

Министерство здравоохранения Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
"Уральский государственный медицинский университет"

Н.А. Белоконова, Е.Ю. Ермишина, Н.А. Наронова

КЛИНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Методическое пособие для студентов
педиатрического факультета

Екатеринбург
2020

УДК 544
ББК 24.5
Б435

*Печатается по решению Центрального методического совета
ФГБОУ ВО УГМУ Минздрава России
(ЦМС № 3 от 27.02.2019 г.)*

*Ответственный редактор
д-р техн. наук Н.А. Белоконова*

*Рецензенты:
д-р мед. наук, проф. Т.В. Бородулина*

Белоконова, Н. А.

Б435 Клинические аспекты физической и коллоидной химии : методическое пособие для студентов педиатрического факультета / Н. А. Белоконова, Е. Ю. Ермишина, Н. А. Наронова ; ФГБОУ ВО УГМУ Минздрава России. — Екатеринбург : «ИИЦ Знак качества», 2020. — 170 с. ; 21 см. — ISBN 978-5-89895-944-9. — Текст : непосредственный.

Настоящее пособие содержит основные разделы коллоидной химии, изложенные в соответствии с требованиями ФГБОУ ВО по специальностям области образования «Здравоохранение и медицинские науки». К каждой теме прилагаются примеры тестовых заданий; в приложении представлен обширный справочный материал; включены лабораторные работы по коллоидной химии, а также лабораторные, входящие в учебно-исследовательскую работу студентов.

Методическое пособие по дисциплине «Химия» предназначено для студентов педиатрического факультета медицинского университета, обучающихся по основным образовательным программам высшего образования — программам специалитета области образования «Здравоохранение и медицинские науки».

УДК 544
ББК 24.5

ISBN 978-5-89895-944-9

© Белоконова Н.А., 2020
© Ермишина Е.Ю., 2020
© Наронова Н.А., 2020
© ФГБОУ ВО УГМУ Минздрава России, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ 5

- 1.1. Классификация дисперсных систем..... 5
- 1.2. Истинные растворы
высокомолекулярных соединений.....10
- 1.3. Поверхностные явления.
Адсорбция на жидкой поверхности.....18
- 1.4. Адсорбция на твердых сорбентах.....29
- 1.5. Грубодисперсные системы38
- 1.6. Коллоидные дисперсные системы.....40
- 1.7. Комплексные соединения.....64
- 1.8. Физико-химические свойства витаминов78

2. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ 85

- 2.1. Лабораторная работа № 1
«Приготовление растворов и определение
их концентрации кондуктометрическим методом».....85
- 2.2. Лабораторная работа № 2
«Адсорбция на жидкой поверхности».....92
- 2.3. Лабораторная работа № 3
«Адсорбция на твердой поверхности»96
- 2.4. Лабораторная работа № 4
«Получение КДС и определение свойств КДС»92
- Приложение 102

3. МОЛОЧНЫЕ СМЕСИ И ГРУДНОЕ МОЛОКО

КАК ПОЛИДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ..... 108

- 3.1. Характеристика дисперсных систем молока 108
- 3.2. Грудное молоко..... 113
- 3.3. Сравнительная характеристика
женского и коровьего молока 116

3.4. Адаптация молочных продуктов детского питания к составу женского молока	126
Приложения	136

4. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ. УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ..... 138

4.1. Приготовление (восстановление) молочной смеси	140
4.2. Определение pH и буферной емкости	141
4.3. Определение электропроводности.....	142
4.4. Определение вязкости молочных смесей	142
4.5. Определение степени дисперсности (или устойчивости при добавлении электролитов)	143
4.6. Определение скорости диффузии ионов и КДС.....	144
4.7. Определение показателей состава и свойств питьевых воды	145
4.8. Определение минерального состава сухих молочных смесей	145
4.9. Методика определения содержания ионов Fe^{2+} трилонометрическим методом	146
4.10. Определение содержания железа в растворе спектрофотометрическим методом.....	146
Приложения	149

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

1.1. Классификация дисперсных систем

Дисперсными называются системы, в которых в одном веществе (дисперсионной среде ДС) распределено (диспергировано) другое вещество (дисперсная фаза ДФ).

Для характеристики дисперсных систем используются следующие понятия:

Лиофильность — наличие высокого химического сродства частиц ДФ и ДС, в результате чего они интенсивно взаимодействуют за счет молекулярных сил.

Лиофобность — сродство частиц ДФ и ДС низкое и межмолекулярное взаимодействие либо очень слабое, либо отсутствует совсем.

Гомогенность — однородность системы, отсутствие поверхности раздела фаз.

Гетерогенность — неоднородность системы, наличие поверхности раздела фаз, что приводит к возникновению поверхностной энергии.

Устойчивость системы характеризуется временем ее жизни в практически неизменном состоянии.

Кинетическая или седиментационная устойчивость — это устойчивость дисперсной системы к оседанию частиц ДФ к оседанию под действием собственной силы тяжести.

Агрегативная устойчивость — устойчивость системы к самопроизвольному укрупнению частиц ДФ за счет слипания.

Дисперсные системы чрезвычайно многообразны; практически всякая реальная система является дисперсной.

Классификация дисперсных систем по степени раздробленности (дисперсности)

Все дисперсные системы по размерам частиц дисперсной фазы можно разделить на следующие группы. Грубодисперсные системы (ГДС) (микроретерогенные). Эти системы содержат в качестве дисперсной фазы наиболее крупные частицы диаметром 10^{-7} - 10^{-4} м. К ним относятся суспензии, эмульсии, пены и аэрозоли, различающиеся по фазовому составу дисперсной фазы и дисперсионной среды. Частицы грубодисперсных систем характеризуются

следующими свойствами:

- а) видны в обычный микроскоп;
- б) задерживаются бумажным фильтром;
- в) для них не характерно броуновское движение;
- г) они гетерогенны (расслаиваются при стоянии) и агрегативно и кинетически неустойчивы.

Коллоидные системы (золи) (ультрамикрогетерогенные). Они имеют размеры частиц дисперсной фазы 10^{-9} - 10^{-7} м.

Частицы золей:

- а) проходят через бумажный фильтр;
- б) задерживаются полупроницаемыми мембранами;
- в) не видимы в обычный микроскоп;
- г) для них характерно Броуновское движение.

Золи гетерогенны и относительно устойчивы (седиментационно устойчивы, агрегативно неустойчивы), т. е. не расслаиваются. Для лиофобных коллоидов единицей структуры является сложный многокомпонентный агрегат переменного состава — мицелла.

Молекулярно (ионно)-дисперсные системы, или истинные растворы низкомолекулярных соединений (НМС) с размерами частиц 10^{-12} - 10^{-10} м и высокомолекулярных соединений (ВМС) с размерами частиц 10^{-9} - 10^{-7} м. Системы гомогенны и устойчивы.

Частицы истинных растворов:

- а) не видимы в микроскоп;
- б) проходят через полупроницаемую мембрану (НМС);
- в) для них характерно Броуновское движение.

Классификация дисперсных систем по агрегатным состояниям фаз по Оствальду

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условн. обозначение	Название системы	Примеры дисперсных систем
Жидкость	Газ	ж/г	жидкие аэрозоли	Туман, облака, струя из аэрозольного баллона
Твердое тело	Газ	т/г	твердые аэрозоли, порошки	Дым, пыль
Газ	Жидкость	г/ж	Пены	Флотационные, противопожарные, мыльные пены, пена газированной воды

Жидкость	Жидкость	ж/ж	Эмульсии	Молоко, сливки — прямая эмульсия; майонез, маргарин, сливочное масло, крем, мазь — обратные эмульсии
Твердое тело	Жидкость	т/ж	Суспензии, коллоидные растворы (золи), гели, пасты	КДС: кровь, лимфа, плазма, спинномозговая жидкость, водопроводная вода Суспензии: грубые взвеси песка, глины; пасты
Газ	Твердое тело	г/т	Твердые пены	Пористые тела (пенопласты, силикагель, пемза)
Жидкость	Твердое тело	ж/т	Твердые эмульсии	Жемчуг, опал
Твердое тело	Твердое тело	т/т	Твердые золи	Цветные стекла, сплавы

Классификация дисперсных систем по агрегатным состояниям фаз по Ребиндеру

Академик П.А. Ребиндер разделил все дисперсные системы на два класса:

— *Свободнодисперсные системы (золи)*. В свободнодисперсных системах дисперсная фаза не образует сплошных жестких структур (сеток, ферм или каркасов). Эти системы называют золями. К свободнодисперсным системам относятся аэрозоли, коллоидные растворы, разбавленные суспензии и эмульсии. Они текучи. В этих системах частицы дисперсной фазы не имеют контактов, участвуют в беспорядочном тепловом движении, свободно перемещаются под действием гравитационной силы.

— *Сплошные (или связнодисперсные) системы (гели)*. В сплошных (связнодисперсных) системах частицы дисперсной фазы образуют жесткие пространственные структуры (сетки, каркасы, фермы). Связнодисперсные системы — твердообразны; они возникают при контакте частиц дисперсной фазы, приводящем к образованию структуры в виде каркаса или сетки. Такая структура ограничивает текучесть дисперсной системы и придает ей способность сохранять форму. Подобные структурированные коллоидные системы называют гелями. Различают хрупкие и эластичные гели. Хрупкие гели — это двухфазные гетерогенные системы. К хрупким гелям относится, например, гель кремниевой кислоты H_2SiO_3 . Благодаря жесткости каркаса хрупкого геля его объем при

высушивании или обезвоживании мало изменяется. После высушивания образуются хрупкие гели, имеющие сильнопористую структуру с множеством капилляров и пор. Так получают распространенные сорбенты: алюмогель из геля гидроксида алюминия и силикагель из кремниевой кислоты. Сухой торф также можно отнести к аэрогелям, он обладает высокими сорбционными свойствами.

Эластичные гели образуются из некоторых гидрофильных неорганических веществ и высокомолекулярных соединений и в отличие от хрупких гелей являются однофазными системами. Эластичные гели способны к набуханию с увеличением объема в десятки раз по сравнению с собственным объемом полимера. Эти гели обладают малой прочностью. Таковы, например, гели мыл, гидроксидов алюминия и железа. Лечебные мази на основе вазелина или ланолина — гидрофобные гели и суспензии, которые не впитываются кожей и закрывают ее поры. Мази для их эффективного лечебного действия должны состоять из гидрофильной основы, например, глицерина, хорошо смачивать кожу и легко проникать через поры в ткани.

Известное противоязвенное средство альмагель представляет собой гель гидроксида алюминия, который образует защитный слой на слизистой оболочке желудка и двенадцатиперстной кишки. Одновременно альмагель снижает кислотность желудочного сока, повышает его pH.

Важнейшими веществами в природе и технологии являются кремнезем SiO_2 , кремниевая кислота, а также золи и гели на их основе.

Классификация дисперсных систем по интенсивности молекулярного взаимодействия

Классификация систем предложена Г. Фрейндлихом. Классификация пригодна только для систем с жидкой дисперсионной средой.

1) *лиофильные системы* — в них дисперсная фаза взаимодействует с дисперсионной средой и при определенных условиях способна в ней растворяться — растворы коллоидных ПАВ (компоненты моющих средств), растворы ВМС. В случае водной дисперсионной среды такие системы называются гидрофильными.

2) *лиофобные системы* — в них дисперсная фаза не способна взаимодействовать с дисперсионной средой и растворяться в ней.

В лиофобных системах взаимодействие между молекулами различных фаз значительно слабее, чем в случае лиофильных систем; межфазное поверхностное натяжение велико, вследствие чего система проявляет тенденцию к самопроизвольному укрупнению частиц дисперсной фазы. К лиофобным системам относятся грубодисперсные системы и коллоиды, у которых частицы не имеют сродства к растворителю, слабо с ним связаны и образуют вокруг себя только тонкую оболочку из молекул растворителя.

В частности, если дисперсионной средой является вода, то такие системы называются гидрофобными.

Контрольный тест к теме 1.1 **«Классификация дисперсных систем»**

1. Основной характеристикой дисперсных систем является _____ частиц дисперсной фазы

- 1) структура; 2) размер; 3) форма; 4) количество.

2. Коллоидные системы, в которых растворитель (вода) не взаимодействует с ядрами коллоидных частиц называются:

- 1) гидрогенными; 2) гидрофобными;
3) гидрофильными; 4) гетерогенными.

3. Коллоидные системы, в которых растворитель (вода) взаимодействует с ядрами коллоидных частиц, называются:

- 1) гидрогенными; 2) гидрофобными;
3) гидрофильными; 4) гетерогенными.

4. Характерным признаком лиофобных дисперсных систем является:

- 1) лиофильность; 2) гомогенность;
3) постоянство массы; 4) гетерогенность.

5. Скорости перемещения частиц в коллоидном растворе, в сравнении с истинным, ...

- 1) различаются незначительно; 2) практически одинаковы;
3) существенно больше; 4) существенно меньше.

6. Коллоидные системы отличаются от истинных растворов _____ частиц

- 1) большими размерами; 2) отсутствием броуновского движения;
3) меньшими размерами; 4) постоянством состава.

7. Система, состоящая из двух или более фаз с сильно развитой поверхностью раздела называется:

- 1) однородной; 2) переменной;
3) гетерогенной; 4) поверхностной.

8. Гетерогенная система, состоящая из двух или более фаз с сильно развитой поверхностью раздела, называется:

- | | |
|------------------|-------------------|
| 1) дисперсной; | 2) диффузионной; |
| 3) неоднородной; | 4) поверхностной. |

9. Дисперсной системой, в которой дисперсной фазой твердое вещество, а дисперсионной средой — газ, является:

- | | | | |
|------------|---------|----------|-------------|
| 1) молоко; | 2) дым; | 3) пена; | 4) майонез. |
|------------|---------|----------|-------------|

10. Движение частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде коллоидного раствора называется:

- | | |
|--------------------|-------------------|
| 1) поступательным; | 2) колебательным; |
| 3) броуновским; | 4) прямолинейным. |

11. Световой поток при прохождении через коллоидный раствор подвергается

- | | |
|-------------------|------------------------------|
| 1) флуоресценции; | 2) дифракционному рассеянию; |
| 3) интерференции; | 4) адсорбции. |

1.2. Истинные растворы высокомолекулярных соединений

Истинные растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) — лиофильные и гомогенные системы, получают самопроизвольно и не требуют специальной стабилизации. Растворение идет по принципу «подобное растворяется в подобном». Процесс растворения ВМС также является самопроизвольным, но проходит через стадию набухания.

Набухание — это увеличение объема полимера в результате избирательного поглощения низкомолекулярного растворителя. Этот процесс характеризуется степенью набухания (i):

$$i = m - m_0 / m_0,$$

где m_0 — масса полимера до набухания;

m — масса полимера после набухания.

Процесс набухания ВМС происходит в две стадии.

Сухой полимер + растворитель $I \leftrightarrow$ студень $II \leftrightarrow$ истинный раствор ВМС

I стадия — ограниченное набухание: поглощение небольшого количества растворителя. Молекулы низкомолекулярного растворителя проникают в полимер, раздвигают звенья цепи и ослабляют межмолекулярное взаимодействие, поэтому полимер увеличивается в массе и объеме, выделяется теплота, называемая теплотой набухания. Ограниченное набухание заканчивается образованием сольватного комплекса — студня — и является экзотермическим процессом ($\Delta H < 0$), т.к. происходит образование новых связей с растворителем.

Для ряда гидрофильных полимеров на I стадии характерно явление контракции — уменьшение суммарного объема сухого полимера и растворителя при образовании студня.

$$V_{\text{студня}} < V_{\text{сух.ВМС}} + V_{\text{р-ля}}.$$

II стадия — неограниченное набухание: молекулы растворителя дальше проникают в сетку полимера, раздвигают ее, происходит равномерное распределение молекул ВМС в растворителе по всему объему — полное растворение с образованием истинного гомогенного раствора, структурными единицами которого являются гидратированные (сольватированные) макромолекулы. Неограниченное набухание, вследствие диффузии, является процессом эндотермическим ($\Delta H > 0$).

Факторы, влияющие на скорость и степень набухания

1. Природа полимера. Набухание в первую очередь зависит от конформации макромолекул. Фибриллы (желатин, коллаген, целлюлоза, ее эфиры, каучук и др.) при растворении очень сильно набухают и образуют вязкие растворы. Глобулы при растворении почти не набухают. Это обусловлено тем, что силы сцепления между молекулами-сферами всегда меньше сил, приходящихся на цепную молекулу.

2. Природа растворителя. Растворитель подбирают с учетом подобия по химическому строению («подобное растворяется в подобном»).

3. Температура. Ограниченное набухание — экзотермический процесс ($\Delta H < 0$), протекает при пониженных температурах; неограниченное набухание с полным растворением — эндотермический процесс ($\Delta H > 0$) протекает при повышенных температурах, т.к. увеличивается скорость диффузии.

4. pH. Набухание минимально в ИЭТ т.к., если частица электро нейтральна, в ее свернутую структуру с большим трудом проникает растворитель. Изоэлектрическая точка ИЭТ (pI) — значение pH среды, при котором максимальная доля молекул обладает нулевым зарядом. При отклонении pH от ИЭТ структура раскручивается, растворитель легко проникает внутрь полимерной сетки, и набухание увеличивается.

5. Присутствие электролитов. Ионы электролитов обладают дегидратирующим действием и снижают процесс набухания. Ионы по степени их дегидратирующего воздействия располагаются в лиотропные ряды Гофмейстера.

Роль процесса набухания в физиологии организма: соединительная ткань способна за счет набухания воспринимать излишек воды или отдавать его клеткам и крови, т. е. является регулятором водного обмена между кровью и клетками.

Термодинамическая устойчивость растворов ВМС

Растворы ВМС самопроизвольно не осаждаются. Основным фактором устойчивости растворов ВМС является **сольватная или гидратная оболочка** — монослой растворителя, образующийся вокруг макромолекулы за счет высокой гидрофильности биополимеров (наличие гидрофильных групп $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{CO}$, $-\text{NH}-$, **пептидные связи** и др.)

Дополнительный фактор устойчивости — наличие заряда на молекуле белка (наличие ионогенных групп).

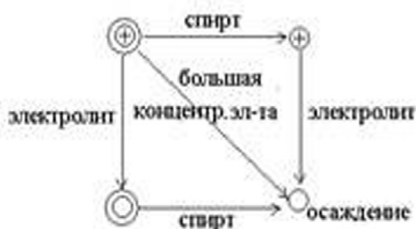
Методы осаждения биополимеров: высаливание, коацервация и денатурация

Высаливание — это процесс осаждения белков с помощью концентрированных растворов солей и органических растворителей. Для высаливания чаще всего используют соли Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, фосфаты.

Высаливание наиболее эффективно в ИЭТ белка.

Чтобы лишить ВМС — частицы устойчивости, надо удалить гидратную оболочку и снять электрический заряд.

Схема Кройта



Механизм высаливания:

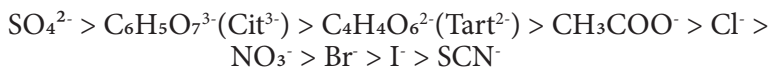
- гидратная оболочка удаляется органическим растворителем (спиртом, ацетоном);
- заряд снимается под действием растворов электролитов;
- последовательность этих действий не имеет значения;
- для осаждения достаточно большой концентрации одного

электролита (сульфатов) (снятие и заряда и дегидратация частицы).

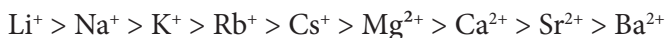
Гофмейстер установил последовательность высаливающего действия анионов и катионов. Высаливающее действие электролитов зависит от способности их ионов гидратироваться.

Лиотропные ряды Гофмейстера

Лиотропный ряд анионов:



Лиотропный ряд катионов:

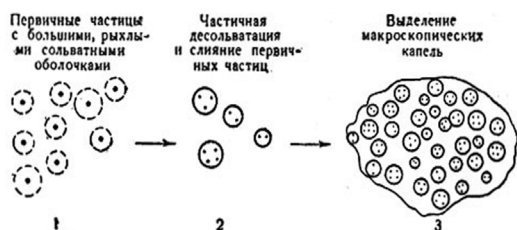


Высаливание используется для приготовления лечебных сывороток и противокорревого α -глобулина, для разделения белков на фракции при биологических исследованиях.

Коацервация

При снижении растворимости в растворах ВМС наблюдается коацервация — слияние гидратных оболочек нескольких частиц без объединения самих частиц.

Схема коацервации



капли или слои, образующиеся в результате коацервации, называются коацерватами. В теории происхождения жизни на Земле большое значение придается возникновению белковых коацерватов из белковых молекул.

Денатурация

Денатурация — это процесс нарушения высших структур молекулы биополимера (вторичной, третичной и четвертичной) под действием различных факторов: повышенные температура и давление; механические воздействия; ультразвуковые и ионизи-

рующие излучения; концентрированные кислоты и щелочи; органические растворители, алкалоиды, соли тяжелых металлов и др.

При этом полимерная цепь разворачивается и находится в растворе в развернутом виде или в виде беспорядочного клубка. При денатурации утрачивается гидратная оболочка, и полимер выпадает в осадок. Различают обратимую и необратимую денатурацию

Обратимая денатурация — ренатурация или ренактивация — это процесс, при котором денатурированная макромолекула, после удаления денатурирующих веществ вновь самоорганизуется в исходную структуру с восстановлением биологической активности. **Необратимая денатурация** — это процесс, при котором биологическая активность не восстанавливается после удаления денатурирующих агентов.

Вязкость растворов ВМС

Вязкость (внутреннее трение) — мера сопротивления среды движению — одно из особых свойств растворов ВМС. Растворы ВМС не подчиняются основным законам вязкого течения, обнаруживая аномальную вязкость.

Факторы, влияющие на вязкость растворов ВМС:

Гидрофильность. Чем она выше, тем больше вязкость растворов ВМС, макромолекулы прочнее связаны с молекулами растворителя.

Форма молекул. Если длинные макромолекулы расположены перпендикулярно потоку, то вязкость выше, если вдоль потока — то меньше. При увеличении давления частицы ориентируются вдоль потока и вязкость уменьшается.

Концентрация растворов. В более концентрированных растворах полимеров образуются пространственные структурные сетки, увеличивающие вязкость растворов.

pH. Наименьшей вязкостью растворы ВМС обладают в области ИЭТ, так как макромолекулы свернуты в плотные клубки, оказывающие наименьшее сопротивление течению жидкости.

Для измерения вязкости используют приборы — вискозиметры.

Структурообразование в растворах ВМС

Концентрированные растворы ВМС склонны к структурообразованию (застудневанию) при этом образуются гели или студни. Это происходит при высаливании, испарении растворителя,

увеличении концентрации раствора, при ограниченном набухании сухого полимера и под действием других факторов. Примеры бытовых гелей — желе, мармелад, яичный белок, студень. Гелями могут быть дисперсные системы с жидкой или газообразной дисперсионной средой. Структура геля представляет собой пространственную сетку (каркас), ячейки которой заполнены дисперсионной средой, в частности водой. Гели обладают одновременно свойствами жидкости и твердого тела. Как жидкости, гели текучи и пластичны, хотя они могут сохранять форму, как твердые тела, и могут быть сравнительно прочны и упруги. Эти свойства гелей обусловлены существованием в них пространственной сетки, образованной частицами дисперсной фазы, связанными между собой силами различной природы.

Роговая оболочка и стекловидное тело, заполняющее всю внутренность глаза, — это гель (полимерный компонент — белки).

Свойства студней и гелей: тиксотропия, синерезис, периодические реакции

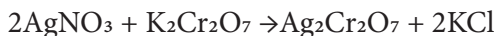
1. Явление обратимости в системе «гель $\leftrightarrow$ золь» называют тиксотропией. Тиксотропия — свойство геля разжижаться под механическим воздействием и обратно восстанавливать свою структуру после прекращения этого воздействия (застудневать). Тиксотропия проявляется при определенной концентрации полимера (или концентрации коллоидных частиц). Тиксотропия объясняется разрушением и образованием химических связей.

2. Синерезис (старение) геля. Студни (гели) со временем меняют свои свойства, т. е. стареют. Состояние жидкости в гелях непрочное. Они сравнительно легко изменяют свой объем при поглощении или отдаче дисперсионной среды. С течением времени из геля самопроизвольно выделяется жидкая фаза, и объем геля уменьшается. При этом на поверхности эластичного геля (студня) выделяется разбавленный раствор ВМС, а на поверхности хрупкого геля выделяется золь. Происходит разделение студня на две фазы. Структурная сетка геля стягивается и выжимает из себя растворитель. У белков синерезис зависит от pH и активнее всего в ИЭТ.

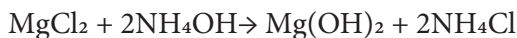
С увеличением возраста у тканей организма появляется большая жесткость и меньшая эластичность. Это объясняется процессами синерезиса и дегидратации. Ткани уплотняются, уменьшается проницаемость клеточных мембран и цитоплазмы, что

нарушает обмен веществ между клеткой и окружающей средой. Например, при старении геля хрусталика происходит его помутнение, выделение частиц золя, человек видит предметы размытыми (катаракта).

3. Периодические реакции. Если в слое студня возникают условия для образования осадка, то он образуется не по всему объему студня, а в виде отдельных слоев или колец осадка. Это кольца Лизеганга. Например, при образовании осадка $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в виде колец в тонкой пленке желатина по реакции



Или в толстом слое желатина при образовании колец осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ по реакции:



Биологическое значение этого явления — образование камней в почках, моче — и желчевыводящих путях.

Задачи и упражнения по теме 1.2 «Истинные растворы НМС и ВМС»

1. Если в смеси имеется два белка, $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = 4,7$; $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = 9,5$, к какому электроду они будут передвигаться при $\text{pH} = 8,5$?

2. У белка $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = 9,7$. Будет ли краситель, имеющий отрицательный заряд, взаимодействовать с этим белком в нейтральной среде?

3. Будет ли синерезис ускоряться, если при этом $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$? дайте ответ, основываясь на структуре ВМС при $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$

4. Изоэлектрическая точка казеина 4,8. Укажите, какой заряд будут иметь частицы этого белка при pH 3,8; 4,7; 5,7 и куда будут передвигаться при электрофорезе.

5. В пять сухих мерных пробирок налили по 2 мл ацетатных буферных растворов с pH 3,8; 4,4; 4,9; 5,4; 5,7 и по 1 мл 0,5% раствора желатина. Затем добавили в каждую пробирку по 3 мл ацетона и снова быстро перемешали. Степень помутнения оценена в таблице.

pH растворов	3,8	4,4	4,9	5,4	5,7
Степень помутнения	30%	40%	60%	45%	35%

а) укажите $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ желатина на основании опытных данных;
б) объясните, почему осаждение белка в этом случае максимально.
При объяснении учтите механизм осаждения белка под действием ацетона.

