 капли 1%-ного раствора K_2CO_3, и сильно ее встряхните до образования эмульсии. Затем добавьте по одной капле растворов судана (III) и метиленового синего. После интенсивного встряхивания пробирки в течении 1–2 мин каплю полученной эмульсии нанесите палочкой на предметное стекло и рассмотрите ее под микроскопом. Зарисуйте эмульсию, указав характер распределения красителей, и определите на основании этого тип эмульсии. Сохраните эмульсию для выполнения задания 3 (!).

Задание 3. Изучить обращение фаз эмульсий.

Опыт V. Отлейте половину полученной в опыте IV эмульсии в другую пробирку, добавьте к ней 3 капли масла, 4 капли раствора $CaCl_2$. После интенсивного встряхивания пробирки в течении 1–2 мин рассмотрите каплю полученной эмульсии под микроскопом. Зарисуйте и определите тип эмульсии.

На основании результатов опытов IV и V сделайте вывод о причине изменения типа эмульсии. Вывод подтвердите соответствующими уравнениями реакции образования гидрофильного эмульгатора и перехода его в гидрофобный.

Тестовый самоконтроль

1. Укажите свойства, характерные для грубодисперсных систем:
   а) интенсивное броуновское движение частиц дисперсной фазы;
   в) опалесценция;
   б) термодинамическая неустойчивость;
   г) седиментация.
2. Укажите грубодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой:
   а) суспензии; б) пыли; в) эмульсии; г) туманы.
3. Укажите свойства, которые характерны суспензиям, но не характерны истинным растворам:
   а) прозрачность; б) термодинамическая устойчивость;
   в) гетерогенность; г) мутность.
4. Укажите свойства, характерные для аэрозолей:
   а) низкая вязкость дисперсионной среды;
   б) высокая вязкость дисперсионной среды;
   в) высокая скорость диффузии и седиментации частиц дисперсной фазы;
   г) агрегативная неустойчивость.
5. Укажите, какие из нижеперечисленных пар веществ при смешивании могут образовать эмульсию:
   а) уксусная кислота и вода; б) анилин и вода;
   в) вода и сульфат бария; г) вода и подсолнечное масло.
6. Укажите, какие из следующих эмульсий концентрированные:
   а) эмульсия I рода получена при смешивании 5 мл кукурузного масла и 5 мл воды;
   б) эмульсия II рода получена при смешивании 0,08 мл воды и 99,92 мл масла;
   в) эмульсия II рода получена при смешивании 0,055 мл бензола и 79,945 мл воды;
   г) эмульсия I рода получена при смешивании 40 мл воды и 60 мл керосина.
7. Тип полученной эмульсии в первую очередь зависит:
   а) от природы дисперсной фазы и дисперсионной среды;
   б) от природы стабилизатора (эмульгатора);

Репозиторий БГМУ

в) от концентрации частиц дисперсной фазы;

г) от порядка смешивания жидкостей, образующих эмульсию.

8. Выберите гидрофильные эмульгаторы:

а) R – COOK; б) $(R – COO)_2Ca$; в) порошок мела; г) каучук.

9. Эмульсия получена при встряхивании 5 мл подсолнечного масла и 10 мл воды в присутствии $CaCl_2$. Определите тип этой эмульсии:

а) М/В; б) В/М; в) I рода; г) II рода.

10. Определите, сольется ли капля эмульсии, полученная в тесте 9, с каплей воды:

а) да; б) нет.

Укажите, какова электрическая проводимость данной эмульсии:

в) более высокая; г) менее низкая.

11. При исследовании под микроскопом капли эмульсии, полученной при встряхивании 25 мл кукурузного масла и 10 мл воды в присутствии красителей метиленового синего и судана III, наблюдаются красные капельки на синем фоне. Укажите, какие вещества могли быть использованы в качестве эмульгаторов для получения этой эмульсии:

а) холестерин; б) желатин; в) графит; г) порошок мела.

12. Лекарственный препарат представляет собой обратную эмульсию (В/М). Этот препарат предназначен:

а) для наружного применения; б) для внутривенного введения.

ЗАДАЧИ

1. Эмульсия получена при встряхивании равных объемов масла и воды с добавлением раствора K_2CO_3. Определите тип этой эмульсии и укажите, какого типа эмульсия получилась бы в присутствии раствора $CaCl_2$.

2. Эмульсия получена при встряхивании равных объемов подсолнечного масла и воды в присутствии хлорида кальция. Укажите, будет ли соединяться капля этой эмульсии с каплей воды. Ответ поясните.

3. При встряхивании равных объемов оливкового масла и воды в присутствии электролита получена устойчивая, молочно-белая эмульсия, капля которой слилась с каплей воды на предметном стекле. Укажите, какой электролит — $CaCl_2$ или K_2CO_3 — был взят при получении эмульсии. Ответ поясните.

4. Эмульсия получена встряхиванием равных объемов масла и воды с добавлением эмульгатора. Эту эмульсию смешали с растворами метиленового синего (гидрофильный краситель) и судана III (гидрофобный краситель красного цвета). Определите типы эмульгатора и эмульсии, если под микроскопом видно, что дисперсионная среда окрашена в красный цвет, а дисперсная фаза — в синий.

ЭТАЛОНЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Электронный архив БГМУ

Задача 1. Эмульсия образована при смешивании 25 мл воды и 75 мл анилина в присутствии порошка мела. Является ли полученная эмульсия концентрированной?

Решение

Поскольку порошок мела — гидрофильный эмульгатор, то получена эмульсия I рода, т. е. М/В. Объемная доля дисперсной фазы (анилина) в ней равна:

$$\varphi = \frac{V(\text{анилина})}{V(\text{анилина}) + V(\text{воды})} = \frac{75}{75 + 25} = 0{,}75\ (75\%).$$

Ответ: полученная эмульсия является не концентрированной, а высококонцентрированной, так как объемная доля дисперсной фазы в ней составляет больше 74%.

ГЛАВА V.
ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ БИОПОЛИМЕРОВ

В состав организмов входят различные высокомолекулярные природные соединения (ВМС), называемые биополимерами. К ним относятся белки, нуклеиновые кислоты и полисахариды.

Белки — важнейший класс биологически активных веществ. Они играют ключевую роль в клетке, присутствуют в виде главных компонентов в любых формах живой материи, будь то микроорганизмы, животные или растения. Относительная молекулярная масса белков варьирует в пределах от 5 000 до 1 000 000 и более. Сравнительно небольшие молекулы белковой природы с относительной молекулярной массой до 5000 называются пептидами.

Главной функцией *белков-ферментов* является катализ биохимических реакций. Ферменты участвуют в тысячах превращений, происходящих в живой клетке и составляющих основу ее метаболизма.

Из *гормонов-белков* в первую очередь следует назвать инсулин, паратирин, гормон роста, пролактин, гонадотропин, лютеинизирующий и фолликулостимулирующий гормоны, тиреотропин. Значительное количество известных гормонов представляют собой пептиды. К ним относятся окситоцин, вазопрессин, адренокортикотропный гормон, глюкагон, гастрин, секретин, холецистокинин, кальцитонин, брадикинин, ангиотензин и т. д.

Большую группу составляют так называемые *транспортные белки*, т. е. белки, участвующие в переносе различных веществ, ионов и т. п. К ним относятся цитохром *С* (участвует в транспорте электронов), гемоглобин (переносит кислород), сывороточный альбумин (осуществляет транспорт жирных кислот в крови), β-липопротеин (транспорт липидов), церулоплазмин (транспорт меди в крови) и т. д.

Репозиторий Б

Так называемые *защитные белки* объединяют вещества белковой природы, помогающие организму преодолевать патологические состояния или бороться с возбудителями заболеваний. Это иммуноглобулины, лимфокины, монокины. В данную группу можно включить и белки, вызывающие свертывание крови (фибриноген, фибрин, тромбин).

Из *рецепторных белков* следует, безусловно, упомянуть родопсин зрительного аппарата животных, способный воспринимать и преобразовывать световые сигналы. В настоящее время интенсивно изучаются рецепторы различных гормонов, факторов роста, нейромедиаторов и т. д.

Среди *структурных белков* необходимо прежде всего отметить макромолекулы, составляющие остов многих тканей и органов и определяющие их механические свойства: коллаген соединительных тканей, костей и суставов, эластин связок, α-кератин кожи, волос, ногтей.

Родственный класс составляют так называемые двигательные белки. Из них наиболее известны белки сократительного аппарата мышц – актин и миозин.

Наконец, следует сказать о группе запасных белков. В ее состав входят овальбумин яичного белка, казеин молока, глиадин пшеницы, а также ферритин («депо» железа в селезенке) и др.

Нуклеиновые кислоты — важнейшие биополимеры, осуществляющие хранение и передачу генетической информации в живой клетке. Существуют два различных типа нуклеиновых кислот — *дезоксирибонуклеиновые кислоты* (ДНК) и *рибонуклеиновые кислоты* (РНК). В эукариотических клетках основная масса ДНК располагается в клеточном ядре. Что же касается РНК, то в клетках имеются матричные (мРНК), рибосомные (рРНК) и транспортные (тРНК) РНК. Молекулы РНК переводят генетический текст в определенную аминокислотную последовательность белка.

Полисахариды (гликаны) также, как белки и нуклеиновые кислоты, являются биополимерами, образующими макромолекулярную основу живых систем. Это наиболее распространенные в природе органические соединения. В растительном организме они осуществляют главным образом опорную функцию (целлюлоза) и, кроме того, образуют резервные вещества (крахмал, инулин), а в животном организме служат основными резервными веществами (гликоген) и также выполняют ряд специфических функций.

Вместе с тем известны смешанные биополимеры, например, *гликопротеиды* (белки, содержащие ковалентно связанный углеводный компонент), *липопротеиды* (надмолекулярные структуры, в которых белковый и липидный компоненты соединены нековалентно), *липополисахариды* (полисахариды, содержащие ковалентно связанные жирные кислоты).

Высокомолекулярные соединения широко применяются в самых различных областях техники, в быту, в медицине. В частности, они используются при изготовлении протезов искусственных сосудов, клапанов сердца, хрусталиков, биологических клеев, диализных мембран, перевязочных и тампонажных материалов. Создание полимеров медико-биологического назначения — важное направление в современной химии полимеров. Для развития этого направления требуется самое тесное сотрудничество специалистов в области материалове-

Репозиторий БГМУ

дения, клинической медицины и различных фундаментальных биологических наук.

Биополимеры вызывают интерес главным образом благодаря их реакциям в животных организмах, где они выполняют специфические функции как вещества, растворенные в воде. Поэтому в данном пособии рассматриваются главным образом водные растворы биополимеров.

Классификация ВМС. Химическое строение и структура биополимеров

К высокомолекулярным соединениям относятся полимерные соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся, одинаковых или различающихся атомных группировок (мономерных звеньев), соединенных ковалентными связями в цепи. Относительная молекулярная масса ВМС колеблется в пределах от нескольких тысяч до многих миллионов. Поэтому их молекулы часто называют макромолекулами.

По строению цепи различают полимеры с *линейной структурой* (полистирол, полиамиды, целлюлоза), *разветвленные* (амилопектин крахмала, гликоген, декстран, желатин и др.) и *пространственные* (*сетчатые*) полимеры (резины, фенолформальдегидные смолы, пластмассы и др.).

По происхождению все высокомолекулярные вещества можно разделить на синтетические, искусственные и природные.

Синтетические ВМС получают путем синтеза из низкомолекулярных веществ (полиэтилен, полистирол, бутадиеновый каучук, хлоропреновый каучук и т. д.).

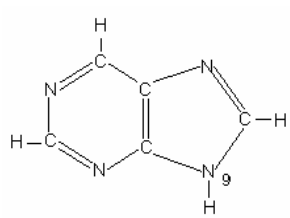
Искусственные ВМС получают путем переработки природных ВМС (эфиры целлюлозы и др.).

Природные ВМС представляют собой вещества растительного и животного происхождения (целлюлоза, натуральный каучук, белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды).

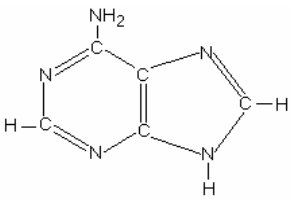
Медиков в первую очередь интересуют такие природные ВМС, как нуклеиновые кислоты, белки и полисахариды, часто называемые *биополимерами***.**

Нуклеиновые кислоты состоят из нуклеотидов, соединенных фосфорно-диэфирной связью. Каждый нуклеотид в свою очередь состоит из остатков гетероциклического основания, углевода и фосфорной кислоты.

