

Polielektrolit oldatok

A polielektrolitok olyan töltéssel rendelkező makromolekulák, amelyek elektrolitosan disszociáló csoportokat tartalmaznak. Töltésük tehát függ a disszociáció fokától. Az a tény, hogy a polielektrolitok töltéssel rendelkeznek, számos tulajdonságukat - duzzadásképeségüket, stabilitásukat, viszkozitásukat, elektroforetikus vándorlási sebességüket, stb. - döntően befolyásolja, illetve meghatározza.

Polielektrolit természetűek mindenekelőtt a fehérjék és a nukleinsavak, több szintetikus polimer /pl. a poliakrilátok/, valamint számos szeretlen makromolekula /pl. a polyszilikátok/.

A fehérjék kémiai összetételüknél fogva mind savas, mind pedig bázikus csoportokat tartalmaznak, tehát amfoter óriásionok. Ha a pozitív és negatív töltések száma a molekulán belül megegyezik, "iker-ionok" keletkeznek, melyek kifelé elektromosan semlegesek. Ez az izoelektromos állapot. A legtöbb fehérje inkább savas karakterű, a bázisok természetűek ritkábbak. Az izoelektromos állapot - amikor tehát a fehérjemolekula pozitív és negatív töltéseinek száma egyenlő, vagyis a molekula semleges - elsősorban a pH változtatásával, esetleg semleges sók hozzáadásával idézhetjük elő. Azt a pH értéket, amelynél a fehérje izoelektromos állapotban van, a fehérje izoelektromos pontjának nevezzük. Az izoelektromos pont értékéből a fehérjemolekula tulajdonságaira következtethetünk. Ha ugyanis a pH-t a savas tartományba toljuk el, akkor a karboxil csoportok disszociációja visszaesik, az aminocsoportok viszont sőt képeznek és sokkal nagyobb mértékben disszociálnak, mint semleges pH-nál. Ennek következtében a negatív töltések száma csökken, a pozitív töltések száma pedig növekszik. Ha tehát a fehérje izoelektromos pontja a savas tartományban van, akkor a molekulában a szabad karboxil csoportok dominálnak, ellenkező esetben pedig a szabad aminocsoportok. A legtöbb fehérje izoelektromos pontja 4,5 - 5,5 között pH értékű van.

Az izoelektromos állapotban a duzzadásképeség minimumot mutat. A fehérjék duzzadásképesége a sav illetve a lúg töménységének növelésével mindaddig nő, míg az összes pozitív vagy negatív disszociálható csoport ionos állapotba jut. A maximális töltés elérése után a sav, illetve lúgfelesleg visszahozza a keletkezett fehérje-só disszociációját, csökkenti a szabad töltések számát, a duzzadásképeség kisebb lesz.

A töltés változása nagymértékben befolyásolja az oldott polielektrolit molekula alakját és a kialakult hidrátburkot is. Ennek megfelelően azokat a tulajdonságokat, amelyek a molekula alakjától /pl. a viszkozitás/, illetve a hidrátburk vastagságától /pl. a stabilitás/ függenek, elsősorban a pH határozza meg.

Ismeretes, hogy a makromolekulás oldatok viszkozitása annál kisebb, minél jobban megközelíti a molekula a gömbalakot. A töltések jelenléte megakadályozza a statisztikusan gombolyodott alak kialakulását, mivel az azonos töltésű helyek kölcsönös taszító hatása következtében a molekula megnyúlik. Ez a viszkozitás növekedését idézi elő. Ha a pozitív és negatív töltések azonos számban vannak jelen, a kölcsönös vonzás következtében a statisztikus elrendeződésnél gombolyodott alak jön létre, a relatív viszkozitás minimumot mutat. Viszkozitásmérésekből tehát következtetni lehet a rendszer töltésviszonyaira.

A polielektrolit oldatok stabilitásában fontos szerepet játszik a molekula hidratációja, ami viszont szintén a töltés függvénye. Minthogy a hidrátburk izoelektromos állapotban a legkisebb a rendszer dehidratáló anyagokkal /alkohollal, acetonnal stb./ akkor koaguláltható a legkönnyebben. Az ún. izo-

labilis fehérjék az izoelektromos pontban kicsapódnak /bennük intermolekuláris kötések alakulnak ki, melyek az oldékonyeget csökkentik/, míg az izostabilis fehérjéknél /pl. albuminoknál/ a kicsapódás csak adalékanyagokkal érhető el.

Láthatjuk, hogy a polielektrolitok duzzadásképesége, viszkózitása, és stabilitása szoros összefüggésben van egymással, valamint a pH-val. Izoelektromos állapotban mindhárom értékre minimum adódik, s a sajátságuk felhasználható az izoelektromos pont meghatározására.