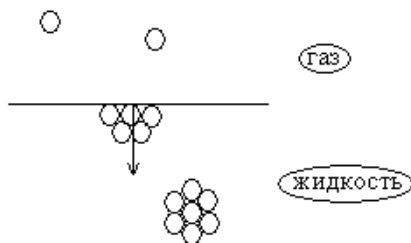
Контрольный тест к теме 1.2 **«Истинные растворы НМС и ВМС»**

1. Гомогенной дисперсной системой является:
1) золь CaCO_3 ; 2) раствор альбумина;
3) мазь; 4) препарат «Альмагель».
2. Среди перечисленных смесей только истинные растворы указаны в ряду:
1) капли воды и воздух; хлорид калия и вода;
2) сера и воздух; толуол и вода;
3) фенол и бензол; сульфат натрия и вода;
4) хлорид серебра и вода; иод и спирт.
3. Укажите фактор, не влияющий на набухание ВМС
1) температура; 2) pH среды;
3) масса раствора; 4) конформация полимера.
4. При добавлении спирта к раствору белка происходит:
1) денатурация; 2) коалесценция;
3) синерезис; 4) высаливание.
5. Электролит, сильнее всего препятствующий набуханию желатина:
1) нитрат натрия; 2) сульфат аммония;
3) хлорид калия; 4) роданид натрия.
6. Структурная единица водного раствора желатина:
1) агрегат молекул; 2) гидратированный ион;
3) гидратированная макромолекула;
4) мицелла.
7. Изoeлектрическая точка белка равна 4,8. Заряд частиц белка в нейтральной среде ($\text{pH} = 7$):
1) отрицательный; 2) положительный; 3) равен нулю.
8. Схема кривой описывает процесс _____ белков:
1) коацервации; 2) денатурации;
3) тиксотропии; 4) высаливания.
9. Образование истинного раствора протекает в две стадии при растворении в воде:
1) лактозы; 2) желатина;
3) глюкозы; 4) уксусной кислоты.
10. Явление контракции происходит при помещении в воду:
1) серы; 2) хлорида натрия;
3) карбоната кальция; 4) полимера.
11. Процесс синерезиса — это:
1) старение геля; 2) высаливание геля;

- 3) разжижение геля; 4) омоложение геля.
12. Способность многих гелей под влиянием механических воздействий разжижаться и переходить в золи, а затем в состоянии покоя вновь восстанавливать свою структуру, называется:
- 1) синерезис; 2) тиксотропия;
3) структурообразование; 4) высаливание.
13. Отделение сыворотки при свертывании крови — это пример:
- 1) синерезиса; 2) тиксотропии;
3) периодических реакций; 4) высаливания.
14. При синерезисе на поверхности эластичного геля (студня) выделяется:
- 1) вода; 2) сухой полимер;
3) разбавленный раствор ВМС; 4) ксерогель.
15. Периодические реакции — это свойства:
- 1) раствора; 2) сухого полимера;
3) ксерогеля; 4) эластичного геля (студня).
16. Образование колец Лизеганга возможно в реакции:
- 1) $\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2) $\text{AgNO}_3 + \text{NaF}$;
3) $\text{MgCl}_2 + \text{KCl}$ 4) $\text{MgCl}_2 + \text{AgNO}_3$.

1.3. Поверхностные явления. Адсорбция на жидкой поверхности

1.3.1. Поверхностное натяжение: физический смысл, факторы, от которых зависит σ



Рассмотрим границу раздела жидкость — газ. Молекулы, находящиеся на поверхности жидкости, испытывают неодинаковое воздействие со стороны молекул жидкости и газа. Молекулы, находящиеся внутри жидкости, окружены со всех сторон подобными молекулами.

Силы, действующие на них со всех сторон, одинаковы, и равнодействующая этих сил равна нулю.

Силы межмолекулярного взаимодействия молекул жидкости, расположенных на поверхности, не скомпенсированы, их равнодействующая не равна нулю и направлена вглубь жидкости. Таким образом, энергия молекул на поверхности раздела фаз выше,

чем у молекул внутри фазы. В результате возникает поверхностный слой с избыточной свободной поверхностной энергией F .

Свободная поверхностная энергия зависит от числа частиц на границе раздела и поэтому прямо пропорциональна площади поверхности раздела фаз и удельной свободной поверхностной энергии (σ):

$$F = \sigma \cdot S,$$

где S — площадь поверхности раздела фаз, м^2 , см^2 ;

σ — поверхностное натяжение или удельная свободная поверхностная энергия — это избыточная энергия молекул единицы площади поверхности, Эрг/см^2 , Дж/м^2 .

Наличие у жидкости поверхностного натяжения приводит к тому, что жидкость стремится сократить свою свободную поверхность, т. е. уменьшить избыток своей поверхностной энергии на границе раздела с газообразной фазой. Вследствие поверхностного натяжения жидкость всегда принимает форму с минимальной поверхностью. Если на жидкость не действуют другие силы или их действие мало, жидкость будет принимать форму сферы, как, например, капля воды, мыльный пузырь. Также будет вести себя вода в невесомости. Жидкость ведет себя так, как будто по касательной к ее поверхности действуют силы, сокращающие (стягивающие) эту поверхность. Эти силы называются силами поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение σ существенно зависит:

1) от природы вещества и, в первую очередь, от полярности молекул — чем выше степень полярности молекул, тем активнее они взаимодействуют друг с другом, тем выше поверхностное натяжение:

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,75 \text{ Эрг/см}^2; \quad \sigma_{\text{этанол}} = 22,75 \text{ Эрг/см}^2;$$

$$\sigma_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 18,01 \text{ Эрг/см}^2.$$

2) от температуры: с повышением температуры σ снижается, т.к. при увеличении температуры жидкость переходит в пар, а при температуре кипения исчезает различие между паром и жидкостью, выравнивается энергия межмолекулярного взаимодействия, σ становится равным нулю;

3) от природы молекул пограничных фаз: $\sigma_{\text{ж-г}} \neq \sigma_{\text{ж-ж}}$;

4) от наличия примесей; все вещества в зависимости от их влияния на поверхностное натяжение жидкости принято делить на три группы:

ПАВ — поверхностно-активные вещества — вещества, понижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз;

ПИАВ — поверхностно-инактивные вещества — вещества, повышающие поверхностное натяжение;

ПНВ — поверхностно-неактивные вещества, не изменяющие поверхностное натяжение (глицерин, сахароза).

Таким образом, избыточную поверхностную энергию и σ можно снизить двумя путями:

- уменьшить площадь поверхности раздела фаз за счет: а) слияния более мелких частиц в более крупные; б) перехода жидкости в форму шара;

- уменьшить величину σ за счет дополнительного поглощения молекул постороннего вещества — адсорбции.

Факторы, от которых не зависит поверхностное натяжение:

- площадь поверхности раздела, т.к. σ — удельная свободная поверхностная энергия, т. е. свободная поверхностная энергия единицы площади поверхности, она относится к единице площади и от самой площади не зависит;

- массы жидкости;

- объема жидкости;

- количества вещества жидкости.

1.3.2. Адсорбция на поверхности жидкости. Правило Дюкло-Траубе

Адсорбция — явление самопроизвольного накопления одного вещества на поверхности другого. Вещество, которое адсорбируется называется адсорбтивом; вещество, на поверхности которого происходит адсорбция — адсорбентом.

Адсорбция на поверхности жидкостей

На поверхности жидкостей могут адсорбироваться частицы веществ, растворенных в жидкостях. Адсорбция сопровождает процесс растворения, влияя на распределение частичек растворенного вещества между поверхностными слоями растворителя и его внутренним объемом.

Адсорбцию на поверхности жидкости можно рассчитать по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}$$

где: Γ — величина удельной адсорбции, моль/м²;

C — молярная концентрация, моль/м³;

$d\sigma$ — изменение поверхностного натяжения, соответствующее изменению концентрации ΔC ;

$-\frac{d\sigma}{dC}$ — поверхностная активность (g).

Если с увеличением концентрации вещества поверхностное натяжение уменьшается $\Delta \sigma < 0$, то его адсорбция Γ считается положительной ($\Gamma > 0$). Это означает, что концентрация вещества в поверхностном слое больше, чем в объеме раствора.

Если с увеличением концентрации вещества поверхностное натяжение на границе раздела фаз увеличивается $\Delta \sigma > 0$, то адсорбция считается отрицательной $\Gamma < 0$, это означает, что концентрация вещества в объеме раствора больше, чем в поверхностном слое.

Адсорбция ПАВ

ПАВ — дифильные по природе вещества, имеют полярную (гидрофильную) и неполярную (гидрофобную) части. Гидрофобная часть — углеводородный радикал — содержит неполярные или малополярные связи C—C; C—H. Гидрофильная часть — карбоксильная группа — содержит сильно электроотрицательные атомы O, которые поляризуют связь.

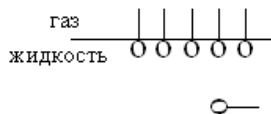
Например, ПАВ является мыло — стеарат натрия: $C_{17}H_{35}COONa$



| — символ неполярной части; o — символ полярной части.

ПАВ — это положительно адсорбирующиеся вещества, к ним относятся: жиры, жирные кислоты, кетоны, спирты, холестерин, мыла и другие органические соединения. При растворении таких веществ в воде происходит положительная адсорбция, сопровождающаяся накоплением вещества в поверхностном слое.

Схема адсорбции ПАВ



ПАВ — поверхностно-активные вещества — уменьшают поверхностное натяжение той жидкости, к которой добавлены. ПАВ —

это обычно вещества органические, хотя обратное утверждение неверно. Не все органические вещества являются ПАВ.

Процесс выхода молекул этих веществ на поверхность очень выгоден, т.к. приводит к понижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз.

Способность вещества понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз называется поверхностной активностью (g): $-\frac{d\sigma}{dC}$

Правило Дюкло-Траубе

Величина поверхностной активности ПАВ — членов одного гомологического ряда органических соединений зависит от длины углеводородного радикала: удлинение ПАВ на одну группу $-\text{CH}_2-$ увеличивает поверхностную активность вещества в 3-3,5 раза.

Рассмотрим правило Дюкло-Траубе на примере четырех представителей гомологического ряда спиртов (метанол, этанол, пропанол, бутанол). Насколько соблюдается правило для гомологического ряда можно видеть при построении изотерм поверхностного натяжения для водных растворов каждого спирта с различной концентрацией.

Изотерма поверхностного натяжения — это зависимость поверхностного натяжения на границе жидкость — газ от концентрации растворенного в жидкости вещества при постоянной температуре.

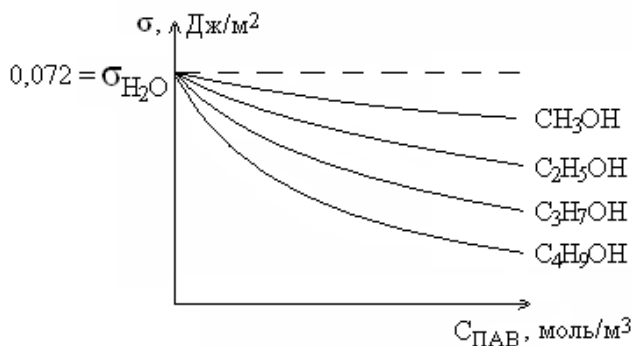
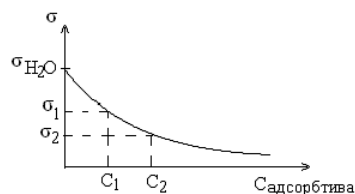


Рис. 1.3.1. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов гомологического ряда алканолов

Изотермы подчиняются правилу Дюкло-Траубе: чем длиннее углеводородный радикал, тем ниже и круче идет изотерма и тем выше по модулю значение поверхностной активности (g). Соотношение (g_2/g_1) для двух ближайших членов гомологического ряда должно быть равно 3-3,5. Причина зависимости, установленной Дюкло и затем Траубе, заключается в том, что с увеличением длины углеводородной цепи уменьшается растворимость органического вещества и тем самым увеличивается стремление ее молекул перейти из объема в поверхностный слой.

Проанализируем знак адсорбции ПАВ по изотерме поверхностного натяжения.



Выберем две концентрации C_1 и C_2 так, чтобы $C_2 > C_1$. Т.к. с увеличением концентрации ПАВ σ уменьшается, то $\sigma_2 < \sigma_1$. Определим знак поверхностной активности:

$$-\frac{d\sigma}{dC} = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = -\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1} > 0$$

значит Γ — адсорбция, найденная по уравнению Гиббса $\Gamma = -\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}$, будет положительная $\Gamma > 0$. Следовательно, величина адсорбции принимает только положительные значения.

При образовании мономолекулярного слоя ПАВ на поверхности жидкости наблюдается насыщение — предельная адсорбция, когда предельному насыщению соответствует прямая часть графика, параллельная оси X. Это можно изобразить с помощью изотермы адсорбции.

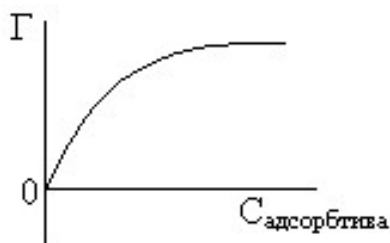
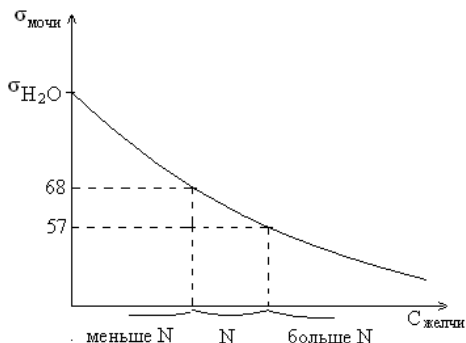


Рис. 1.3.2. Изотерма адсорбции ПАВ

В качестве примера ПАВ, снижающих поверхностное натяжение, можно рассмотреть соли желчных кислот, содержащиеся в моче. Зависимость поверхностного натяжения мочи от концентрации солей желчных кислот можно представить изотермой поверхностного натяжения:



Нанесем на график σ мочи в норме: 57-68 эрг/см², проведем линию до графика и опустим перпендикуляр на ось X. Получим отрезок, где содержание желчи в норме. Если желчи будет меньше нормы, то поверхностное натяжение должно быть больше N, если содержание в моче солей желчной кислоты повышенное, то σ должно быть меньше нормы.

$\sigma > 68$ Эрг/см² — это σ больше нормы, значит содержание желчи пониженное.

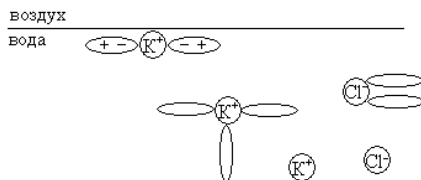
$\sigma = 57-68$ Эрг/см² — это σ в норме, содержание желчи в норме.

$\sigma < 57$ Эрг/см² — это σ меньше нормы, содержание желчи повышенное.

Адсорбция ПИАВ

ПИАВ — поверхностно-инактивные вещества. Увеличивают σ той жидкости, к которой добавлены. По отношению к полярной воде такими веществами являются электролиты: неорганические кислоты, соли, щелочи. Растворение этих веществ увеличивает поверхностное натяжение, поэтому ПИАВ будут выталкиваться из поверхностного слоя внутрь адсорбента. Такую адсорбцию называют отрицательной. Например, растворение KCl в воде сопровождается диссоциацией соли с последующей гидратацией образующихся ионов.

Схема адсорбции ПИАВ:



Выход ионов электролита в поверхностный слой приводит к повышению поверхностного натяжения на границе жидкость — воздух. Поэтому вещества, повышающие поверхностное натяжение не содержатся в поверхностном слое. Лишь значительное увеличение концентрации ПИАВ приводит к перемещению в поверхностный слой значительного количества растворенного вещества и значительным увеличением σ .

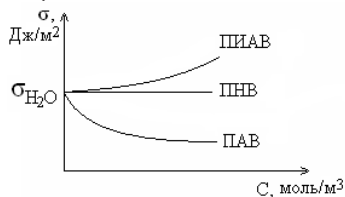
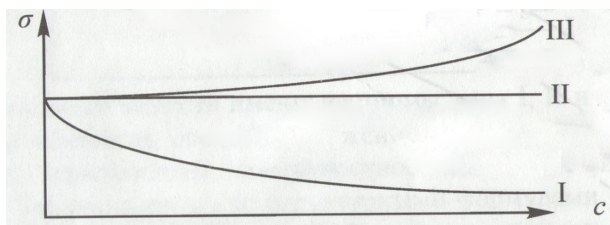


Рис. 1.3.3. Изотерма поверхностного натяжения ПАВ, ПИАВ и ПНВ

Т.о. наибольшее поверхностное натяжение будет иметь раствор ПИАВ (неорганической соли), а наименьшее поверхностное натяжение раствор ПАВ с наиболее длинным углеводородным радикалом. Небольшая добавка ПАВ будет вызывать резкое изменение (понижение) поверхностного натяжения воды.

Задачи и упражнения по теме 1.3. «Поверхностные явления. Адсорбция на жидкой поверхности»

1. На рисунке представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов различных веществ.



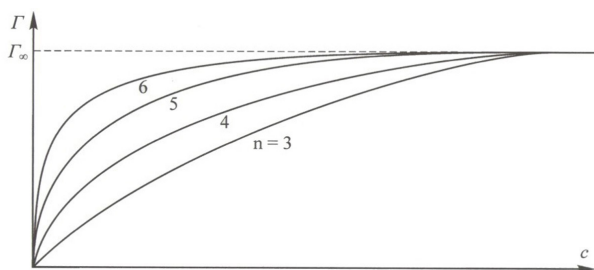
а) почему изотермы начинаются в одной точке? б) что означает на изотерме 1 участок, параллельный оси абсцисс? в) какие из перечисленных веществ имеют изотермы типа I, II или III: сахара, хлорид натрия, бутанол-I, гексановая кислота, октилпиридиний хлорид, фосфатидилэтаноламин?

2. Бутанамин-I в водном растворе имеет поверхностную активность $g = -99 \cdot 10^{-5}$ Дж·м·моль⁻¹. Какова структурная формула его гомолога, если его поверхностная активность составляет $-327 \cdot 10^{-5}$ Дж·м·моль⁻¹?

3. При сталагмометрическом определении поверхностного натяжения раствора некоторого вещества были получены следующие результаты: для раствора — 60 капель, для дистиллированной воды — 72 капли. Каким по отношению к воде является это вещество — ПАВ или ПИАВ? Изобразите схему адсорбции.

4. Определите величину гиббсовской адсорбции (Γ , моль/м²) для раствора октановой кислоты, если ее концентрация 0,1 моль/л, поверхностное натяжение раствора $57 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², воды $72.5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $RT = 2480$ Дж/моль. Равновесную концентрацию кислоты рассчитывать как среднее арифметическое начальной и конечной концентраций.

5. На рисунке представлены изотермы гиббсовской адсорбции для гомологического ряда карбоновых кислот $C_n H_{2n+1} COOH$ ($n = 3-6$).



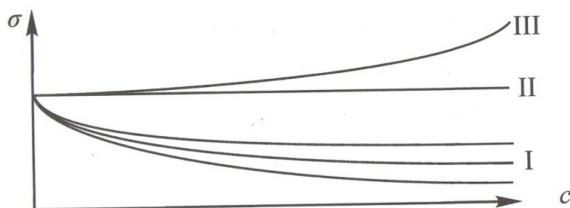
а) как следует из рисунка, все изотермы стремятся к одному и тому же значению адсорбции Γ_{∞} . Какому состоянию поверхностного слоя соответствует эта предельная величина адсорбции? б) на основании приведенных изотерм сделайте вывод о зависимости адсорбционной способности ПАВ от величины их поверхностной активности; в) соотнесите величины поверхностной активности (g) указанных кислот с их структурными формулами: $-272 \cdot 10^{-3}$, $-25.6 \cdot 10^{-3}$, $-864 \cdot 10^{-3}$, $-85 \cdot 10^{-3}$ (Дж·м·моль⁻¹) и покажите на примере одной пары этих кислот применимость правила Дюкло-Траубе.

6. При сталагмометрическом определении поверхностного натяжения раствора желчи получены следующие результаты: для раствора — 45 капель, для воды — 60 капель. Каким по отношению к воде является это вещество — ПАВ или ПИАВ? Изобразите схему адсорбции.

7. Предельное значение гиббсовской адсорбции (Γ_{∞}) пентановой кислоты равно $4 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Рассчитайте концентрацию кислоты в данном растворе, если известно, что при концентрации равной $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л по-

верхностное натяжение ее раствора на $2 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² меньше поверхностного натяжения чистой воды, а величина RT составляет 2480 Дж/моль.

8. На рис. представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов ряда веществ: бутанамина-1, нитрата кальция, пентанамина-1, маннозы, гексанамина-1.



а) какие из указанных веществ имеют изотермы типа I, II и III? Укажите к какому классу относятся соответствующие вещества: ПАВ, ПИАВ или к веществам, не изменяющим поверхностное натяжение их растворов; б) соотнесите изотермы типа I со структурными формулами определенных Вами ПАВ; в) на всех изотермах ПАВ имеется участок, отражающий независимость σ от c . Какому состоянию поверхностного слоя соответствует этот участок? Изобразите схемы адсорбции.

9. При сталагмометрическом определении поверхностного натяжения растворов некоторых веществ получены следующие результаты: раствор № 1 — 84 капли, раствор № 2 — 51 капля, раствор № 3 — 78 капель, раствор № 4 — 70 капель, для воды — 65 капель. Определите поверхностное натяжение этих растворов, считая, что их плотности одинаковы, ($\sigma_{H_2O} = 72.5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² и укажите в каких растворах находились ПАВ или ПИАВ.

10. Для гомологов ряда одноатомных спиртов $C_n H_{2n+1} OH$ были определены следующие величины поверхностной активности (g): $-1 \cdot 10^{-5}$; $-0.9 \cdot 10^{-5}$; $-3.0 \cdot 10^{-5}$; $-11.3 \cdot 10^{-4}$ Дж·м·моль⁻¹. Соотнесите эти значения со структурными формулами спиртов: бутанол-1, гептанол-1, пентанол-1, пропанол-1 и нарисуйте изотермы адсорбции для этих веществ на границе раствор-воздух. Покажите на примере любой пары из этих спиртов применимость правила Дюкло-Траубе.

11. Для двух коллоидных ПАВ экспериментально установлены числа ККМ: $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л и $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Какие выводы на основании этого можно сделать: а) о величине гидрофобной части молекул ПАВ; б) о числе агрегации этих ПАВ? Изобразите процесс мицеллообразования в растворе.

12. Сравните поверхностную активность двух предельных одноосновных карбоновых кислот в водном растворе в указанном интервале концентраций, если известно, что:

Кислота	C , моль/л	σ , мН/м
Кислота 1	0,0312	69,5
	0,0625	67,7
Кислота 2	0,0312	65,8
	0,0625	60,4

В составе какой кислоты содержится больше атомов углерода?

13. При уменьшении концентрации раствора новокаина с 0,2 моль/л до 0,15 моль/л поверхностное натяжение возросло с 69 до 71 мН/м, а у раствора кокаина — с 65 мН/м до 70 мН/м. Во сколько раз отличаются величины адсорбции новокаина и кокаина из их водных растворов? Изобразите схемы адсорбции

Контрольный тест к теме 1.3
«Поверхностные явления.
Адсорбция на жидкой поверхности»

1. Наибольшее значение поверхностного натяжения σ на границе с воздухом имеет жидкость:

- 1) C_2H_5OH ; 2) H_2O ; 3) раствор KCl ; 4) C_3H_7OH .

2. поверхностное натяжение жидкости не зависит от:

- 1) наличия примеси 2) объема жидкости
3) температуры 4) природы жидкости

3. ПАВ по отношению к воде является

- 1) Na_3PO_4 ; 2) H_2O ; 3) $hfcndjh KCl$; 4) C_3H_7OH .

4. В составе мочи ПАВ является:

- 1) соли желчных кислот; 2) K_2CO_3 ;
3) $C_{17}H_{35}COONa$; 4) NH_4NO_3 .

5. При добавлении ПИАВ к воде:

- 1) $\sigma_{p-ра} < \sigma_{H_2O}$ 2) $\sigma_{p-ра} = \sigma_{H_2O}$ 3) $\sigma_{p-ра} > \sigma_{H_2O}$

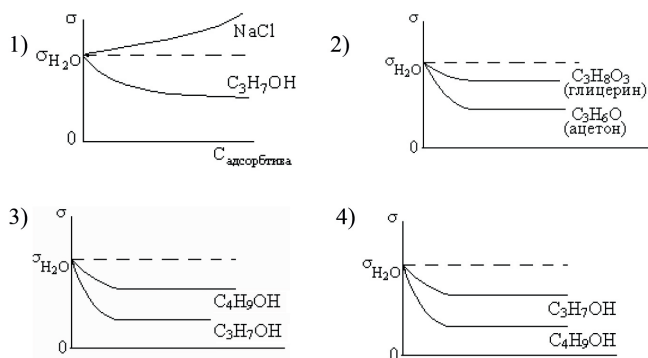
6. Физический смысл поверхностного натяжения

- 1) энергия, приходящаяся на единицу поверхности жидкой фазы;
2) сила, приходящаяся на единицу поверхности жидкой фазы;
3) энергия одного моля жидкости;
4) число моль адсорбтива в 1 литре жидкой фазы.

7. активность ПАВ при увеличении углеводородного радикала на группу

- 1) увеличивается примерно в 3 раза; 2) не изменяется;
3) уменьшается примерно в 3 раза;
4) уменьшается примерно в 6 раз.

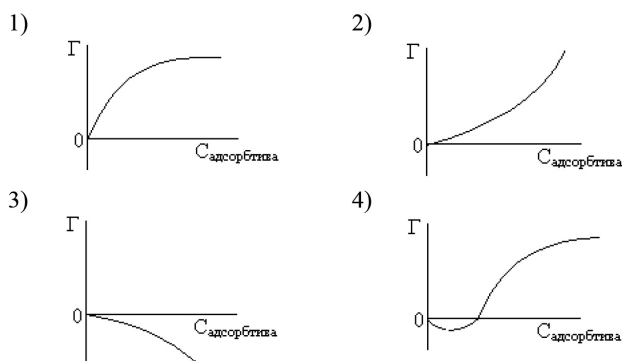
8. Правило Дюкло-Траубе иллюстрирует изотерма поверхностного натяжения:



9. Уравнение для расчета величины адсорбции на поверхности жидкой фазы

1) $mg = \sigma \cdot 2\pi r$; 2) $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{C+B}$; 3) $\Gamma = -\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}$; 4) $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{P}{P+B}$.

10. адсорбции ПАВ на поверхности жидкой фазы соответствует изотерма адсорбции



11. Повышенному содержанию в моче солей желчной кислоты (σ мочи в норме 57-68 Эрг/см²) соответствует значение σ (Эрг/см²)

- 1) 78; 2) 71; 3) 63; 4) 53.

1.4. Адсорбция на твердых сорбентах

Характерной особенностью твердых сорбентов является их пористость. Поглощение веществ на твердой поверхности значительно выше, чем на жидкой, т.к. на твердых сорбентах идет поглощение не только в поверхностных слоях, но и во внутренних.

При рассмотрении адсорбции из раствора на твердом теле

принято различать два случая:

- адсорбцию неэлектролитов, когда адсорбируются молекулы адсорбтива — молекулярная адсорбция;
- адсорбцию электролитов, когда избирательно адсорбируется один из ионов электролита — ионная адсорбция.

1.4.1. Молекулярная адсорбция из растворов

Адсорбция на твердых сорбентах описывается теорией Лэнгмюра, основные положения которой сводятся к следующему:

- адсорбция происходит не на всей поверхности сорбента, а только на адсорбционных центрах — вершинах неровностей и узких порах;
- каждый адсорбционный центр может удерживать только одну молекулу сорбируемого вещества, что приводит к образованию мономолекулярного слоя;
- процесс адсорбции обратим и носит динамический характер, т. е. одновременно с адсорбцией происходит десорбция (удаление вещества с поверхностного слоя).

Лэнгмюром было предложено уравнение для расчета величины адсорбции на твердом сорбенте.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{C + B} \text{ — для адсорбции из растворов.}$$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{P}{P + B} \text{ — для адсорбции газов.}$$

где: Γ (моль/г, моль/м²) — величина адсорбции;

Γ_{∞} — предельная адсорбция, соответствующая образованию насыщенного мономолекулярного слоя на поверхности сорбента;

C — концентрация поглощаемого вещества (сорбтива), моль/м³, моль/л;

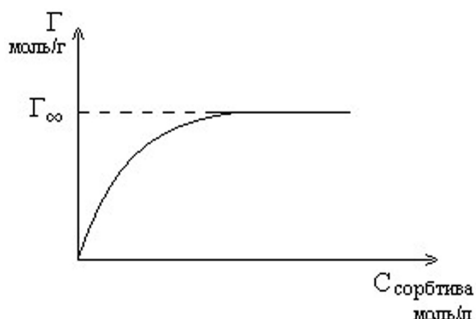
P — парциальное давление газа;

B — константа сорбционного равновесия.

