



**ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ
АКАДЕМИЯ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ И БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Лекция 10. Коагуляция в дисперсных системах

- 1. Коагуляция.**
- 2. Электролитная коагуляция. Правило Шульце-Гарди.**
- 3. Коллоидная защита.**

Коагуляция

При коагуляции изменяются физико-химические свойства систем: появляется мутность, снижается осмотическое давление, изменяются электрическая проводимость и характер вязкости. На изменении физико-химических свойств основаны методы наблюдения и изучения процесса коагуляции.

Коагуляция

Факторы вызывающие коагуляцию:

- *старение ДС;*
- *изменение температуры (сильное нагревание или охлаждение вплоть до замораживания);*
- *механическое воздействие (интенсивное встряхивание, перемешивание, перекачивание по трубам);*
- *действие света и различного рода излучений;*
- *действие электрических разрядов;*
- *действие электролитов (наиболее часто).*

Коагуляция

Многочисленные исследования показали, что почти все электролиты, взятые в достаточном количестве, способны коагулировать коллоидные растворы. Это связано с тем, что электролиты могут изменять структуру ДЭС, а следовательно уменьшать или увеличивать ζ -потенциал и поэтому увеличивать или уменьшать электростатическое отталкивание.

Коагуляция

По механизму воздействия электролита на ДЭС различают

- *нейтрализационную коагуляцию*, которую вызывают неиндифферентные электролиты, а также электролиты с многозарядными ионами (требуются небольшие количества электролита);
- *концентрационную*, которую вызывают индифферентные электролиты с однозарядными ионами и требуют достаточно больших количеств электролита.

Коагуляция

Количественные характеристики коагуляции:

- Минимальное количество электролита, которое необходимо добавить к 1 дм^3 золя, чтобы вызвать его коагуляцию, называется *порогом коагуляции* золя данным электролитом. (C_k , ммоль/ дм^3).
- Величину, обратную порогу коагуляции, называют *коагулирующей способностью* и обозначают V_k ($V_k = 1/C_k$). Она выражает число объемов золя, скоагулированных 1 ммоль иона-коагулятора.

Коагуляция

Экспериментально порог коагуляции определяют добавлением растворов электролита разных концентраций $c(x)$ к серии одинаковых коллоидных растворов; после некоторой экспозиции устанавливают минимальную концентрацию иона, вызывающего коагуляцию.

Расчет проводят по формуле:

$$C_{\kappa} = \frac{C(x) \cdot V_1}{V_0 + V_1}$$

где V_0 - объем золя, V_1 - минимальный объем раствора электролита, вызвавший коагуляцию золя.

Коагуляция

Наиболее распространенные методы определения порога коагуляции состоят в наблюдениях за изменением светорассеяния (через определенное время после смешивания золя с электролитом) или в титровании золя раствором электролита до начала явной коагуляции.

Коагуляция

При осуществлении коагуляции важны количества добавляемого электролита. Введение электролитов снижает высоту потенциального барьера ΔU_b , но при небольших концентрациях электролита энергетический барьер остается достаточно велик и коагуляции частиц не происходит. Агрегация наступает при введении определенного для данной системы количества электролита, соответствующего порогу коагуляции.

Коагуляция

Порог *быстрой коагуляции* S_k определяет количество электролита, необходимое для коагуляции единицы объема коллоидной системы при полном исчезновении потенциального барьера ΔU_b . При сохранении небольшого потенциального барьера в системе протекает *медленная коагуляция*.

Коагуляция

Закономерности электролитной коагуляции
Не все электролиты в одинаковой степени вызывают нарушение агрегативной устойчивости ДС. Кроме того, коагулирующим действием обладает только один из ионов электролита.

Правило Шульце-Гарди: коагуляцию вызывают только те ионы, которые несут заряд, противоположный заряду гранулы (Гарди); коагулирующая способность ионов приблизительно пропорциональна шестой степени их заряда (Шульце).

Коагуляция

Коагулирующая способность ионов с одинаковым зарядом тоже неодинакова и возрастает с увеличением радиуса ионов, т.е. с уменьшением гидратируемости их и, следовательно, с увеличением адсорбционной способности.

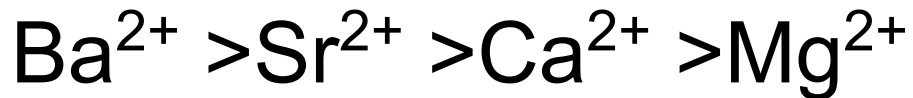
Ионы с одинаковым зарядом по своему коагулирующему действию располагаются в лиотропные ряды.