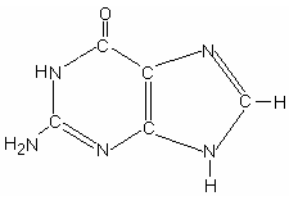
Гетероциклические основания представляют собой производные пурина или пиримидина:



пурин

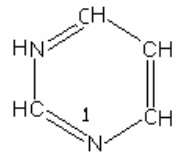


аденин

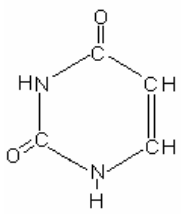


гуанин

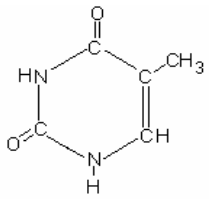
Репозиторий БГМУ



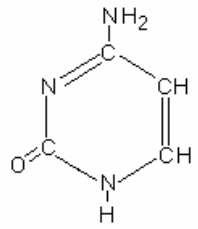
пиримидин



урацил



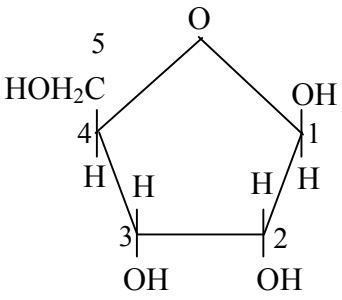
тимин



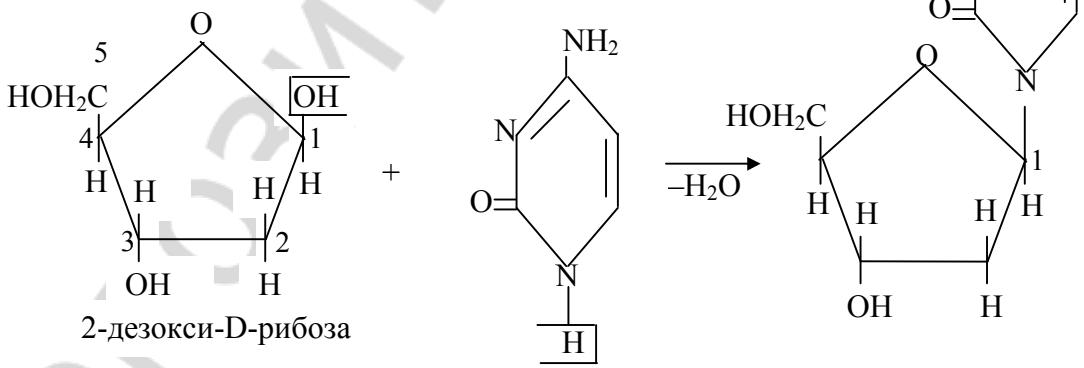
цитозин

Аденин и гуанин входят в состав ДНК и РНК, тимин и цитозин — в состав ДНК, урацил и цитозин — в состав РНК.

Указанные гетероциклические основания образуют с углеводами D-рибозой и 2-дезокси-D-рибозой посредством гликозидной связи *нуклеозиды* (N-гликозид):



D-рибоза

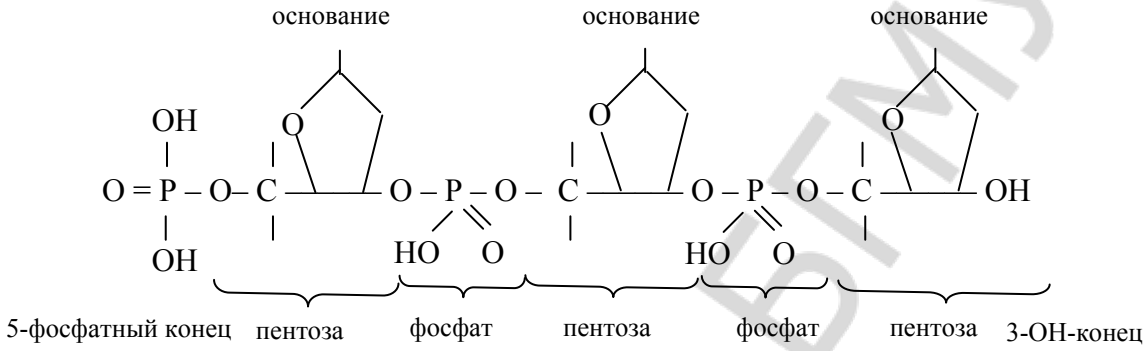


2-дезокси-D-рибоза

Эта связь устанавливается между атомом углерода С-1 рибозы или дезоксирибозы и атомом азота гетероциклического кольца (N-9 — в пуринах либо N-1 — в пиримидинах). В зависимости от природы углеводного остатка различают рибонуклеозиды и дезоксирибонуклеозиды.

Репозиторий БГМУ

Фосфорная кислота, этерифицируя гидроксил при С-5 или С-3 в остатке рибозы (рибонуклеозиды) или дезоксирибозы (дезоксирибонуклеозиды), образует *нуклеотид*. Последний является мономерной единицей полимерных молекул ДНК и РНК. Мономерные нуклеотидные звенья связываются между собой через фосфатную группу, которая образует две сложноэфирные связи: с С-3 предыдущего и с С-5 последующего нуклеотидных звеньев:



Каркас простой полинуклеотидной цепи состоит из чередующихся пентозных (углеводных) и фосфатных остатков, а гетероциклические основания являются «боковыми» группами, присоединенными к пентозным остаткам. Нуклеотид со свободной 5–ОН группой называется 5-концевым, нуклеотид со свободной 3–ОН группой — 3-концевым.

Принцип построения цепи РНК такой же, как цепи ДНК, за исключением двух особенностей: пентозным остатком в РНК служит D-рибоза, а в наборе гетероциклических оснований используется не тимин, а урацил.

Первичная структура нуклеиновых кислот определяется последовательностью нуклеозидных звеньев, ковалентно связанных в непрерывную цепь полинуклеотида.

Вторичная структура представляет собой пространственную организацию полинуклеотидной цепи. Согласно модели Уотсона–Крика, молекула ДНК состоит из двух полинуклеотидных цепей, правозакрученных вокруг общей оси в виде двойной спирали. Причем пуриновые и пиримидиновые основания направлены внутрь спирали. Двойная спираль стабилизируется водородными связями (полинуклеотид имеет сахаро-фосфатный остов).

Б е л к и представляют собой биополимеры, структурными звеньями которых являются α-аминокислоты. Для последних характерно следующее строение:

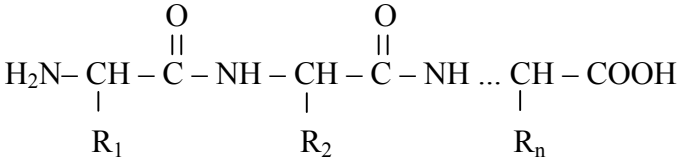
$$H_2N–\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}–COOH$$

Белковая цепь формируется путем поликонденсации аминокислот: при соединении двух аминокислотных звеньев образуется пептидная связь –CO–NH– и выделяется молекула воды.

Все белки в природе состоят из 20 аминокислот. Последовательность аминокислотных остатков в цепи называется первичной структурой белка:

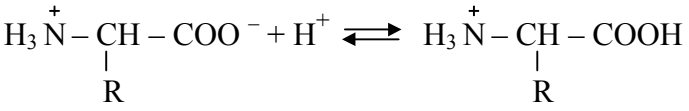
Репозиторий БГМУ

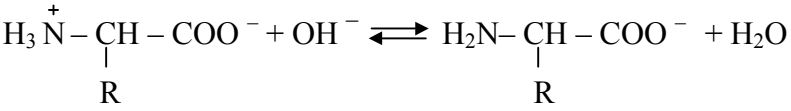
N-конец C-конец



Конструкция полипептидной цепи у всех белков одинаковая. Эта цепь имеет неразветвленное строение и состоит из чередующихся пептидных (амидных) –CO–NH– и метиновых (CH) групп. Один конец цепи, на котором находится аминокислота со свободной NH_2-группой называют N-концом, другой, на котором находится аминокислота со свободной COOH-группой, C-концом.

Важнейшими ионогенными группами в белках являются амино- и карбоксильные группы. В зависимости от соотношения числа этих групп в составе белка, его заряд в нейтральной среде может быть положительным (если число NH_2-групп больше, чем COOH-групп) или отрицательным (если число NH_2-групп меньше, чем COOH-групп). В кислой среде белок заряжается положительно, в щелочной — отрицательно:





Так как заряд макромолекулы белка зависит от концентрации ионов водорода в растворе, то при определенной их концентрации число ионизированных кислотных групп может быть равно числу ионизированных основных групп. Такое состояние белка называется изоэлектрическим состоянием, а значение pH среды, соответствующее изоэлектрическому состоянию, называется изоэлектрической точкой белка (pJ или ИЭТ).

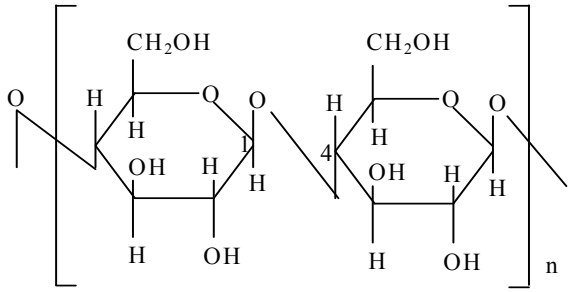
В средах, где pH<pJ, молекула белка заряжается положительно; если pH>pJ, то молекула белка заряжается отрицательно.

Полисахариды — это ВМС, образующиеся при поликонденсации моносахаридов.

По химическому составу полисахариды подразделяются на: гомополисахариды (состоят из структурных единиц одного типа), гетерополисахариды (из структурных единиц разных типов), сложные полисахариды (кроме сахаридных составляющих, содержат также несахаридные — белки, липиды).

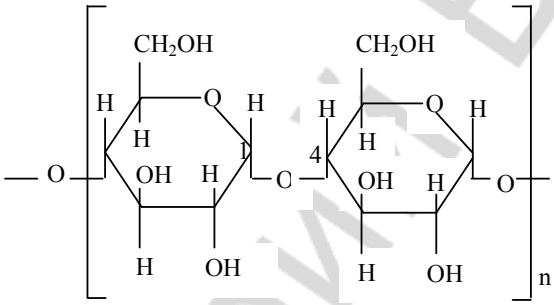
Рассмотрим только гомополисахариды, состоящие из остатков глюкозы — целлюлозу, крахмал и гликоген.

Целлюлоза — полисахарид (цепь не имеет разветвлений) природного происхождения, в котором остатки β-D-глюкопиранозы связаны β-(1→4)-гликозидной связью:

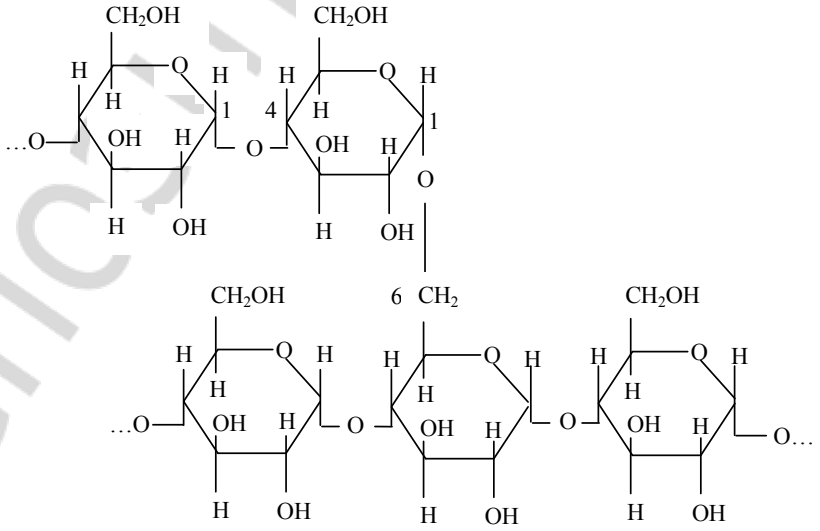


Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов, построенных из α-D-глюкопиранозы — амилозы (10–20%) и амилопектина (80–90%).

В амилозе D-глюкопиранозные остатки связаны α-(1→4)-гликозидными связями. Цепь амилозы неразветвленная, включает от 200 до 1000 глюкозных остатков, ее относительная молекулярная масса 160 000.



Амилопектин, в отличие от амилозы, имеет разветвленное строение. В цепи D-глюкопиранозные остатки связаны α–(1→4)-гликозидными связями, а в точках разветвления α-(1→6)-гликозидными связями:



Относительная молекулярная масса амилопектина варьирует в пределах от 1 000 000 до 6 000 000.

Гликоген — полисахарид животного происхождения. Он является аналогом растительного крахмала; по химической структуре напоминает амилопектин, но имеет еще более разветвленные цепи.