Уравнению Лэнгмюра соответствует изотерма адсорбции.

Изотерма — измерения проведены при постоянной температуре.

Γ_{∞} — определяется экспериментально по изотерме Лэнгмюра.



Адсорбция на границе твердое тело — газ и твердое тело — раствор схожи по своей природе. Но при адсорбции из раствора явление сильно усложняется наличием третьего компонента — растворителя (среды), молекулы которого могут также адсорбироваться на поверхности адсорбента и, следовательно, являются конкурентами молекул адсорбтива. Т.о. адсорбция на границе раздела твердое тело — раствор — это адсорбция из смеси веществ, кроме того, необходимо учитывать взаимодействие молекул адсорбтива с молекулами растворителя.

Величина адсорбции зависит от следующих факторов:

- природы сорбента;
- природы сорбтива;
- природы растворителя;
- концентрации растворенного вещества — описывается уравнением Лэнгмюра;
- температуры — с повышением температуры адсорбция из раствора уменьшается, это связано с повышением растворимости сорбтива в данном растворе.

Влияние природы адсорбента

На адсорбцию из растворов сильно влияют полярность и пористость адсорбента. Адсорбенты делятся на:

- полярные: CaCO_3 (мел), силикогель $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, глина, цеолиты;
- неполярные: С (активированный уголь), сажа, тальк.

Адсорбция протекает по правилу: подобное адсорбируется на подобном — полярные сорбенты хорошо адсорбируют полярные вещества, а неполярные сорбенты — неполярные вещества.

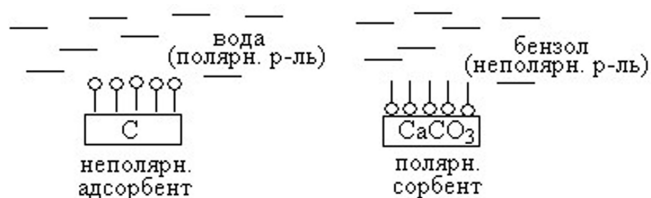
В схемах адсорбции адсорбент изображается C CaCO_3 .

Влияние природы сорбтива

По своей природе сорбтивы также делятся на:

- полярные — это электролиты — $\circ$;
- неполярные — УВ: ароматические, алифатические — $|$;
- дифильные — ПАВ: красители, спирты, карбоновые кислоты и их соли — $\circ$.

Дифильные молекулы ПАВ должны ориентироваться на границе раздела адсорбент — среда таким образом, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная часть — к неполярной. Воздух считается неполярной фазой, а вода — полярной.



Влияние природы растворителя

Адсорбируемость одного и того же адсорбтива сильно зависит от полярности адсорбента и среды. При этом можно исходить из правила уравнивания полярностей, сформулированного Ребиндером. Адсорбция растворенного вещества наступает в том случае, если значения полярности адсорбтива лежит между значениями полярностей адсорбента и растворителя. Из правила уравнивания полярностей вытекает, что чем больше разность полярностей между адсорбтивом и растворителем, т. е. чем меньше растворимость вещества, тем лучше оно будет адсорбироваться.

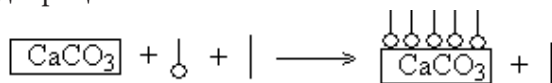
Растворители по своей природе делятся на:

- полярные — вода $\circ$
- неполярные (бензол, УВ) — $|$
- дифильные (спирт) — $\bullet$

Отдельные случаи адсорбции

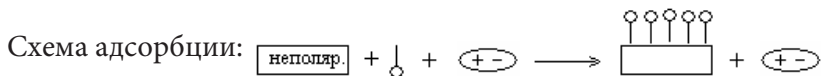
1. Адсорбция дифильного вещества из неполярного растворителя на полярном адсорбенте.

Схема адсорбции:



Адсорбция полная, схема подчиняется правилу Ребиндера.

2. Адсорбция дифильного вещества из полярного растворителя на неполярном сорбенте.



Адсорбция полная, схема подчиняется правилу Ребиндера.

3. Адсорбция дифильного вещества из дифильного растворителя.



Полярность растворителя близка к полярности сорбента, при поглощении растворитель конкурирует с сорбтивом. Сорбтив и растворитель образуют прочный сольват.



Чем лучше среда растворяет адсорбтив, тем хуже в этой среде идет адсорбция. Чем выше сродство между растворителем и сорбтивом, тем хуже сорбтив поглощается на твердом сорбенте, удерживаясь в растворителе в виде прочного сольвата.

Молекулярная адсорбция из раствора широко используется в медицинской практике. Так, при отравлениях обычно используется активированный уголь, адсорбирующий газы, алкалоиды, барбитураты, токсины из пищеварительной системы. в санитарно-гигиенической практике молекулярная адсорбция используется для очистки питьевой воды и сточных вод промышленных предприятий.

1.4.2. Ионная адсорбция

В зависимости от природы сорбента процесс адсорбции ионов электролита представлен двумя видами: ионной избирательной адсорбцией и ионообменной адсорбцией.

Ионная избирательная адсорбция

Механизм ионной адсорбции — электростатический за счет сродства между полярным сорбентом и ионами сорбтива. На величину ионной адсорбции оказывают влияние знак заряда иона и плотность заряда на поверхности гидратированного иона. Плот-

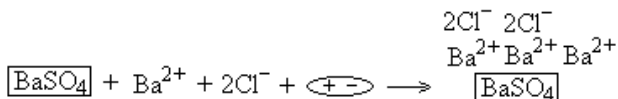
ность заряда иона растет с повышением величины заряда иона и с уменьшением радиуса гидратированного иона. Избирательная ионная адсорбция подчиняется правилу Панета-Фаянса:

1. На поверхности твердого полярного сорбента преимущественно адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки сорбента или близкие к ним по природе и свойствам.

2. На заряженной поверхности сорбента могут дополнительно сорбироваться противоположные по знаку ионы.

Приведем пример: рассмотрим адсорбцию из водного раствора BaCl_2 на поверхности полярного сорбента — BaSO_4 ;

схема адсорбции: $\text{BaCl}_2 \text{ p-p} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^-$



Ионообменная адсорбция

При ионообменной адсорбции ионы растворенного электролита эквивалентно обмениваются на ионы того же знака заряда из сорбента. Сорбенты в данном случае получили название ионообменников (ионитов).

Если сорбент способен к обмену катионов, то он называется катионитом (R-H , R-Na , R-K); если он обменивается анионами, то называется анионитом (R-OH , R-Cl и др.).

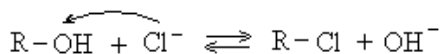
Способность ионита к обмену зависит от структуры ионита и свойств ионов электролита в растворе. Количественно способность ионитов к обмену оценивается величиной обменной емкости, которая выражается числом моль-экв ионов, которое может обменивать 1 г сухого ионита или 1 см³ набухшего ионита.

Ионообменная адсорбция является эквивалентным и равновесным процессом и проходит обычно в две стадии:

- поглощение ионов из раствора на ионите;
- десорбция (элюирование) ионов из сорбента с последующим восстановлением структуры сорбента.

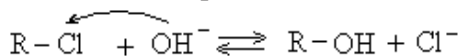
Ионообменная адсорбция лежит в основе извлечения ионов электролита из какого-либо раствора. Например, для извлечения Cl^- -ионов из мочи используются аниониты, работа которых может быть представлена следующим образом:

1 стадия:



В результате этого процесса рН вытекающей из анионита жидкости будет больше 7 (щелочная среда).

2 стадия:



Для извлечения сорбированных анионитом Cl^- -ионов через колонку с сорбентом пропускают раствор натриевой щелочи — ионы OH^- вытесняют Cl^- -ионы. Последние обнаруживаются в вытекающей жидкости, называемой элюатом, с помощью качественной реакции с нитратом серебра: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$ — белый творожистый осадок.

Задачи и упражнения по теме 1.4 **«Адсорбция на твердой поверхности»**

1. Запишите схемы адсорбции красителя метил-виолет на угле и на меле из водного и спиртового растворов. Сделайте выводы о влиянии природы растворителя на процесс адсорбции. Какая из схем подчиняется правилу Ребиндера? Укажите вид адсорбции.

2. Запишите схемы адсорбции: а) дифильного адсорбтива из неполярного растворителя на угле; б) дифильного адсорбтива на меле, схема должна подчиняться правилу Ребиндера; в) схему неполной адсорбции дифильного адсорбтива на меле из полярного растворителя.

3. Какой адсорбент и растворитель надо выбрать, чтобы разделить адсорбцией смесь двух адсорбтивов: а) дифильного и неполярного; б) дифильного и полярного. Адсорбенты: мел, уголь; растворители: вода, бензол. Запишите схемы адсорбции. Сформулируйте правило Ребиндера. Покажите, что при выборе адсорбента и растворителя для одного из адсорбтивов оно соблюдается.

4. Сформулируйте правило Панета-Фаянса. Какой электролит из водного раствора будет избирательно адсорбироваться на поверхности фосфата магния: хлорид натрия или фосфат натрия? Запишите схему адсорбции. Укажите вид адсорбции.

5. Соотнесите полярный адсорбент и адсорбтивы-электролиты, которые будут избирательно адсорбироваться на его поверхности из водного раствора. Адсорбенты: сульфат бария, фосфат кальция, карбонат магния. Адсорбтивы-электролиты: нитрат магния, хлорид бария, сульфат натрия, фосфат аммония, хлорид

кальция, карбонат натрия. Составьте схемы адсорбции. Укажите вид адсорбции.

6. В 80 мл раствора мочевины с концентрацией 0,36 ммоль/л внесли 4 г активированного угля. В результате концентрация растворенного вещества снизилась до 0,12 ммоль/л. Вычислите величину адсорбции мочевины в моль/г. Изобразите схему адсорбции.

7. Какая масса сахарозы была адсорбирована активированным углем массой 4 г из 0,1М водного раствора объемом 100 мл, если осмотическое давление раствора снизилось в 2 раза? Изобразите схему адсорбции.

8. Какая масса уксусной кислоты ($pK_a = 4,8$) была адсорбирована активированным углем из водного раствора объемом 100 мл, если pH раствора повысился с 4,0 до 4,5?

Контрольный тест к теме 1.4 «Адсорбция на твердой поверхности»

1. Величина адсорбции на поверхности твердого сорбента

1) рассчитывается по формуле: $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{P}{P+B}$;

2) рассчитывается по формуле: $\Gamma = -\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}$;

3) определяется по изменению поверхностного натяжения;

4) берется в справочных таблицах.

2. Правая часть схемы адсорбции: + + $\longrightarrow$

- 1) + 2) +
 3) + 4) +

3. Правая часть схемы адсорбции + + $\longrightarrow$

- 1) + 2) +
 3) + 4) +

4. Правая часть схемы адсорбции + + $\longrightarrow$

- 1) + 2) +
 3) + 4) +

5. Правая часть схемы адсорбции $\boxed{\text{мел}} + \circ + \bullet \longrightarrow$

- 1) $\begin{array}{c} \circ \circ \circ \circ \\ \boxed{\text{мел}} \end{array} + \bullet$ 2) $\begin{array}{c} \bullet \bullet \bullet \bullet \\ \boxed{\text{мел}} \end{array} + \circ$
- 3) $\begin{array}{c} \bullet \bullet \bullet \bullet \\ \boxed{\text{мел}} \end{array}$ 4) $\begin{array}{c} \bullet \bullet \bullet \bullet \\ \boxed{\text{мел}} \end{array} + \circ$

6. Правая часть схемы адсорбции $\boxed{\text{уголь}} + \circ + \bullet \longrightarrow$

- 1) $\begin{array}{c} \bullet \bullet \bullet \bullet \\ \boxed{\text{уголь}} \end{array} + \circ$ 2) $\begin{array}{c} \circ \circ \circ \circ \\ \boxed{\text{уголь}} \end{array} + \bullet$
- 3) $\begin{array}{c} \circ \circ \circ \circ \\ \boxed{\text{уголь}} \end{array} + \bullet$ 4) $\begin{array}{c} \bullet \bullet \bullet \bullet \\ \boxed{\text{уголь}} \end{array} + \bullet$

7. Пара «растворитель + адсорбент», необходимые для полного разделения смеси твердых дифильного ($\circ$) и неполярного ($\bullet$) веществ (растворитель растворяет оба вещества, а на твердом адсорбенте полностью адсорбируется только одно из них)

- 1) $\circ$, $\boxed{\text{мел}}$ 2) $\circ$, $\boxed{\text{уголь}}$
- 3) $\bullet$, $\boxed{\text{мел}}$ 4) $\bullet$, $\boxed{\text{мел}}$

8. Избирательно адсорбируется на поверхности из водного раствора:

- 1) Na_2SO_4 2) HCOOH 3) NaCl 4) CH_3COOH

9. Избирательную адсорбцию в водном растворе на твердом сорбенте BaSO_4 иллюстрирует схема

- 1) $\begin{array}{c} \text{SO}_4^{2-} \text{SO}_4^{2-} \\ \text{K}^+ \text{K}^+ \\ \text{K}^+ \boxed{\text{BaSO}_4} \text{K}^+ \\ \text{K}^+ \text{K}^+ \\ \text{SO}_4^{2-} \end{array}$ 2) $\begin{array}{c} \text{Na}^+ \text{Na}^+ \\ \text{SO}_4^{2-} \text{SO}_4^{2-} \\ \boxed{\text{BaSO}_4} \\ \text{SO}_4^{2-} \\ \text{Na}^+ \text{Na}^+ \end{array}$
- 3) $\begin{array}{c} \text{Na}^+ \text{Na}^+ \\ \text{Cl}^- \text{Cl}^- \\ \boxed{\text{BaSO}_4} \\ \text{Cl}^- \text{Cl}^- \\ \text{Na}^+ \text{Na}^+ \end{array}$ 4) $\begin{array}{c} \text{Cl}^- \text{Cl}^- \\ \text{Na}^+ \text{Na}^+ \\ \boxed{\text{BaSO}_4} \\ \text{Na}^+ \text{Na}^+ \\ \text{Cl}^- \text{Cl}^- \end{array}$

1.5. Грубодисперсные системы

К грубодисперсным системам относят эмульсии, суспензии, аэрозоли, пены, порошки. Структурной единицей этих систем является агрегат молекул. Это лиофобные и гетерогенные системы, крупные частицы размером 10^{-4} – 10^{-7} м которых придают им непрозрачность. Самопроизвольно эти системы не образуются, требуется затрата энергии и стабилизация. Существуют два метода получения ГДС: 1) дробление более крупных по размеру частиц — методы диспергирования; 2) укрупнение частиц в результате объединения атомов и молекул в агрегаты — методы конденсации.

1.5.1. Эмульсии

Эмульсия — это лиофобная система типа «жидкость в жидкости», когда дисперсная фаза представляет собой капельки жидкости. Образуются дисперсионным методом, путем перемешивания смеси двух лиофобных жидкостей. Одна из них полярная, ее условно называют «вода», другая неполярная, ее условно называют «масло». Для образования эмульсии обязательно нужен стабилизатор (эмульгатор). Роль стабилизатора могут выполнять электролиты, ПАВ, ВМС, которые адсорбируются на межфазной границе, снижают поверхностное натяжение и препятствуют сливанию частиц (коалесценции) дисперсной фазы (ДФ) и обеспечивают устойчивость эмульсии.

Различают следующие **типы эмульсий**:

- прямые, или «масло в воде» (когда дисперсная фаза — неполярная жидкость, а дисперсионная среда — полярная жидкость);
- обратные, или «вода в масле» (когда полярная жидкость диспергирована в неполярной).

Тип эмульсии определяется типом эмульгатора по правилу: эмульгатор должен иметь сродство к дисперсионной среде (ДС). Если эмульгатор гидрофильное вещество, например, Na-мыло (стеарат натрия), водорастворимый белок (казеин) и др., он имеет сродство к «воде», тогда «вода» будет ДС. Получится прямая эмульсия «масло в воде», т. е. капельки масла диспергированы в водной среде. Если эмульгатор — гидрофобное вещество, например, Са-мыло (стеарат кальция, нерастворимый в воде), лецитин, холестерин и др., то он имеет сродство к «маслу», тогда «масло» будет ДС. Получится обратная эмульсия «вода в масле», когда капельки воды диспергированы в среде неполярной жидкости.

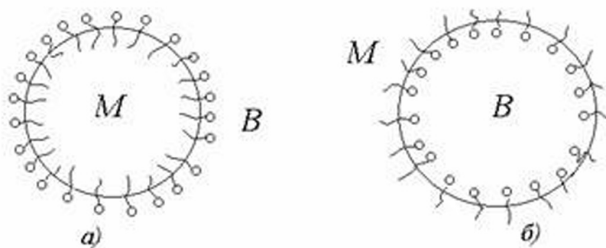


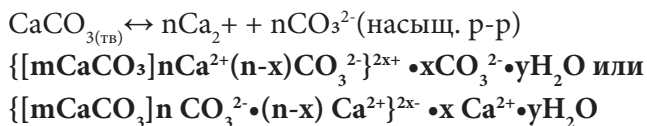
Рис.1.5.1. Схематическое изображение эмульсий: а) прямая (масло-вода); б) обратная (вода-масло). Эмульгаторы — ПАВ

Примеры: прямые эмульсии — молоко, сливки; обратные эмульсии — сливочное масло, маргарин, кремы или мази на жировой основе.

1.5.2. Суспензии

Если дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой — твердые частицы, образуется система типа «твердое в жидкости». Эта система называется суспензией. Выделяют следующие виды суспензий.

1) Суспензия на основе малорастворимого электролита. Они похожи на золи, но отличаются от них значительно большим размером частиц и концентрацией. Такого типа суспензия образуется, если, например, порошок малорастворимого карбоната кальция диспергировать в воде. Такой суспензии не требуется стабилизатор, т.к. его роль выполняют ионы самого электролита. Частицы ДФ имеют на поверхности двойной электрический слой, что обуславливает их электростатическое отталкивание. Малорастворимый электролит частично растворяется в воде с образованием насыщенного раствора, ионы которого адсорбируются на поверхности CaCO_3 :



2) Суспензия на основе малополярного вещества. Например, сажа в воде, сера в воде. Такой системе необходим постоянный стабилизатор, например, ПАВ, ВМС.

1.5.3. Аэрозоли

Если дисперсионной средой является газ, а дисперсной фазой — твердые частицы, образуется система типа «твердое в газе». Эта система называется аэрозоль. По агрегатному состоянию и размеру частиц ДФ аэрозоли делят на три класса:

- пыли, порошки;
- дымы;
- туманы.

Контрольный тест к теме 1.5 «Грубодисперсные системы»

1. Характерным признаком дисперсных систем является:
 - 1) гомогенность;
 - 2) постоянство состава;
 - 3) устойчивость;
 - 4) наличие дисперсной фазы и дисперсионной среды.
2. Дисперсной системой, в которой дисперсной фазой выступает твердое вещество, а дисперсионной средой жидкость является:
 - 1) суспензия;
 - 2) аэрозоль;
 - 3) пена;
 - 4) эмульсия.
3. При добавлении воды к спиртовому раствору йода образуется:
 - 1) эмульсия;
 - 2) раствор ВМС;
 - 3) раствор НМС;
 - 4) золь или суспензия.
4. Молоко и майонез относятся к дисперсным системам:
 - 1) эмульсиям;
 - 2) пенам;
 - 3) суспензиям;
 - 4) золям.
5. Дисперсной системой, в которой дисперсной фазой выступает газ, а дисперсионной средой жидкость является:
 - 1) эмульсия;
 - 2) аэрозоль;
 - 3) пена;
 - 4) суспензия.
6. Дым и туман относятся к дисперсным системам:
 - 1) эмульсия;
 - 2) суспензия;
 - 3) аэрозоль;
 - 4) золь.

1.6. Коллоидные дисперсные системы (КДС)

1.6.1. Особые свойства коллоидных растворов

Коллоидные растворы представляют собой дисперсные системы, частицы которых, как правило, невозможно наблюдать с по-

мощью обыкновенного микроскопа — они видны через световой микроскоп в виде точек, находящихся в непрерывном движении (броуновское движение). Коллоидные растворы легко проходят через обычные фильтры и почти полностью усваиваются организмом. К коллоидным растворам относятся все внутренние среды организма (кровь, лимфа, внутри- и внеклеточная жидкости).

Для коллоидных и грубодисперсных систем характерны два основных признака: гетерогенность (неоднородность) и раздробленность дисперсной фазы. Гетерогенность в коллоидных и грубодисперсных системах характеризуется наличием поверхности раздела между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды. Как видно, коллоидные растворы (золи) по размерам частиц являются промежуточными между истинными растворами и суспензиями и эмульсиями. Коллоидные частицы обычно состоят из большого числа молекул или ионов. Золи в зависимости от размеров частиц могут иметь различную окраску, а у истинных растворов она одинаковая. Например, золи золота могут быть синими, фиолетовыми, вишневыми, рубиново-красными.

В отличие от истинных растворов для золь характерен эффект Тиндаля, т. е. дифракционное рассеяние света коллоидными частицами. При пропускании через золь пучка света появляется светлый конус, видимый в затемненном помещении. Так можно распознать, является данный раствор коллоидным или истинным.

Одним из важных свойств золь является то, что их частицы имеют электрические заряды одного знака. Благодаря этому они не соединяются в более крупные частицы и не осаждаются. При этом частицы одних золь, например металлов, сульфидов, кремниевой и оловянной кислот, имеют отрицательный заряд, других, например гидроксидов, оксидов металлов, — положительный заряд. Возникновение заряда объясняется адсорбцией коллоидными частицами ионов из раствора.

Коллоидные частицы настолько малы, что направление их движения непрерывно изменяется в результате случайных столкновений с молекулами дисперсионной среды, в которой они находятся.

В результате частицы движутся по непредсказуемой зигзагообразной траектории. Это явление в 1827 г. впервые наблюдал британский ученый Роберт Броун в воде с частицами цветочной пыльцы. Его имя и легло в основу названия «броуновское движение», а затем основные положения теории этого явления и его

макроскопического проявления — диффузии — были разработаны Альбертом Эйнштейном и экспериментально подтверждены французским физиком Жаном Перреном.

Коллоидные системы являются основными компонентами живых организмов, в том числе человека. В науке существует отдельное направление — коллоидно-химическая физиология человека, — изучающее функционирование систем организма, образующих коллоидные соединения. Нарушение коллоидных свойств биологических жидкостей приводит к возникновению различных заболеваний. Например, в крови образуются тромбы, и, как следствие, может произойти инсульт или инфаркт. В желчи и моче образуются камни, в суставной ткани — выпадение солей мочевой кислоты (подагра).

1.6.2. Методы получения лиофобных коллоидов

Условия образования коллоидных растворов:

1. Наличие лиофобного растворителя.
2. Малая концентрация частиц ДФ (1-2%).
3. Наличие в системе стабилизаторов — веществ, препятствующих процессу самопроизвольного укрупнения коллоидных частиц и поддерживающих устойчивость системы. Роль стабилизаторов выполняют электролиты, ПАВ, ВМС.

Коллоидные системы по степени дисперсности занимают промежуточное положение между истинными растворами (молекулярно— или ионно-дисперсными системами) и грубодисперсными системами. Поэтому коллоидные растворы могут быть получены либо путем ассоциации (конденсации) молекул и ионов истинных растворов, либо дальнейшим раздроблением частиц дисперсной фазы грубодисперсных систем.

Методы получения коллоидных растворов также можно разделить на две группы: методы конденсации и диспергирования.

Дисперсионные методы

Дисперсионные методы основаны на раздроблении твердых тел до частиц коллоидного размера и образовании, таким образом, коллоидных растворов. Процесс диспергирования осуществляется различными методами. В зависимости от способа измельчения различают:

1. Физическое диспергирование.

1.1. Механическое диспергирование — механическое размазывание твердого вещества в так называемых коллоидных мельницах.

1.2. Электрическое диспергирование — электродуговое распыление металлов.

1.3. Ультразвуковое диспергирование — дробление вещества при помощи ультразвука.

2. Химическое диспергирование (пептизация) — химическое разъединение частиц ДФ путем неполного растворения осадка.

Конденсационные методы

Конденсационные методы основаны на объединении молекул (ионов) в более крупные коллоидные частицы. Различают физическую и химическую конденсацию.

1. Физическая конденсация.

1.1. Пары вещества конденсируются при охлаждении в более крупные частицы жидкого или твердого вещества.

1.2. Вещество, находящееся в молекулярно-дисперсном состоянии, можно перевести в коллоидное состояние при замене одного растворителя другим — методом замены растворителя. Молекулы растворенного вещества, находящегося в состоянии молекулярной дисперсности в одном растворителе, попадая в условия плохой растворимости при замене растворителя, начинают конденсироваться в более крупные коллоидные частицы. В качестве примера можно привести получение золя канифоли (или йода), которая не растворяется в воде, но хорошо растворима в этаноле. При постепенном добавлении спиртового раствора канифоли (или йода) к воде происходит резкое понижение растворимости канифоли, в результате чего образуется коллоидный раствор канифоли в воде. Аналогичным образом может быть получен гидрозоль серы.

2. Химическая конденсация.

Коллоидные растворы можно получать методом химической конденсации, основанном на проведении химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или малорастворимых веществ. Для этой цели используются различные типы реакций.

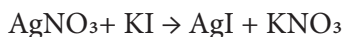
1.1. Реакции ионного обмена, когда два сложных вещества обмениваются составными частями. При этом берется избыток одного из реагирующих веществ, которое выполняет роль стабилизатора.

1.2. Реакции гидролиза — взаимодействия соли с водой с образованием слабого электролита. При этом роль стабилизатора выступает соль, подвергающаяся гидролизу.

1.3. Окислительно-восстановительные реакции.

1.6.3. Строение коллоидной мицеллы

Строение структурной единицы лиофобных коллоидов — мицеллы — может быть показано лишь схематически, поскольку мицелла не имеет определенного состава. Рассмотрим строение коллоидной мицеллы на примере гидрозольа иодида серебра, получаемого взаимодействием разбавленных растворов нитрата серебра и иодида калия (метод химической конденсации по реакции обмена):



Если исходные вещества взяты в эквивалентных отношениях и концентрация их велика, коллоидного раствора не получится. Образуется осадок AgI. Если взять одно из исходных веществ в избытке, оно будет выполнять роль стабилизатора. При этом видимого глазу осадка не образуется, а получается ультрагетерогенная коллоидная система, состоящая из микрокристаллов **AgI**.

Если образование коллоидной частицы происходит в результате реакции обмена, то:

- чтобы не выпал осадок, одно из исходных веществ берется в избытке;
- вещество, которое взято в избытке, является стабилизатором;
- вещество, которое должно выпасть в осадок, входит в состав ядра коллоидной частицы.

Например, возьмем в избытке нитрат серебра



Запишем уравнение диссоциации стабилизатора. Учтем, что в растворе присутствует n моль AgNO_3 .



Ионы стабилизатора избирательно адсорбируются на поверхности микрокристаллов согласно правилам Панета-Фаянса. Коллоидная мицелла зольа иодида серебра (рис. 6.1) образована микрокристаллом иодида серебра, который способен к избирательной адсорбции из окружающей среды катионов Ag^+ или йодид-ионов.

По первому правилу Панета-Фаянса на поверхности полярного сорбента в первую очередь адсорбируются ионы, входящие в состав кристаллической решетки сорбента. Поскольку реакция проводится в избытке нитрата серебра на поверхности микрокристалла, в первую очередь адсорбируются ионы Ag^+ . В результате этого микрокристалл приобретает положительный заряд; ионы, сообщаящие ему этот заряд, называются потенциалопределяющими (ПОИ). Они придают поверхности ядра заряд. Далее по второму правилу Панета-Фаянса на заряженной поверхности из раствора адсорбируются ионы с противоположным зарядом — противоионы; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой. Некоторая часть противоионов адсорбируется на заряженной поверхности ядра, образуя вместе с потенциалопределяющими ионами т.н. адсорбционный слой; ядро вместе с адсорбционным слоем называют коллоидной частицей или гранулой. Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют диффузный слой противоионов; противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции — десорбции.

