

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ.

ОБ УЛЬТРАЦЕНТРОФУГЕ СВЕДБЕРГА.

П. А. Ребиндер.

Коллоидная химия, быстро развиваясь, дала не только чрезвычайно ценные теоретические результаты, но и много новых лабораторных методов исследования. Среди них особенно замечательны так называемые „ультраметоды“, т.е. методы, дающие возможность обнаружить присутствие коллоидных частиц или даже частиц высокомолекулярных веществ (а иногда и отделить их от окружающей дисперсионной среды).

В 1903 г. Зидентопф и Жигмонди ¹⁾ построили свой ультрамикроскоп, с тех пор значительно усовершенствованный и позволяющий обнаруживать присутствие частиц до 5—3 μ диаметром (при благоприятных условиях). Вслед за этим в 1906 году Бехгольд ²⁾ открыл способ ультрафильтрация, т.е. фильтрация под различным давлением сквозь гели, в различной степени уплотненные, — способ позволяющий отделять частицы, размерами до 1 μ и даже определять их средний диаметр. Наконец, в 1923—24 г. Сведберг ³⁾ построил свою ультрацентрифугу, позволяющую определять скорость оседания частиц высоко-дисперсных зольей, напр., зольей золота с амикроскопическими частицами до 2 μ диаметром, белковых веществ и т. д.

Еще задолго до этого, центрофуги широко применялись в лабораторной практике для осаждения взвешенных в жидкости частиц (разделения суспензий и эмульсий с частицами около 100 μ и более). При спокойном отстаивании осаждение (седиментация) таких суспензий требует долгого времени, в центрофуге же действие силы тяжести заменяется центробежной силой, иногда в 10000 раз большей (для чего требуются огромные скорости вращения), заставляющей частицы, более тяжелые, чем дисперсионная среда, осесть по направлению от оси вращения к окружности. Обычная лабораторная центрофуга с ручным приводом дает до 200 оборотов в минуту, с электромотором — 600—1800 оборотов; Фридендалем ⁴⁾ были построены центрофуги, дававшие от 11000 до 27500 оборотов в минуту и давшие ему возможность выделить казеин из коровьего молока. Однако Сведберг в своей ультрацентрифуге применяет всего 5000—9000 оборотов в минуту ⁵⁾. Характерные особенности этого при-

¹⁾ H. Siedentopf und R. Zsigmondi. Ann. d. Phys. 10, 1 (1903).

²⁾ H. Bechhold. Koll.-Zeit. 2, H. 1—2 (1907). Zeit. phys. Chem. 60, 257 (1907).

³⁾ The Svedberg, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 2910 (1923), 46, 2677 (1924) в Zsigmondy Festschrift (Ergänz.-Bd. zur Koll.-Z., Bd. 36, 53—65, 1925).

⁴⁾ H. Friedenthal, Ber. d. D. chem. Ges. 44, 904 (1911).

⁵⁾ При больших скоростях вращения в центрофугируемой жидкости возникают вихри, и равномерное осаждение нарушается.

бора, дающего возможность наблюдать седиментацию коллоидных растворов любой степени дисперсности (до 2μ), заключаются, во-первых, в длительном вращении, продолжающемся иногда непрерывно в течение 60 часов, и, во-вторых, в чрезвычайно остром приспособлении для фотографирования содержимого центрофугируемого сосудика через определенные промежутки времени вращения, и в изучении полученных фотографий, дающих изменение состояния золь во времени; таким образом, процесс седиментации при этом не нарушается, сосудик с золью не вынимается из центрофуги, и при достаточно продолжительном непрерывном вращении получается полная картина бедиментации в растворе. На рис. 1 и 2 изображен ряд последовательных состояний двух зольей золота; для рис. 1 средний радиус частиц $3,5 \mu$, число оборотов = около 5500 в минуту, время между двумя фотографическими „пробами“ — 15 мин.; для рис. 2 (золь золота, полученный по Фарадеевскому методу восстановления фосфором) радиус частиц $2,5 \mu$, число оборотов то же, время между двумя пробами — 30 мин.