Репозиторий БГМУ

Между нуклеиновыми кислотами и белками, с одной стороны, и полисахаридами, — с другой, существует фундаментальное различие. Нуклеиновые кислоты и белки являются информационными молекулами. Каждая молекула нуклеиновой кислоты построена из четырех типов мононуклеотидов, располагающихся в специфической последовательности, несущей определенную информацию. Точно также белковая молекула представляет собой последовательность 20 различных аминокислот, несущая специфическую информацию.

Полисахариды же не являются информационными молекулами; они построены либо из совершенно идентичных, повторяющихся строительных блоков (крахмал, гликоген, целлюлоза), либо из чередующихся блоков двух типов.

Структуры биополимеров. *Первичной структурой* полимера, состоящего из различных мономеров, является последовательность ковалентно связанных мономеров, например, последовательность аминокислот в белке или нуклеотидов в нуклеиновой кислоте. В качестве ковалентного скелета в белках выступает система пептидных связей, в нуклеиновых кислотах — система фосфорно-диэфирных связей. Однако необходимо подчеркнуть, что для первичной структуры полимера характерна не только сама система этих ковалентных связей, но и порядок чередования мономерных единиц вдоль полимерной цепи.

Вторичная, «или локальная», структура полимерной цепи формируется при вращении атомов ее небольшого отрезка вокруг ковалентных связей за счет сил взаимодействия двух соседних структурных элементов макромолекулы (силы близкодействия). Иными словами, межатомные взаимодействия во вторичной структуре представляют собой взаимодействия только ближайших соседей; взаимодействия атомов, располагающихся вдоль цепи далеко, обусловливать формирование структуры не могут. Ближние взаимодействия приводят к образованию в белках α-спиралей и β-структур (складчатый лист), в нуклеиновых кислотах — спиралей.

Формирование α-спирали означает, что плоские пептидные связи у α-углеродного атома вращаются от плоскости к плоскости постоянно. Это можно продемонстрировать следующим образом. Углы всех карт колоды прокалывают острым стержнем, а затем каждую из них поворачивают вокруг стрежня на определенный угол по отношению к карте, лежащей снизу. Образование β-структуры обусловливается вытягиванием двух участков полипептидной цепи (в некоторых случаях двух различных цепей) в линию рядом друг с другом и удерживанием их вместе водородными связями.

В полинуклеотидах нуклеотидные основания, располагаясь одно над другим, несколько поворачиваются. В ДНК каждая из двух полинуклеотидных цепей вытянута вследствие межплоскостного взаимодействия и связаны между собой водородными связями в виде двойной спирали.

Вторичная структура белков и нуклеиновых кислот стабилизируется нековалентными внутримолекулярными взаимодействиями, преимущественно водородными связями.

Третичная структура обусловливается расположением всех атомов полимерной цепи, отдельные отрезки которой имеют свою локальную вторичную структуру и специфическим образом упакованы в пространстве. Эта структура образуется благодаря дальним взаимодействиям. В частности, у глобулярных белков основной вклад в ее формирование вносят гидрофобные взаимодействия между неполярными боковыми радикалами аминокислотных остатков.

Четвертичную структуру обусловливают несколько объединенных полипептидных цепей (субъединиц), функционирующих как единое целое, не связанных между собой ковалентно и обладающих аналогичной структурой. Четвертичная структура указывает и на взаимное пространственное расположение этих субъединиц, связывающихся друг с другом посредством нековалентных межмолекулярных взаимодействий. Примером белков с четвер-

Репозиторий БГМУ

тичной структурой является гемоглобин, состоящий из 4 субъединиц (двух α- и двух β-полипептидных цепей).

Понятие о нативных и денатурированных структурах. Термин «нативная структура» общепринят, но ему трудно дать определение. Он может означать структуру макромолекулы в том виде, в котором она существует в природе, либо структуру макромолекулы, в которой она выделена, при условии сохранения ею способности выполнять определенную биологическую функцию (например, ферментативную активность).

«Денатурированная структура» — столь же неопределенное понятие, обычно означающее такую форму молекулы, в которой по сравнению с нативной молекулой изменена пространственная структура.

С молекулярно-биологических позиций можно дать следующее определение денатурации. *Денатурация* — это конформационное изменение биологической макромолекулы, обусловливающее необратимую или обратимую утрату способности выполнять определенную биологическую функцию.

В качестве денатурирующих агентов могут выступать ионы тяжелых металлов, растворы кислот и оснований, органические растворители, ионизирующие излучения, ультразвук и т. д.

Растворы ВМС

До середины 30-х годов XIX века существовали различные точки зрения на природу растворов ВМС. Одни исследователи считали, что они представляют собой истинные растворы. Другие утверждали, что эти растворы являются типичными коллоидами, т. е. дисперсными системами. Разногласия объяснялись тем, что растворы ВМС обладают свойствами не только истинных растворов (самопроизвольность образования раствора**,** его термодинамическая устойчивость, молекулярная дисперсность, гомогенность), но и коллоидных растворов (неспособность молекул полимера проникать через полупроницаемую мембрану, низкое осмотическое давление, малые скорости диффузии молекул, светорассеяние). Когда же прояснился вопрос о размерах молекул ВМС, разногласия были исчерпаны. Оказалось, что свойства растворов ВМС, общие с коллоидными растворами, обусловлены соизмеримостью молекул полимеров и коллоидных частиц.

Полимеры, подобно низкомолекулярным веществам, в зависимости от условий получения раствора (природа полимера и растворителя, температура и др.) могут образовывать как коллоидные, так и истинные растворы. В связи с этим принято говорить о коллоидном или истинном состоянии вещества в растворе. Мы не будем касаться систем полимер–растворитель коллоидного типа. Рассмотрим только растворы полимеров молекулярного типа. Следует отметить, что вследствие больших размеров молекул и особенностей их строения растворы ВМС обладают рядом специфических свойств:

1. Равновесные процессы в растворах ВМС устанавливаются медленно.
2. Процессу растворения ВМС, как правило, предшествует процесс набухания.
3. Растворы полимеров не подчиняются законам идеальных растворов, т.е. законам Рауля и Вант-Гоффа.
4. При течении растворов полимеров возникает анизотропия свойств (неодинаковые физические свойства раствора в разных направлениях) за счет ориентации молекул в направлении течения.

Репозиторий БГМУ

5. Высокая вязкость растворов ВМС.

6. Молекулы полимеров, благодаря большим размерам, проявляют склонность к ассоциации в растворах. Время жизни ассоциатов полимеров более длительное, чем ассоциатов низкомолекулярных веществ.

Термодинамика растворения ВМС. С термодинамической точки зрения растворение полимера как любой самопроизвольный процесс должен протекать с уменьшением свободной энергии системы ($\Delta G<0$).

Поскольку $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, то уменьшению свободной энергии способствуют следующие два условия: $\Delta H<0$ (уменьшение энтальпийного фактора) и $\Delta S>0$ (увеличение энтропийного фактора). Растворение полярного полимера в полярном растворителе (неполярного — в неполярном) чаще всего сопровождается уменьшением внутренней энергии системы, так как растворение идет с выделением теплоты ($\Delta H<0$) вследствие гидратации (сольватации) макромолекул полимера.

Энтропия растворения высокомолекулярных веществ всегда во много раз выше энтропии растворения низкомолекулярных веществ. Это объясняется характерными особенностями химического строения макромолекул полимеров. Длинные гибкие макромолекулы могут принимать в растворе множество конформаций, которые мало различаются между собой по внутренней энергии. Известно, что состояние системы, которого можно добиться бóльшим числом микросостояний, обладает бóльшей термодинамической вероятностью W и, следовательно, характеризуется, согласно уравнению $S = klnW$, более высокой энтропией. Поскольку в растворе число возможных конформаций гибких макромолекул гораздо больше, чем в твердом полимере, то растворение полимера сопровождается значительным увеличением энтропии.

Энтропийный фактор особенно важен для неполярных полимеров с гибкими молекулами (каучук, поливинилацетат). Для таких полимеров увеличение энтропии обеспечивает соблюдение условия $\Delta G<0$ даже при увеличении энтальпийного фактора ($\Delta H>0$). В макромолекулах полярных ВМС, обычно обладающих жесткими цепями (поливиниловый спирт, белки), число возможных конформаций в растворе уменьшается, вследствие чего для этих полимеров возрастает значение энтальпийного фактора, т. е. гидратация макромолекул.

Из вышесказанного следует, что образование растворов ВМС сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса. Следовательно, в данном случае процесс растворения идет самопроизвольно и образующийся раствор будет термодинамически устойчив.

Набухание и растворение полимеров. Процесс растворения ВМС протекает самопроизвольно, но в течение длительного времени, и ему часто предшествует набухание полимера в растворителе. Полимеры, макромолекулы которых имеют симметричную форму, могут переходить в раствор, предварительно не набухая. Например, гемоглобин, крахмал печени — гликоген при растворении почти не набухают, а растворы этих веществ не обладают высокой вязкостью даже при сравнительно больших концентрациях. Вещества же с

Репозиторий БГМУ

сильно асимметрически вытянутыми молекулами при растворении набухают очень сильно (желатин, целлюлоза, натуральный и синтетические каучуки).

Набухание — это увеличение массы и объема полимера за счет проникновения молекул растворителя в пространственную структуру ВМС. Причиной набухания является большая разница в размерах молекул растворяемого вещества и растворителя и, как следствие, — большое различие в скоростях их диффузии. Поэтому при набухании вначале происходит практически односторонняя диффузия молекул растворителя в пространственную сетку полимера, имеющая ту же природу, что и осмос растворителя в осмотическую ячейку через поры полупроницаемой мембраны. Оба процесса вызываются стремлением системы к выравниванию концентраций компонентов.

Механизм набухания сводится к проникновению молекул растворителя в ближайшие слои полимера и сольватации соответствующих участков полимерной цепи. В результате макромолекулы «разрыхляются», что облегчает дальнейшее проникновение молекул растворителя и увеличение массы и объема полимера.

Различают два вида набухания. *Неограниченное* набухание заканчивается полным растворением ВМС, например, набухание желатины в воде, каучука в бензоле, нитроцеллюлозы в ацетоне. *Ограниченное* набухание приводит к образованию набухшего полимера — студня, например, набухание целлюлозы в воде, желатина в холодной воде, вулканизованного каучука в бензоле). Студень представляет собой пространственную сетку, состоящую из связанных между собой макромолекул полимера и заполненную молекулами растворителя.

Степень ограниченности процесса набухания и возможность самопроизвольного растворения определяются соотношением энергии связи в решетке полимера и энергии сольватации полимерной цепи с учетом энтропийного фактора.

Весь процесс набухания и растворения ВМС можно условно разделить на ряд стадий (рис. 42).

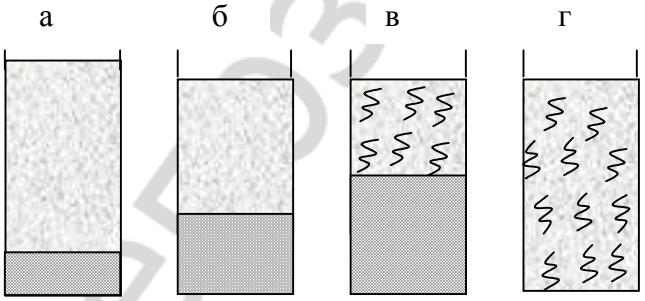


Рис. 42. Последовательные стадии (*а – г*) растворения ВМС в низкомолекулярной жидкости. Пояснения в тексте

На начальной стадии (рис. 42, *а*) система состоит из двух компонентов: полимера и низкомолекулярной жидкости. Переход *а→б* характеризуется интенсивным проникновением молекул низкомолекулярной жидкости в структуру полимера и сольватацией полимерной цепи, сопровождающихся выделением теплоты ($\Delta H<0$). Изменение энтропии по сравнению с энтальпийным фактором незначительно. При этом объем полимера возрастает, но общий объем системы

полимер–растворитель уменьшается. Это явление называется контракцией, а выделение теплоты говорит о физико-химической природе процесса.

Переход *б→в* представляет собой начальный этап распределения макромолекул полимера по всему объему растворителя и характеризуется возрастанием энтропии системы вследствие роста числа возможных конформаций. Энтальпия системы если и изменяется, то незначительно. На данном этапе обычно происходит основное увеличение объема и массы полимера. Это результат дальнейшего проникновения молекул растворителя в полимерную сетку, ее разрыхления и связанного с этим частичного освобождения макромолекул. Отдельные макромолекулы начинают отрываться друг от друга и переходить в слой низкомолекулярной жидкости.

Ограниченное набухание заканчивается на стадии *б* или *в* образованием студня. Дальнейшее развитие процесса — неограниченное набухание — приводит к растворению полимера, т. е. к образованию раствора ВМС (рис. 42, *г*). Переход *в→г* происходит в результате действия сил диффузии и характеризуется значительным увеличением энтропии системы. При этом макромолекулы ВМС, равномерно распределяясь по всему объему низкомолекулярного растворителя, образуют истинный раствор. Так как растворение полимеров обусловлено главным образом ростом энтропии, то и устойчивость растворов ВМС объясняется в основном энтропийным фактором.

