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 - duzzadóképességüket, 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 szervetlen makromolekula /pl. a poliszilikátok/.

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 bázisos természetűek ritkábbak. Az izoelektromos állapotot - 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 visszaszorul, az aminocsoportok viszont sót 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 értéknél van.

Az izoelektromos állapotban a duzzadóképesség minimumot mutat. A fehérjék duzzadóképessége a sav illetve a lúg töménységének növelésével mindaddig nő, míg az összes pozitív vagy negatív disszociábilis csoport ionos állapotba jut. A maximális töltés elérése után a sav, illetve lúgfelesleg visszaszorítja a keletkezett fehérje-só disszociációját, csökkenti a szabad töltések számát, a duzzadóképesség 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 hidrátburok 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. Viszkozitásméréseket tehát következtetni lehet a rendszer töltésviszonyaira.

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

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

Láthatjuk, hogy a polielektrolitok duzzadóképessége, viszkozitása, 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 gélvázukat 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 tételeznünk, hogy a gélvázat alkotó molekulák és a duzzasztó folyadék között jelentős kölcsönhatás lép fel, mindenekelőtt 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 semlegos 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 egyenlettel jellemezhető:

$$\frac{dQ}{dt} = k\,(M - Q) \qquad /91/$$

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 káros elváltozások /ödémák, nefritis, stb/ kapcsán. Minden olyan iparágban, amely természetes eredetű nyersanyagokkal dolgozik, jelentős szerepe lehet a duzzadásnak. Nagy jelentőségű folyamat a duzzadás a szintetikus makromolekulák oldásakor is.

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

Eszközök: 1 db 200 cm^3-es mérőlombik, 1 db OSTWALD-féle viszkozimétor, 1 db bürotta, 2 db 5 cm^3-es és 2 db 10 cm^3-es mérőpipetta, 20 db kémcső, vízfürdő, 9 db 10 cm^3-es csiszolt dugós osztott kémcső.

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

Útmutatás:

A vizsgálathoz készítsünk egy zselatin törzsoldatot: 200 cm^3-es mérőlombikba öntsünk kb. 150 cm^3 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 cm^3-re. Az oldás körülményeit pontosan tartsuk be, mert ellenkező esetben az eredmények reprodukálhatatlanok.

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

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

b/ A pH és a zselatinoldatok stabilitása közötti összefüggés vizsgálatához a különböző mennyiségű savat illetve lúgot tartalmazó törzsoldatokból 5-5 cm^3-t egy-egy kémcsőbe pipettázunk. Büretta-ból adjunk mindegyik oldathoz 2-2 cm^3 etanolt, vagy propanolt. Az oldatokat tegyük 25°C-os termosztátba és 10 perc várakozási idő után állítsuk 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 x 0,5 ; 3 x 1 és 3 x 2 cm^3 alkohol.

A stabilitás mértékeként a maradó zavarosság eléréséhez szükséges alkohol, térfogatszázalékban kifejezett koncentrációját fogadjuk el, melyet - a relatív belső súrlódáshoz 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 mol/dm^3 koncentrációjú HCl és NaOH oldatokat csiszolt dugós, osztott kémcsövekben. A kémcsöveket tegyük 25°C-os termosztátba. Előírt mennyiségű zselatinport szórjunk az oldatok tetejére és 1 órán keresztül gyakran rázzuk össze a kémcsöveket, majd 1 órai nyugalombahagyás után olvassuk le a zselatin üledéktérfogatát.

A relatív belső súrlódás, 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 fedős 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 1-1 lapot helyezzünk el 100-100 cm^3 adott töménységű savat, vagy lúgot tartalmazó porüvegbe és gondosan zárjuk le. Az edényeket helyezzük termosztátba, vagy az ablaktól, fűtőtesttől távoleső, 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. Célszerű a zselatinlapokat 4 percenként elhelyezni az oldatokba, ill. desztillált vízbe, mert így a folyamatos mérési lehetőség biztosítva van.

Ismerve 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.