A szárított gélek, az ún. xerogélek igen sajátos módon veszik fel újra a gólvázukat eredetileg betöltő folyadékot. Ha a xerogélt, amely eredetileg vizet tartalmazott, páradús levegőn állni hagyjuk, de különösen akkor, ha egy darabját vízbe áztatjuk, idővel nagymennyiségű, a száraz minta tömegét többszörösen meghaladó mennyiségű folyadékot vesz fel. Eközben térfogata, szilárdsága, rugalmassága jelentős mértékben megváltozik, de alakja közel változatlan marad. Ezt a jelenséget nevezzük duzzadásnak. Értelmezésére fel kell tételoznünk, hogy a gólvázat alkotó molekulák és a duzzasztó folyadék között jelentős kölcsönhatás lép fel, mindenekelött az elektromos töltések és a hidratáció miatt, mivel a jelenség a két tényező változtatásával befolyásolható. A fehérjék ionizált állapotban lényegesen nagyobb mértékben kötnek meg vizet, mint elektromosan semleges állapotban. Ennek alapján meghatározható az izoelektromos pont értéke is.

A duzzadást a térfogatváltozáson kívül kalorikusan kimutatható hőfelszabadulás és igen jelentős nyomás fellépése kíséri.

A duzzadással kapcsolatban leggyakrabban vizsgált a duzzadás sebessége, amely PAULI szerint a szilárd testek oldódását leíró összefüggéssel analóg egyenlővel jellemezhető:

$$\frac{dQ}{dt} = k (M - Q)$$

/91/

ahol Q = az 1 g xerogél által t idő alatt felvett folyadékmennyiség g-okban, M = a duzzadás folyamán 1 g által maximálisan

felvett folyadék mennyisége, k az anyagra jellemző állandó. A 91. összefüggésből kitűnik, hogy a duzzadás sebessége az egyenlet jobb oldalán levő különbséggel arányos, ami abban nyilvánul meg, hogy kis duzzadási időknél, amikor még Q értéke kicsi, lényegesen nagyobb a sebesség mint a duzzadás későbbi szakaszában.

A duzzadás és az életjelenségek kapcsolata közismert mind az egészséges növényi és állati szervezetek fejlődése és változásai, mind pedig bizonyos kóros elváltozások /ödémák, nefritis, stb/ kapcsán. Minden olyan iparágban, amely természetesen eredetű nyersanyagokkal dolgozik, jelentős szerepe lehet a duzzadásnak. Nagy jelentőségű folyamat a duzzadás a szintetikus makromolekulák oldásakor is.

Polielektrolitok duzzadásának, belső surlódásának és stabilitásának függése a pH-tól

Eszközök: 1 db 200 cm³-es mérőlombik, 1 db OSTVALD-féle viszkóziméter, 1 db bürota, 2 db 5 cm³-es és 2 db 10 cm³-es mérőpipetta, 20 db kőmcső, vízfürdő, 9 db 10 cm³-es csiszolt dugós esztott kőmcső.

Anyagok: zselatin, 0,1 mólos HCl, 0,1 mólos NaOH, 96%-os etil-alkohol, n-propil-alkohol.

Utmutatás:

A vizsgálathoz készítsünk egy zselatin törzsoldatot: 200 cm³-es mérőlombikba öntsünk kb. 150 cm³ desztillált vizet, adjunk hozzá előírt mennyiségű zselatint és hagyjuk 30 percen át duzzadni. Ezután a lombikot forrásban lévő vízfürdőbe merítve melegítsük fel 70°C-ra - majd gyorsan hűtsük le és desztillált vízzel töltsük fel 200 cm³-re. Az oldás körülményeit pontosan tartsuk be, mert ellentéző esetben az eredmények reprodukálhatatlannak.

a/ A zselatinoldat 10 cm^3 -éhez adjunk annyi $0,1 \text{ mólus HCl}$ -ot, ill. NaOH -ot, hogy 20 cm^3 -re való kioldás után az oldatok töménysége $0,0$ $1,0$ $2,5$ $5,0$ $15,0$ és $20,0 \text{ mmol/dm}^3$ legyen. A kémcsőben lévő oldatokat a mérésig 25°C -os termosztátban tartjuk, mert alacsonyabb hőmérsékleten gélesedés történhet. Az oldatokból $10\text{--}10 \text{ cm}^3$ -t pipettázunk $30\text{--}50$ másodperc vízidejű OSTWALD-féle kapilláris-viszkoziméterbe, és 25°C -on meghatározzuk a kifolyási időket.