Обозначения, применяемые при схематической записи мицеллы:

mAgI — ядро мицеллы (микрокристалл), нерастворимый в воде агрегат;

n — число потенциалопределяющих ионов Ag^+ стабилизатора AgNO_3 ;

nAg⁺ — слой потенциалопределяющих ионов, определяют знак заряда гранулы;

(n-x) — число противоионов NO_3^- -стабилизатора AgNO_3 ;

(n-x) NO₃⁻ — слой противоионов;

x — количество ионов NO_3^- , которое на ядре не адсорбируется, а располагается в ДС в качестве диффузионного слоя;

xNO₃⁻ — диффузный слой; ионы Ag^+ и часть ионов NO_3^- адсорбируется на ядре, сообщая грануле заряд «x+», что обуславливает агрегативную устойчивость; заряд гранулы противоположен заряду диффузионной части мицеллы; в целом мицелла электронейтральна.

yH₂O — гидратная оболочка

Схематически мицелла золя иодида серебра, полученного в избытке нитрата серебра, может быть изображена следующим об-

разом, при этом коллоидные частицы (гранулы) будут иметь положительный заряд:

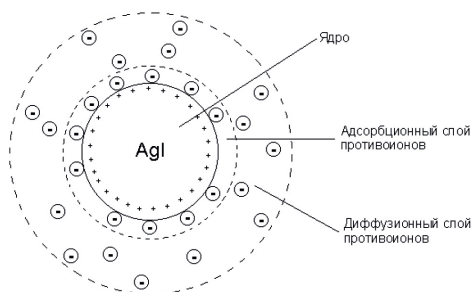
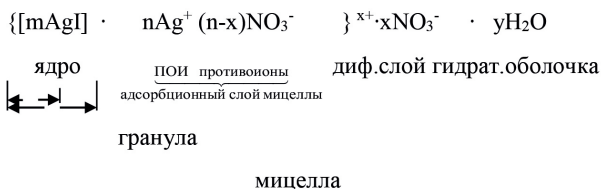


Рис.1.6.1. **Строение коллоидной мицеллы йодида серебра, стабилизатор нитрат серебра**

При получении золя йодида серебра с отрицательно заряженной гранулой в реакции образования йодида серебра в избытке должен быть взят иодид калия



Запишем уравнение диссоциации стабилизатора; учтем, что в растворе присутствует n моль KI:



В данном случае потенциалопределяющие ионы — анионы I^- , противоионы — ионы K^+ . Мицелла золя йодида серебра, полученного в избытке йодида калия может быть изображена следующим образом:



1.6.4. Двойной электрический слой и электрокинетические явления

Ядро и адсорбционный слой вместе составляют гранулу. Гранула имеет электрический заряд того же знака, что ПОИ. Потенциал гранулы называют электрокинетическим потенциалом. Электрокинетический потенциал обычно обозначают греческой буквой ζ (дзета) и называют поэтому дзета-потенциалом. Кинетическим его называют потому, что он может быть обнаружен и измерен при движении частиц в электрическом поле. Его можно определить так же, как потенциал на границе между адсорбционным (неподвижным относительно частицы) и диффузным (подвижным) слоями.

Остаток противоионов удерживается электростатическими силами притяжения вблизи гранулы, образуя диффузный слой. Гранула вместе с диффузным слоем образует мицеллу.

Наличие электрического заряда у коллоидных частиц (гранул) обуславливает возможность движения их в постоянном электрическом поле. В момент движения коллоидной частички разрывается двойной электрический слой, гранула движется впереди, а диффузный слой остается сзади.

Если поместить золь в постоянное электрическое поле, то, как и в растворах электролитов, заряженные частицы будут двигаться к противоположно заряженным электродам: коллоидная частица с адсорбированными на ней противоионами — в одну сторону, противоионы диффузного слоя — в другую. Сила, с которой электрическое поле действует на частицы и, следовательно, скорость движения частиц, очевидно, будет пропорциональна ζ -потенциалу. Движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле называется электрофорезом. Явление электрофореза можно наблюдать, поместив в U-образную трубку какой-либо окрашенный золь, поверх которого налит не смешивающийся с золем бесцветный электролит. Если опустить в электролит электроды и наложить разность потенциалов, то граница окрашенного золя в одном из колен трубки будет подниматься, в другом — опускаться (рис. 6.2). Если поместить в U-образную трубку пористую перегородку (например, мелкий кварцевый песок) и заполнить ее водой, то при наложении разности потенциалов в одном колене будет наблюдаться подъем уровня жидкости, в другом — его опускание (рис. 6.3). Движение дисперсной среды в электрическом поле

относительно неподвижной дисперсной фазы (в рассмотренном случае — относительно поверхности пористых тел) называется электроосмосом. Явления электрофореза и электроосмоса получили общее название электрокинетических явлений.

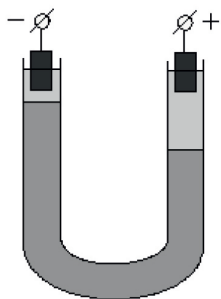


Рис. 1.6.2. Схема опыта по электрофорезу

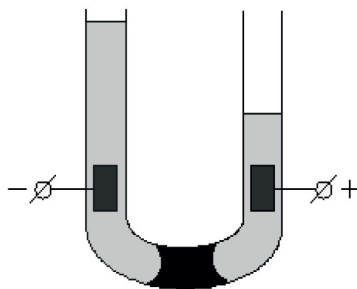


Рис. 1.6.3. Схема опыта по электроосмосу

1.6.5. Коагуляция лиофобных коллоидов

Наиболее важным и изученным фактором коагуляции гидрофобных коллоидов является воздействие на них растворов электролитов.

Для коагуляции золей электролитами установлен ряд эмпирических закономерностей.

Для начала коагуляции золя необходима некоторая минимальная концентрация электролита, называемая порогом коагуляции.

Порогом коагуляции называют минимальное количество электролита, которое надо добавить к коллоидному раствору, чтобы вызвать коагуляцию. Порог коагуляции выражают числом миллимолей электролита, которое вызывает коагуляцию 1 литра коллоидного раствора.

$$C_k = C_{\text{эл-та}} \cdot \frac{V_{\text{эл-та}}}{V_{\text{КДС}}} \cdot 10^3, \text{ ммоль / л}$$

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующим действием (D_k):
$$D_k = \frac{1}{C_k}$$

Порог коагуляции зависит от природы дисперсной фазы, концентрации ее в коллоидной системе, скорости прибавления элек-

тролита, интенсивности перемешивания, присутствия других веществ и др.

Коагулирующим действием обладает тот из ионов электролита — коагулятор, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц, причем коагулирующее действие иона тем сильнее, чем больше его заряд (правило Шульце–Гарди).

Правило Шульце–Гарди: *чем больше заряд коагулирующего иона, тем эффективнее его коагулирующее действие. Коагулирующее действие иона пропорционально заряду иона в шестой степени.*

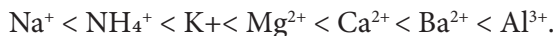
$$C_k = A \frac{1}{z^6}; \quad D_k = Az^6,$$

где: z — заряд коагулирующего иона;

A — постоянная величина.

Величины порогов коагуляции двухзарядных ионов примерно на порядок, а трехзарядных — на два порядка меньше, чем для однозарядных ионов. Правило значности имеет приближенный характер и справедливо только для неорганических ионов; некоторые однозарядные органические ионы обладают более сильным коагулирующим действием, чем двухзарядные неорганические ионы, что обусловлено их сильной специфической адсорбируемостью.

Чем выше заряд иона, тем сильнее его коагулирующее действие, тем ниже порог коагуляции и тем меньше нужно электролита для коагуляции. По коагулирующей способности катионы (вызывают коагуляцию золь с отрицательно заряженной гранулой) располагаются в следующий ряд:



По коагулирующей способности анионы (вызывают коагуляцию золь с положительно заряженной гранулой) располагаются в следующий ряд:



3. В рядах неорганических ионов с одинаковыми зарядами коагулирующее действие возрастает с уменьшением гидратируемости ионов; например, в ряду однозарядных катионов щелочных металлов коагулирующее действие возрастает от лития к рубидию:



4. В осадках, получаемых при коагуляции зольей электролитами, всегда присутствуют ионы, вызвавшие коагуляцию.

5. При коагуляции зольей смесями электролитов сравнительно редко наблюдается их независимое (аддитивное) действие; обычно имеет место взаимное усиление либо ослабление коагулирующего действия (синергизм либо антагонизм ионов).

Механизм и кинетика коагуляции зольей электролитами

Необходимому для коагуляции сближению частиц дисперсной фазы препятствует, как было показано выше, электростатическое отталкивание имеющих одноименный заряд коллоидных частиц и противоионов и взаимодействие сольватных оболочек противоионов диффузного слоя. При добавлении к золю раствора электролита имеющееся равновесие адсорбции — десорбции между противоионами адсорбционного и диффузного слоев смещается в сторону адсорбции вследствие увеличения в дисперсионной среде концентрации ионов, имеющих заряд, противоположный заряду ядра (ионы с одноименным зарядом в равновесии адсорбции — десорбции не участвуют). Адсорбция дополнительного числа противоионов приводит к уменьшению заряда коллоидных частиц, уменьшению числа противоионов диффузного слоя (уменьшению толщины ДЭС) и, следовательно, к снижению агрегативной устойчивости золя. При достижении некоторого предельного значения заряда коллоидные частицы получают возможность сближения и объединения в более крупные агрегаты за счет ван-дер-ваальсовых сил; иными словами, происходит коагуляция золя.

Очевидно, что поскольку при адсорбции многозарядных противоионов заряд коллоидной частицы уменьшается быстрее, чем при адсорбции того же числа однозарядных противоионов, адсорбируемость неорганических ионов с увеличением их заряда также возрастает. Следствием этого и является тот факт, что величина порога коагуляции для неорганических ионов будет тем меньше, чем больше заряд иона-коагулянта (согласно правилу Шульце-Гарди, величина порога коагуляции S_k обратно пропорциональна заряду иона-коагулянта в шестой степени z_6).

Для коагуляции и осаждения гидрофильных (и лиофильных) коллоидов требуется большее количество электролита, чем для гидрофобных. Коагулирование гидрофильных коллоидов называется высаливанием (например, выпадение белка — высалива-

ние под действием электролита и органических растворителей). Высаливание происходит из-за нарушения адсорбционных слоев частицы и разрушения ее гидратной оболочки (при добавлении дегидратирующих веществ).

1.6.6. Стабилизация золей. Коллоидная защита. Очистка золей

Сохранение коллоидных систем и их стабилизация имеют большое значение в природе и в производстве. **Стабилизаторы** — это вещества ионного или молекулярного строения. Ионные стабилизаторы усиливают ионные слои, которые затрудняют объединение частиц. Молекулярные стабилизаторы создают вокруг частиц сольватные оболочки из молекул дисперсионной среды, также затрудняющие их объединение.

Для стабилизации дисперсных систем широко используются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Молекулы ПАВ входят в адсорбционный и диффузный слои так, что полярные группы молекул направлены в воду, и это усиливает гидрофильность частицы и ее устойчивость.

Устойчивость гидрофобных золей сильно повышается при введении в раствор даже незначительных количеств высокомолекулярных соединений, растворимых в дисперсионной среде. Золи гидрофобных коллоидов можно сделать более устойчивыми, добавляя небольшие количества ВМС: желатина, яичного белка, казеина, крахмала (перечисление в порядке уменьшения защитного действия) и других подобных веществ. Это явление называется **коллоидной защитой** и объясняется адсорбцией веществ на поверхности частиц золя. При этом в результате определенной ориентации групп OH , COOH , NH_2 адсорбированных молекул образуются дополнительные и более прочные гидратные оболочки, препятствующие слипанию частиц. При нагревании коллоидная защита ослабляется из-за десорбции стабилизатора. Явление коллоидной защиты имеет большое физиологическое значение: многие гидрофобные коллоиды и частицы в крови и биологических жидкостях защищены белками от коагуляции. Так белки крови защищают капельки жира, холестерин и ряд других гидрофобных веществ. Снижение степени этой защиты приводит к отложению, например, холестерина и солей кальция на стенках сосудов (атеросклероз и кальциноз), к образованию камней в почках, печени, протоках пищеварительных желез и т. п.

Кровь — жидкая ткань организма, циркулирующая в кровеносной системе человека и животных и состоящая из плазмы и взвешенных в ней частиц — эритроцитов (содержащих гемоглобин), лейкоцитов и тромбоцитов — дисперсная система, устойчивость которой обеспечивается некоторыми белками.

Остановка кровотечения происходит в результате свертывания крови, превращения жидкой крови в эластичный сгусток. В прекращении кровотечения важную роль играют тромбоциты (кровяные пластинки), слипающиеся и разрушающиеся с образованием волокон, составляющих основу тромба (сгустка). Одновременно происходит слипание эритроцитов и лейкоцитов. В свертывании крови участвуют белки — фибриноген, протромбин и др. Их недостаток в крови в некоторой степени защищает организм от образования тромбов в сосудах кровеносной системы, но приводит к кровоточивости слизистых оболочек и замедлению свертывания крови при порезах кожи. Для остановки кровотечения используют алюмокалиевые квасцы, сульфат алюминия, хлорид кальция, мел, желатин, а также губки из фибрина, образующегося из фибриногена.

После коагуляции начинается осаждение образовавшихся крупных частиц под действием силы тяжести — седиментация (рис. 1.6.4). В жидкой среде при коагуляции золь укрупнение частиц до известного предела (до 10–4 см) не сопровождается их оседанием. Дальнейший рост частиц приводит к образованию сгустков или хлопьев (флокул), выпадающих в осадок.

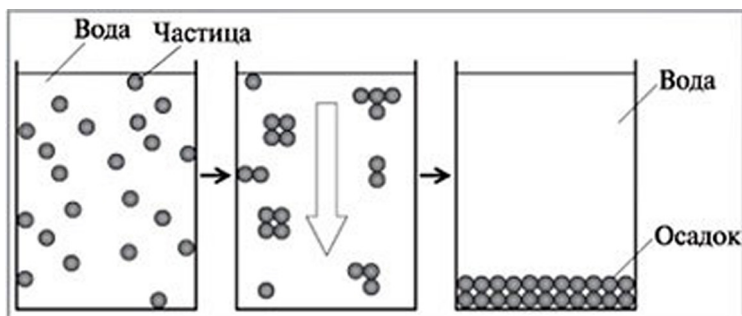


Рис. 1.6.4. Схема коагуляции и седиментации

Если плотность дисперсной фазы меньше плотности дисперсионной среды, частицы поднимаются на поверхность, всплывают (например, в виде сливок молока). Когда в дисперсионной

среде находится два вида частиц с плотностями больше и меньше плотности среды, то их можно таким путем отделить друг от друга.

Способность частиц удерживаться во взвешенном состоянии зависит от их размеров, массы, вязкости раствора, различия плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Очистка золей

Для очистки золей проводят диализ, основанный на диффузии и прохождении ионов и молекул через полупроницаемые мембраны (перегородки из пленок целлофана или коллодия, пленок животного происхождения, пергаментной бумаги и т. п.). Мембраны пропускают молекулы и ионы, но задерживают частицы дисперсной фазы (рис. 1.6.5).

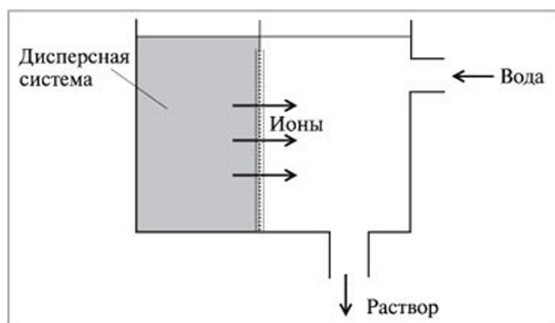


Рис. 1.6.5. **Схема диализа при очистке дисперсных систем от растворенных солей**

Диализ применяют для обессоливания воды, очистки сточных вод, получения чистых биохимических препаратов, растворов биологически активных веществ и т. п. В медицине диализ используется для лечения отравлений, почечной недостаточности, комы и др. При острой и хронической почечной недостаточности при помощи аппарата «искусственная почка» из плазмы удаляется мочевины и другие ядовитые вещества (гемодиализ). На электродиализе основано введение лекарств через кожу (ионофорез).

Для очистки золей от электролитов применяют также фильтрование. Для этого золь промывают водой, а затем фильтруют через специальные фильтры с очень малыми размерами пор. Для ускорения фильтрации процесс проводят при повышенном давлении над фильтром или при разрежении за фильтром.

Отделение золя или осадка от раствора электролита часто проводят центрифугированием, т. е. разделением центробежной силой фаз, имеющих различные плотности. После осаждения вещества раствор сливают, осадок взбалтывают в чистой воде и снова подвергают центрифугированию. Такую операцию повторяют многократно. Однако многократное ее повторение может привести к пептизации осадка и потере части вещества.

1.6.7. Лиофильные коллоидные растворы. Критическая концентрация мицеллообразования

Растворы ПАВ относят к лиофильным коллоидным растворам. Характерной особенностью строения ПАВ является дифильность, т. е. наличие в молекуле гидрофильного и гидрофобного фрагментов. При малых концентрациях дифильных молекул в воде они образуют истинные растворы, но дифильные молекулы в этих растворах находятся, главным образом, в поверхностном слое, образуя мономолекулярный слой, при этом происходит резкое снижение поверхностного натяжения раствора ПАВ с увеличением его концентрации до определенного значения. Применяющиеся в настоящее время синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ) делятся на:

Анионные ПАВ — соединения, которые в водных растворах диссоциируют с образованием анионов, обуславливающих поверхностную активность. Среди них наибольшее значение имеют линейный алкилбензосульфат, сульфаты и сульфэфиры жирных кислот.

Катионные ПАВ — соединения, которые в водном растворе диссоциируют с образованием катионов, определяющих поверхностную активность. Среди катионных ПАВ наибольшее значение имеют четвертичные аммониевые соединения, имидазадины, жирные амины.

Неионогенные ПАВ — соединения, которые растворяются в воде, не ионизируясь. Растворимость неионогенных ПАВ в воде обуславливается наличием в них функциональных групп. К ним относятся: полигликолевые эфиры жирных спиртов и кислот, полигликолевые эфиры амидов жирных кислот, ацилированные или алкилированные полигликолевые эфиры алкиламидов.

В растворах таких соединений с повышением концентрации до некоторой критической величины, называемой критической

концентрацией мицеллообразования (ККМ), могут самопроизвольно образоваться мицеллы — агрегаты из ориентированных молекул. Мицеллообразование надо рассматривать как процесс, аналогичный фазовому переходу от истинного раствора ПАВ к ассоциированному состоянию в мицеллах; при этом мицеллообразование идет самопроизвольно.

Мицеллообразование — самопроизвольная ассоциация молекул ПАВ в растворе. В результате в системе ПАВ-растворитель возникают мицеллы -ассоциаты характерного строения, состоящие из десятков дифильных молекул, имеющих длинноцепочечные гидрофобные радикалы и полярные гидрофильные группы. Мицеллообразование характерно для различных видов ПАВ-ионогенных (анион- и катионактивных) и неионогенных.

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) — это концентрация ПАВ в растворе, при которой в системе образуются в заметных количествах устойчивые мицеллы. При низких концентрациях ПАВ (10^{-4} – 10^{-2} М) образуются истинные растворы, причем ионогенные ПАВ ведут себя как сильные электролиты.

В лиофильных коллоидных растворах ПАВ при концентрациях, равных ККМ и более высоких, имеет место равновесие:

истинный раствор $\rightleftharpoons$ коллоидный раствор.

Таким образом, ККМ является границей появления растворенного вещества в коллоидном состоянии, то есть образования коллоидного раствора.

Способностью к мицеллообразованию обладают не все поверхностно-активные вещества. В водных растворах к мицеллообразующим соединениям относятся соли жирных и желчных кислот, синтетические моющие вещества, фосфолипиды, гликолипиды и другие вещества. Среди поверхностно-активных веществ, встречающихся в живом организме, к формированию бислоя в водных системах наиболее способны фосфо- и сфинголипиды, гидрофобный фрагмент которых состоит из двух углеводородных радикалов («двуххвостые» молекулы). Молекулы этих биосубстратов даже при очень низких концентрациях всегда образуют бислой, из которого самопроизвольно образуются пластинчатые мицеллы, а при увеличении их концентрации образуется ламеллярная фаза (объемная упорядоченная многослойная структура). При встряхивании или перемешивании таких коллоидных растворов, особенно под действием ультразвука, в них возникают замкну-

тые бислойные микрокапсулы (полости), содержащие воду. Такие структуры называют липосомами.

Строение и свойства мицелл ПАВ обусловлены межмолекулярными взаимодействиями между компонентами системы.

В зависимости от свойств дисперсионной среды из молекул ПАВ могут формироваться мицеллы с различной структурой. Важнейшее свойство мицелл заключается в том, что они имеют высокоорганизованную внутреннюю структуру. При этом в соответствии с правилом выравнивания полярностей соприкасающихся фаз дифильные молекулы ПАВ, образуя мицеллу, ориентируются так, чтобы поверхность мицеллы по полярности была близка дисперсионной среде.

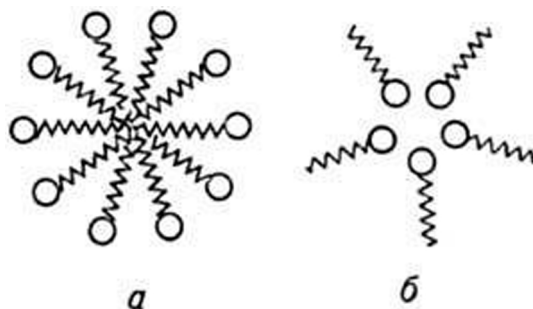


Рис.1.6.6. Ориентация молекул ПАВ в мицелле:

а) полярный растворитель; б) неполярный растворитель

В прямых мицеллах неполярные части молекул ПАВ (обычно углеводородные цепи) располагаются во внутренней части мицеллы (рис.1.6.6 а). Они образуют так называемое ядро прямой мицеллы. Наружную часть мицеллы называют оболочкой. В прямой мицелле оболочка образована полярными группами. При такой структуре полярные группы молекул ПАВ обращены в сторону полярной дисперсионной среды (водный раствор), а неполярные (гидрофобные) группы экранируются полярной оболочкой от прямого контакта с водой. При образовании мицелл в полярном растворителе, например, воде углеводородные цепи молекул ПАВ объединяются в компактное углеводородное ядро, а гидратированные полярные группы, обращенные в сторону водной фазы, образуют гидрофильную оболочку (рис.1.6.6 а). Мицеллы образуются и в неводных растворах ПАВ. Ориентация молекул ПАВ в неполярных растворителях противоположна, т. е. углеводород-

ный радикал обращен к неполярной жидкости (рис. 1.6.6 б). В обратных мицеллах расположение ПАВ диаметрально противоположно по сравнению с прямыми мицеллами. Ядро обратной мицеллы состоит из полярных групп, а в сторону неполярной дисперсионной среды обращены углеводородные цепи. Такое строение обратных мицелл также соответствует правилу выравнивания полярностей. Большинство экспериментальных данных свидетельствует о том, что вблизи ККМ в водных растворах мицеллы представляют собой идеально сферические частицы как в случае катион— и анионноактивных, так и неионогенных ПАВ (рис. 1.6.7). С повышением концентрации ПАВ форма мицелл изменяется от сферической до пластинчатой. Когда весь объем раствора занимают мицеллярные структуры, раствор теряет текучесть и превращается в гель.

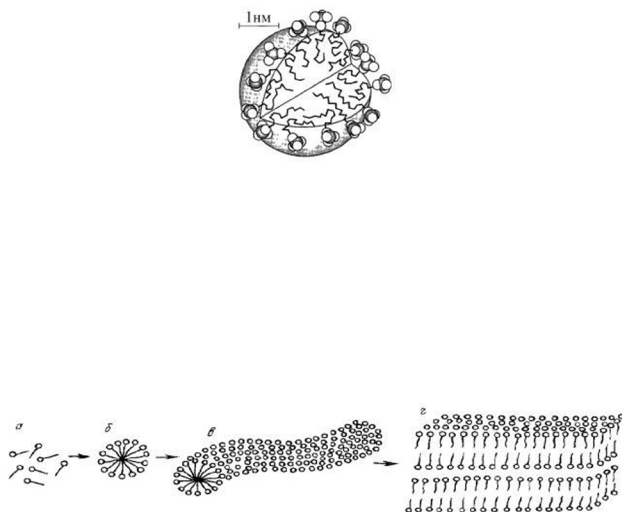


Рис.1.6.7. **Различные стадии мицеллообразования в растворе ПАВ:**
а — мономеры; б — сферическая мицелла;
в — цилиндрическая мицелла; г — пластинчатая мицелла

За счет высокой степени ассоциации молекул ПАВ в мицелле между нею и дисперсионной средой существует граница раздела. В связи с этим мицеллярные растворы ПАВ обнаруживают свойства, присущие коллоидно-дисперсным системам: светорассеяние, повышенную вязкость и т. п. Поэтому растворы коллоидных ПАВ относят к дисперсным системам.

Одним из характерных свойств растворов коллоидных ПАВ, связанных с их мицеллярным строением, является *солюбилизация* — растворение в растворах коллоидных ПАВ веществ, которые в данной жидкости обычно нерастворимы. Механизм солюбилизации заключается в проникновении неполярных молекул веществ, добавленных в раствор ПАВ в неполярное ядро мицеллы (или наоборот: полярных — в полярное ядро). При этом углеводородные цепи раздвигаются и объем мицеллы увеличивается. В результате солюбилизации в водных растворах ПАВ растворяются углеводородные жидкости: бензин, керосин, а также жиры, которые нерастворимы в воде.

Другим важным свойством растворов коллоидных ПАВ является их *моющее действие*. Как правило, частицы загрязняющих веществ гидрофобны и не смачиваются водой. Поэтому даже при высокой температуре моющее действие воды очень мало и для его увеличения добавляют коллоидные ПАВ. При контакте моющего средства с загрязненной поверхностью молекулы ПАВ образуют адсорбционный слой на частицах грязи и очищаемой поверхности. Молекулы ПАВ постепенно проникают между частицами загрязнения и поверхностью, способствуя отрыванию частиц грязи. Загрязняющее вещество попадает внутрь мицеллы и больше не может оседать на отмываемой поверхности.

Методы определения ККМ

В области ККМ резко меняются поверхностные и объемные свойства растворов. ККМ — одна из наиболее легко определяемых опытным путем и полезных количественных характеристик растворов ПАВ с гибкими цепями.

Методы определения ККМ основаны на резком изменении физико-химических свойств растворов ПАВ в области ККМ. Существование ККМ выяснилось при анализе диаграмм состав-свойство. При ККМ наблюдается резкое отклонение свойств раствора ПАВ от идеальности со скачкообразным изменением свойств. На кривых зависимости некоторого свойства q от состава (концентрации ПАВ) в точке, соответствующей ККМ, наблюдаются перегибы, экстремумы, изломы и др. особенности. На практике имеется некоторая узкая область плавного, хотя и быстрого изменения рассматриваемого свойства.

Задачи и упражнения по теме 1.6 «Коллоидный дисперсные системы»

1. К золю, гранулы которого заряжены отрицательно, порознь добавляли растворы (0,1М) электролитов: NaCl , Na_2SO_4 , AlCl_3 , CaCl_2 . Расположите эти электролиты в порядке убывания коагулирующей способности. Ответ поясните на конкретном примере. Напишите условия получения КДС конденсационным методом и укажите строение.