Набухание и, следовательно, растворение ВМС зависят от природы растворителя и полимера, строения макромолекул полимера, температуры, присутствия электролитов, а также от pH среды (для полиэлектролитов).

Набухание и растворение ВМС являются избирательными процессами, т. е. для образования раствора ВМС необходимо его сродство с растворителем (лиофильность). Неполярные полимеры хорошо набухают (растворяются) в неполярных растворителях (каучук — в бензоле или бензине) и не набухают в полярных. Полярные полимеры лучше набухают (растворяются) в полярных жидкостях (белок — в воде) и не набухают в неполярных. Ввиду сродства полимера с растворителем при набухании и растворении большая часть растворителя «связывается» в сольватные (гидратные) оболочки. Это особенно характерно для полярных макромолекул в водной среде. И поскольку макромолекулы обладают большой поверхностью, то для неограниченного набухания (растворения) даже в лиофильной системе требуется достаточное количество жидкости. Иначе процесс набухания может остановиться на стадии ограниченного набухания, т. е. образования студня.

Существенную роль для процесса набухания играет строение макромолекул полимера. Например, полимеры с длинными жесткими цепями и большим количеством полярных групп хорошо набухают, но не растворяются даже в соответствующем растворителе (целлюлоза в воде). Если полимер растворяется в жидкости недостаточно хорошо, то также образуется студень.

Температура на указанные процессы влияет в соответствии с принципом Ле Шателье. Поскольку набухание сопровождается выделением теплоты на первом этапе, то с повышением температуры степень набухания, а также растворимость полимера уменьшаются. На второй стадии набухание может стать

Репозиторий БГМУ

эндотермическим процессом. Следовательно, в этом случае набухание с возрастанием температуры увеличивается. Например, если в холодной воде желатина набухает ограниченно, то с повышением температуры — неограничено, т. е. растворяется. При охлаждении полученного раствора снова образуется студень. Однако скорость набухания (растворения) полимеров с увеличением температуры растет ввиду увеличения скорости диффузии.

Действие ионов электролитов на процесс набухания полярного ВМС связано с их способностью к гидратации. Поскольку анионы гидратируются больше, чем катионы, то последние влияют на набухание этих полимеров незначительно. По способности уменьшать набухание анионы располагаются в так называемый лиотропный ряд, или ряд Гофмейстера (при одном и том же катионе):

$$CNS^- < J^- < Br^- < NO_3^- < Cl^- < CH_3COO^- < SO_4^{2-}.$$

Ионы CNS^- усиливают набухание вследствие того, что, слабо гидратируясь, хорошо адсорбируются на макромолекулах ВМС. А ионы SO_4^{2-} процесс набухания тормозят, так как сульфат-ионы сильнее всех анионов этого ряда гидратируются и тем самым уменьшают количество «свободной» (не связанной в гидратные оболочки) воды.

Влияние pH среды особенно значительно для высокомолекулярных электролитов (белков, нуклеиновых кислот, производных целлюлозы и крахмала). Минимум набухания белков отмечается в изоэлектрической точке, поскольку в ней суммарный электрический заряд макромолекул и, соответственно, степень их гидратации минимальны. При более низких или более высоких значениях pH увеличивается степень ионизации функциональных групп, что приводит к расталкиванию одноименно заряженных участков полимерной цепи и ее разрыхлению. Вследствие этого молекулы воды легче проникают в пространство между цепями, что отражается на величине набухания в сторону ее увеличения.

Примером влияния pH на набухание является отек ткани человека, вызванный пчелиным или муравьиным ядом, имеющим кислую реакцию.

Количественной характеристикой ограниченного набухания полимеров является степень набухания α, определяемая отношением приращения массы ($m - m_0$) или объема ($V - V_0$) полимера к его первоначальной массе m_0 (к объему V_0):

$$б = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{или} \quad б = \frac{V - V_0}{V_0}, \tag{38}$$

где m — масса (V — объем) набухшего полимера.

Набухание полимеров сопровождается возникновением давления, которое назвали давлением набухания ($\approx 5 \cdot 10^5$–$10 \cdot 10^5$ Па). Механизм его возникновения подобен механизму возникновения осмотического давления. Это давление легко обнаруживается, когда какое-либо препятствие мешает увеличению объема полимера.

Осмотическое давление растворов ВМС

Осмотическое давление растворов низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ определяется теоретически уравнением Вант-Гоффа:

$$P_{осм.} = CRT. \tag{39}$$

Репозиторий БГМУ

Осмотическое давление можно выразить и по другому:

$$P_{осм.} = \frac{C}{M} RT, \qquad (40)$$

где C — концентрация растворенного вещества в г/л; M — молярная масса растворенного вещества.

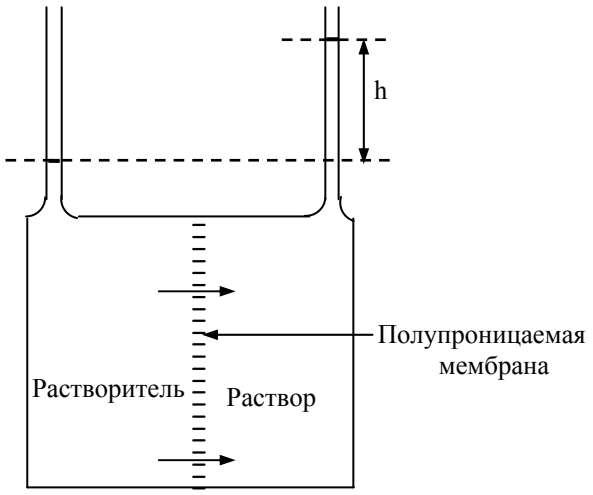


Рис. 43. Схема прибора для демонстрации осмотического давления

Таким образом, уравнение (40) можно использовать для определения молярных масс. Рассмотрим систему, в которой раствор, содержащий 20 г гемоглобина в 1 л, помещен в правый сосуд, а чистая вода — в левый, отделенный от правого полупроницаемой мембраной (рис. 43). После достижения равновесия высота столба воды в правом сосуде на 7,78 см превышает высоту в левом сосуде. Температура системы поддерживается постоянной, равной 298 К. Какой же будет молярная масса гемоглобина? Для ее определения сначала рассчитаем осмотическое давление ($P_{осм.}$) раствора по уравнению:

$$P_{осм.} = \frac{F}{S} = \frac{S \bullet h \bullet c \bullet g}{S} = hcg, \qquad (41)$$

где S — площадь сечения трубки ($м^2$); h — разность высот менисков (0,0778 м); ρ — плотность раствора (10^3 $кг/м^3$); g — ускорение свободного падения (9,807 $м/с^2$).

По уравнению (41):

$P_{осм.} = 0{,}0778$ м $\cdot 10^3$ кг/м^3 $\cdot$ 9,807 м/с^2 = 762,46 кг/м$\cdot$с^2 = 762,46 н/м^2.

Согласно уравнению (40),

$$M = \frac{(20\ кг/м^3) \cdot [8{,}314 дж/к \cdot моль] \cdot (298K)}{762{,}46\ н/м^2} = 65{,}040\ кг/моль = 65040\ г/моль.$$

С повышением концентрации ВМС (кроме глобулярных полимеров) их осмотическое давление перестает подчиняться закону Вант-Гоффа и растет быстрее (рис. 44). Причиной отклонений от закона Вант-Гоффа является относительная независимость теплового движения отдельных сегментов линейных макромолекул ВМС. Каждая макромолекула ведет себя как совокупность нескольких молекул меньшего размера. Это и проявляется в увеличении осмотического давления. Для расчета осмотического давления растворов ВМС Галлер предложил следующее уравнение:

$$P_{осм.} = \frac{RT}{M} \cdot C + вC^2, \qquad (42)$$

где, C — концентрация раствора ВМС, г/л; M — молярная масса ВМС, г/моль; β — коэффициент, учитывающий гибкость и форму макромолекулы в растворе.

РЕПОЗИТОРИЙ БГМУ

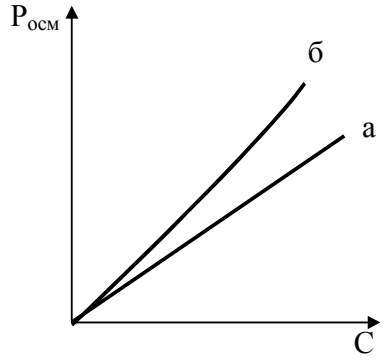


Рис. 44. Зависимость осмотического давления от концентрации раствора ВМС:
а — теоретическая кривая в соответствии с уравнением Вант-Гоффа; *б* — экспериментальная кривая

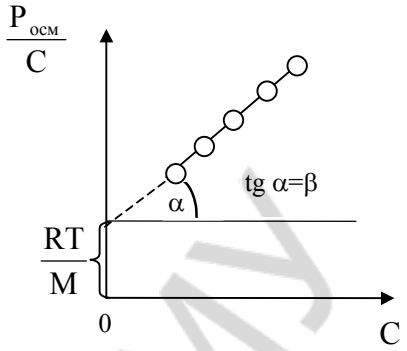


Рис. 45. Зависимость $P_{осм.}/C$ от концентрации С

Коэффициент β зависит от природы растворителя и растворенного полимера, но не зависит от молярной массы последнего. С увеличением длины макромолекулы и разветвленности цепи величина β растет. Увеличение эффективного числа подвижных единиц (кинетически активных единиц) в растворе учитывается дополнительным слагаемым βC^2. При небольших концентрациях полимера значение слагаемого невелико и уравнение Галлера переходит в уравнение Вант-Гоффа. Уравнение Галлера можно преобразовать в уравнение прямой, разделив обе части его на С:

$$\frac{P\,осм.}{C} = \frac{RT}{M} + \text{в}C \quad . \tag{43}$$

Измерив осмотическое давление растворов с различной концентрацией C, можно построить графическую зависимость величины $P_{осм.}/C$ от C и найти значение молярной массы M полимера и коэффициента β (рис. 45).

Осмометрическим методом обычно пользуются для определения молярных масс ВМС в интервале от 10000 до 70000 г/моль. Нижний предел зависит от свойств мембран, а верхний определяется той чувствительностью, при которой можно измерять осмотическое давление. Погрешность результатов измерений осмотического давления растворов ВМС может быть связана с присутствием в растворе низкомолекулярных электролитов. Чтобы предотвратить влияние последних, раствор ВМС предварительно диализуют.

Следует заметить, что молярные массы ВМС нельзя определить традиционным криоскопическим методом. Это объясняется тем, что разбавленные растворы ВМС в общем случае не подчиняются закону Рауля. Поэтому, кроме описанного выше осмометрического метода, разработаны и другие методы определения молярных масс ВМС: химический, вискозиметрический, электрофоретический, методы седиментации и светорассеяния растворов, метод гельфильтрации и другие. Ни один из перечисленных методов не является универсальным, так как каждый из них можно применять только при определенном диапазоне молярных масс полимеров.

Репозиторий БГМУ

Вязкость растворов ВМС

Вязкость жидкости можно определить как сопротивление жидкости передвижению одного ее слоя относительно другого. Любое перемещение одной части жидкости относительно другой тормозится силами притяжения между ее элементами. Иначе говоря, вязкость жидкости характеризует внутреннее трение, возникающее при перемещении слоев жидкости относительно друг друга.

Основы теории вязкости. При теоретическом рассмотрении вязкости жидкость представляет собой бесструктурную непрерывную среду. Если к ней приложить силу, она начинает течь. Для жидкостей характерны два основных типа течения: ламинарное и турбулентное. *Ламинарным* называют течение жидкости в виде параллельных слоев, не перемешивающихся друг с другом. Такое течение существует до тех пор, пока величина градиента скорости не слишком велика. При увеличении градиента скорости слои жидкости образуют завихрения и перемешиваются. В таких случаях ламинарный поток переходит в *турбулентный* и ситуацию трудно трактовать как теоретически, так и экспериментально. Рассматриваемые далее закономерности вязкости относятся только к ламинарному течению.

Представим два примыкающих объемных элемента какой-то жидкости. Если один из них перемещается относительно другого под действием внешней силы, то между ними возникают силы, препятствующие этому перемещению и стремящиеся вернуть их в положение равновесия. Эта сила называется силой внутреннего трения (сопротивления).