Ábrázoljuk a relatív belső surlódást a sav-, illetve a lúgtöménység függvényében. Az abscisszán az ordinátától jobbra, ill. balra tüntessük fel a sav-, ill. lúgtöménységet.

b/ A pH és a zselatinoldatok stabilitása közötti összefüggés vizsgálathoz a különböző mennyiségű savat illetve lúgot tartalmazó törzsolatokból $5\text{--}5 \text{ cm}^3$ -t egy-egy kémcsőbe pipettázunk. Bürettából adjunk mindegyik oldathoz $2\text{--}2 \text{ cm}^3$ etanolt, vagy propantolt. Az oldatokat tegyük 25°C -os termosztátba és 10 perc várakozási idő után állapítsuk meg mely minták zavarosak. Azokhoz a mintákhoz, amelyeknél zavarosodás nem következett be, részletekben ismét etanolt adunk. Minden egyes adagolás után a mintákat termosztátba helyezzük. A titrálást addig folytatjuk /max. 15 cm^3 alkoholig/, míg határozott zavarosodás észlelhető. Javasolt adagolási részletek: $8 \times 0,5$; 3×1 és $3 \times 2 \text{ cm}^3$ alkohol.

A stabilitás mórtékeként a maradék zavarosság eléréséhez szükséges alkohol, térfogatszázalékban kifejezett koncentrációját fogadjuk el, melyet - a relatív belső surlódáshoz hasonlóan - a sav-, ill. lúgtöménység függvényében ábrázolunk.

c/ A pH és a zselatin duzzadása közötti összefüggés tanulmányozásához készítsünk 10 cm^3 $0,0$; $0,5$; $1,0$; $2,5$; $5,0$ és $10,0 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú HCl és NaOH oldatokat csiszolt dugós, osztott kémcsővekben. A kémcsőveket tegyük 25°C -os termosztátba. Előírt mennyiségű zselatinport adjunk az oldatok tetejére és 1 órán keresztül gyakran rázzuk össze a kémcsőveket, majd 1 órai nyugalombahagyás után olvassuk le a zselatin üledéktérfogatát.

A relatív belső surlódás, a stabilitás, illetve a duzzadás pH-függésének extrém pontjai alapján állapítsuk meg a vizsgált zselatin izoelektromos pontját.

49. feladat

Polielektrolit jellegű xerogélek duzzadási sebességének meghatározása tömegméréssel. Sav és lúg hatása a zselatin duzzadási sebességére

Eszközök: 7 db 100 cm^3 -es csiszolt dugós porüveg, 2 db 100 cm^3 -es mérőlombik, 2 db 20 cm^3 -es mérőpipetta, 1 db üvegbot, 2 db csiszolt fedő 3 cm átmérőjű bemérőedény, 1 db fotocsipesz.

Anyagok: zselatin lapok, 1 mólos, $0,1$ mólos és $0,01$ mólos HCl és NaOH -oldatok, 96% -os etil-alkohol, n-propil-alkohol

Útmutatás:

A kapott zselatinlapok tömegét mérjük le analitikai mérlegen, majd $1\text{--}1$ lapot helyezünk el $100\text{--}100 \text{ cm}^3$ adott töménységű savat, vagy lúgot tartalmazó porüvegbe és gondosan zárjuk le. Az edényeket helyezzük termosztátba, vagy az ablaktól, fűtőtesttől távolabb, állandó hőmérsékletű helyre. Tizenöt perc elteltével emeljük ki a mintákat a folyadékból, és szűrőpapírral gondosan leitatva, zárt mérőedényben mérjük le a tömegüket. Ezután visszahelyezzük a lapocskákat a megfelelő folyadékba és az első duzzadási időket is beleszámítva 30 , 60 , 90 és 180 perc elteltével ismételten megmérjük a zselatinlapok tömegét. A mérési idő folyamán az oldatokat időnként üvegbottal keverjük meg. Cél szerű a zselatinlapokat 4 percenként elhelyezni az oldatokba, ill. desztillált vízbe, mert így a folyamatos mérési lehetőség biztosítva van.

Ismerv a zselatinlapok száraz tömegét és a különböző duzzadási idők után mért tömeg-értékeket, kiszámítjuk a felvett vízmennyiségeket g-okban. Ábrázoljuk a százalékban kifejezett vízfelvételt a duzzadási idő függvényében.

Számítsuk ki minden t időhöz a duzzadási sebességet, vagyis az 1 g zselatin által 1 másodperc alatt felvett vízmennyiséget g-okban. Ábrázoljuk ezeket az értékeket is a duzzadási idő függvényében.