Коагуляция

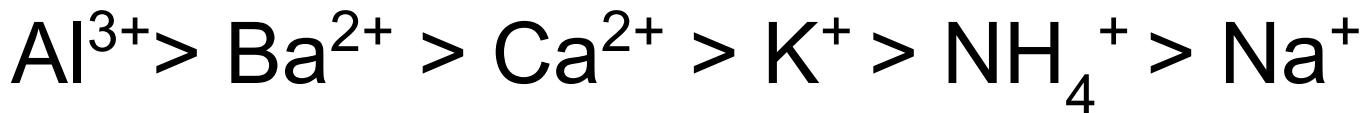
Лиотропный ряд однозарядных катионов:



Лиотропный ряд двухзарядных катионов:



Лиотропный ряд катионов с разными зарядами:



Лиотропный ряд однозарядных анионов:



Коагуляция

Закономерности нейтрализационной коагуляции

Правило Эйлерса-Корфа: при нейтрализационной коагуляции показатель степени при заряде иона уменьшается до двух.

Коагуляция

Действие смесей электролитов

Возможны три случая:

- Аддитивность – электролиты действуют как бы независимо друг от друга, их коагулирующее действие суммируется. Наблюдается для электролитов сходных по коагулирующему действию.
- Антогонизм – один из электролитов ослабляет действие другого и для коагуляции их необходимо больше, чем по правилу аддитивности. Характерен для электролитов сильно отличающихся по коагулирующему действию.
- Синергизм – электролиты как бы способствуют друг другу, и для коагуляции их требуется меньше, чем по правилу аддитивности.

Коагуляция

Переход в золи осадков, полученных при коагуляции дисперсных систем, называется *пептизацией*. Процесс обратный коагуляции.

Пептизация может происходить при удалении коагулянтов промыванием осадка чистой дисперсионной средой (пептизация промыванием), а также при введении в осадок некоторых электролитов или ПАВ, называемых пептизаторами (адсорбционная пептизация).

Пептизировать можно только свежие осадки (рыхлые).

Даже свежеполученные осадки при пептизации переходят в свободнодисперсное состояние не полностью.

Коллоидная защита

Коллоидной защитой называется введение в коллоидную систему некоторых количеств ВМВ или коллоидных ПАВ с целью повышения устойчивости данной системы. Незащищенные ДС не переносят высокую температуру и не выдерживают удаление ДСр. Защищенные системы можно упаривать досуха, а затем снова перевести в коллоидное состояние добавлением растворителя; они не подчиняются правилу Шульце-Гарди и ведут себя как растворы защищающего вещества, т.е. приобретают свойства лиофильных ДС.