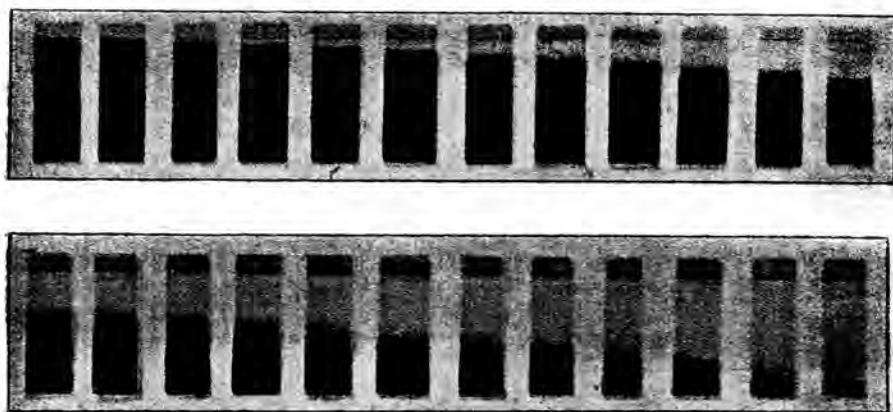


Рис. 1. Ультрацентрифугирование золью золота $3,5 \mu$
(время между фотографиями 15 мин.)

Устройство самой ультрацентрифуги, находящейся в лаборатории Сведберга в Упсальском университете (Швеция), в главных чертах следующее: сосудик, в котором помещается исследуемый золь, имеет форму кругового сектора с углом в 5° и плоско параллельными стенками (см. схему на рис. 3); отверстие его направлено к центру вращения и закрывается герметически; толщина стенок сосуда 1 см ; для окрашенных зольей он делается из стекла, а для зольей с поглощением в ультрафиолетовой части спектра — из кварца. Сосудик рассчитан на объем жидкости около $0,5 \text{ см}^3$. Он подвергается равномерному вращению (без толчков) в течение долгого времени (до 60 часов) при $5000\text{--}9000$ оборотов в минуту. При помощи призмы с полным внутренним отражением (см. рис. 3) пучок света направляется через центрофугу, так что изображение сосудика AB отбрасывается (при прохождении AB через определенную точку окружности) на фотографическую пластинку P .

Применение ультрацентрифуги позволяет определить по скорости осаждения частиц золь (по перемещению границы темной части на фотографиях) радиус частиц и их „молекулярный вес“¹⁾. Действительно, центробежная сила, действующая на 1 моль (1 грамм-молекулу) растворенного вещества:

$$F_1 = Nv \cdot \Delta \cdot \omega^2 x. \quad (1)$$

¹⁾ Т.-е. относительный вес частицы золь, состоящей (в случае металло-зольей), по всей вероятности, из нескольких тысяч молекул.

Здесь N — число Авогадро, v — объем частицы ($v = \frac{4}{3} \pi r^3$) золя, $\Delta = D_p - D_s$,

избыток плотности частицы над плотностью окружающей среды, ω — угловая скорость вращения центрифуги и x — расстояние до оси вращения. Сила F_1 действует на частицы в направлении от центра вращения; движению частиц противодействует сопротивление среды (F_2); оно направлено в противоположную сторону и может быть принято пропорциональным скорости движения ($\frac{dx}{dt}$):

$$F_2 = f \cdot \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

По известному закону Стокса, принимая, что частицы имеют шарообразную форму с радиусом r , находим: $F_2 = 6 \pi \eta \cdot r \cdot \frac{dx}{dt} \cdot N$, откуда

$$f = 6 \pi \eta \cdot r \cdot N. \quad (3)$$

Здесь f — коэффициент трения, а η — вязкость окружающей среды. При установившемся движении $F_1 = F_2$; подставляя для F_1 и для F_2 соответствующие выражения (1) и (3), приходим к уравнению:

$$\frac{9}{2} \cdot \frac{\eta}{\Delta \omega^2} \frac{dx}{x} = r^2 dt \quad (4)$$

интегрируя которое, окончательно получаем выражение для среднего радиуса частицы:

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta \ln \frac{x_2}{x_1}}{2 \Delta \omega^2 (t_2 - t_1)}} \quad (5)$$

определяя положения границы (x_1 и x_2), соответствующее двум моментам времени t_1 и t_2 , можно найти r . Для золя золота, осаждение которого изображено на рис. 1, по методу ультрамикроскопического подсчета получается $r = 3,2 \mu$; Сведберг же, по формуле (5) (по скорости осаждения) находит $r = 3,5 \mu$.