Чтобы определить вязкость количественно, можно воспользоваться рис. 46. Предположим, один из объемных элементов жидкости, представленных на этом рисунке, движется со скоростью *dv* относительно второго элемента. Можно ожидать, что сила трения будет пропорциональна относительной скорости *dv* и площади контакта *S* между соседними элементами объема. Она будет обратно пропорциональна расстоянию *dx* между центрами этих элементов. Константа пропорциональности, связывающая силу трения и эти переменные, называется коэффициентом вязкости или просто вязкостью η. Обозначив силу трения через F, получим:

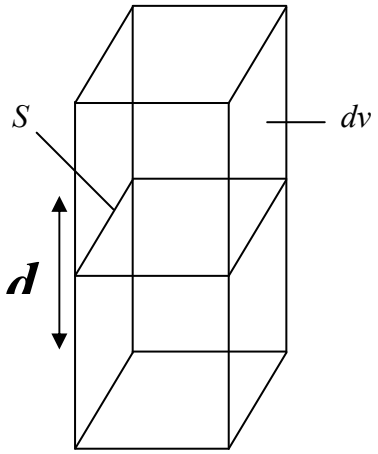


Рис. 46. Определение коэффициента вязкости.
Пояснения в тексте

$$F = \text{з} \cdot \frac{d\text{н}}{dx} \cdot S\,. \qquad (44)$$

Такое определение вязкости первоначально дал Ньютон. Оно является микроскопическим, выраженным через величины, которые нельзя измерить.

Единицей вязкости служит ньютон-секунда на квадратный метр (Н·с/м^2) или паскаль-секунда (Па·с); раньше за единицу вязкости принимали пуаз: 1 пуаз = 0,1 Па·с.

Особенности вязкости растворов полимеров. Коэффициент вязкости, вычисленный по уравнению (44), определяется как константа пропорциональности и, таким образом, не зависит ни от приложенного давления, ни от градиента скорости (в условиях равномерного ламинарного течения). Жидкость, подчиняющаяся закону Ньютона, называется ньютоновской. Растворы ВМС не являются таковыми, поскольку величина их вязкости зависит от градиента ско-

Репозиторий ГГТУ

рости. Дело в том, что для растворов ВМС само явление течения обусловливает ориентацию растворенных макромолекул (рис. 47).

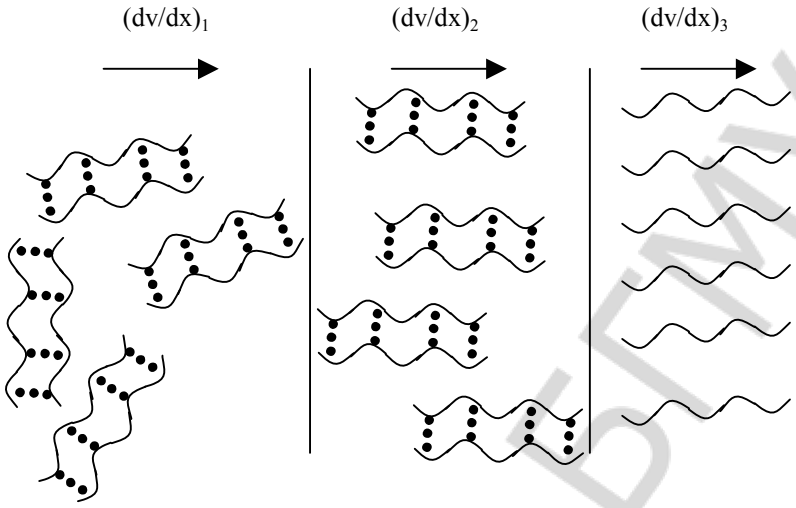


Рис. 47. Изменение структуры растворов ВМС при увеличении градиента скорости

При увеличении градиента скорости макромолекулы ориентируются вдоль оси потока, в связи с чем вязкость раствора ВМС снижается. При определенных значениях градиента скорости надмолекулярные структуры могут разрушаться, вследствие чего раствор приобретет свойства ньютоновской жидкости. Жидкости, проявляющие подобные эффекты ориентации, называют неньютоновскими. Вязкость растворов, содержащих макромолекулы полимера, обычно значительно выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений и коллоидных растворов тех же концентраций. Поэтому только очень разбавленные растворы ВМС в условиях ламинарного течения можно считать ньютоновскими.

Увеличение вязкости раствора полимера по сравнению с вязкостью растворителя обусловлено не только его концентрацией, но и рядом параметров макромолекулы. Такими параметрами являются объем раствора, занимаемый макромолекулой (удельный объем), отношение длины молекулы к ее ширине (осевое отношение), а также жесткость молекулы. Для глобулярных молекул, каковыми являются молекулы многих белков, принципиальное значение имеет молекулярный объем. Его можно легко связать с относительной молекулярной массой. В случае очень жестких тонких молекул, например, таких как ДНК, основной эффект оказывает осевое отношение; оно также является функцией относительной молекулярной массы. Если же известна относительная молекулярная масса, то можно получить информацию об общей форме молекулы.

Поскольку измерения абсолютной вязкости затруднены, чаще определяют относительную вязкость. При добавлении полимера к растворителю с вязкостью η_0 вязкость раствора увеличивается до η. Отношение вязкости раствора к вязкости чистого растворителя называется *относительной вязкостью* $\eta_{отн.}$:

$$\eta_{отн.} = \frac{з}{з_0}. \qquad (45)$$

Относительное повышение вязкости раствора ВМС по сравнению с вязкостью растворителя называется *удельной вязкостью* ($\eta_{уд.}$). Она равна:

Репозиторий БГМУ

$$з_{уд} = \frac{з - з_0}{з_0} = \frac{з}{з_0} - 1 = \eta_{отн.} - 1. \quad (46)$$

Относительная и удельная вязкости являются безразмерными величинами и зависят от концентрации полимера, а также от градиента скорости. Но их невозможно связать непосредственно с параметрами макромолекулы (например, с ее формой и объемом). Поэтому были введены понятия приведенной и характеристической вязкостей.

Удельная вязкость, отнесенная к единице концентрации, называется *приведенной вязкостью* $\eta_{прив.}$. Ее рассчитывают по формуле:

$$з_{прив.} = \frac{з_{уд.}}{C}, \quad (47)$$

где С — массовая концентрация полимера, г/см ^{3}.

Предельное значение приведенной вязкости в бесконечно разбавленном растворе назвали внутренней или *характеристической вязкостью* [η]:

$$[з] = \lim_{c \to o} \frac{з_{уд}}{C}, \quad (48)$$

Экспериментально ее определяют путем построения графика зависимости приведенной вязкости от различных концентраций полимера (рис. 48).

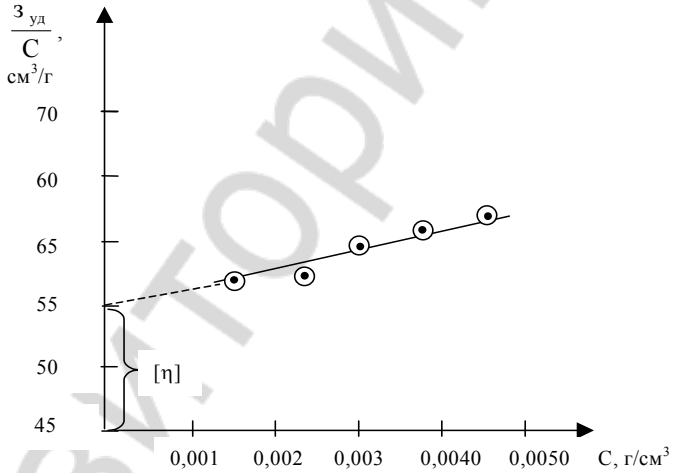


Рис. 48. График зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора ВМС

Такой график для достаточно разбавленных растворов полимеров носит прямолинейный характер. Экстраполируя прямую $\eta_{уд.}/C = f(C)$ к С=0, на оси ординат отсекают отрезок, который соответствует предельному значению приведенной вязкости, т. е. характеристической вязкости [η].

Приведенная и характеристическая вязкости имеют размерности, обратные концентрации, т. е. см^3/г.

Характеристическая вязкость характеризует гидродинамическое сопротивление молекул полимера потоку жидкости. Она зависит от относительной молекулярной массы, формы и удельного объема макромолекулы, от ее способности изменять форму в зависимости от природы растворителя (конформационные изменения). Однако она не зависит от концентрации полимера в растворе и скорости взаимного перемещения слоев жидкости.

Репозиторий БГМУ

Соотношение между характеристической вязкостью и относительной молекулярной массой полимера. Штаудингер предложил формулу для определения относительной молекулярной массы ВМС:

$$\eta_{уд.} = KM \cdot C, \qquad (49)$$

где $\eta_{уд.}$ — удельная вязкость раствора; K — константа, см^3/г; C — концентрация ВМС в растворе, г/см^3; M — относительная молекулярная масса ВМС.

Из уравнения (49) следует: $\frac{\eta_{уд.}}{C} = KM$. (50)

Иными словами, отношение удельной вязкости к концентрации полимера (т. е. приведенная вязкость) пропорционально его относительной молекулярной массе и не зависит от его концентрации в растворе.

При выводе уравнения (49) Штаудингер допустил, что приведенная вязкость не зависит от концентрации полимера и что линейные макромолекулы в растворе ведут себя как жесткие стержни. Но на самом деле это не так. Были предложены многочисленные эмпирические формулы, с помощью которых их авторы пытались устранить недостатки уравнения Штаудингера. Наиболее широкое применение нашло так называемое обобщенное уравнение Штаудингера, или уравнение Марка–Хаувинка–Куна:

$$[\eta] = KM^{\alpha}, \qquad (51)$$

где К и α — постоянные для данного полимергомологического ряда и данного растворителя.

Эти константы обычно для каждой системы растворитель–растворенное вещество определяют опытным путем, используя соединения с известной относительной молекулярной массой, потому что до сих пор нет теории, пригодной для их расчета. Константы К и α, определенные для данной системы полимер – растворитель, нельзя использовать для другой системы.

Константа К имеет величину порядка 10^{-4}. У жестких макромолекул $\alpha \approx 1$, у гибких полимерных молекул, приближающихся по форме к сфере, $\alpha \approx 0{,}5$, а у сильно заряженных полиэлектролитов $\alpha \approx 2$.

Зависимость (51) можно записать также в виде:

$$\ln[\eta] = \ln K + \alpha \ln M, \qquad (52)$$

Данное уравнение является уравнением прямой в координатах $\ln M$, $\ln[\eta]$. Измерив характеристическую вязкость нескольких стандартных препаратов с известными относительными молекулярными массами и разместив соответствующие точки в координатах $\ln M$, $\ln[\eta]$, можно убедиться в справедливости выражения (52) для данного случая (рис. 49). Если нанесенные на график точки действительно лежат на одной прямой, то длина отрезка, отсекаемого ею на оси $\ln[\eta]$, и тангенс угла β ее наклона дают соответственно величины $\ln K$ и α в формуле (52). Теперь не составляет труда вычислить или определить непосредственно на графике неизвестную относительную молекулярную массу фракции полимера, для которой измерена характеристическая вязкость.

Репозиторий БГМУ

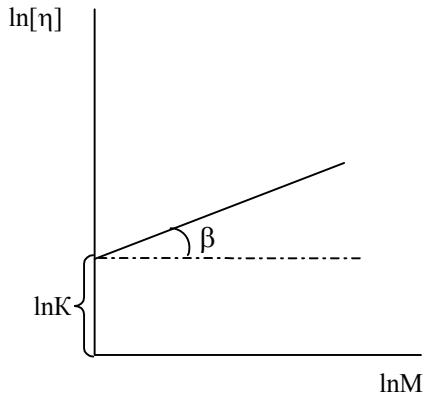


Рис. 49. Зависимость характеристической вязкости от относительной молекулярной массы фракций полимергомологического ряда

Вискозиметрия — это гидродинамический метод, основанный на измерении вязкости жидкостей и растворов. Метод позволяет определить относительную молекулярную массу растворенного полимера, а так же получить данные о размерах и форме его молекул. Вязкость можно определять различными способами, например методом падающего шарика, методом истечения жидкости через капилляр и др.