2. Частицы коллоидного раствора сульфата кальция, полученного смешением равных объемов CaCl_2 и Na_2SO_4 , перемещаются в электрическом поле к катоду. Одинаковы ли концентрации исходных растворов? Ответ поясните на конкретном примере. Какие вещества снизят устойчивость КДС и почему? Какие вещества повысят устойчивость КДС и почему?

3. Золь иодида серебра получен при сливании 20 мл 0,01М раствора KI и 15 мл 0,01М раствора AgNO_3 . Напишите формулу мицеллы образовавшегося коллоида и определите направление движения его частиц в электрическом поле. Какие вещества снизят устойчивость КДС и почему? Какие вещества повысят устойчивость КДС и почему?

4. Свежеосажденный гидроксид алюминия обработали раствором соляной кислоты, недостаточным для полного растворения осадка. При этом образуется коллоид $\text{Al}(\text{OH})_3$. Напишите формулу мицеллы, если в электрическом поле частицы коллоида $\text{Al}(\text{OH})_3$ перемещаются к катоду (-). Укажите метод получения КДС.

5. При длительном стоянии сероводородной воды на воздухе образуется коллоидная сера. Напишите формулу мицеллы золя серы и определите знак заряда гранулы. К какому методу относится образование данного коллоида?

6. При пропускании избытка сероводорода в подкисленный раствор соли мышьяка(Ш) получен золь сульфида мышьяка(Ш). Напишите мицеллу и определите знак заряда гранулы. Напишите формулу мицеллы образовавшегося коллоида и определите направление движения его частиц в электрическом поле. Какие вещества снизят устойчивость КДС и почему? Какие вещества повысят устойчивость КДС и почему?

7. К 5 мл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до начала коагуляции надо добавить один из следующих растворов: 4 мл хлорида калия с концентрацией 3 моль/л, 0,5 мл сульфата калия с концентрацией 0,01 моль/л, 3 мл Na_3PO_4 с концентрацией 0,001 моль/л. Вычислите порог коагуляции этих электролитов. Во сколько раз коагулирующее действие их отличается друг от друга? Напишите условия получения КДС и укажите метод и строение.

8. Коллоидный раствор сульфида свинца получен по реакции $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$. Пороги коагуляции электролитов для коллоидного раствора, ммоль/л: $\text{KC1} — 50$; $\text{AlCl}_3 — 0,093$; $\text{MgCl}_2 — 0,717$. Укажите стабилизатор при получении коллоидного раствора. Напишите формулу мицеллы образовавшегося коллоида и определите направление движения его частиц в электрическом поле.

9. Золь иодида серебра был получен при смешивании растворов нитрата серебра и иодида аммония. Коагулирующая способность хлорида магния по отношению к этому золю больше коагулирующей способности сульфата натрия. Напишите формулу мицеллы этого золя.

10. Золь бромида свинца (П) получен при смешивании растворов ацетата свинца и бромида кальция. Коагулирующая способность нитрата магния по отношению к этому золю больше коагулирующей способности сульфата аммония. Напишите формулу мицеллы этого золя. Напишите мицеллу и определите знак заряда гранулы. Напишите формулу мицеллы образовавшегося коллоида и определите направление движения его частиц в электрическом поле. Какие вещества снизят устойчивость КДС и почему? Какие вещества повысят устойчивость КДС и почему?

11. Коагулирующая способность электролитов по отношению к некоторому золю уменьшается в последовательности: $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{NO}_3$. Каков знак заряда коллоидных частиц? Ответ поясните на конкретном примере. Напишите условия получения КДС конденсационным методом и укажите строение.

12. Какие электролиты, из перечисленных ниже, следует взять, чтобы экспериментально подтвердить правило Шульце-Гарди на примере золя гидроксида железа, полученного пептизацией соляной кислотой: хлорид натрия, гидроксид натрия, хлороводород, сульфат кальция, хлорид кальция, сульфат натрия, сульфат алюминия, хлорид алюминия, гексацианоферрат (II) калия, гексацианоферрат (III) калия?

13. Золь гидроксида магния был получен смешением равных объемов растворов хлорида магния с концентрацией 0,01 моль/л и гидроксида калия с концентрацией 0,015 моль/л. Напишите формулу мицеллы золя и укажите, какой из электролитов: хлорид калия, сульфат натрия, нитрат алюминия — будет обладать наибольшей коагулирующей способностью к полученному золю.

14. Какой объем раствора AgNO_3 с концентрацией 0,001 моль/л следует добавить к раствору NaCl объемом 10 мл с концентрацией 0,002 моль/л, чтобы получить золь, гранулы которого заряжены положительно? Напишите схему строения мицеллы золя. Какие вещества снизят устойчивость КДС и почему? Какие вещества повысят устойчивость КДС и почему?

15. При электрофорезе частицы золя хлорида серебра, полученного смешением равных объемов растворов нитрата серебра с концентрацией 0,005 моль/л и хлорида натрия, перемещаются к катоду. В каком диапазоне находилось значение концентрации раствора хлорида натрия? Напишите схему строения мицеллы золя. Какие вещества снизят устойчивость КДС и почему? Какие вещества повысят устойчивость КДС и почему?

16. Какой максимальный объем раствора хлорида бария с концентрацией 0,1 моль/л можно добавить к насыщенному раствору сульфата кальция объемом 15 мл для получения золя BaSO_4 с отрицательно заряженными частицами? Напишите схему строения мицеллы золя. Какие вещества снизят устойчивость КДС и почему? Какие вещества повысят устойчивость КДС и почему?

17. Постройте мицеллу золя гидроксида алюминия, полученную по реакции гидролиза хлорида алюминия. Какой объем раствора бихромата калия надо добавить к 1 л золя гидроксида алюминия, чтобы вызвать его коагуляцию? Порог коагуляции равен 0,63 ммоль/л. Укажите коагулирующий ион.

Контрольный тест к теме 1.6 «Коллоидные дисперсные системы»

1. Образование коллоидного раствора возможно в результате реакции:
1) $\text{NaOH} + \text{HCl}$; 2) $\text{Zn} + \text{HCl}$; 3) $\text{KCl} + \text{NaNO}_3$; 4) $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$.
2. Осадок гидроксида цинка обработали раствором соляной кислоты, недостаточным для полного растворения осадка. При этом образуется золь гидроксида цинка. Метод получения КДС:
1) конденсационный по ОВР; 2) адсорбционной пептизации;
3) физическое диспергирование; 4) метод замены растворителя.
3. Золь йода получен добавлением спиртового йода к эвивалентному количеству дистиллированной воды. Метод получения КДС:
1) конденсационный по реакции обмена;
2) адсорбционной пептизации;
3) физическое диспергирование;
4) метод замены растворителя.
4. Золото измельчили в растворе стабилизатора аурата натрия. Метод получения КДС:
1) конденсационный по реакции гидролиза;
2) адсорбционной пептизации;
3) механическое диспергирование;
4) метод замены растворителя.
5. Золь оксалата кальция получили при сливании 20 мл оксалата натрия и 10 мл хлорида кальция. Метод получения КДС:
1) конденсационный по реакции обмена;
2) адсорбционной пептизации;
3) физическое диспергирование;
4) метод замены растворителя.
6. Золь гидроксида алюминия получен реакцией гидролиза. Метод получения КДС:
1) конденсационный; 2) пептизационный;
3) дисперсионный; 4) адсорбционный.
7. При добавлении воды к спиртовому раствору йода образуется:
1) эмульсия; 2) раствор ВМС; 3) раствор НМС; 4) золь или суспензия.
8. Гранула мицеллы золя, полученного при взаимодействии избытка раствора хлорида бария с раствором сульфата натрия:

- 1) заряжена отрицательно; 2) заряжена положительно;
3) не имеет заряда; 4) имеет частичный отрицательный заряд.
9. Заряд гранулы золя гидроокиси алюминия, полученного по реакции гидролиза:
- 1) равен нулю; 2) отрицательный; 3) положительный.
10. Гранула мицеллы золя серебра, стабилизатор нитрат серебра:
- 1) заряжена отрицательно;
2) имеет частичный отрицательный заряд;
3) не имеет заряда; 4) заряжена положительно.
11. В соответствии с теорией строения коллоидных растворов, коллоидная частица и диффузный слой ионов образуют электро-нейтральную:
- 1) мембрану; 2) границу; 3) мицеллу; 4) поверхность.
12. В коллоидной частице, образующейся при действии на раствор сульфата натрия избытком раствора хлорида кальция, потенциалопределяющими ионами являются:
- 1) SO_4^{2-} ; 2) Na^+ ; 3) Ca^{2+} ; 4) Cl^- .
13. В коллоидной частице, образующейся при действии на раствор хлорида кальция избытком раствора сульфата натрия, потенциалопределяющими ионами являются:
- 1) SO_4^{2-} ; 2) Na^+ ; 3) Ca^{2+} ; 4) Cl^- .
14. При сливании равных объемов 0,001M раствора нитрата серебра и 0,002M раствора бромиды калия диффузионный слой мицеллы будет образован ионами
- 1) NO_3^- ; 2) Ag^+ ; 3) K^+ ; 4) Br^- .
15. При сливании 10мл карбоната натрия и 20мл хлорида магния с одинаковой концентрацией диффузионный слой мицеллы будет образован ионами
- 1) CO_3^{2-} ; 2) Na^+ ; 3) Mg^{2+} ; 4) Cl^- .
16. В лаборатории электрофорез используют для определения _____ коллоидной частицы:
- 1) знака заряда; 2) объема; 3) массы; 4) размера.
17. Ион, который первым адсорбируется на поверхности ядра коллоидной частицы называется
- 1) диффузионным; 2) гидратированным;
3) поверхностным; 4) потенциалопределяющим.
18. Коллоидная частица, образующаяся при взаимодействии избытка бромида калия с нитратом серебра в электрическом поле:
- 1) перемещается к отрицательному электроду;
2) остается неподвижной;
3) перемещается к положительному электроду;
4) совершает колебательные движения.

19. Коллоидная частица, образующаяся при взаимодействии избытка нитрата серебра с бромидом калия в электрическом поле:

- 1) перемещается к отрицательному электроду;
- 2) остается неподвижной;
- 3) перемещается к положительному электроду;
- 4) совершает колебательные движения.

20. Ион, вызывающий осаждение коллоидных растворов, называется:

1) защитным; 2) коагулирующим; 3) стабилизирующим; 4) дисперсионным.

21. Коагулирующая способность ионов зависит от величины их:

- 1) массы; 2) скорости движения; 3) заряда; 4) поверхности.

22. В ряду PO_4^{3-} ; SO_4^{2-} ; Cl^- коагулирующая способность анионов:

- 1) увеличивается;
- 2) не изменяется;
- 3) меняется неоднозначно;
- 4) снижается.

23. В ряду K^+ ; Mg^{2+} ; Al^{3+} коагулирующая способность катионов:

- 1) увеличивается;
- 2) не изменяется;
- 3) меняется неоднозначно;
- 4) уменьшается.

24. Процесс разрушения коллоидных систем, сопровождающийся нейтрализацией электрического заряда и удалением гидратной оболочки коллоидных частиц, называется:

- 1) коацервацией;
- 2) коалесценцией;
- 3) коагуляцией;
- 4) денатурацией.

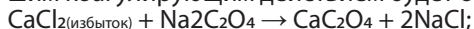
25. Коагулирующее действие на золь, полученный по данной реакции, будут оказывать $\text{MgCl}_2(\text{избыток}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MgCO}_3 + 2\text{NaCl}$

- 1) катионы электролита;
- 2) катионы и анионы одновременно;
- 3) анионы электролита;
- 4) нейтральные молекулы.

26. Коагулирующее действие на золь, полученный по данной реакции, будут оказывать $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{избыток}) \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl}$

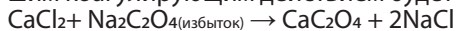
- 1) катионы электролита;
- 2) катионы и анионы одновременно;
- 3) анионы электролита;
- 4) нейтральные молекулы.

27. Для золя оксалата кальция, полученного по данной реакции, наилучшим коагулирующим действием будет обладать ион:



- 1) PO_4^{3-} ;
- 2) SO_4^{2-} ;
- 3) Cl^- ;
- 4) NO_3^- .

28. Для золя оксалата кальция, полученного по данной реакции, наилучшим коагулирующим действием будет обладать ион:



- 1) Mg^{2+} ;
- 2) Al^{3+} ;
- 3) Na^+ ;
- 4) NH_4^+ .

29. Метод разделения, основанный на проникновении молекул и ионов через мембрану, непроницаемую для коллоидных частиц, называется:

- 1) электрофорезом; 2) диализом; 3) коалесценцией; 4) седиментацией.

1.7. Комплексные соединения

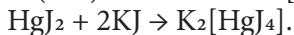
1.7.1. Понятие о комплексных соединениях.

Строение комплексных соединений соли в зависимости от состава делят на три типа:

1. Простые соли: построены из одного вида положительных и одного вида отрицательных ионов (K_2SO_4 , $NaCl$, KCl).

2. Двойные (смешанные соли): соединения, построенные из двух и более типов солей. Они устойчивы в кристаллическом состоянии, но при растворении в воде они распадаются на ионы, причем каждая соль растворяется независимо. Например, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ при растворении распадается на ионы K^+ , Mg^{2+} , Cl^- .

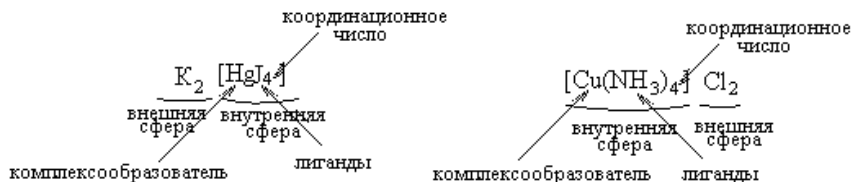
3. Комплексные соли: построены из двух или более типов солей. И в кристалле, и в водном растворе проявляют свойства, отличные от каждой составляющей соли.



Молекулярные соединения, сочетания компонентов которых приводит к образованию сложных ионов, способных к свободному существованию как в кристалле, так и в растворе называются комплексными соединениями или просто комплексами (координационные соединения).

Свойства и строение комплексных соединений (к.с.) объясняет координационная теория, предложенная в 1895 г. швейцарским химиком Альфредом Вернером.

Строение комплексных соединений:



Согласно координационной теории, в молекуле любого к.с. один из ионов, обычно положительно заряженный, занимает центральное место и называется **комплексобразователем** (к.о.) или **центральный ион**. Вокруг него в непосредственной бли-

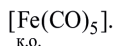
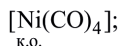
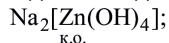
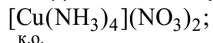
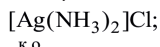
зости расположено или, как говорят, координировано некоторое число противоположно заряженных ионов или электронейтральных молекул, называемых лигандами (или аддентами), образующих внутреннюю сферу соединения. Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального атома или иона, составляя внешнюю сферу. Внутренняя сфера комплекса сохраняет стабильность при растворении. Ее границы обозначают квадратными скобками. Ионы, находящиеся во внешней сфере в растворах легко отщепляются.

Координационное число (к.ч.) — количество образуемых комплексообразователем σ -связей, чаще всего оно равно числу лигандов, если они монодентатные, т. е. образуют по одной σ -связи с комплексообразователем и занимают одно место в координационной сфере.

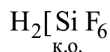
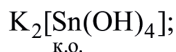
Между к.о. и лигандами σ -связи возникают по обменному или донорно-акцепторному механизму

В роли к.о. может выступать любой элемент ПС. Но наибольшую склонность к комплексообразованию проявляют:

1) d-элементы как в виде катионов, так и в свободном виде:



2) p-элементы в высокой степени окисления:



3) значительно реже — щелочные и щелочноземельные металлы. В водных растворах ионы этих металлов находятся в виде аквакомплексов: $\underset{\text{к.о.}}{[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2}$.

Связь между степенью окисления комплексообразователя и его координационным числом

Ст. ок. к.о.	К.ч.	Примеры
+1	2	$[\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
+2	4	$[\text{Cu}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, $\text{Na}_2[\text{Zn}^{+2}(\text{OH})_4]$
+3	6	$\text{K}_3[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]$
+4	6,(8)	$\text{H}_2[\text{Pt}^{+4}\text{Cl}_6]$

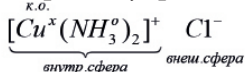
Таким образом, координационное число чаще всего в 2 раза больше, чем степень окисления комплексообразователя.

Определение величины заряда к.о. и комплексного иона (к.и.)

Молекула к.с. электронейтральна — заряд внутренней сферы равен заряду внешней сферы с обратным знаком. Заряд к.и. равен алгебраической сумме зарядов к.о. и лигандов.

Пример 1

Определить заряд внутренней сферы и степень окисления к.о. в соединении



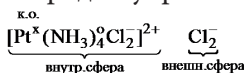
— заряд внешней сферы (-1)

равен заряду внутренней сферы (+1).

Определим заряд к.о. — x . Складываем заряды к.о. и лигандов и приравниваем к заряду внутренней сферы: $x + 2 \cdot 0 = +1$; $x = +1$. NH_3 — нейтральная молекула.

Пример 2

Определить заряд внутренней сферы и степень окисления к.о. в соединении:



— заряд внешней сферы $2 \cdot (-1)$

$= 2-$ равен заряду внутренней сферы $2+$. Определим заряд комплексообразователя — x . Складываем заряды к.о. и лигандов и приравниваем к заряду внутренней сферы:

$$x + 4 \cdot 0 + 2 \cdot (-1) = +2; x = +4.$$

1.7.2. Классификация и номенклатура комплексных соединений

Называя к.с. обязательно нужно давать классификацию. Все к.с. классифицируются по трем признакам:

- по характеру заряда к.и.;
- по природе лигандов;
- по числу комплексообразователей.

Классификация по характеру заряда

К.и. к.с. делят на:

– катионные к.с. — они образуются за счет координации вокруг положительно заряженного к.о. нейтральных молекул лигандов: $[Al(H_2O)_6]Cl_3$;

– анионные к.с. — они образуются за счет координации вокруг положительно заряженного к.о. отрицательно заряженных ионов лигандов: $K_2[SiF_6]$;

– нейтральные к.с. — они образуются в двух случаях:

1) при координации вокруг нейтрального к.о. нейтральных лигандов: $[\text{Fe}^0(\text{CO})_5]^0$; $[\text{Ni}^0(\text{CO})_4]^0$. У нейтральных к.с. нет внешней сферы;

2) при одновременной координации вокруг положительно заряженных к.о. отрицательно заряженных и нейтральных лигандов: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^0$.

Классификация к.с. по природе лиганда

По структуре к.с. делят на два типа:

– если к.с. содержит одинаковые лиганды, то такое к.с. называется однородное: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

– если к.с. содержит различные лиганды, то оно называется неоднородное или смешанное: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

Однородные к.с. по природе лигандов делятся на:

– гидраты или аквакомплексы; лиганды — молекулы H_2O : $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$;

– аммиакаты; в качестве лигандов — молекулы NH_3 : $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$;

– ацидокомплексы. «Ацидо» — кислота, лиганды — кислотные остатки: $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$;

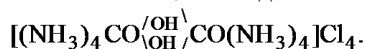
– гидроксокомплексы. В качестве лигандов выступают гидроксильные группы OH^- : $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_6]$.

Если к.с. смешанного типа, например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ — то это ацидоамминокомплекс.

Классификация по числу к.о.

– один к.о. — мооядерное к.с.; например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$;

– больше, чем один к.о. — полиядерное к.с.; например:



Характеристика лигандов:

- по заряду:

- заряженные: Cl^- ; F^- ; NO_3^- ;

- нейтральные: H_2O ; NH_3 ; CO .

- по числу σ -связей, образуемых с к.о.:

- монодентатные;

- полидентатные.

Входящие во внутреннюю координационную могут занимать у центрального атома (к.о.) только одно координационное место (образовывать с центральным атомом одну полярную ковалент-

ную σ -связь). Такие лиганды называют монодентатными (*от лат. dens — зуб*). Монодентатные лиганды — это H_2O ; NH_3 , Cl^- и др. Если все лиганды монодентатные, то к.ч. равно числу лигандов. Например, красная кровяная соль: $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Координационное число центрального атома Fe^{3+} равно 6 по числу лигандов.

Другие лиганды, как, например, этилендиамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, занимают около центрального атома два места (в случае этилендиамина к центральному атому координированы два атома азота лиганда) и поэтому называются бидентатными. Существуют три-, тетра- и более дентатные лиганды. Т.о. полидентатные лиганды образуют более, чем одну σ -связь с к.о., и к.ч. не равно числу лигандов. Например, в комплексном соединении $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ координационное число центрального атома иона Ca^{2+} равно 4, т.к. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, имеющий структурную формулу, — бидентатный лиганд.

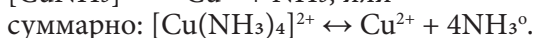
Правила составления названий к.с.

- название к.с. начинают с катиона;
- в названии комплексного иона сначала указывают лиганды, затем центральный атом — к.о.;
- количество лигандов обозначается числительным: 1 — моно; 2 — ди; 3 — три; 4 — тетра; 5 — пента; 6 — гекса;
- к названиям анионных лигандов добавляют окончание «о»: Cl^- — хлоро; Br^- — бромо; CN^- — циано; NO_2^- — нитрито; OH^- — гидроксо; NO_3^- — нитрато; SO_4^{2-} — сульфато; F^- — фторо; SCN^- — роданидо. молекулярные лиганды называют как соответствующие свободные молекулы. NH_3 — аммин; H_2O — аква; CO — карбонил;
- комплексообразователь в анионных к.с. называют латинским названием элемента с добавлением окончания «ат»: Fe — феррат; Cu — купрат; Co — кобальтат; Hg — гидраргират; Au — аурат; Si — силикат; B — борат; Be — бериллат. в катионных и нейтральных к.с. дается русское название к.о.;
- степень окисления к.о. обозначают арабской цифрой и ставят в скобках после его названия;
- в смешанных к.с. сначала перечисляют анионные лиганды, а затем нейтральные в алфавитном порядке; например:
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ — тетрааммин меди (+2) хлорид;
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ — дихлоротетраамминплатины (+4) хлорид;
 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ — пентакарбонилжелезо;
 $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ — калия гексафторосиликат (+4);
 $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ — натрия гексагидроксоалюминат (+3).

1.7.3. Поведение комплексных соединений в растворе

В растворах к.с. ведет себя как сильный электролит и диссоциирует нацело на комплексный ион и ионы внешней сферы:
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{Cl}^-$

Комплексный ион ведет себя в растворе как слабый электролит и подвергается ионизации обратимо. Причем она протекает ступенчато с последовательным отщеплением лигандов.



Таким образом, процесс ионизации к.и. обратим, к нему можно применить закон действующих масс и записать выражение константы ионизации.

Константа нестойкости комплексного иона — это константа равновесия ионизации комплексного иона, рассмотрим, что такое константа равновесия на примере теоретической реакции. $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$. Константа равновесия — это дробь, в числителе которой стоит произведение равновесных концентраций продуктов реакции, а в знаменателе — произведение равновесных концентраций исходных веществ. Все концентрации возведены в степень коэффициентов в уравнении реакции. $[A]$ — такая форма записи означает равновесную концентрацию вещества А, т. е. квадратные скобки $[]$ — это равновесная концентрация. Запишем выражение константы равновесия:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Константа равновесия характеризует только равновесные (обратимые процессы).

Запишем константы нестойкости для приведенной выше реакции ионизации комплексного иона:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} \quad K_{\text{уст.}} = \frac{1}{K_{\text{нест.}}} = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}.$$

Чем меньше константа нестойкости $K_{\text{н}}$, тем меньше степень расхода соответствующего иона, тем он, следовательно, более устойчив.

1.7.4. Совмещенные равновесия и конкурирующие процессы разных типов

В реальных системах редко приходится сталкиваться со случаями, когда имеет место только одно гетерогенное равновесие. Равновесия (процессы), в которых принимают участие конкурирующие между собой частицы, называются совмещенными равновесиями. Различают:

Однотипные конкурирующие равновесия, в которых конкурирующие между собой частицы принимают участие в однотипных процессах

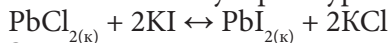
Конкурирующие равновесия разных типов, когда конкурирующие между собой частицы принимают участие в разнотипных процессах.

Расчет константы совмещенного равновесия на основе частных констант конкурирующих процессов и прогнозирование направления конкурирующих процессов различных типов.

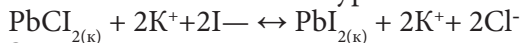
Преобладание того или иного процесса определяется общей константой совмещенного равновесия, которая равна отношению произведения констант диссоциативного типа (т. е. *PP*, *K*_{ионизации}, *K*_{нестойкости комплекса}) веществ, стоящих в левой части уравнения, к произведению констант диссоциативного типа веществ, стоящих в правой части уравнения. При наличии стехиометрических коэффициентов, константы возводятся в степени, равные этим коэффициентам. Константа равновесия (см. раздел 3.2.) показывает степень превращения исходных веществ в продукты. Если в состоянии равновесия преобладают продукты, константа равновесия имеет значение больше 1 $K_{равн} > 1$, равновесие смещено вправо, в сторону прямой реакции. И наоборот, если в состоянии равновесия преобладают исходные вещества, константа равновесия имеет значение меньше 1 $K_{равн} < 1$, равновесие смещено влево, в сторону обратной реакции. С точки зрения термодинамики при значениях ΔG^0 , находящихся в диапазоне от -30 кДж/моль до 30 кДж/моль при изменении концентрации возможно изменение знака ΔG^0 с минуса на плюс и наоборот. Такие реакции являются обратимыми. Им соответствуют значения $K_{равн}$, находящиеся в диапазоне от 10^{-5} до 105. Значения констант, выходящие за пределы этого диапазона, соответствуют практически необратимым реакциям. Реакции с $K_{равн} > 1 \cdot 10^5$, протекают только в прямом направлении, а реакции с $K_{равн} < 1 \cdot 10^{-5}$ идут только в обратном направлении.

Примеры однотипных конкурирующих равновесий: Растворение осадка с образованием другого осадка

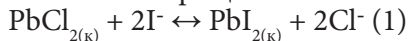
Запишем молекулярное уравнение реакции



Запишем полное ионное уравнение



Запишем сокращенное ионное уравнение



Исходя из определения константы совмещенного равновесия, можно сразу записать, чему будет она будет равна. Это будет отношение ПР осадка в левой части уравнения к ПР осадка в правой части уравнения.

$$K_{\text{равн}} = \text{ПР}(\text{PbCl}_2) / \text{ПР}(\text{PbI}_2)$$

Для того чтобы вывести константу совмещенного равновесия запишем константу равновесия данной реакции по закону действующих масс (в числителе стоят равновесные концентрации продуктов, в знаменателе равновесные концентрации исходных веществ, возведенные в степень стехиометрических коэффициентов, см. раздел 3.2.). Концентрация твердых веществ считается величиной постоянной и в константу равновесия не пишется. Пишем только концентрации ионов.

$K_{\text{равн}} = [\text{Cl}^-]^2 / [\text{I}^-]^2$. Далее домножим и поделим на концентрацию конкурирующего иона $[\text{Pb}^{2+}]$

$K_{\text{равн}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 / [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$. В числителе и знаменателе получились ПР для солей соответственно из левой и правой частей уравнения (1)

$$K_{\text{равн}} = \text{ПР}(\text{PbCl}_2) / \text{ПР}(\text{PbI}_2) = 2,4 \cdot 10^{-4} / 8,7 \cdot 10^{-9} = 2,7 \cdot 10^4$$

$K_{\text{равн}} > 1$, близка к $1 \cdot 10^5$, осадок PbCl_2 растворится при добавлении избытка раствора KI . Происходит конкуренция за общий ион Pb^{2+} . «Выигрывает» тот малорастворимый электролит, который имеет меньшее значение ПР.