Для золя рис. 2 по ультрамикроскопическому методу получается $2,5 \mu$; найдено Сведбергом — $2,4 \mu$.

На основании предыдущих рассуждений легко найти выражение для веса частицы (M), пользуясь известным соотношением $f = \frac{RT}{k}$, где k — коэффициент диффузии, и заметив, что $M = Nv \cdot D_p$:

$$M = \frac{RT}{k \omega^2} \frac{D_p}{\Delta} \frac{\ln \frac{x_2}{x_1}}{t_2 - t_1}. \quad (6)$$



Рис. 2. Золь золота $2,55 \mu$ (время между фотографиями 30 мин.)

При достаточно долгом центрифугировании раствора устанавливается „седиментационное равновесие“ между центробежной силой и силой диффузии, стремящейся распределить вещество равномерно по всему объему раствора. В состоянии равновесия, сколько вещества за время dt под действием центробежной силы проходит через сечение перпендикулярно x ,

$$dm = c (\omega^2 x \cdot Nv \Delta) \frac{1}{f} dt, \quad (7)$$

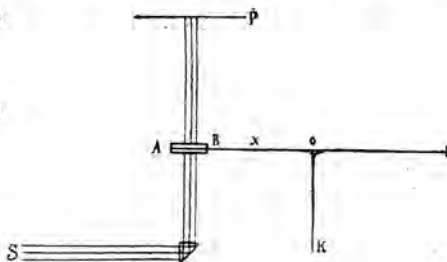
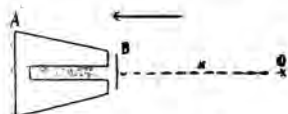


Рис. 3 и 4. Схема ультрацентрифуги.

столько же проходит в противоположную сторону (к центру), под действием диффузии (x считается от окружности к центру):

$$dm = -RT \frac{\partial c}{\partial x} \frac{1}{f} dt \quad (\text{закон Фика}); \quad (8)$$

приравнивая эти выражения для dm , получаем для состояния седиментационного равновесия:

$$M \frac{\Delta}{Dv} = \frac{RT}{\omega^2} \frac{\ln \frac{c_1}{c_2}}{\left(\frac{x_2 + x_1}{2}\right) (x_2 - x_1)}. \quad (9)$$

В этой формуле — c_1 и c_2 концентрации в точках x_1 и x_2 ; из нее, между прочим, видно, что при постоянных x_1 и x_2 отношение $\frac{c_1}{c_2}$ возрастает с увеличением угловой скорости (ω) центрифуги.

Если золь неоднороден (состоит из частиц, значительно различающихся по размерам), то резкая граница между золей и чистым растворителем размывается; это явление может служить для изучения распределения частиц. Чтобы в этом случае, как при описанном седиментационном равновесии, определить концентрацию золя (c) в функции расстояния от центра $o: c = f(x)$, фотографические пробы анализируются самопишущим микрофотометром — т.е. определяется яркость света, проходящего через разные места (x) снимка. Делая ряд таких же опытов со снимками золей известной концентрации, можно от фотометрической кривой перейти к кривой $c = f(x)$. Тот же фотографический метод, с микрофотометрическим анализом получаемых снимков, применен Сведбергом и к изучению диффузии покоящейся жидкости в диффузиометре. Даже в случае неокрашенных веществ, например, при изучении диффузии протеинов, Сведберг употреблял этот метод, применяя боковое освещение ультрафиолетовым светом (ртутная лампа), под действием которого протеины сильно флуоресцируют.

В заключение заметим, что метод Сведберга приводит к столь интересным и значительным результатам, что, по всей вероятности, в скором времени он найдет себе применение во многих лабораториях.