Определение вязкости *методом истечения жидкости* основано на измерении времени истечения одинаковых объемов раствора и растворителя через один и тот же капилляр и при одной и той же температуре, что позволяет рассчитать относительную вязкость. Согласно закону Пуазейля, объем жидкости *V*, перетекающей через капиллярную трубку, прямо пропорционален времени перетекания *t*, давлению столба жидкости *p,* четвертой степени радиуса капилляра *r* и обратно пропорционален длине капилляра ℓ и вязкости η:

$$V = \frac{ptr^4 p}{8\ell з}. \qquad (53)$$

Из этого уравнения следует, что вязкость равна:

$$з = \frac{pr^4 pt}{8V\ell}. \qquad (54)$$

Для измерения вязкости данным методом чаще используют капиллярные вискозиметры, представляющие собой видоизмененные варианты вискозиметра Оствальда (рис. 50). В широкое колено *1* прибора заливают жидкость, которую затем переводят в колено *2* выше метки *3*. Жидкости дают свободно вытекать через капилляр *5* и при этом отмечают по секундомеру время прохождения мениска жидкости от метки *3* до метки *4*. Для данного вискозиметра длина капилляра ℓ и ее радиус r, а также объем вытекающей жидкости *V* постоянны. Следовательно, их можно заменить константой *к*:

$$\frac{pr^4}{8V\ell} = к. \qquad (55)$$

Тогда уравнение (54) принимает вид:

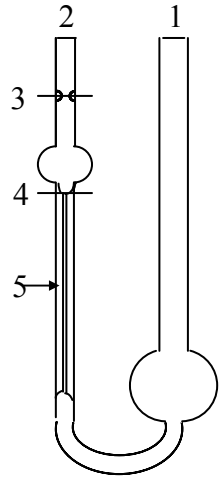


Рис. 50. Схема вискозиметра Оствальда. Пояснения в тексте

Репозиторий БГМУ

$$\eta = к \cdot pt. \qquad (56)$$

Согласно данному уравнению при постоянном давлении столба жидкости вязкость пропорциональна времени истечения. В таком случае относительная вязкость выражается следующим уравнением:

$$з_{относ} = \frac{з}{з_0} = \frac{kpt}{kp_0 t_0} = \frac{pt}{p_0 t_0}. \qquad (57)$$

Если жидкости вытекают под влиянием собственной тяжести при равных высотах столба жидкости, то отношение давлений можно заменить отношением плотностей. Поскольку при измерении вязкости разбавленных растворов ВМС плотности растворителя и раствора считают равными друг другу, то относительную вязкость рассчитывают по формуле:

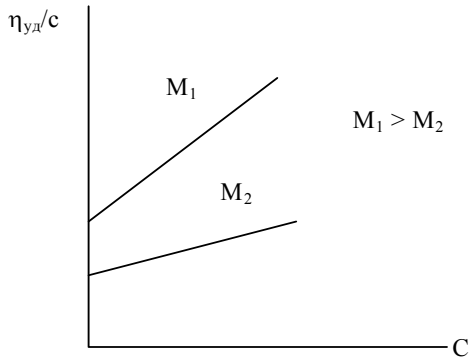
$$\eta_{отн.} = \frac{t}{t_0}, \qquad (58)$$

где t — время истечения разбавленного раствора ВМС; t_0 — время истечения чистого растворителя.

Измерив время истечения растворителя и растворов с различными концентрациями полимера и рассчитав последовательно относительную (58), удельную (46) и приведенную (47) вязкости для этих растворов, строят график зависимости приведенной вязкости $\eta_{уд.}/C$ от концентрации С. Прямую экстраполируют на ось ординат и находят значение [η]. Затем по уравнению (51) рассчитывают относительную молекулярную массу полимера.

Применение вискозиметрии для медико-биологических исследований. Характеристическая вязкость позволяет определить не только относительную молекулярную массу полимера, но и размеры, а также форму ее макромолекул. Например, если растворы белков характеризуются величинами [η], лежащими между 3,0 и 4,0 $см^3/г$, то столь малое значение этих величин указывает на глобулярную, весьма компактную структуру этих белков, форма которых весьма незначительно отличается от сферы. Большие значения [η] указывают либо на высокую степень асимметричности белков, либо на большой объем, занимаемый ими в растворе.

Зависимость приведенной вязкости растворов биополимеров от их концентрации для макромолекул с различными значениями относительной молекулярной массы графически выражается прямыми с разным наклоном, который тем меньше, чем меньше масса макромолекулы (рис. 51).



Репозиторий БГМУ

Рис. 51. Зависимость отношения $\eta_{уд}/C$ от концентрации С для двух разных молекул ДНК

Угол наклона прямых в этих же координатах зависит и от формы макромолекул. При одинаковых М для молекул со сферической симметрией прямая более пологая, чем для стержней.

При вискозиметрическом определении относительных молекулярных масс биополимеров используются разнообразные эмпирические формулы, связывающие [η] с М. Так, для белков, подвергнутых денатурации в 6М растворе хлорида гуанидиния (вещество, разрывающее все водородные связи так, что белок превращается в статистический клубок, если отсутствуют дисульфидные связи внутри одной полипептидной цепи), известно следующее соотношение:

$$[\eta]= 0{,}716\, n^{0{,}66},$$

где *n* — число аминокислотных остатков в белке.

Зная среднюю молекулярную массу на один остаток, равную 115, и число аминокислотных остатков в белке, можно рассчитать его относительную молекулярную массу.

Установлено, что для двухцепочечных линейных молекул ДНК соотношение между [η] и М можно записать следующим образом:

$$0{,}665 \lg M = 2{,}863 + \lg([\eta] + 5).$$

Это истинно эмпирическое уравнение можно использовать для вычисления М при условии, что образец ДНК гомогенен по молекулярной массе. Данное ограничение следует иметь в виду, поскольку ДНК способна деградировать в процессе ее выделения и очистки.

Устойчивость растворов ВМС и способы выделения биополимеров из их растворов

Растворы высокомолекулярных соединений — термодинамически устойчивые системы. Их устойчивость обусловлена не только сродством полимера с растворителем (лиофильностью), но в значительной степени конформационными возможностями полимерной цепи, т. е. энтропийным фактором. Следовательно, нарушить устойчивость растворов полимеров можно или уменьшением количества «свободного» растворителя или уменьшением энтропийного фактора. Первое достигается при добавлении к раствору ВМС десольватирующих веществ, например, к водному раствору полимера — электролита. Понизить энтропийный фактор можно за счет образования межмолекулярных связей, например, при увеличении концентрации полимера в растворе.

Высаливание. Процесс выделения ВМС из раствора при добавлении в раствор десольватирующих веществ (электролитов или неэлектролитов) называется высаливанием. Это явление не следует отождествлять с коагуляцией коллоидных систем. Например, коагуляция гидрозолей происходит при введении сравнительно небольших количеств электролита и представляет собой в основном необратимое явление. Высаливание же из водного раствора полимера происходит при добавлении относительно больших количеств электролита, не подчиняется правилу Шульце–Гарди и является вполне обратимым процессом — при добавлении избытка растворителя или после удаления из системы элек-

Репозиторий БГМУ

тролита (промыванием или диализом) высокомолекулярное вещество снова растворяется.

Различен и механизм этих явлений. Коагуляция золей электролитами происходит в результате адсорбции ионов электролита и сжатия ДЭС коллоидных частиц при уменьшении агрегативной устойчивости системы. Выделение же ВМС из раствора при добавлении электролита объясняется уменьшением способности воды растворять полимер ввиду связывания ее молекул гидратирующимися ионами электролита. Поэтому в первом случае достаточно незначительного количества электролита, а во втором – необходимо большое.

При добавлении к системе с выпавшим ВМС воды гидратная оболочка полимера восстанавливается вследствие повышения количества «свободного» растворителя. Иными словами, растворителя хватает для восстановления гидратных оболочек макромолекул, а также для растворения полимера.

Из сказанного следует, что чем больше ион способен связывать растворитель, тем сильнее он уменьшает способность среды растворять высокомолекулярное вещество. Следовательно, высаливающее действие ионов соответствует их порядку в лиотропном ряду. Так, катионы по мере уменьшения их высаливающего действия располагаются в ряд:

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+.$$

Подобный ряд анионов имеет следующий вид:

$$SO_4^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^- > CNS^-.$$

Необходимо отметить, что обычно более сильный высаливающий эффект вызывают анионы.

Высаливание полимера путем добавления неэлектролитов принципиально не отличается от выделения ВМС из раствора электролитом. Обычно это жидкость, которая растворяет полимер хуже, чем растворитель. Например, для белка — это спирт, а для каучука — ацетон.

Высаливание является одним из методов фракционирования высокомолекулярных веществ, поскольку способность этих соединений выделяться из раствора весьма сильно зависит от их химической природы и резко возрастает с увеличением относительной молекулярной массы. Особенно широко метод фракционирования с помощью высаливания используется при разделении белков. Чаще всего для высаливания белков применяется сульфат аммония. Эта соль отличается хорошей растворимостью, мало изменяющейся при понижении температуры. Применяя водные растворы сульфата аммония разной концентрации, добиваются фракционированного осаждения белков: белки с большей относительной молекулярной массой осаждаются при добавлении растворов сульфата аммония малых концентраций и наоборот. При этом высаливание электролитом часто сочетают с введением в систему неэлектролита и с охлаждением раствора.

Высаливание белков целесообразно проводить при значении pH среды, близком к изоэлектрической точке. При значениях pH больше или меньше ИЭТ возрастает заряд, вследствии чего молекулы растворителя активнее разрыхляют полимерную сетку, увеличивая тем самым устойчивость системы.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ

Застудневание. Ранее указывалось, что при ограниченном набухании образуется студень, представляющий собой пространственную сетку из макромолекул полимера, заполненную молекулами растворителя. Однако может происходить и обратный процесс, когда раствор полимера переходит в состояние студня. Этот процесс называется *застудневанием* или *желатинированием*.

Сетчатые (пространственные) структуры формируются в студнях в результате возникновения водородных связей, электростатических взаимодействий или более прочных химических связей между различными участками макромолекул. Если эти связи в студне являются водородными или электростатическими, то прочность его мала и он легко разрушается. Примером таких систем служат студни желатины и агар-агара.

Процесс застудневания протекает в течение определенного промежутка времени не только при комнатной температуре, но и при более низких температурах. Время, необходимое для формирования рыхлых сетчатых структур студней, называется периодом созревания.

На процесс застудневания существенно влияют размеры и разветвленность макромолекул полимеров. Особенно легко образуют студни высокомолекулярные соединения, у которых длина макромолекул достигает несколько тысяч ангстрем и в тысячи раз превышает их поперечные размеры.

Более концентрированные растворы ВМС при прочих равных условиях легче дают студни, чем разбавленные. Например, растворы желатины с массовой долей ее 2% и более легко превращаются в студни при комнатной температуре. Растворы с меньшей массовой долей (0,5–1%) образуют неустойчивые студни, плохо сохранящие форму, а еще более разбавленные — не желатинируются вовсе. Зависимость процесса образования студня от концентрации объясняется тем, что в более концентрированных растворах уменьшается расстояние между макромолекулами и поэтому увеличивается число их столкновений, что облегчает образование структур за счет их сцепления активными центрами.

Повышение температуры способствует усилению поступательного и колебательного движения макромолекул и благоприятствует разрыву связей между ними, что затрудняет застудневание. При понижении температуры ускоряется агрегация макромолекул полимера и процесс застудневания идет легче. Поэтому растворы, не застудневающие при комнатной температуре, в случае ее понижения образуют твердые студни.

Электролиты по-разному влияют на скорость застудневания: одни — ускоряют, другие — замедляют, а некоторые — даже исключают возможность перехода ВМС в студень. На застудневание влияют главным образом анионы. Экспериментально установлено, что соли серной и уксусной кислот ускоряют процесс застудневания, хлориды и иодиды замедляют, а роданиды приостанавливают его. По мере уменьшения действия анионов на процесс застудневания они располагаются в следующий ряд:

$$SO_4^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > NO_3^- > Br^- > J^- > CNS^-.$$

Различия в указанных свойствах электролитов объясняются степенью их гидратации, которая в этом ряду уменьшается слева направо. Замедляющее влияние анионов на процесс застудневания начинается с хлорид-иона.

Репозиторий БГМУ

Застудневание лучше всего протекает при pH раствора, соответствующем изоэлектрической точке белка.

Студни являются гомогенными системами, упруги, нетекучи, способны сохранять форму. Упругость студней определяется прочностью и гибкостью их макромолекулярной сетки, а также свойствами ориентированных слоев молекул растворителя. Особенно характерно это для полярных макромолекул в водной среде. Гидратные оболочки, окружающие полярные группы, создают упругую водную сетку. Таким образом, жидкость, заполняющую сетку студня, можно условно разделить на две части: «свободную» и «связанную», входящую в состав сольватных оболочек.

По сравнению со свободной связанная вода обладает особыми свойствами: большей плотностью, пониженной температурой замерзания (до -15°), потерей растворяющей способности и т. д. Связанная вода студней играет большую роль в нашей жизни, поскольку присутствие ее в почве, растениях, во всех живых организмах обеспечивает морозоустойчивость, поддерживает «водные запасы», определяет морфологические структуры клеток и тканей.

При старении студни теряют гомогенность. Это явление называют синерезисом. Оно сопровождается уплотнением пространственной структурной сетки и уменьшением объема студня за счет выделения жидкой фазы. Примером синерезиса может служить отделение сыворотки при свертывании крови, скисании молока и др. Студни не способны восстанавливать свою структуру.