Коллоидная защита

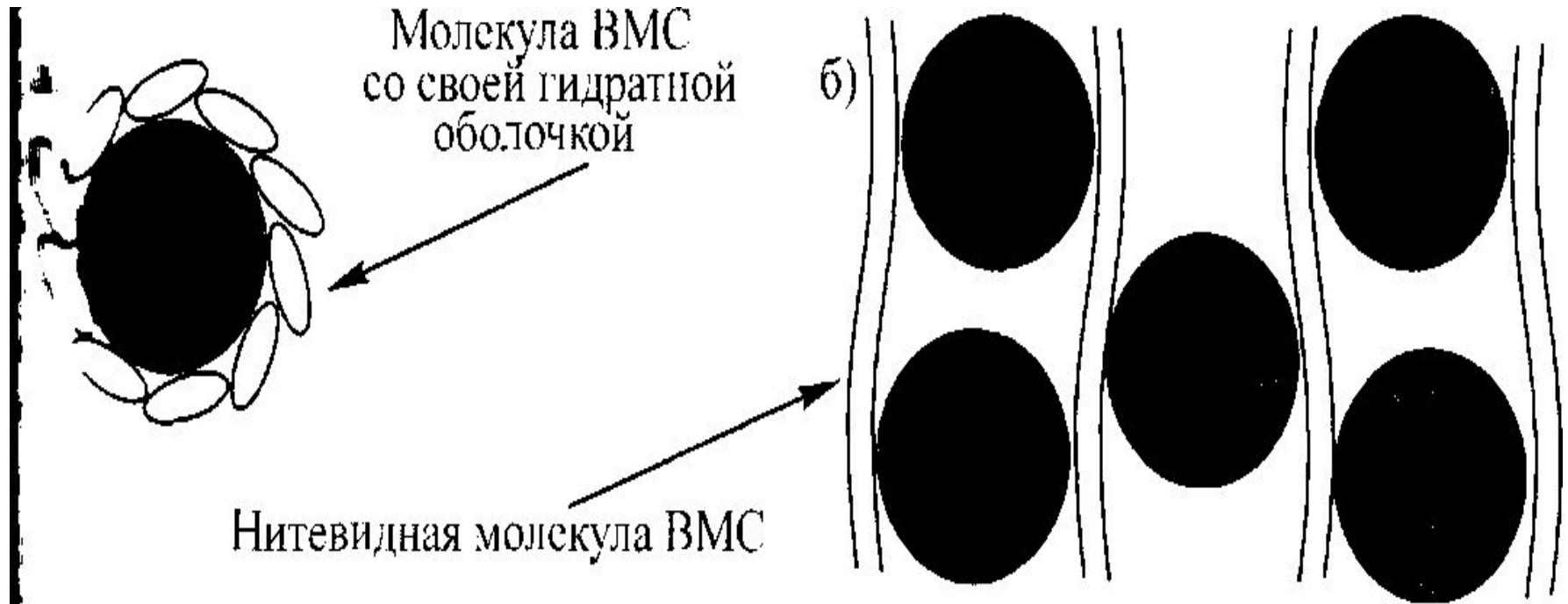
Защитным действием обладают белки, полисахариды, мыла.

Механизм коллоидной защиты:

Макромолекулы ВМВ адсорбируются на частицах ДФ, снижают поверхностное натяжение и образуют вместе со своими гидратными оболочками плотные поверхностные слои – возникают адсорбционно-сольватный и мощный структурно-механический факторы. Кроме того, если ВМВ имеют ионогенные группы, то они за счет диссоциации этих групп увеличивают и заряд частиц - электростатический фактор дополнительно усиливает структурно-механический фактор.

Коллоидная защита

Схемы защитного действия молекул ВМС



Коллоидная защита

Защитная способность ВМС или ПАВ относительно выбранного золя характеризуется защитным числом.

Защитное число – это масса сухого защищающего вещества в миллиграммах, которую необходимо добавить к 10 мл золя, чтобы защитить его от коагуляции 1 мл раствора электролита определенной концентрации.

Вычисляют по формуле:

$S = C_{зв} \cdot V_{зв}$ [мл], где $C_{зв}$ – концентрация раствора защитного вещества, мг/мл; $V_{зв}$ – объем раствора защитного вещества, необходимого для предотвращения коагуляции, мл.

Коллоидная защита

В организме защитными веществами являются белки крови, полисахариды, желчные кислоты и другие биологически активные вещества. Уменьшение содержания этих веществ в биологических жидкостях вызывает различные патологические состояния. Защитные вещества активно участвуют в функционировании различных систем организма, так, способность крови удерживать в растворенном состоянии большое количество газов (кислорода и CO_2) обусловлена защитным действием белков. Белки обволакивают микропузырьки этих газов и предохраняют их от слипания, препятствуя тем самым газовой эмболии сосудов.

Коллоидная защита

Большое значение защитное действие белков имеет в фармакологии.

Например, при изготовлении фармакологических бактерицидных препаратов колларгола и протаргола используется коллоидная защита. Эти препараты представляют собой концентрированные золи металлического серебра, защищенные от коагуляции добавкой декстринов и белковых веществ.

Коллоидная защита

Введение в организм лекарственного препарата в коллоидной форме, во-первых, локализует его действие, во-вторых, позволяет ему действовать на больной орган сравнительно продолжительное время, так как вещество выводится из организма гораздо медленнее, чем если бы оно было введено в виде истинного раствора. При этом, бактерицидное действие колларгола и протаргола не экранируется белковой оболочкой, а распространяется на водную среду, окружающую частицы зольей.

Задача

- При диагностике гнойного менингита определяют защитное число (S) белков спинномозговой жидкости. Определите это число, если известно, что для предотвращения коагуляции 20 мл золя $AgBr$ при действии 2 мл 10%-го $NaNO_3$ потребовалось добавить к этому золю 3 мл спинномозговой жидкости, содержащей 2 г белков в 1 л.