Присутствие в биологических жидкостях большого числа ионов приводит к тому, что одновременно могут образовываться несколько малорастворимых электролитов. В общем случае катион M^+ может образовывать два малорастворимых электролита с анионами A^- и B^- : MA и MB . При $\text{ПР}(\text{MA}) = \text{ПР}(\text{MB})$ и равных исходных концентрациях A^- и B^- будет происходить одновременное образование MA и MB в равных количествах. При $\text{ПР}(\text{MA}) > \text{ПР}(\text{MB})$ и сопоставимых концентрациях анионов происходит преимущественное образование MB . Отсюда следует, что чем

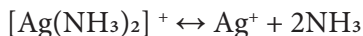
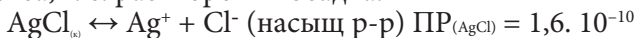
меньше ПР, тем раньше (т. е. при меньшей концентрации) начнет выпадать осадок.

Сравнение значений ПР возможно, если электролиты дают при диссоциации одинаковое число ионов. Например: а) AgI , AgCl ; б) CaSO_4 , BaSO_4 ; в) Ag_2CrO_4 , Ag_2CO_3 ; г) PbCl_2 , PbI_2 , д) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

Конкурирующие равновесия разных типов:

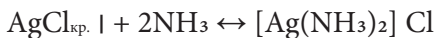
- равновесие с образованием комплексных соединений;
- кислотно-основное равновесие.

Влияние равновесия с образованием комплексного соединения на гетерогенное равновесие. Чем прочнее образуется комплексное соединение, т. е. чем меньше $K_{\text{нест.}}$ (см. раздел 10.3.), тем больше будет сдвинуто равновесие в сторону образования комплекса, т. е. растворения осадка.

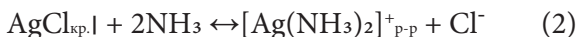


$$K_{\text{нест.}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = [\text{Ag}^+]. [\text{NH}_3]^2 / [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 5,89 \cdot 10^{-8}$$

Запишем молекулярное уравнение реакции:



Запишем сокращенное ионное уравнение:



Исходя из определения константы совмещенного равновесия, можно сразу записать, чему будет она будет равна. Это будет отношение ПР осадка левой части уравнения к $K_{\text{нест.}}$ комплексного иона в правой части уравнения.

$$K_{\text{равн}} = \text{ПР}(\text{AgCl}) / K_{\text{нест.}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

Для того чтобы вывести константу совмещенного равновесия запишем константу равновесия данной реакции по закону действующих масс (в числителе стоят равновесные концентрации продуктов, в знаменателе равновесные концентрации исходных веществ, возведенные в степень стехиометрических коэффициентов). Концентрация твердых веществ считается величиной постоянной и в константу равновесия не пишется. Пишем только концентрации ионов и молекул аммиака.

$K_{\text{равн}} = [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]. [\text{Cl}^-] / [\text{NH}_3]^2$. Далее домножим и поделим на концентрацию конкурирующего иона $[\text{Ag}^+]$:

$$K_{\text{равн}} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+] / [\text{NH}_3]^2 [\text{Ag}^+]$$

$$\text{В числителе } \text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

В знаменателе

$$K_{\text{нест.}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 / [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]$$

$$K_{\text{равн}} = \text{ПР}(\text{AgCl}) / K_{\text{нест.}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 1,6 \cdot 10^{-10} / 5,89 \cdot 10^{-8} = 2,6 \cdot 10^{-3}$$

$K_{\text{равн}} < 1$, но при этом $K_{\text{равн}} > 1 \cdot 10^{-5}$, если через насыщенный раствор AgCl пропустить избыток аммиака, то это вызовет образование комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и осадок AgCl растворится. Конкуренция за ион Ag^+ .

Влияние кислотно-основного равновесия на гетерогенное равновесие. Растворимость труднорастворимых солей, образованных анионами слабых кислот, значительно зависит от pH раствора. Это обусловлено возникающими конкурирующими процессами за анион слабой кислоты между ионом металла и H^+ . При определенном значении pH может произойти полное растворение осадка.

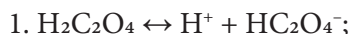
Пример 1. Оксалат кальция растворяется в соляной кислоте.

Охарактеризуем константами диссоциативного типа все вещества, участвующие в равновесии оксалата кальция и щавелевую кислоту:

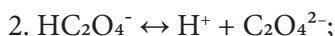


$$\text{ПР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$$

Щавелевая кислота является двухосновной кислотой, диссоциирует в две ступени и каждая ступень характеризуется своей константой ионизации:



$$K_1(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{H}^+] \cdot [\text{HC}_2\text{O}_4^-] / [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 5,4 \cdot 10^{-2};$$



$$K_2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{H}^+] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] / [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 5,4 \cdot 10^{-5}.$$

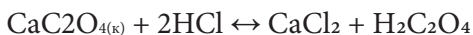
Суммарное уравнение ионизации:



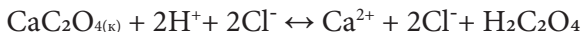
Характеризуется произведением двух констант ионизации:

$$K_1(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K_2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].$$

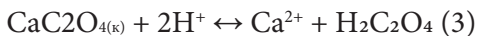
Запишем уравнения реакций взаимодействия оксалата кальция с соляной кислотой в молекулярном виде:



Запишем полное ионное уравнение:



Запишем сокращенное ионное уравнение:



Запишем константу совмещенного равновесия, исходя из ее определения:

$$K_{\text{равн}} = \text{ПР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) / K_1(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K_2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

Выведем и рассчитаем общую константу совмещенного равновесия для реакции(3):

$$K_{\text{равн}} = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \cdot [\text{Ca}^{2+}] / [\text{H}^+]^2$$

Далее домножим и поделим на концентрацию конкурирующего иона $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$:

$$K_{\text{равн}} = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] / [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \text{ПР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) / K_1(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K_2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9} / 5,4 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5} = 7,7 \cdot 10^{-4}.$$

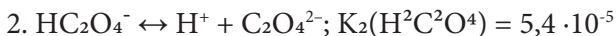
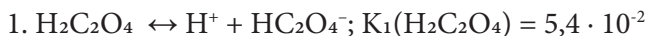
$K_{\text{равн}} < 1$ близка к $1 \cdot 10^{-5}$ такие реакции в стандартных условиях не идут, поэтому в физиологических условиях почка образует нерастворимый оксалат кальция. Но оксалат кальция можно растворить *in vitro* в растворе соляной кислоты большой концентрации.

Пример 2. Оксалат кальция не растворяется в уксусной кислоте.

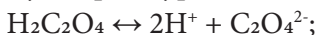
Охарактеризуем константами диссоциативного типа все вещества, участвующие в равновесии оксалат кальция, щавелевую кислоту и уксусную кислоту:



$$\text{ПР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$$



Суммарное уравнение ионизации:



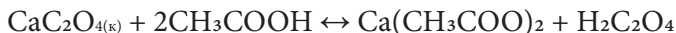
Характеризуется произведением двух констант ионизации:

$$K_1(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K_2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$



$$K_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = [\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Запишем уравнения реакций взаимодействия оксалата кальция с уксусной кислотой.



Запишем общую константу совмещенного равновесия для реакции исходя из определения. Учтем, что уксусная кислота в уравнение входит с коэффициентом 2. Значит, ее константу нужно возвести в квадрат

$$K_{\text{равн}} = \text{ПР}_{(\text{CaC}_2\text{O}_4)} \cdot K^2_{(\text{CH}_3\text{COOH})} / K_1(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K_2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9} \cdot (1,74 \cdot 10^{-5})^2 / 5,4 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5} = 2,4 \cdot 10^{-13}$$

$K_{\text{равн}} < 1$ и $K_{\text{равн}} < 1 \cdot 10^{-5}$ оксалат кальция в уксусной кислоте не растворяется, равновесие невозможно протекает только обратная реакция.

В примерах 1 и 2 совмещаются протолитические и гетерогенные равновесия; объектом конкуренции является оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; конкурирующие частицы ионы кальция Ca^{2+} и H^+ .

Задачи и упражнения по теме 1.7 «Комплексные соединения»

1.

1) Составьте комплексное соединение, назовите его, укажите тип, покажите состояние в растворе, напишите выражение для константы нестойкости. Mg^{2+} , Gly^- к.ч. = 4

2) Будет ли устойчиво комплексное соединение в присутствии $\text{Na}_4\text{ЭДТА}$

2.

1) Составьте комплексное соединение, назовите его, укажите тип, покажите состояние в растворе, напишите выражение для константы нестойкости. Ca^{2+} , тартрат-ион $[(\text{CHON})_2(\text{COO})_2]^{2-}$ к.ч. = 4

2) Будет ли устойчиво комплексное соединение в присутствии $\text{Na}_4\text{ЭДТА}$

3.

1) Составьте комплексное соединение, назовите его, укажите тип, покажите состояние в растворе, напишите выражение для константы нестойкости. Ca^{2+} , ЭДТА^{4-} , Na^+ к.ч. = 4

2) Будет ли устойчиво комплексное соединение в присутствии тартрата калия — $\text{K}_2[(\text{CHON})_2(\text{COO})_2]$

4.

1) Составьте комплексное соединение, назовите его, укажите тип, покажите состояние в растворе, напишите выражение для константы нестойкости. Fe^{3+} , салицилат-ион $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})\text{O}]^{2-}$, K^+ к.ч. = 6

2) Будет ли устойчиво комплексное соединение в присутствии $\text{Na}_4\text{ЭДТА}$

5.

1) Составьте комплексное соединение, назовите его, укажите тип, покажите состояние в растворе, напишите выражение для константы нестойкости. Fe^{3+} , ЭДТА^{4-} , Na^+ к.ч. = 6

2) Будет ли устойчиво комплексное соединение в присутствии салицилата натрия $\text{Na}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})\text{O}]$.

6.

1) Составьте комплексное соединение, назовите его, укажите тип, покажите состояние в растворе, напишите выражение для константы нестойкости. Co^{3+} , CN^- , Na^+ к.ч. = 6

2) Будет ли устойчиво комплексное соединение в присутствии аммиака.

7.

1) Составьте комплексное соединение, назовите его, укажите тип, покажите состояние в растворе, напишите выражение для константы нестойкости. Cu^{2+} , оксалат ион $(\text{COO})_2^{2-}$, Na^+ к.ч. = 4

2) Будет ли устойчиво комплексное соединение в присутствии аммиака.

8.

1) Составьте комплексное соединение, назовите его, укажите тип, покажите состояние в растворе, напишите выражение для константы нестойкости. Cu^{2+} , оксалат ион $(\text{COO})_2^{2-}$, Na^+ к.ч. = 4

2) Будет ли устойчиво комплексное соединение в присутствии цианида натрия.

9.

1) Составьте комплексное соединение, назовите его, укажите тип, покажите состояние в растворе, напишите выражение для константы нестойкости. Ag^+ , NH_3 , Cl^- к.ч. = 2

2) Будет ли устойчиво комплексное соединение в присутствии цианида натрия.

10.

1) Составьте комплексное соединение, назовите его, укажите тип, покажите состояние в растворе, напишите выражение для константы нестойкости. $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_3$ к.ч. = 4

2) Будет ли устойчиво комплексное соединение в присутствии роданида натрия.

11.

1) Составьте комплексное соединение, назовите его, укажите тип, покажите состояние в растворе, напишите выражение для константы нестойкости. $\text{CuI}_2 + \text{KI}$ к.ч. = 4

2) Будет ли устойчиво комплексное соединение в присутствии аммиака.

12.

1) Составьте комплексное соединение, назовите его, укажите тип, покажите состояние в растворе, напишите выражение для константы нестойкости. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ к.ч. = 6

2) Будет ли устойчиво комплексное соединение в присутствии цианида натрия.

13.

1) Составьте комплексное соединение, назовите его, укажите тип, покажите состояние в растворе, напишите выражение для константы не-

стойкости. $\text{AuCl}_3 + \text{KCl}$

к.ч. = 4

2) Будет ли устойчиво комплексное соединение в присутствии цианида натрия.

14.

1) Составьте комплексное соединение, назовите его, укажите тип, покажите состояние в растворе, напишите выражение для константы нестойкости. $\text{ZnCl}_2 + \text{NaCl}$ к.ч. = 4

2) Будет ли устойчиво комплексное соединение в присутствии $\text{Na}_4\text{ЭДТА}$.

Контрольный тест по теме 1.7 «Комплексные соединения»

1. Степень окисления Pt +4, заряд комплексного иона равен $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^x$

1) 1-

2) 4+

3) 2-

4) 3-

2. Степень окисления комплексообразователя в комплексном соединении $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ равна

1) +2

2) +3

3) +4

4) +1

3. Координационное число центрального иона — комплексообразователя в комплексном соединении $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ равно

1) 4

2) 2

3) 6

4) 8

4. При взаимодействии $\text{Fe}(\text{SCN})_3 + \text{NaSCN}$, координационное число комплексообразователя равно 6, можно получить соединение

1) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{SCN})_4]$ 2) $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ 3) $\text{Fe}[\text{Na}(\text{SCN})_4]$ 4) $\text{Fe}_5[\text{Na}(\text{SCN})_6]_3$

5. Природа связи между комплексным ионом и ионами внешней среды

1) ковалентная полярная связь 2) ионная связь

3) водородная связь 4) ковалентная неполярная связь

6. Формула комплексного соединения барий тетрародонидодиамминхромат (+3)

1) $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ 2) $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_2]$ 3) $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_2]_2$ 4) $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]_2$

7. Название комплексного соединения

1) алюминийаквапентагидроксо кальций (+2);

2) кальция пентагидроксоакваалюминат (+3);

3) кальция аквапентагидроксоалюминат;

4) кальций гидроксоакваалюминий (+3).

8. Формула и тип комплексного соединения из следующих частиц Co^{3+} , CN^- , Na^+ ; координационное число равно 6

1) $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ анионное, ацидокомплекс, моноядерное;

2) $\text{Co}[\text{Na}(\text{CN})_4]$ катионное, ацидокомплекс, моноядерное;

- 3) $Na_3[Co(CN)_6]$ анионное, ацидокомплекс, моноядерное;
 4) $Na_4[Co(CN)_6]$ катионное, цианокомплекс, полиядерное.

9. уравнение ионизации иона $[Zn(OH)_4]^{2-}$ по третьей ступени

- 1) $[ZnOH]^+ \leftrightarrow Zn^{2+} + OH^-$ 2) $[Zn(OH)_4]^{2-} \leftrightarrow Zn^{2+} + 4OH^-$
 3) $[Zn(OH)_4]^{2-} \leftrightarrow [Zn(OH)_3]^- + OH^-$ 4) $[Zn(OH)_2]^0 \leftrightarrow [ZnOH]^+ + OH^-$

10. степень, в которой входит концентрация лиганда в выражении константы нестойкости соединения $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$

- 1) 1 2) 2 3) 4 4) 6

1.8. Физико-химические свойства витаминов

Витамины являются биокатализаторами многих биохимических процессов, протекающих на клеточном уровне. Многие витамины представляют собой исходный материал для биосинтеза коферментов и простетических групп ферментов, что определяет их необходимость для нормального протекания обменных процессов. Они повышают сопротивляемость детского организма к инфекционным и другим заболеваниям.

Условно витамины делят на водорастворимые — В₁ (тиамин), В₂ (рибофлавин), В₃ (пантотеновая кислота), РР (никотиновая кислота), В₆ (пиридоксин), В₉ (фолацин), В₁₂ (цианокобаламин), Н (биотин), С (аскорбиновая кислота); жирорастворимые — А (ретинол), β-каротин (провитамин А), D (кальциферолы), D₂ (эргокальциферол), D₃ (холикальциферол), Е (токоферолы), К (нафтохиноны), К₁ (филлохинон), К₂ (менохинон); витаминоподобные соединения липоевая (тиоктовая кислота), пангамовая кислота, оротовая кислота, картинин, витамин U, эссенциальные жирные кислоты, нуклеотиды.

Отсутствие или недостаток в пище одного из витаминов вызывает авитаминоз. Различают специфические формы этого заболевания: цинга (дефицит витамина С), рахит (дефицит витамина D), бери-бери (дефицит витамина В₁), пеллагра (дефицит витамина РР), анемия (дефицит витамина В₆) и др. Гиповитаминозом называют состояние организма, характеризующееся частичной, но проявляющейся специфическим образом недостаточностью витаминов. В начальной стадии дети жалуются на головную боль, недомогание, становятся вялыми, бледными.

Недостаток в пище витаминов в детском возрасте сопровождается чаще всего изменением роста, быстрой утомляемостью, общей слабостью, бессонницей, головной болью. Неправильные

организация питания и приготовление пищи для детей в дошкольных учреждениях или дома могут вызвать витаминную недостаточность. Например, в результате чрезмерной термической обработки, длительного хранения или нарушения технологии приготовления пищи.

Из группы жирорастворимых особое значение для детей имеют витамины А и D.

Витамин А

Витамин А содержится только в животных тканях. Его много в печени морских рыб: морского окуня, трески, палтуса, тунца. В меньшем количестве он содержится в желтке яйца, сливочном масле, сливках и молоке.

В плодах, ягодах и овощах, имеющих красную, оранжевую или зеленую окраску (шиповник, морковь, зеленый горошек, шпинат, тыква, томаты, абрикосы, рябина, облепиха и др.), находятся пигменты-каротиноиды, в том числе β -каротин, который в животном организме под влиянием фермента каротиндиоксилазы превращается в витамин А.

Витамин А необходим для обеспечения роста ребенка, а также для нормального состояния кожных и слизистых покровов, зрения. Витамин А и β -каротин достаточно хорошо переносят термическую обработку и сохраняются при консервировании.

Однако следует помнить, что при хранении необработанного растительного сырья содержание в нем каротиноидов быстро снижается.

Каротиноиды пищи не способны вызвать токсикоз, что объясняется их низкими абсорбционной способностью и степенью превращения в ретинол в кишечнике, печени и других органах.

Витамин D

Витамин D (кальциферол) регулирует обмен кальция и фосфора, стимулирует рост молодого организма, предупреждает возникновение рахита. Ультрафиолетовые лучи вызывают образование витамина D из провитамина в организме человека.

Витамин D₂ (эргокальциферол) образуется в растениях из провитамина эргостерина, D₃ (холекальциферол) — из 7-дегидрохолестерина, содержащегося в коже. Биологически активными формами являются продукты окисления эрго- и холекальциферола: 25-оксикальциферол, образующийся в печени, и 1,25-диокси-

кальциферол, образующийся в почках с помощью специфических ферментов. Витамин D определяет проницаемость мембран клетки и субклеточных структур для ионов кальция и других катионов.

Дефицит витамина D у детей раннего возраста устраняют путем перорального введения растворов эргокальциферола или назначением специальной диеты. Для детей потребность в кальцифероле составляет 100-400 МЕ в сутки. 1 МЕ = 0,025 мкг витамина D₃. Показателями обеспеченности организма кальциферолом служат содержание в сыворотке крови кальция (в норме 0,1 г/л), фосфора (в норме 0,05 г/л), кальциферола (в норме 60-200 МЕ/100 мл), а также повышение активности щелочной фосфатазы.

Использование кальциферола в больших дозах (свыше 3 млн МЕ) очень токсично и приводит к гипервитаминозу D. У детей с повышенной чувствительностью к кальциферолу интоксикация возникает даже после приема витамина в дозе 1000-1500 МЕ в день.

Витамин E

Витамин E принимает участие в обмене белков, жиров, углеводов, влияет на окислительно-восстановительные процессы в организме. 1 МЕ = 1 мг витамина E (D-α-токоферолацетат).

Витамины группы K

Витамины группы K обладают широкой биологической активностью. Они прежде всего влияют на процесс свертывания крови, играя важную роль в образовании белков, участвующих в нем.

Состояние гиповитаминоза и авитаминоза K чаще всего бывает у новорожденных. При затянувшемся расстройстве пищеварения может наступить авитаминоз K в результате снижения содержания его в кишечнике.

Витамин C

Витамин C (аскорбиновая кислота) из водорастворимых самый распространенный и наиболее известный. Он принимает участие во многих биохимических реакциях, протекающих в организме ребенка, способствуя процессу регенерации и заживлению тканей, обеспечению нормального иммунологического и гематологического статуса и поддержанию устойчивости к простудным заболеваниям, к различным видам стресса.

Витамин С разрушается под действием кислорода воздуха и при нагревании. Он лучше сохраняется в кислой, чем в нейтральной или щелочной среде. Медь, содержащаяся в виде следов, разрушает аскорбиновую кислоту. Защитное действие по отношению к витамину С проявляют некоторые белки, аминокислоты, мясной бульон, крахмал, сахар, поваренная соль, мука.

В плодовоовощном сырье нередко спутником витамина С выступают флавоноиды, проявляющие Р-витаминную активность. Некоторые флавоноиды способны обладать антиоксидантными свойствами.

В растительных клетках флавоноиды связаны чаще всего с сахарами (арабиноза, глюкоза, ксилоза и др.) в виде гликозидов.

Все семейство флавоноидов делят на группы: антоцианы, ауроны, изофлавоны, дигидрохалконы, катехины, флавонолы, флавоны, флавононы, халконы.

Витамины группы В

Витамины группы В обладают различными свойствами.

В₁ — антиневротическое средство. Он участвует в углеводном обмене, является фактором эндокринного равновесия.

В₂ — улучшает обмен веществ. Недостаток этого витамина в пище вызывает у детей поражение век, ушей, уголков губ, различные дерматиты, головокружение.

В₆ — пиридоксин, благоприятствует росту и излечению малокровия, играет важную роль в обеспечении нормальной функции различных органов и систем детского организма.

Пантотеновая кислота — способствует росту детского организма, применяется при кожных, нервных и респираторных заболеваниях, расстройствах пищеварения, болезнях крови.

Фолацин — способствует кроветворной функции.

Витамин РР

Витамин РР (никотиновая кислота, ниацин) применяют при лечении кожных болезней, расстройств пищеварения и нервно-мышечных заболеваний.

Биологическая роль никотиновой кислоты определяется ее участием в построении никотинамидных коферментов, катализирующих в клетках окислительно-восстановительные реакции.

При недостатке витамина РР у детей, особенно раннего возраста, наблюдаются кишечные расстройства, не поддающиеся

обычным методам лечения, затем появляется легкая пигментация на коже лба, шеи, живота, под мышками и в паховых складках.

Основное физиологическое значение ниацина определяется его ролью (в качестве переносчика электронов) в окислительно-восстановительных процессах.

Потребность в витаминах. Витамины — обязательная составная часть рациона ребенка. Они почти не синтезируются в организме человека, и, как правило, поступают с пищей. В связи с интенсивным ростом и усиленным обменом веществ дети по сравнению со взрослыми нуждаются в большем количестве витаминов (из расчета на 1 кг массы тела).

Тест по витаминам

1. Почему при чрезмерном употреблении витаминов А, Е они накапливаются в организме и оказывают негативное влияние?

- 1) жирорастворимые, поэтому растворяются в липидах;
- 2) с липидными компонентами мембран образуют комплексные соединения;
- 3) образуют ГДС в организме.

2. Витамины — коферменты:

- 1) В₁, В₂, В₆, В₁₂, РР, А, К; 2) Все водорастворимые; 3) В₁, В₁₂, А, D, К, С

3. Водорастворимые витамины — антиоксиданты

- 1) С ; 2) В₁, В₆ 3) В₃, С.

4. Жирорастворимые витамины — антиоксиданты

- 1) F, E 2) F, D 3) K, D

5. Выберите витамин, в структуру которого входит пиримидиновые и тиазольные кольца

- 1) В₁ 2) А 3) В₂ 4) В₃ 5) В₁₂

6. Выберите витамин, в структуру которого входит бензольные пиримидиновые кольца

- 1) В₂ 2) В₃ 3) РР 4) В₆ 5) К

7. Выберите витамин, недостаточность которого приводит к повреждению зрения

- 1) А 2) Е 3) РР 4) В₆ 5) В₁₂

8. Выберите витамин, который приводит к нарушению репродуктивной функции у мужчин и женщин

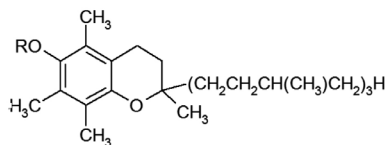
- 1) А 2) РР 3) В₆ 4) В₁₂

9. Выберите витамин, который приводит к остеопорозу

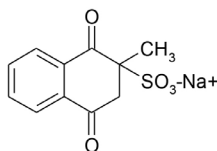
- 1) D 2) E 3) F 4) A 5) B₁₂

10. Выберите витамин, который приводит к поражению ЦНС, дерматитам

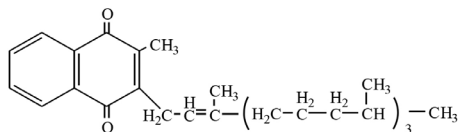
- 1) B₆ 2) B₂ 3) B₁ 4) PP 5) B₁₂



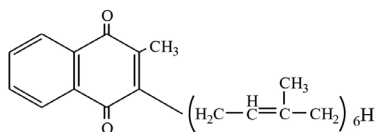
Витамин Е (токоферол)



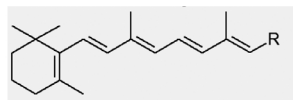
викасол (витамин K₃)



Филлохинон (витамин K₁)



Менахинон (витамин K₂)



Витамин А (ретинол)

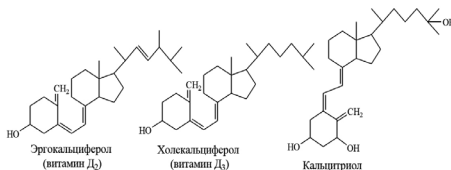


Рис.1.8.1. Жирорастворимые витамины: Е, К, А, D

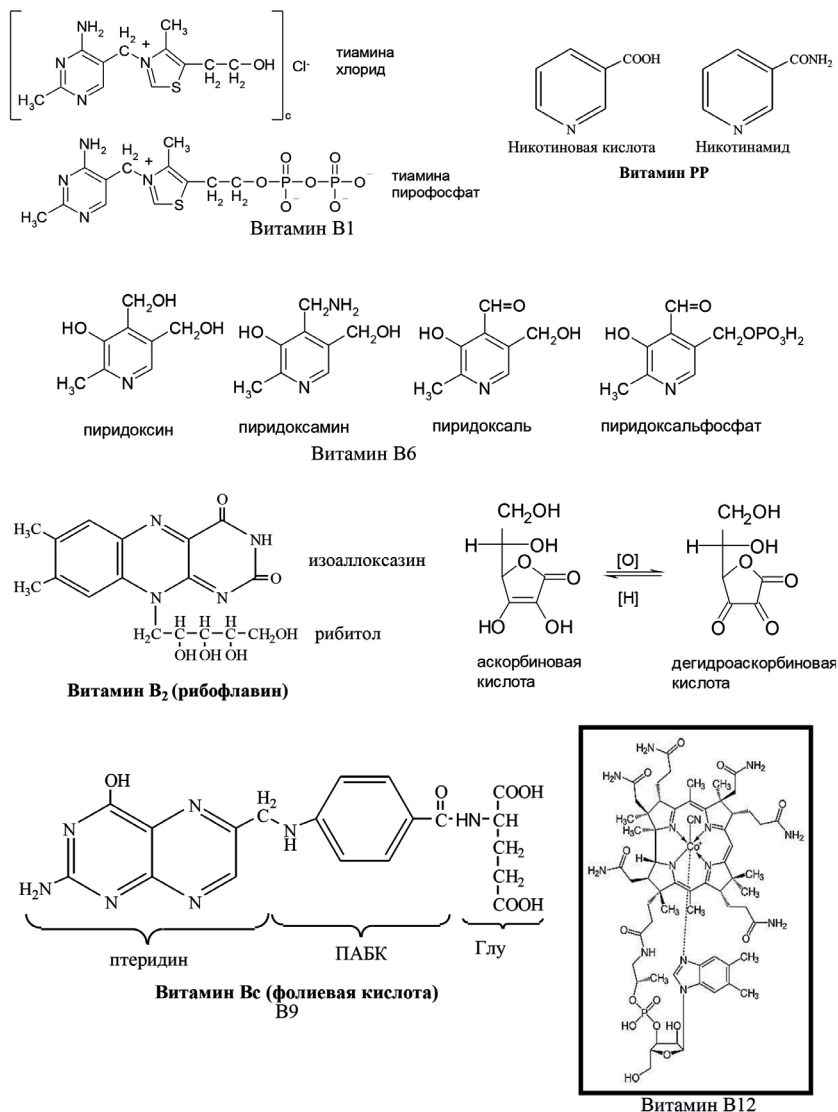


Рис. 1.8.2. Водорастворимые витамины: В₁, РР, В₂, С, В₉, В₁₂

2. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Отчет по работе должен включать:

1. Номер и название лабораторной работы.
2. Цель занятия.
3. Подробное описание порядка выполнения работы (название и ход опытов).
4. Расчеты и пояснения.
5. Таблицы с результатами и графики.
6. Выводы к опытам и общий вывод к работе.
7. Ответы на контрольные вопросы.