В студнях из-за наличия пространственной сетки не происходит перемешивание. Поэтому в них реагирующие вещества соприкасаются в результате медленной диффузии, а химические реакции имеют свои особенности, в частности, специфически протекают реакции осаждения. Например, если в студень желатины заранее ввести некоторое количество дихромата калия, а затем добавить более концентрированный раствор нитрата серебра, то возникает окрашенный осадок дихромата серебра:

$$K_2Cr_2O_7 + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2Cr_2O_7\downarrow + 2KNO_3.$$

При стоянии осадок в результате диффузии нитрата серебра распространяется в глубь студня, но не сплошной массой. Поэтому периодически возникают зоны осадка, отделенные друг от друга совершенно прозрачными промежутками. Эти реакции получили название периодических. Их впервые наблюдал немецкий химик Р. Лизенганг (1886).

Периодическими реакциями объясняют сложное распределение окраски многих минералов, генерацию нервных импульсов, мышечные сокращения, сложное строение камней, образующихся в почках, печени и желчном пузыре.

Коацервация. При нарушении устойчивости раствора белка или полисахарида может образоваться *коацерват* — новая жидкая фаза, более обогащенная биополимером. Коацерват может выделяться в виде капель или сплошного слоя. В последнем случае система со временем расслаивается на две фазы. Одна из них представляет собой раствор ВМС в растворителе, а другая — раствор растворителя в высокомолекулярном веществе.

Коацервацию можно вызвать изменением температуры, pH среды или введением низкомолекулярных веществ.

Репозиторий БГМУ

Наиболее изучена коацервация белков и полисахаридов в водных растворах. Л.И. Опарин считал, что коацерваты сыграли большую роль в процессах происхождения жизни на Земле.

Коацервацию используют при микрокапсулировании лекарств. Для этого лекарственное вещество диспергируют в растворе полимера, в результате чего на поверхности частиц вещества формируется оболочка из адсорбированных капелек коацервата полимера. Эти капельки сливаются в сплошной слой, который после специальной обработки переходит из жидкого в твердое состояние. Образовавшаяся твердая оболочка обеспечивает устойчивость и длительность действия лекарственного вещества, а также устраняет его неприятный вкус.

Методы измерения ИЭТ белков

Свойства белков в изоэлектрической точке изменяются по сравнению с их обычным состоянием, что используется для измерения ИЭТ белка. В условиях ИЭТ вязкость растворов белков, их растворимость, степень гидратации и набухания становятся минимальными, а сами белки утрачивают электрофоретическую подвижность. В ИЭТ белковые растворы подвергаются наибольшей коагуляции и имеют самую высокую скорость желатинирования.

Изоэлектрическую точку белков определяют прямыми и косвенными методами. К первым относятся методы, при которых определяется pH раствора белка, когда подвижность частичек в постоянном электрическом поле равна нулю (электрофоретические методы). Косвенные методы основаны на установлении pH раствора, при котором наблюдаются минимальные значения вязкости и степени набухания или максимальные значения скоростей желатинирования и коагуляции белка.

Основные вопросы темы

1. Понятие о ВМС. Их классификация и химическое строение. Значение биополимеров.
2. Образование и свойства растворов ВМС. Отличие растворов ВМС от коллоидных растворов. Общие свойства растворов ВМС и коллоидных растворов. Специфические свойства растворов ВМС.
3. Термодинамика образования растворов ВМС.
4. Механизм набухания и растворения ВМС. Ограниченное и неограниченное набухание. Влияние различных факторов на набухание и растворение ВМС. Степень набухания. Медико-биологическое значение процессов набухания.
5. Устойчивость растворов ВМС и способы выделения биополимеров из их растворов. Денатурация.
6. Осмотическое давление растворов ВМС. Осмометрический метод определения молярной массы ВМС. Уравнение Галлера.
7. Вязкость растворов ВМС. Вискозиметрический метод определения относительной молекулярной массы ВМС. Уравнение Штаудингера. Уравнение Марка–Хаувинка–Куна.

Репозиторий БГМУ

8. Значение определения вязкости для медико-биологических исследований.

9. Белки как полиэлектролиты. Методы определения изоэлектрической точки белков.

Экспериментальные работы

Работа 1. Изучение физико-химических свойств биополимеров.

Цель работы: подтвердить экспериментально зависимость степени набухания ВМС от природы растворителя и pH среды; научиться определять изоэлектрическую точку белка; изучить влияние электролитов на растворимость белков.

Задание 1. Определить степень набухания резины в воде, бензине и скипидаре.

Взвесьте три кусочка резины (каждый отдельно) и опустите один в бюкс с водой, другой — в бюкс с бензином, третий — в бюкс со скипидаром. Через 30 мин выньте кусочки из растворителей, отожмите их между листами фильтровальной бумаги и взвесьте. Рассчитайте степень набухания по формуле (27). Полученные данные оформите в виде следующей таблицы.

Растворитель	**Масса полимера**		**Степень набухания**
	исходного	**набухшего**	
Вода			
Скипидар			
Бензин			

Сделайте вывод о зависимости набухания резины от природы полимера и растворителя.

Задание 2. Определить степень набухания желатины при различных значениях pH среды.

Внесите в сухие мерные пробирки на 10 мл по 0,5 мл порошка желатины (белок с pJ = 4,7) и добавьте до верхней метки следующие растворы: в первую — 0,1 М раствор соляной кислоты, во вторую — $1 \cdot 10^{-5}$ М раствор HCl, в третью — $1 \cdot 10^{-5}$ М раствор NaOH, в четвертую — 0,1 М раствор гидроксида натрия. Содержимое пробирок перемешайте палочкой, которую после каждого перемешивания промывайте дистиллированной водой. Через 30 мин определите объем набухшей желатины и рассчитайте степень набухания по формуле (27). Полученные данные оформите в виде следующей таблицы.

Система	**pH среды**	**Объем полимера**		**Степень набухания**
		исходного (V_0)	**набухшего (V)**	
0,1 М раствор HCl				
$1 \cdot 10^{-5}$ М раствор HCl				
Вода				
$1 \cdot 10^{-5}$ М раствор NaOH				

Репозиторий БГМУ

Постройте график зависимости степени набухания от pH среды и сделайте вывод о влиянии pH среды на набухание желатины.

Задание 3. Определить изоэлектрическую точку белка.

В каждую из пяти центрифужных пробирок налейте по 1 мл ацетатного буфера с pH соответственно 3,2; 4,1; 4,7; 5,3; 6,2. Добавьте по 0,5 мл раствора белка (желатины) с массовой долей его от 0,5 до 1% и по 1 мл ацетона. Содержимое пробирок тщательно перемешайте. На темном фоне отметьте степень мутности проб и качественно оцените ее по пятибалльной шкале. В случае слабо выраженной мутности в каждую пробирку внесите еще по 0,5 мл ацетона. Максимум мутности соответствует максимальной коагуляции белка, которая наблюдается в пробирке с раствором, pH которого равен ИЭТ белка.

Для более четкого обнаружения максимальной коагуляции белка поместите пробирки в центрифугу и отцентрифугируйте их в течение 2–3 мин при скорости вращения 3000 об/мин. На дне пробирок появятся осадки. Надосадочную жидкость слейте быстрым опрокидыванием пробирок. К осадку добавьте по 2 мл биуретова реактива (смесь растворов сульфата меди и натрия-калия тартрата). Интенсивность фиолетовой окраски в пробах пропорциональна количеству выпавшего белка. Интенсивность окраски оцените визуально по пятибалльной шкале или измерьте оптическую плотность растворов с помощью фотоколориметра (используйте кювету с толщиной слоя 10 мм и желтый светофильтр). Результаты запишите в виде таблицы по указанному образцу.

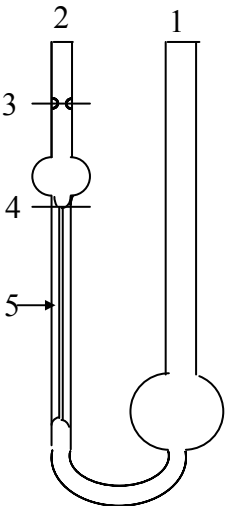
pH	**3,2**	**4,1**	**4,7**	**5,3**	**6,2**
Степень мутности					
Интенсивность окраски (по пятибалльной шкале или оптическая плотность в D)					

На основании проделанной работы определите изоэлектрическую точку желатины.

Задание 4. Провести осаждение желатины из раствора методом высаливания.

К раствору белка в пробирке прилейте насыщенный раствор сульфата аммония до выпадения белка в осадок. Затем, добавляя в пробирку воду, добейтесь полного растворения осадка. В выводе проанализируйте механизмы, объясняющие выпадение белка в осадок и его растворение.

Работа 2. Определение относительной молекулярной массы полиглюкина вискозиметрическим методом.



Цель работы: определить относительную молекулярную массу полиглюкина вискозиметрическим методом.

Приборы и реактивы: вискозиметр, секундомер, растворы полигюкина с его массовыми долями соответственно 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, вода.

Сущность работы сводится к точному определению времени истечения равных объемов чистого растворителя (во-

Репозиторий БГМУ

ды) и исследуемых растворов в вискозиметре. На основании экспериментальных и расчетных данных определяют относительную молекулярную массу полиглюкина.

Полиглюкин является продуктом кислотного гидролиза нативного декстрана $(C_6H_{10}O_5)_n$ — полисахарида бактериального происхождения. Раствор полиглюкина с его массовой долей 0,06 и относительной молекулярной массой в пределах от 40 до 60 тысяч в физиологическом растворе хлорида натрия используют в качестве кровезаменителя.

Порядок выполнения работы сводится к следующему. Высушенный вискозиметр Оствальда установите строго вертикально в водяном термостате при определенной температуре. В широкое колено (*1*) вискозиметра налейте 10 мл дистиллированной воды (растворитель). С помощью резиновой груши переведите воду в узкое колено (*2*) на 1–2 см выше верхней метки (*3*) и дайте воде свободно перейти в широкое колено вискозиметра. Как только уровень воды опустится до верхней метки, включите секундомер. Когда уровень воды опустится до нижней метки (*4*), выключите секундомер и запишите время истечения воды через капилляр (*5*). Измерения повторите не менее трех раз. Затем воду вылейте через широкое колено и ополосните вискозиметр наиболее разбавленным раствором полиглюкина. Определите время истечения через капилляр вискозиметра растворов полиглюкина, начиная с раствора наименьшей концентрации. Для каждого раствора измерения повторить не менее трех раз. Для расчетов берите среднее время истечения, рассчитанное по трем измерениям.

Рассчитайте относительную, удельную и приведенную вязкости растворов по формулам (58; 46; 47). Постройте график зависимости $\eta_{уд.}/C$ от концентрации C. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, отвечает характеристической вязкости $[\eta]$ (см. рис. 48).

Рассчитайте относительную молекулярную массу полиглюкина, подставляя найденное значение $[\eta]$ в уравнение Марка–Хаувинка–Куна (51). Для водных растворов полиглюкина константы K и α соответственно равны $9{,}66\cdot10^{-2}$ см^3/г и 0,5.

Все результаты измерений и расчетов запишите в виде следующей таблицы.

C, г/см^3	**Время истечения, с**				**$\eta_{отн.}$**	**$\eta_{уд.}$**	**$\eta_{прив.}$ см^3/г**
	t_1	**t_2**	**t_3**	**$t_{ср.}$**			

В выводе отметьте возможность применения раствора полиглюкина в качестве кровезаменителя, опираясь на найденное значение относительной молекулярной массы.

Тестовый самоконтроль

1. Укажите, какие ВМС являются биополимерами:
а) белки; б) крахмал; в) натуральный каучук; г) гликоген.

Репозиторий БГМУ

2. Укажите факторы, от которых зависит заряд молекулы белка:
а) концентрация ионов водорода Н+ в растворе;
б) число карбоксильных и аминных групп;
в) природа растворителя;
г) степень ионизации функциональных групп.

3. В изоэлектрической точке белок имеет минимальные значения:
а) электрофоретической подвижности;
б) суммарного заряда макромолекул;
в) степени гидратации;
г) степени набухания.

4. Раствор белка в изоэлектрической точке имеет максимальные значения:
а) осмотического давления; б) вязкости;
в) скорости коагуляции; г) скорости желатинирования.

5. Укажите свойства, общие как для коллоидных растворов, так и для растворов ВМС:
а) небольшая величина осмотического давления;
б) гомогенность;
в) растворы образуются самопроизвольно;
г) светорассеяние.

6. Процесс образования растворов ВМС сопровождается:
а) ограниченным набуханием;
б) неограниченным набуханием;
в) уменьшением свободной энергии Гиббса;
г) увеличением свободной энергии Гиббса.

7. Укажите, какие факторы увеличивают степень набухания:
а) добавление в раствор белка сульфата натрия;
б) добавление в раствор белка роданида натрия;
в) уменьшение температуры;
г) изменение pH раствора по отношению к ИЭТ белка.

8. Укажите, какие факторы ускоряют процесс застудневания (желатинирования) раствора полимера:
а) повышение температуры;
б) понижение температуры;
в) увеличение концентрации полимера в растворе;
г) добавление в раствор полимера йодида калия.