2.1. Лабораторная работа № 1 Приготовление растворов и определение их концентрации кондуктометрическим методом

Цель занятия

Научиться пользоваться мерной посудой (мерные колбы, пипетки, бюретки). Научиться готовить растворы. Научиться определять концентрацию приготовленного раствора кондуктометрическим методом.

Кондуктометрия — физико-химический метод исследования, основанный на измерении электрической проводимости жидких сред. Электрическая проводимость растворов определяется концентрацией свободных ионов. Повышение электрической проводимости раствора указывает на увеличение концентрации в нем свободных ионов, уменьшение — на то, что их концентрация падает.

Задание:

1. Рассчитайте количество соли (хлорида натрия), необходимое для приготовления раствора 1 с заданной концентрацией.
2. Приготовьте заданный раствор 1.
3. Часть приготовленного раствора используйте для приготовления разбавленного раствора 2.
4. Постройте градуировочный график зависимости электропроводности растворов 2 от концентрации.
5. С помощью электропроводности физиологического раствора с концентрацией 0,9% установите точность приготовления растворов.

Порядок выполнения работы

Опыт № 1. Приготовление раствора № 1 и измерение его электропроводимости

1. Получить конкретное задание от преподавателя. Работа выполняется в группе по два человека.

Таблица 1

Данные для раствора 1

№ группы	V _{р-ра 1} , мл (мерной колбы)	ω _{р-ра 1} , %	ρ _{р-ра 1} , г/мл	mNaCl, г	Электропроводность α ₁ раствора 1, мСм/см
1	100	1	1,0053		
2	100	2	1,0125		
3	50	3	1,0196		
4	50	4	1,0268		
5	50	5	1,0340		
6	50	6	1,0413		
7	50	7	1,0486		

2. Рассчитать, сколько г хлорида натрия (навеска) потребуется для приготовления раствора 1 заданной концентрации. Проверить правильность расчетов у преподавателя.

$$m(\text{NaCl}) = \frac{V_p - p_{a1} \cdot \rho_{p - p_{a1}} \cdot \omega_{p - p_{a1}}}{100\%}$$

3. На весы поставить пластиковый стакан, обнулить вес стакана и взвесить навеску хлорида натрия.

4. Добавить в стакан немного дистиллированной воды. Перемешать. Перенести раствор в мерную колбу.

5. Долить дистиллированной водой до метки. Внимание! Чтобы точно довести объем используйте глазную пипетку. Закройте мерную колбу пробкой и перемешайте (Раствор 1).

6. Предварительно промыть датчик кондуктометра дистиллированной водой до α = 3-4 мкСм/см.

7. Налить раствор 1 в стеклянный пальчиковый стакан. В заполненный раствором 1 наполовину стаканчик опустить датчик кондуктометра и записать показания прибора. Занесите данные по электропроводимости в таблицы 1 и 3.

Опыт № 2. Приготовление раствора № 2 и измерение его электропроводимости

Таблица 2

Данные для раствора 2

№ группы	ω р-ра 2, %	V р-ра 2, мл (мерной колбы)	ρ р-ра 1, г/мл	V р-ра 1, мл (взять мерной пипеткой)	Электропроводность κ_2 раствора 2, мСм/см
1	0,1	100	1,0000		
2	0,3	100	1,0009		
3	0,5	50	1,0018		
4	0,7	50	1,0030		
5	0,9	50	1,0050		
6	1,1	50	1,0064		
7	1,2	50	1,0095		

1. Рассчитать, сколько мл приготовленного раствора 1 понадобится для приготовления раствора 2.

$$V_{p-pa1} = \frac{V_{p-pa2} \cdot \rho_{p-pa2} \cdot \omega_{p-pa2}\%}{\rho_{p-pa1} \cdot \omega_{p-pa1}\%}$$

Проверить правильность расчетов у преподавателя.

2. Отмерить с помощью мерной пипетки рассчитанный объем раствора 1 и перелить в мерную колбу.

3. Долить дистиллированной водой до метки. Внимание! Чтобы точно довести объем используйте глазную пипетку. Закройте мерную колбу пробкой и перемешайте (Раствор 2).

4. Налить раствор 2 в стеклянный пальчиковый стакан. В заполненный раствором 2 наполовину стаканчик, опустить датчик кондуктометра и записать показания прибора. Занесите данные по электропроводимости в таблицы 2 и 3.

5. Постройте графическую зависимость между электропроводимостью приготовленных растворов 2 и их массовой долей в % (градуировочный график) «электропроводимость р-ров 2, мСм/см — $\omega_2\%$ ».

Опыт № 3. Измерение электропроводимости физраствора хлорида натрия и определение ошибки метода

1. Заполнить стеклянный пальчиковый стакан физраствором хлорида натрия наполовину. Опустить датчик кондуктометра и измерить электропроводимость. Записать в тетрадь: $\kappa(\text{физр-р}) =$

2. По градуировочному графику «электропроводимость

р-ров 2, мСм/см — ω2%» определить ω физраствора (ωпо гр.гр.).

3. Оценить относительную ошибку определения

$$\text{относ. ошибка} = \frac{|\omega_{\text{по гр.гр}} - 0,9\%|}{0,9\%} \cdot 100\%$$

4. Заполнить сводную таблицу 3 по своей группе. Рассчитайте молярную концентрацию приготовленного раствора.

Таблица 3

Раствор 1				Электро-проводимость	Раствор 2				Электро-проводимость	Относительная ошибка
ω %	C _г ⁻ моль/л	C _г /л	V, мл	æ1	ω %	C _г ⁻ моль/л	C _г /л	V, мл	æ2	

5. Сделайте вывод о точности метода.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность кондуктометрического метода? Возможности метода.

2. Рассчитайте для раствора 1 и раствора 2 ионную силу раствора, осмотическое давление.

3. Где используются растворы хлорида натрия? Какие свойства имеют эти растворы ?

4. Зарисуйте химическую посуду в таблицу 1. Опишите назначение посуды.

Таблица 1

Название посуды	Рисунок посуды	Назначение
Мерная колба		
Колбы для титрования		
Градуированная (мерная) пипетка		
Мерный цилиндр		
Мерная пробирка		
Бюретка		
Химические стаканы		
Стеклянный пальчиковый стакан		
Воронка		

Дополнительные материалы по теме

Мерные колбы употребляются для приготовления титрованных растворов. Представляют собой обычные колбы с более узкой шейкой. Имеющаяся на шейке метка указывает уровень, до которого необходимо налить жидкость, чтобы получить объем, отмеченный на широкой части колбы (100, 250 мл и т. д.). Наполнение колбы водой производится сначала через воронку или из химического стакана; под конец вода добавляется из пипетки по каплям, пока нижний край мениска не дойдет до метки. При этом во избежание ошибки, глаз необходимо держать на уровне метки. В объемном анализе обычно пользуются мерными колбами емкостью 50, 100, 200, 250, 500 и 1000 мл.

Пипетки употребляются в тех случаях, когда необходимо взять определенный объем приготовленного раствора и перенести его в колбу для титрования. Пипетки представляют собой стеклянные трубки, расширенные в средней части и несколько суженные на одном конце. Употребляют два вида пипеток: градуированные и пипетки Мора.

Пипетка Мора позволяет отобрать только один определенный объем жидкости, заключенный между нулевой меткой и концом пипетки. Например, пипеткой Мора на 10 мл можно взять только 10 мл раствора, но не меньше.

Градуированные пипетки позволяют отбирать любой объем в пределах обозначенного. Так, если пипетка рассчитана на 2 мл и проградуирована через 0,1 мл, то ею можно отобрать различные объемы: 0,8; 1,2; 1,9 мл, но не более 2 мл. Перед употреблением градуированной пипетки необходимо рассчитать «цену» каждого деления. Для этого величину объема между двумя большими соседними метками необходимо разделить на число мелких делений между ними. Например, если расстояние между меткой 0 и 0,5 (означающее объем 0,5) разбито на 10 мелких делений, то между двумя малыми делениями заключен объем 0,5 мл : 10 = 0,05 мл.

При наполнении пипетки суженный конец ее опускают в раствор, а через широкий верхний конец засасывают жидкость. При наполнении жидкость всасывают выше метки и быстро зажимают верхний конец пипетки указательным пальцем правой руки. Затем, вынув пипетку из раствора, ослабляют давление пальца, и выливают часть жидкости, установив мениск на нулевом делении. После этого пипетка вносится в колбу для титрования и вышеописанным способом из нее выливают нужный объем жидкости.

Из пипетки Мора выливают весь раствор до конца, каплю жидкости, оставшуюся на кончике пипетки, удалять нельзя, т.к. она уже не входит в общий объем и учтена при калибровании. В отличие от пипетки Мора, из градуированной пипетки можно вылить заданный объем раствора, ведя отсчет от нулевой метки до нужного деления.

В том случае, если нулевая метка (деление) совпадает с самым кончиком пипетки, при заполнении ее ведут отсчет от конца пипетки до нужной метки. Взятый таким образом раствор весь выливается из пипетки до конца в колбу для титрования. В том случае, если нулевая метка находится в верхней части пипетки, то отсчет ведется по-другому. Прежде всего, уровень жидкости устанавливают на нулевом делении и выливают заданный объем до определенной метки. В таких пипетках конец обычно не градуирован, поэтому выливать раствор из них нужно только в пределах нужных делений. Перед употреблением пипетки ее необходимо сполоснуть водой и обязательно раствором, для которого она предназначена.

Дать задание студентам: научиться набирать жидкость в пипетку, отбирать и переносить с помощью пипетки Мора, градуированной пипетки определенный объем жидкости в коническую колбу.

Бюретка представляет собой стеклянную трубку, нижний конец которой сужен и снабжен либо пришлифованным стеклянным краном, либо просто стеклянным оттянутым концом, который соединяется с бюреткой с помощью резиновой трубки. Во втором случае пользуются в качестве крана металлическим зажимом Мора, либо стеклянным шариком, диаметр которого больше диаметра резиновой трубки. Бюретки градуируются на 10, 25, 50 мл. Нулевое деление расположено в верхней части бюретки. Отсчет вылитой жидкости из бюретки можно производить с точностью до 0,1 мл.

Бюретки служат для титрования и точного отмеривания объема израсходованного реактива.

Подготовка бюретки к титрованию:

1. Тщательно вымыть бюретку водой. В чистой бюретке смачивание стенок жидкостью происходит равномерно. После стекания на стенках не должно оставаться капель жидкости.

2. Проверить работу зажима или крана, т. е. хорошо ли удерживается раствор в бюретке.

3. Сполоснуть бюретку небольшим количеством рабочего раствора для удаления остатков воды.

4. Укрепить бюретку вертикально в лапке зажима, т.к. иначе мениск раствора займет неправильное положение.

5. Из химического стакана заполнить бюретку титрованным раствором выше нуля, и, спустив часть раствора, вытеснить воздух из резиновой трубки и носика бюретки.

6. Довести уровень жидкости до нулевого деления так, чтобы метка была касательной к мениску. У окрашенных жидкостей установку проводить по верхнему мениску, у неокрашенных — по нижнему. Для того, чтобы мениск раствора был виден яснее пользуются полоской белой бумаги, поднесенной к задней стенке бюретки в момент отсчета.

Титрование:

1. Каждое новое титрование следует начинать с нулевого деления.

2. Жидкость из бюретки рекомендуется выливать по каплям во избежание ошибки при титровании. Отсчет объема вылитого раствора производят через 1-2 минуты после конца титрования. При этом глаз помещают точно на уровне мениска.

3. По окончании работы бюретки промываются, заполняются водой выше нулевого деления и закрываются колпачком.

Типовые задачи

Задача 1

Для оттока раневого содержимого наружно используют 10% раствор натрия хлорида. Вычислите объем воды, который нужно добавить к 50 г хлорида натрия, чтобы получить 10% раствор NaCl (плотность 1,071 г/мл). Как приготовить 500 мл 10% раствора NaCl. Вычислите осмотическое давление 10% раствора NaCl и сделайте соответствующие выводы. Как получить из 10% раствора NaCl 100 мл: а) 2% (плотность 1,01 г/мл); б) 0,5% (плотность 1,00 г/мл).

Задача 2

1. Сколько таблеток «гидроперита», содержащего 33% пероксида водорода, необходимо растворить в стакане воды ($V=200$ мл), чтобы получить раствор H_2O_2 с $\omega = 3\%$ для полоскания горла? Масса одной таблетки — 1,5 г. Как приготовить раствор?

2. Какой объем концентрированного раствора (33%, $\rho = 1,2 \text{ г/мл}$) потребуется для приготовления 200 мл раствора H_2O_2 с $\omega = 3\%$ (плотность 1,00 г/мл)? Как приготовить раствор?

Задача 3

Можно ли назначить пациенту 20 лет по 2 столовых ложки (объемом 20 мл) препарата с концентрацией бромид натрия 0,5% 3 раза в день? Плотность растворов принимать равной 1 г/мл ($\rho = 1 \text{ г/мл}$). Предельная суточная норма потребления: ребенок 5 лет — 0,25 г, ребенок 10 лет — 0,5 г, после 20 лет — 1 г.

Дополнения (пояснения): Павлов и его ученики установили, что препараты брома могут восстанавливать равновесие между процессами возбуждения и торможения, особенно при повышенной возбудимости нервной системы, поэтому применяют соли брома при неврозах, повышенной раздражительности, бессоннице. Но, необходимо учитывать, что передозировка препарата приводит к «бромизму»: насморк, кашель, конъюнктивит, общая вялость, ослабление памяти, кожная сыпь. Предельная суточная норма потребления: ребенок 5 лет — 0,25 г, ребенок 10 лет — 0,5 г, после 20 лет — 1 г.

2.2. Лабораторная работа № 2

«Адсорбция на жидкой поверхности»

Цель занятия

Расширить и закрепить знания по теоретическим основам физико-химии поверхностных явлений. Овладеть техникой измерения величины поверхностного натяжения жидкостей методом сталагмометрии. Исследовать влияние химической природы веществ на их поверхностную активность. Рассмотреть особенности поведения ПАВ в растворах высокой концентрации. Освоить методику экспериментального определения ККМ в растворе ПАВ по изменению поверхностного натяжения.

Порядок выполнения работы

Работа выполняется всей группой, которая подразделяется на подгруппы по 2 человека. Итогом работы должно быть построение зависимости между объемной концентрацией ПАВ в растворе и поверхностным натяжением раствора и определение значения ККМ.

Опыт 1. Определение критической концентрации мицеллообразования в растворе ПАВ

1. Приготовить раствор с определенной объемной концентрацией ПАВ (конкретное значение указывает преподаватель). Из исходного раствора анионного ПАВ с концентрацией 0,033 моль/л (10%об.) готовят серию растворов более низкой концентрации. Для этого в мерную колбу на 50мл пипеткой переносят 1,3,5... мл и т. д. указанного раствора ПАВ (см. табл.1) и доводят объем дистиллированной водой до метки. (Внимание! Чтобы точно довести объем необходимо использовать глазную пипетку или промывалку). Мерную колбу закрыть пробкой и перемешать.

2. Рассчитать объемную концентрацию приготовленного раствора и записать в таблицу 1.

$$\varphi = \frac{V_{\text{исх р-ра}}}{V_{\text{общ}}} \cdot 100\%.$$

3. Отсчитать число капель воды, вытекающей из сталагмометра в пределах верхней и нижней меток, а также число капель приготовленных растворов, начиная с наиболее разбавленного. Для каждого раствора опыт повторите два раза и выберите среднее значение. Результаты занести в таблицу 1.

Внимание! Сталагмометр на протяжении всех трех опытов использовать один и тот же!

Таблица 1

№ группы	V _{р-ра} ПАВ, мл	φ%	Число капель воды n(H ₂ O)	Число капель р-ра n _x	σ р-ра эрг/см ²	Значение ККМ
1	1					
	3					
2	5					
	7					
3	9					
	11					
4	13					
	15					
5	17					
	19					
6	21					
	23					
7	25					
	27					

4. Рассчитать поверхностное натяжение исследуемых растворов

$$\sigma_x = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_x}{n_x \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}$$

где: $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ — 72,75 Эрг/см²;

$n_{\text{H}_2\text{O}}$ — число капель воды;

n_x — число капель исследуемой жидкости;

ρ_x — плотность исследуемой жидкости, г/см³;

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотность воды, г/см³.

$\rho_{(\text{р-ра ПАВ})} = 0,995$ г/мл

5. Построить график зависимости поверхностного натяжения раствора ПАВ от объемной концентрации. По излому на кривой определяют ККМ. Значение ККМ указать в таблице 1.

Выводы:

1. Дайте определение процессу мицеллообразования и ККМ.
2. Зарисуйте схематически строение мицеллы ПАВ в водном растворе

Опыт 2. Определение поверхностной активности веществ

Выполнение эксперимента: отсчитайте число капель жидкости, вытекающей из сталагмометра в пределах верхней и нижней меток. Для каждого раствора опыт повторите два раза и выберите среднее значение. Сначала определите число капель при вытекании водного раствора NaCl.

Число капель воды и любого из приготовленных растворов, а также $\sigma_{\text{р-ра ПАВ}}$ возьмите из таблицы 1. Результаты измерения занесите в таблицу 2.

Рассчитайте величины поверхностного натяжения хлорида натрия ($\rho_{(\text{р-ра NaCl})} = 1,197$ г/мл).

Таблица 2

Исследуемый раствор	Среднее число капель, n	σ , Эрг/см ²	ПАВ или ПИАВ	Положит. или отрицат. адсорбция
Вода		72,75		
Раствор NaCl				
Раствор ПАВ				

Выводы:

1. На основании полученных результатов в таблице укажите поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Поясните их свойства.

2. В результате какого явления происходит изменение σ при добавлении исследуемых веществ?

3. Зарисуйте стагагмометр и поясните сущность метода. Изобразите схемы и изотермы адсорбции ПАВ и ПИАВ.

Опыт 3. Определение солей желчных кислот в моче в двух пробах методом стагагмометрии

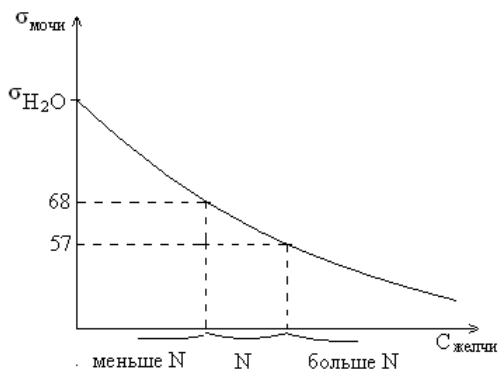
Выполнение эксперимента: отсчитайте число капель жидкости, вытекающей из стагагмометра в пределах верхней и нижней меток. Для каждого раствора опыт повторите два раза и выберите среднее значение. Число капель воды возьмите из таблицы 1. Рассчитайте величины поверхностного натяжения мочи 1 и мочи 2 ($\rho_{\text{моча1}} = 1,03 \text{ г/мл}$, $\rho_{\text{моча2}} = 1,05 \text{ г/мл}$) Поверхностное натяжение мочи в норме 57-68 Эрг/см².

Таблица 3

Исследуемая жидкость	Среднее число капель, n	σ , Эрг/см ²	Наличие желчи
Вода		72,75	-
Моча № 1			
Моча № 2			

Выводы

1. Поясните, почему σ мочи отличается от σ воды?
2. Укажите роль солей желчных кислот в моче (ПАВ или ПИАВ).



3. Рассчитанные значения поверхностного натяжения мочи 1 и мочи 2 нанесите на график, приведенный ниже, и определите содержание солей желчных кислот (нормальное, выше нормы, ниже нормы).

Контрольные вопросы

1. Какое поверхностное натяжение имеют водные растворы Na_2SO_4 , этилового спирта, стирального порошка «Лотос» по отношению к воде? К какому типу веществ они относятся (ПАВ или ПИАВ)?

2. Приведите примеры использования свойств ПАВ в диагностике заболеваний.

3. Приведите примеры использования свойств ПАВ в лекарственных препаратах.

2.3. Лабораторная работа № 3 «Адсорбция на твердой поверхности»

Цель занятия

Расширить и закрепить знания по теоретическим основам физико-химии поверхностных явлений.

Ключевые понятия: сорбент (полярный, неполярный), сорбтив (молекулярный, дифильный, неполярный), растворитель (полярный малополярный, неполярный), процесс адсорбции (полный, неполный), схема адсорбции — условное обозначение процессов на поверхности твердого сорбента (должна содержать ключевые понятия, перечисленные выше)

Практическая часть

Опыт № 1. Зависимость величины адсорбции от природы сорбента

Составьте схему адсорбции, на которой должны быть отражены ключевые понятия.

Выполнение: в пробирку (или колбу) налейте 5 мл водного растворов метиленовой сини и 5 мл эозина (или флуоресцина) и добавьте немного измельченного мела. Содержимое пробирки взболтайте и фильтруйте через воронку с бумажным фильтром. Сравните цвет полученного фильтрата с цветом исходной смеси красителей.

Примечание: формула метиленовой сини — $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3^+\text{Cl}^-$, флуоресцина — $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$, эозина — $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_5\text{Br}_4$.

Выводы:

1. Учитывая взаимную полярность сорбента и красителей, поясните, почему сорбируется только метиленовая синь.

2. Укажите вид адсорбции красителя на меле.
3. Опишите наблюдения и обоснуйте их теоретически.

Опыт № 2. Зависимость величины адсорбции от природы растворителя

Составьте схему адсорбции, на которой должны быть отражены ключевые понятия.

Выполнение: в одну пробирку налейте 5 мл водного раствора метиленовой сини, а в другую — столько же спиртового раствора этого красителя. В каждую пробирку добавьте равные порции активированного угля. Содержимое пробирок взболтайте и быстро фильтруйте. Сравните окраски фильтратов. Аналогично проведите опыт по адсорбции на меле.

Выводы:

1. Поясните, почему краситель лучше адсорбируется из водного раствора, учитывая полярность сорбента и растворителей (правило Ребиндера).
2. Сравните величину адсорбции красителя на угле и меле.
3. Опишите наблюдения и обоснуйте их теоретически.

Опыт № 3. Разделение ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} методом колоночной хроматографии (демонстрационный)

Запишите диссоциацию солей в растворе, укажите цвета растворов.

Выполнение: в стаканчике смешайте по 10 капель растворов солей FeCl_3 , CuSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Чистой пипеткой по 1 капле (но не более трех капель) закапывайте в центр колонки с оксидом алюминия. Каждый ион в колонке образует определенное место (зону).

Зарисуйте полученную хроматограмму и укажите положение зоны каждого иона смеси. Дайте оценку использованного метода разделения по механизму и технике выполнения. Объясните положение окрашенных зон в колонке.

Контрольные вопросы

1. При какой температуре 25°C или 50°C величина адсорбции метиленовой сини из водного раствора углем будет выше? Как можно определить величину адсорбции?
2. Что такое адсорбент? Приведите примеры полярных и неполярных адсорбентов. Для каких целей используются адсорбенты в медицине?

3. К раствору уксусной кислоты, объемом 50мл с концентрацией 0,1 М, добавили 2 г адсорбента. После достижения адсорбционного равновесия на титрование фильтрата, объемом 10 мл был затрачен титрант (KOH), объемом 15 мл с концентрацией 0,05М. Вычислите величину адсорбции уксусной кислоты.

2.4. Лабораторная работа № 4.

Получение КДС и определение свойств КДС

Цель занятия:

1. Ознакомиться с общими свойствами КДС, их ролью в жизнедеятельности живых организмов.
2. Овладеть различными методами получения КДС.
3. Научиться показывать строение мицелл.
4. Овладеть капиллярным методом определения знака заряда гранулы мицеллы.
5. Научиться определять порог коагуляции КДС.

Порядок выполнения работы

Опыт № 1. Получение золей берлинской лазури по реакции обмена

1. К 2-м мл 1% раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ добавьте 1 каплю 2% раствора $FeCl_3$. Какого цвета золь получается?
2. К 2-м мл 2% раствора $FeCl_3$ добавьте 1 каплю 1% раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Какого цвета золь получается?
3. Определение знака заряда гранулы мицеллы капиллярным методом: на фильтровальную бумагу нанесите по 1 капле полученных золей. Зарисуйте форму полученных капель. Бумага, по условиям получения, заряжена отрицательно. Если капля окрашенного золя растекается по поверхности бумаги, проникая в капилляры бумаги, капля имеет неровные края, то гранула золя заряжена отрицательно. Если капля имеет ровные четко очерченные края, то гранула золя заряжена положительно и растекания золя по поверхности отрицательно заряженной бумаги не происходит.

Выводы:

1. Напишите реакцию обмена с получением микрокристаллов берлинской лазури.
2. Укажите, какой метод КДС был использован.

3. Укажите стабилизаторы.
4. Постройте частицы золя берлинской лазури с положительно и отрицательно заряженными гранулами.
5. Сделайте вывод о знаке заряда гранул.
6. Подтвердите строение мицелл синего и зеленого золя капиллярным методом.
7. Опишите, какими методами можно оценить знак заряда гранулы мицеллы золя.

Опыт № 2. Осаждение белков солями тяжелых металлов.

Адсорбционная пептизация

Соли тяжелых металлов (меди, свинца, ртути, серебра и др.) вызывают осаждение и частичную денатурацию белков. Образующиеся осадки внутрикомплексных соединений растворяются в избытке раствора соли данного металла, образуя КДС (адсорбционная пептизация).

К 10-ти каплям раствора яичного белка добавьте 2 капли 10% раствора CuSO_4 . Наблюдайте образование осадка. Добавьте к осадку еще 10 капель раствора CuSO_4 . Что происходит?

Выводы:

1. Каков механизм денатурации при действии соли CuSO_4 ?
2. Напишите уравнение реакции.
3. В чем сущность явления адсорбционной пептизации?
4. Напишите формулу мицеллы полученной КДС.

Опыт № 3. Определение порога коагуляции электролита для золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, полученного по реакции гидролиза

В 5 мерных пробирок налейте по 9 мл раствора NaCl различной концентрации, в другие 5 пробирок налейте по 9 мл растворов MgSO_4 таких же концентраций. В каждую пробирку добавьте по 1 мл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и перемешайте. Коагуляцию наблюдайте по появлению помутнения раствора в пробирке. Смотрите в пробирку сверху: если раствор остался прозрачным — коагуляции нет (-), если помутнел — коагуляция есть (+). Результаты наблюдений занесите в таблицу 1. Для каждого электролита отметьте пороговую концентрацию — это наименьшая концентрация электролита, при которой наблюдалась коагуляция.

Рассчитайте для каждого электролита порог коагуляции (Ск) и коагулирующее действие (D).