9. Укажите, какие методы используют для очистки и выделения белков:
а) денатурация; б) высаливание;
в) электрофорез; г) гель-фильтрация.

10. Укажите факторы, от которых зависит значение вязкости раствора ВМС:
а) температура;
б) концентрация ВМС;

Репозиторий БГМУ

в) относительная молекулярная масса полимера;
г) форма и объем макромолекулы полимера.

11. Укажите методы определения относительной молекулярной массы ВМС:

а) криоскопический; б) метод светорассеяния;
в) осмометрический; г) вискозиметрический.

12. Укажите, какие уравнения используются для определения относительных молекулярных масс полимеров:

а) Вант–Гоффа; б) Галлера;
в) Штаудингера; г) Марка–Хаувинка–Куна.

13. Укажите, какое допущение сделал Штаудингер при выводе своего уравнения:

а) линейные макромолекулы ведут себя в растворе как жесткие стержни;
б) макромолекулы в растворе свертываются в клубок;
в) гибкие макромолекулы в растворе по форме приближаются к сфере;
г) приведенная вязкость не зависит от концентрации раствора ВМС.

14. Укажите факторы, от которых зависит характеристическая вязкость:

а) природа полимера;
б) относительная молекулярная масса полимера;
в) концентрация полимера в растворе;
г) скорость взаимного перемещения слоев жидкости.

15. Укажите, какая вязкость позволяет судить о конформационных изменениях макромолекулы ВМС:

а) удельная; б) приведенная;
в) характеристическая; г) относительная.

Задачи и упражнения

1. Время истечения воды в вискозиметре Оствальда равно 50 с, а раствора полиглюкина с массовой долей его 2% — 72 с. Рассчитайте приведенную вязкость раствора.

Ответ: 22 $см^3/г$

2. Время истечения в вискозиметре раствора полимера с массовой долей его 1% в два раза больше, чем чистого растворителя. Вычислите относительную молекулярную массу полимера, если постоянная K в уравнении Штаудингера равна $2 \cdot 10^{-3}$ $см^3/г$ (макромолекулы полимера в растворе представляют собой жесткие палочки).

Ответ: 50000

3. Вычислите относительную молекулярную массу белка миоглобина, если его характеристическая вязкость в водном растворе равна 3,1 $см^3/г$. Константы K и α в уравнении Марка–Хаувинка–Куна равны соответственно $2{,}32 \cdot 10^{-2}$ $см^3/г$ и 0,5.

Репозиторий БГМУ

Ответ: 17850

4. ИЭТ трех белков равны соответственно 3,8, 4,6 и 5,1. Какой из этих белков будет сильнее набухать в буферном растворе с pH 4,7 , а какой меньше всего? Ответ поясните.

5. В каком из растворов солей NaI, Na_2SO_4, NaCN, NaCl при равной их молярной концентрации степень набухания биополимеров будет наибольшая, в каком — наименьшая? Почему?

6. Пять навесок белка с ИЭТ 5,1 залили растворами, pH которых соответственно равен 1,0; 4,0; 5,0; 6,5; 8,0. Постройте графическую зависимость степени набухания данного белка от pH среды.

7. Миозин мышц с ИЭТ 5,0 помещен в раствор, в котором концентрация H^+-ионов в 100 раз больше, чем в чистой воде. Какой заряд имеет белок в этом растворе?

8. К какому электроду будут передвигаться частицы белка при электрофорезе, если его ИЭТ 4,0, а pH раствора 5,0?

9. Пепсин желудочного сока с ИЭТ 2,0 растворен в буферных растворах с pH 1,9: 4,75 и 9,24. При каком значении pH устойчивость раствора белка наибольшая?

10. В четыре пробирки, содержащие по 10 мл раствора желатины, добавили равные объемы 1 М растворов CH_3COONa, NaCNS, Na_2SO_4 и $NaNO_3$. Какой из электролитов и почему будет оказывать наибольшее высаливающее действие, какой — наименьшее.

11. В пять пробирок, содержащих по 1 мл аммиачного буфера с pH 8,2: 9,1; 9,7; 10,3 и 11,2 добавили по 1 мл раствора белка с изоэлектрической точкой 9,2 и одинаковый объем ацетона. В какой из пробирок и почему произойдет максимальная коагуляция белка?

12. В четыре пробирки, содержащие одинаковый объем раствора белка, добавили равные объемы растворов KI, CH_3COOK, KCNS и K_2SO_4 с одинаковой концентрацией. В какой из пробирок желатинирование раствора белка протекает быстрее всего?

Эталоны решения задач

Задача 1. Рассчитайте относительную молекулярную массу поливинилового спирта, если постоянные в уравнении Марка–Хаувинка–Куна для раствора поливинилового спирта в воде равны: $K = 4{,}53\cdot10^{-5}$ см^3/г, α=0,74; характеристическая вязкость $[\eta]$=0,15 см^3/г.

Дано	*Решение*
$K=4{,}53\cdot10^{-5}$ см^3/г α=0,74 $[\eta]$=0,15 см^3/г.	Подставляем значения K, α и $[\eta]$ в уравнение (51): $0{,}15=4{,}53\cdot10^{-5}\cdot M^{0,74}$ или $M^{0,74} = \frac{0{,}15}{4{,}53}\cdot10^5 = 3{,}311\cdot10^{-2}\cdot10^5 = 3{,}311\cdot10^3$, т. е. $M^{0,74} = 3311$.

Репозиторий БГМУ

M – ?	Логарифмируем это равенство: 0,74 lgM=lg3311. По таблице логарифмов находим lg3311=3,5198. lgM = $\frac{3,5198}{0,74}$ = 4,757, т. е. lgM = 4,757. По таблице антилогарифмов находим значение M. Оно равно 57150.

Ответ: 57150

Задача 2. Постоянные Штаудингера в уравнении Марка–Хаувинка–Куна для раствора амилозы в диметил-сульфоксиде равны: K= $1,32 \cdot 10^{-2}$ $см^3/г$, α= 0,68. Используя следующие экспериментальные данные, рассчитайте относительную молекулярную массу амилозы.

***C*, г/100см^3**	**Относительная вязкость**
0,15	1,09
0,20	1,12
0,30	1,19
0,40	1,26
0,50	1,34

Дано	*Решение*
K=$1,32 \cdot 10^{-2}$ $см^3/г$ α= 0,64 $M_{амилозы}$ – ?	Рассчитываем удельную и приведенную вязкости по формулам (46, 47).Затем строим график зависимости $\eta_{уд.}/C$ от концентрации. Путем экстраполяции прямой на ось ординат получаем отрезок, соответствующий предельному значению приведенной вязкости [η] (см. рис. 48). Результаты расчетов сводим в таблицу по нижеприведенному образцу.

C, г/см^3	**$\eta_{отн}$**	**$\eta_{уд}$**	**$\eta_{уд}$/C, см^3/г**	**[η],см^3/г**
0,0015	1,09	0,09	60	
0,0020	1,12	0,12	60	
0,0030	1,19	0,19	63	56
0,0040	1,26	0,26	65	
0,0050	1,34	0,34	68	

Рассчитываем относительную молекулярную массу амилозы по уравнению (51):

$$56 = 1,32 \cdot 10^{-2} M^{0,68}, \quad \text{или} \quad M^{0,68}=56/1,32 \cdot 10^{-2}=4242.$$

Логарифмируем последнее равенство: 0,68 lgM=lg4242. Значение lg4242 находим по таблице логарифмов: lgM = 3,63/0,68, т. е. lgM = 5,34. По таблице антилогарифмов находим значение M: M = 218776.

Ответ: 218776

*Задача 3.*Рассчитайте относительную молекулярную массу белка миоглобина, если постоянные в уравнении Марка–Хаувинка–Куна для раствора данного белка в воде равны: K= $2,32 \cdot 10^{-2}$ $см^3/г$, α = 0,5; характеристическая вязкость [η] = 3,1 $см^3/г$.

Дано	*Решение*
K=$2,32 \cdot 10^{-2}$ $см^3/г$	Для расчетов используем уравнение (51):

РЕПОЗИТОРИЙ БГМУ

α=0,5 $[\eta]$=3,1 см^3/г.	$3{,}1 = 2{,}32\cdot10^{-2}\, M^{0,5}$; $M^{0,5} = \frac{3{,}1\cdot10^2}{2{,}32} = 1{,}336\cdot10^2 = 133{,}6$, т.е. $M^{0,5} = 133{,}6$.
$M_{миоглобина}$ – ?	Возводим обе части равенства в квадрат и получаем относительную молекулярную массу: $M = (133{,}6)^2 = 17849$.

Ответ: 17849

Задача 4. В четыре пробирки с 1 М растворами CH_3COOK, KCNS, K_2SO_4 и KCl поместили по 0,5 г полярного полимера. В каком из растворов электролита набухание полимера максимально, в каком — минимально; почему?

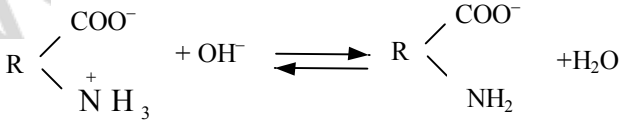
Решение

Действие ионов электролитов на набухание ВМС связано с их способностью к гидратации. По способности уменьшать набухание анионы располагаются в ряд (при одном и том же катионе):

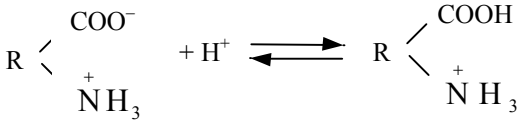
$$CNS^- > J^- > Br^- > NO_3^- > Cl^- > CH_3COO^- > SO_4^{2-}.$$

Поскольку ионы CNS^- усиливают набухание, а ионы SO_4^{2-} — тормозят его, то в растворе KCNS набухание максимально, а в растворе K_2SO_4 — минимально.

Задача 5. Изоэлектрическая точка пепсина желудочного сока находится при pH 2,0. Каков будет знак заряда макромолекулы фермента при помещении его в буферный раствор с pH 8,5.

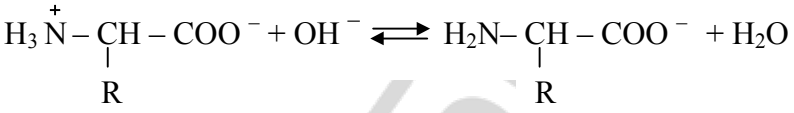
Дано: ИЭТ = 2,0 pH = 8,5	*Решение:* При помещении пепсина в раствор с pH среды большей ИЭТ подавляется диссоциация аминогрупп и макромолекулы фермента приобретают отрицательный заряд.
Знак заряда пепсина	

Задача 6. Желатина помещена в буферный раствор с pH 3. Определите знак заряда частиц желатины, если изоэлектрическая точка белка равна 4,7.

Дано: ИЭТ = 4,7 pH = 3	*Решение:* При помещении желатины в раствор с pH среды, меньшим ИЭТ, подавляется диссоциация карбоксильных групп и частицы желатины приобретают положительный заряд:
Знак заряда желатины?	

Репозиторий БГМУ

Задача 7. Изоэлектрическая точка белка альбумина равна 4,9. Белок помещен в буферную смесь с концентрацией водородных ионов 10^{-6} моль/л. Определите направление движения частиц белка при электрофорезе.

Дано:	*Решение:*
ИЭТ = 4,9 $[H^+] = 10^{-6}$ моль/л Направление частиц?	Если концентрация ионов водорода 10^{-6} моль/л, то pH среды равен 6, так как $pH = -\lg[H^+]$. Поскольку pH среды > ИЭТ (6 > 4,9), то, согласно следующему уравнению, белок приобретает отрицательный заряд и при электрофорезе перемещается к аноду: 

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 3

Глава I. ФИЗИКА-ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ 5

Глава II. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА 34

Глава III. ФИЗИКО-ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ 59

Глава IV. ГРУБОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ 96

Глава V. ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ БИОПОЛИМЕРОВ 109

ОТВЕТЫ 143

Репозиторий БГМУ

Учебное издание

Барковский Евгений Викторович
Латушко Татьяна Викторовна
Пансевич Лариса Ивановна и др.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Ответственный за выпуск Е.В. Барковский
Редактор Л.В. Харитонович
Компьютерный набор О.И. Смирновой
Компьютерная верстка Н.М. Федорцовой

Репозиторий БГМУ

Подписано в печать _____. Формат 60×84/16. Бумага писчая. Печать офсетная.
Гарнитура “Times”. Усл. печ. л. _____. Уч.-изд. л. _____. Тираж ____ экз. Заказ _____.
Издатель и полиграфическое исполнение –
Белорусский государственный медицинский университет.
ЛВ № 410 от 08.11.99; ЛП № 51 от 17.11.02.
220050, г. Минск, Ленинградская, 6.