Таблица

Электролит	Концентрация электролита, моль/л					Сп пороговая концентрация, моль/л	Ск, ммоль/л	D л/ммоль	Ион, вызывающий коагуляцию
	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}				
NaCl									
MgSO ₄									

Выводы:

1. Покажите строение мицеллы золя Fe(OH)₃, полученного по реакции гидролиза.
2. Сравните коагулирующее действие NaCl и MgSO₄. Какие ионы вызывают коагуляцию?
3. Объясните различия в коагулирующем действии этих электролитов.

Контрольные вопросы

1. Методы получения КДС.
2. Устойчивость КДС.
3. Коагуляция КДС. Механизм. Коагулирующее действие электролитов. Порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди.
4. Сущность явления «коллоидной защиты».

Типовые задачи**Задача 1**

Покажите строение мицелл золя сульфида цинка, полученного по реакции обмена сульфида натрия с хлоридом цинка с положительно и отрицательно заряженной гранулой. Напишите уравнение реакции обмена, укажите стабилизатор, уравнение его диссоциации, укажите части мицелл и границы на которых возникают потенциалы (электродинамический и электрокинетический). Назовите метод получения золя. Укажите направление движения частиц каждого золя при электрофорезе.

Задача 2

При электрофорезе частицы золя карбоната никеля, полученного смешиванием равных объемов нитрата никеля с концентрацией 0,001 моль/л и карбоната натрия, перемещаются к аноду. Какой знак заряда имела гранула мицеллы. Напишите уравнение

реакции обмена, укажите стабилизатор, уравнение его диссоциации, укажите части мицеллы и границы на которых возникают потенциалы (электродинамический и электрокинетический). В каком диапазоне находилось значение концентрации раствора карбоната натрия?

Задача 3

Золь карбоната магния получен по реакции обмена хлорида магния с карбонатом калия. Пороги коагуляции данного золя электролитами NaNO_3 , MgCl_2 , KBr равны соответственно 50,0; 0,8; 49,0 ммоль/л. Рассчитайте коагулирующее действие каждого электролита. В соответствии с правилом Шульце-Гарди укажите электролит, обладающий наибольшим коагулирующим действием. Определите коагулирующие ионы. Определите знак заряда гранулы мицеллы золя карбоната магния. Определите, какая соль в реакции обмена была взята в избытке. Напишите уравнение реакции обмена, укажите стабилизатор, уравнение его диссоциации, укажите части мицеллы и границы на которых возникают потенциалы (электродинамический и электрокинетический).

Задача 4

Коагуляция 4 л золя гидроксида железа (III), полученного по реакции гидролиза хлорида железа(III), наступила при добавлении 0,9 мл раствора сульфата натрия с концентрацией $8,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вычислите порог коагуляции золя. Напишите уравнение реакции гидролиза, укажите стабилизатор, уравнение его диссоциации, укажите части мицеллы и границы на которых возникают потенциалы (электродинамический и электрокинетический). Определите коагулирующий ион.

Приложение

Основные физические постоянные

Универсальная газовая постоянная:

$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ или $\text{кПа} \cdot \text{л} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

$R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Постоянная Больцмана: $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$.

Постоянная Планка: $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$.

Постоянная Фарадея: $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$.

Таблица 1

Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц и их обозначения

Множитель, на который умножается основная единица	Наименование	Обозначение	Множитель, на который умножается основная единица	Наименование	Обозначение
10^{12}	тера	Т	0,1	деци	д
10^9	гига	Г	10^{-2}	санتي	с
10^6	мега	М	10^{-3}	милли	м
10^3	кило	к	10^{-6}	микро	мк
10^2	гекто	г	10^{-9}	нано	н
10	дека	да	10^{-12}	пико	п

Таблица 2

Константы ионизации (K_a) и силовые показатели (pK_a) важнейших кислот при 298K

Кислота	K_a	$pK_a = -\lg K_a$
Азотистая HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Аминокислотная (глицин) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,78
α -аминопропионовая (α -аланин) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	$1,35 \cdot 10^{-10}$	9,87
Аскорбиновая $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	4,04
Бензойная $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,31 \cdot 10^{-5}$	4,20

Борная H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Бромоватистая HOBr	$2,1 \cdot 10^{-9}$	8,68
Винная $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$9,12 \cdot 10^{-4}$ $4,3 \cdot 10^{-5}$	3,04 4,37
Вода	$1,82 \cdot 10^{-16}$	15,74
Глюконовая $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	3,86
Глутаминовая $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{NH}_2$	$4,7 \cdot 10^{-5}$ $1,2 \cdot 10^{-10}$	4,33 9,92
Гемоглобин HHb	$6,31 \cdot 10^{-9}$	8,20
Оксигемоглобин HHbO_2	$1,12 \cdot 10^{-7}$	6,95
Дихлоруксусная CHCl_2COOH	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30
Муравьиная HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
Пероксид водорода H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Пропановая $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	4,87
Роданистоводородная HSCN	$1,4 \cdot 10^{-1}$	0,85
Салициловая $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
Селенистая H_2SeO_3	$3,5 \cdot 10^{-3}$ $5,0 \cdot 10^{-8}$	2,46 7,30
Селенистоводородная H_2Se	$3,0 \cdot 10^{-4}$ $1,0 \cdot 10^{-11}$	3,89 11,00
Серная H_2SO_4	- $1,2 \cdot 10^{-2}$	- 1,92
Сернистая H_2SO_3	$1,6 \cdot 10^{-2}$ $6,3 \cdot 10^{-8}$	1,76 7,21
Сероводородная H_2S	$6,0 \cdot 10^{-8}$ $1,3 \cdot 10^{-13}$	7,22 12,90
Синильная HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21
Трихлоруксусная CCl_3COOH	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Угльная H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$ $4,7 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,33
Уксусная CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Фосфорная (орто) H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$ $6,3 \cdot 10^{-8}$ $1,3 \cdot 10^{-12}$	2,12 7,20 11,89
Фтористоводородная HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,17
Хлоруксусная CH_2ClCOOH	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
Щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,4 \cdot 10^{-2}$ $5,4 \cdot 10^{-5}$	1,27 4,27

Этанол C_2H_5OH	$< 10^{-15}$	> 15
Янтарная $HOOC(CH_2)COOH$	$6,9 \cdot 10^{-5}$ $3,3 \cdot 10^{-6}$	4,19 5,48
NH_4^+	$5,75 \cdot 10^{-10}$	9,24
$CH_3NH_3^+$	$2,19 \cdot 10^{-11}$	10,66
$C_6H_5NH_3^+$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	4,63
$C_5H_5NH^+$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	5,25
H_3O^+	54,94	-1.74

Таблица 3

Произведения растворимости малорастворимых веществ (25°C)

Соединение	ПР	Соединение	ПР
$Al(OH)_3$	$5,1 \cdot 10^{-33}$	$Ca_3(PO_4)_2$	$3,5 \cdot 10^{-33}$
$AgCl$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$Fe(OH)_3$	$3,8 \cdot 10^{-38}$
$AgBr$	$7,7 \cdot 10^{-13}$	$Fe(OH)_2$	$1,65 \cdot 10^{-15}$
$AgCN$	$1,4 \cdot 10^{-16}$	FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$
AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$	$MgCO_3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Ag_2S	$3,9 \cdot 10^{-50}$	MnS	$1,4 \cdot 10^{-15}$
Ag_2SO_4	$1,5 \cdot 10^{-9}$		
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$Mn(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-14}$
$BaCrO_4$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	$Ni(OH)_2$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$NiCO_3$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
$BaCO_3$	$8,1 \cdot 10^{-9}$	NiS	$3,0 \cdot 10^{-21}$
$Bi(OH)_3$	$4,3 \cdot 10^{-31}$	$Pb(OH)_2$	$2,0 \cdot 10^{-16}$
Bi_2S_3	$1,6 \cdot 10^{-72}$	$PbCl_2$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
$Cr(OH)_3$	$6,7 \cdot 10^{-31}$	PbI_2	$8,7 \cdot 10^{-9}$
$Co(OH)_2$	$6,0 \cdot 10^{-16}$	$PbCrO_4$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CoS	$3,1 \cdot 10^{-23}$	$PbCO_3$	$3,3 \cdot 10^{-14}$
$CoCO_3$	$1,45 \cdot 10^{-13}$	$PbSO_4$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
CdS	$1,2 \cdot 10^{-28}$	PbS	$1,1 \cdot 10^{-29}$
CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$	Sb_2S_3	$1,0 \cdot 10^{-30}$
Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-50}$	$Sn(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-26}$
CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$Sr(OH)_2$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
$Ca(OH)_2$	$5,47 \cdot 10^{-6}$	$SrSO_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
$CaCO_3$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$Zn(OH)_2$	$1,3 \cdot 10^{-17}$

CaSO_4	$6,1 \cdot 10^{-5}$	ZnS	$7,4 \cdot 10^{-27}$
CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$	ZnCO_3	$2,7 \cdot 10^{-8}$
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$1,6 \cdot 10^{-58}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$

Таблица 4

Константы нестойкости комплексных ионов в водных растворах (25°C)

Mn^+	Лиганд	Константа	Mn^+	Лиганд	Константа
Ag^+	NH_3	$K_{1-2} = 5,9 \cdot 10^{-8}$	Ag^+	NO_2^-	$K_{1-2} = 1,5 \cdot 10^{-3}$
Cd^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 2,8 \cdot 10^{-7}$	Cd^{2+}	NO_2^-	$K_{1-3} = 1,5 \cdot 10^{-4}$
Co^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 8,5 \cdot 10^{-6}$	Al^{3+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$K_{1-3} = 5,0 \cdot 10^{-17}$
Co^{2+}	NH_3	$K_{1-6} = 4,1 \cdot 10^{-5}$	Cr^{3+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$K_{1-3} = 3,6 \cdot 10^{-16}$
Co^{3+}	NH_3	$K_{1-6} = 6,2 \cdot 10^{-36}$	Fe^{3+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$K_{1-3} = 6,3 \cdot 10^{-21}$
Cu^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$	Mn^{3+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$K_{1-3} = 3,8 \cdot 10^{-20}$
Hg^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 5,0 \cdot 10^{-20}$	Co^{2+}	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 3,8 \cdot 10^{-12}$
Ni^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 3,4 \cdot 10^{-8}$	Ni^{2+}	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 1,8 \cdot 10^{-12}$
Zn^{2+}	NH_3	$K_{1-4} = 8,3 \cdot 10^{-12}$	Cu^{2+}	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-21}$
Bi^{3+}	Br^-	$K_{1-6} = 3,0 \cdot 10^{-10}$	Fe^{3+}	Салицилат-ион	$K_{1-3} = 5,4 \cdot 10^{-37}$
Hg^{2+}	Br^-	$K_{1-4} = 1,0 \cdot 10^{-21}$	Ca^{2+}	Тартрат-ион	$K_{1-2} = 9,8 \cdot 10^{-10}$
Pt^{2+}	Br^-	$K_{1-4} = 3,2 \cdot 10^{-21}$	Fe^{3+}	Тартрат-ион	$K_{1-2} = 1,4 \cdot 10^{-12}$
Bi^{3+}	Cl^-	$K_{1-6} = 3,8 \cdot 10^{-7}$	Ca^{2+}	Цитрат-ион	$K_1 = 2,1 \cdot 10^{-5}$
Pt^{2+}	Cl^-	$K_{1-4} = 1,0 \cdot 10^{-16}$	Mg^{2+}	Цитрат-ион	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-4}$
Bi^{3+}	I^-	$K_{1-6} = 7,98 \cdot 10^{-20}$	Cu^{2+}	Цитрат-ион	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-6}$
Hg^{2+}	I^-	$K_{1-4} = 1,5 \cdot 10^{-30}$	Hg^{2+}	Цитрат-ион	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-11}$
Pb^{2+}	I^-	$K_{1-4} = 1,2 \cdot 10^{-4}$	Al^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 3,2 \cdot 10^{-17}$
Ag^+	CN^-	$K_{1-2} = 1,4 \cdot 10^{-20}$	Ba^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-8}$
Au^{2+}	CN^-	$K_{1-2} = 5,0 \cdot 10^{-30}$	Bi^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 4,0 \cdot 10^{-28}$
Cd^{2+}	CN^-	$K_{1-4} = 7,8 \cdot 10^{-18}$	Ca^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 2,6 \cdot 10^{-11}$
Co^{2+}	CN^-	$K_{1-6} = 8,1 \cdot 10^{-20}$	Cd^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 3,5 \cdot 10^{-17}$
Co^{3+}	CN^-	$K_{1-6} = 1,0 \cdot 10^{-64}$	Co^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 4,9 \cdot 10^{-17}$
Cu^+	CN^-	$K_{1-4} = 2,0 \cdot 10^{-30}$	Co^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 2,5 \cdot 10^{-41}$
Fe^{2+}	CN^-	$K_{1-6} = 1,3 \cdot 10^{-37}$	Cr^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 4,0 \cdot 10^{-21}$
Fe^{3+}	CN^-	$K_{1-6} = 1,3 \cdot 10^{-44}$	Cu^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-19}$
Ni^{2+}	CN^-	$K_{1-4} = 1,0 \cdot 10^{-31}$	Fe^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 6,3 \cdot 10^{-15}$
Zn^{2+}	CN^-	$K_{1-4} = 2,4 \cdot 10^{-20}$	Fe^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 5,9 \cdot 10^{-25}$
Al^{3+}	F^-	$K_{1-6} = 2,1 \cdot 10^{-21}$	Hg^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-22}$

Fe^{3+}	F^-	$K_{1-6} = 7,9 \cdot 10^{-17}$	Mg^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 7,6 \cdot 10^{-10}$
Ag^+	SCN^-	$K_{1-2} = 5,9 \cdot 10^{-9}$	Mn^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-15}$
Bi^{3+}	SCN^-	$K_{1-6} = 5,9 \cdot 10^{-5}$	Pb^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-19}$
Co^{2+}	SCN^-	$K_{1-3} = 1,6 \cdot 10^{-2}$	Tl^+	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 2,9 \cdot 10^{-7}$
Cu^{2+}	SCN^-	$K_{1-3} = 3,0 \cdot 10^{-7}$	Ti^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-38}$
Fe^{3+}	SCN^-	$K_{1-6} = 5,9 \cdot 10^{-4}$	Zn^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 5,5 \cdot 10^{-17}$
Hg^{2+}	SCN^-	$K_{1-4} = 6,3 \cdot 10^{-22}$	Mg^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 3,5 \cdot 10^{-7}$
Ag^+	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$K_{1-3} = 7,1 \cdot 10^{-15}$	Ca^{2+}	Глицинат-ион	$K_1 = 4,2 \cdot 10^{-2}$
Cd^{2+}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$K_{1-3} = 6,3 \cdot 10^{-9}$	Mn^{2+}	Глицинат-ион	$K_1 = 3,6 \cdot 10^{-4}$
Cu^+	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$K_{1-3} = 1,9 \cdot 10^{-14}$	Fe^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 1,6 \cdot 10^{-8}$
Pb^{2+}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$K_{1-4} = 6,3 \cdot 10^{-8}$	Co^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 5,6 \cdot 10^{-10}$
Hg^{2+}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$K_{1-4} = 2,4 \cdot 10^{-34}$	Ni^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 2,7 \cdot 10^{-11}$
Ag^+	SO_3^{2-}	$K_{1-3} = 1,0 \cdot 10^{-9}$	Cu^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 2,6 \cdot 10^{-16}$
Cu^+	SO_3^{2-}	$K_{1-3} = 4,4 \cdot 10^{-10}$	Zn^{2+}	Глицинат-ион	$K_{1-2} = 1,1 \cdot 10^{-10}$
Hg^{2+}	SO_3^{2-}	$K_{1-3} = 1,1 \cdot 10^{-25}$	Zn^{2+}	Цистенат-ион	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-19}$

Таблица 5

Константы нестойкости биокомплексных соединений

Комплексы		
с аргинином	с аланилглицином	с глицилаланином
Co^{2+} $K_{1-3} = 7,08 \cdot 10^{-10}$	Ca^{2+} $K_1 = 0,22$	Co^{2+} $K_{1-3} = 1,86 \cdot 10^{-6}$
Cu^{2+} $K_{1-2} = 1,26 \cdot 10^{-14}$	Zn^{2+} $K_1 = 10^{-3}$	Zn^{2+} $K_1 = 7,94 \cdot 10^{-5}$
Zn^{2+} $K_{1-2} = 11,58 \cdot 10^{-8}$		
Другие комплексы		
Карбоксипептидаза A-Zn	10^{-11}	
Карбоксипептидаза A-Hg	10^{-21}	
Fe^{3+} -цистеин (состав 1:2)	$K_{1,2} = 7,94 \cdot 10^{-33}$	
Cu^+ -цистеин (состав 1:1)	$K_1 = 6,31 \cdot 10^{-20}$	

Таблица 6

Константы нестойкости комплексных соединений d-элементов с биолигандами

ПАВ	Формула	ККМ, моль/л
Анионные ПАВ		
Мирилат натрия	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COONa}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$ (а)
Олеат натрия	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$ (а)

Додецилсульфат натрия	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$2,1 \cdot 10^{-3}$ (б) $8,1 \cdot 10^{-3}$ (а) $8,3 \cdot 10^{-3}$ (б)
Катионные ПАВ		
Додециламмоний хлорид	$C_{12}H_{25}NH_3Cl^-$	$1,5 \cdot 10^{-2}$ (а)
Тетрадодециламмоний хлорид	$C_{14}H_{29}NH_3Cl^-$	$2,8 \cdot 10^{-3}$ (а)
Неионогенные ПАВ		
Додециловый эфир тэтраэтиленгликоля	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_4H$	$4,0 \cdot 10^{-5}$ (б)
Додециловый эфир гексаэтиленгликоля	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_5H$	$8,7 \cdot 10^{-5}$ (б)

Примечание: величина ККМ определялась кондуктометрически (а) и по изменению поверхностного натяжения (б).

Таблица 7

**Поверхностное натяжение жидкостей на границе
с собственным паром при 293 К**

Вещество	Формула	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ² при температуре, °С				
		10	20	30	40	50
Ацетон	C_3H_6O	25,00	23,70	22,01	21,16	19,90
Бензол	C_6H_6	30,24	28,88	27,49	26,14	24,88
Вода	H_2O	74,22	72,75	71,15	69,55	67,91
Глицерин	$C_3H_8O_3$	-	59,40	59,0	58,50	58,00
Толуол	C_7H_8	25,70	28,53	27,32	26,15	25,04
Уксусная кислота	$C_4H_8O_2$	28,80	27,80	26,80	25,80	24,80
Этиловый спирт	C_2H_5OH	23,14	22,03	21,48	20,20	19,80
Хлороформ	$CHCl_3$	28,50	27,14	25,89	-	-
Сыворотка крови			46-47			
Насыщ. р-р NaCl			101			

3. МОЛОЧНЫЕ СМЕСИ И ГРУДНОЕ МОЛОКО КАК ПОЛИДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

3.1. Характеристика дисперсных систем молока

Молоко является сложной полидисперсной системой. Дисперсные фазы находятся:

- в ионно-молекулярном состоянии (фаза истинного раствора);
- в виде коллоидных частиц (коллоидная фаза);
- в виде грубодисперсных частиц различной величины (фаза эмульсии).

Однако провести строгую границу между дисперсными фазами и дисперсионной средой нельзя, т.к. водные растворы одних веществ являются дисперсионной средой для других.

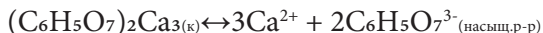
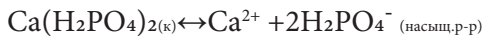
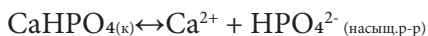
3.1.1. Фаза истинного раствора (ионно-молекулярно-дисперсного раствора)

В виде истинного раствора в молоке содержатся соли кальция, натрия, калия, магния, молочный сахар, а также водорастворимые витамины, небелковые азотистые соединения, органические кислоты, альдегиды и др. Размеры молекул и ионов солей составляют менее 1 нм. Все соли натрия и калия (хлориды, гидро-, дигидрофосфаты и цитраты) диссоциированы нацело и содержатся в молоке в ионном состоянии. Например, соли натрия:

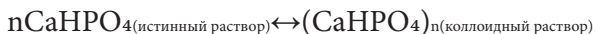


Хлориды калия и натрия обуславливают осмотическое давление и электропроводность молока, фосфаты входят в состав его буферной системы.

В ионном состоянии в молоке содержится часть цитратов и фосфатов кальция и магния. Эти соли обладают малой растворимостью, и лишь небольшая часть их содержится в виде истинного раствора. Это можно выразить с помощью уравнений гетерогенного равновесия:



Большая часть этих малорастворимых солей содержится в виде коллоидного раствора. Между солью находящейся в истинном растворе и в коллоидном растворе устанавливается равновесие. Например:



Сдвиг равновесия в ту или другую сторону зависит от pH молока, температуры и других факторов. Соотношение этих форм фосфатов кальция играет важную роль в стабилизации белковых частиц молока. Так фосфаты кальция в форме истинного раствора являются источниками образования ионов кальция, от количества (активности) которых зависят размер и устойчивость мицелл казеина. По концентрации отдельных ионов в молоке нельзя судить об их активности, что объясняется действием ионов друг на друга, а также их взаимодействием с дисперсионной средой (водой) и дисперсными фазами других дисперсных систем молока. Как известно, в растворе электролитов между ионами действуют силы притяжения и отталкивания. В концентрированных растворах сильные межйонные взаимодействия приводят к взаимному связыванию ионов, что влияет на величину осмотического давления, температуру замерзания и электропроводность раствора.

Молочный сахар, растворяясь в плазме молока образует молекулярный раствор. Он содержится в виде гидратированных α - и β -форм, находящихся в равновесии: α -лактоза $\leftrightarrow$ β -лактоза. Равновесие между формами зависит от температуры, но обычно сдвинуто в сторону β -формы, т.к. последняя более растворима в молоке (воде), чем α -форма. Так при 200С содержание β -формы в молоке составляет 60%, а α -формы 40%. Константа равновесия между ними $K=11,8/7,4=1,59$.

3.1.2. Коллоидно-дисперсная фаза молока

В коллоидно-дисперсном состоянии в молоке находятся сывороточные белки, казеин и большая часть фосфатов кальция. Размеры коллоидных частиц молока составляют (в нм): β -лактоглобулина — 25-50, α -лактоальбумина — 15-20, мицелл казеина 40-300, фосфата кальция — 10-20. Частицы сывороточных бел-

ков молока представлены отдельными макромолекулами, а также их димерами и полимерами. Макромолекулы белков свернуты в компактные глобулы, имеющие отрицательный заряд и очень прочные гидратные оболочки. Они обладают большой устойчивостью в молоке, не коагулируют при достижении изоэлектрической точки, хотя при понижении pH образуют ассоциаты из нескольких мономеров. Выделить белки можно путем уменьшения их растворимости — введением в молочную сыворотку большего количества электролита, т. е. высаливанием. Высаливание сульфатом аммония и магния лежит в основе фракционирования сывороточных белков молока. При нагревании молока до высоких температур сывороточные белки денатурируют, затем агрегируют и частично коагулируют. Казеин в молоке содержится в виде мономеров (так называемый растворимый казеин) и в форме полимеров (субмицеллярный и мицеллярный казеин).

Коллоидный фосфат кальция малорастворим в воде и в молоке образует типичную неустойчивую коллоидную систему с гидрофобной дисперсной фазой. Его растворимость повышается под влиянием казеина, вместе с которым он входит в состав мицелл. Таким образом, мицеллы казеина представляют собой коллоидную фазу смешанного состава, обладающую свойствами гидрофильного и гидрофобного золя. Нахождение казеина и фосфата кальция в молоке в виде сложных мицелл имеет большое значение для новорожденного. Так, под действием химозина в его желудке мицеллярный белок легко образует сгусток, который подвергается дальнейшему воздействию пепсина. Кроме того, в составе растворимых мицелл казеина транспортируются очень важные для молодого организма соли кальция.

Структура мицелл казеина. Известно несколько моделей структур казеина. Сейчас получила свое признание модель пористой структуры мицелл. Мицеллы казеина имеют почти сферическую форму, средний диаметр от 70 до 100 нм с колебаниями от 40 до 300 нм, молекулярная масса $6 \cdot 10^8$ (с колебаниями от $2,6 \cdot 10^7$ до $5 \cdot 10^9$). Мицеллы казеина состоят из нескольких сотен субмицелл диаметром 10-15 нм и молекулярной массой 250.000-300.000. В состав субмицелл и мицелл не входит γ -казеин, он находится в свободном состоянии. Субмицеллы представляют собой агрегат из 10-12 субединиц — основных фракций казеина (α_1), соединенных между собой гидрофобными, электростатическими

и водородными связями и кальциевыми мостиками. Соотношения между фракциями () могут быть различными (3:2:1; 2:2:1), и т. д., но с уменьшением размера субмицелл и мицелл увеличивается относительное содержание в них казеина. Полипептидные цепи фракций казеина свертываются в субмицелле таким образом, что большинство гидрофобных групп составляют основное ядро, а гидрофильные располагаются на поверхности субмицелл. Гидрофильная часть (оболочка) содержит отрицательно заряженные кислотные группы глютаминовой, аспарагиновой и фосфорной кислот. Усиливают гидрофильные свойства субмицелл и мицелл, ориентированные наружу гликомакропептиды -казеина, которые располагаются на поверхности субмицелл. Известно, что пептидная часть гликомакропептидов содержит большое количество оксиаминокислот (серина и треонина), глютаминовой и аспарагиновой кислот, а углеводная — свободные карбоксильные группы сиаловой кислоты.

Соединения субмицелл в устойчивые мицеллы происходит с помощью коллоидного фосфата кальция, и возможно за счет цитрата кальция и гидрофобных взаимодействий.

В молоке казеин содержится в виде казеината кальция, соединенного с коллоидным фосфатом кальция, — в виде так называемого казеинаткальций-фосфатного комплекса (ККФК). С помощью электронно-микроскопических исследований установлено. Что ККФК образует мицеллы почти сферической формы, состоящие из субмицелл и имеющие размер от 40 до 300 нм. Соединения субмицелл в устойчивые мицеллы происходит с помощью коллоидного фосфата кальция, и возможно за счет цитрата кальция и гидрофобных взаимодействий.

Состав коллоидного фосфата кальция, присутствующий в частицах казеина и характер его связи до сих пор неизвестны. Это могут быть гидрофосфат или фосфат кальция, их смесь, а также кальций фосфатцитратный комплекс и др. Фосфор коллоидного фосфата кальция в отличие от фосфора органического, входящего в состав казеина, называют неорганическим. Фосфат кальция, по-видимому, может взаимодействовать с сериофосфатными группами казеина соединяя его молекулы между собой напоподобие кальциевых мостиков.

3.1.3. Фаза эмульсии

Молоко представляет собой эмульсию жировых шариков в молочной плазме. Плазма — молочная жидкость, свободная от жира, в ней присутствуют все остальные части молока в неизменном виде. Эмульсия представляет собой тонкодисперсную систему из двух не растворяющихся одна в другой жидкостей, причем одна из жидкостей в тончайшем распределении, находится в другой. Свежевыдоенное молоко — двухфазная эмульсия. При длительном охлаждении часть жира в жировых шариках выкристаллизовывается и образуется трех — и многофазная эмульсия.

Вследствие различной величины жировых шариков в молоке оно образует полидисперсную эмульсию. Средний диаметр жировых шариков равен 2-2,5 мкм с колебаниями от 0,1 до 10 мкм и более. Размер их и количество в молоке непостоянны и зависят от всех зоотехнических факторов. Физическая стабильность шариков жира в молоке, зависит в основном от состава и свойств их оболочек. Оболочка жирового шарика состоит из двух слоев различного состава — внутреннего тонкого, который плотно прилегает к кристаллическому слою высокоплавких триглицеридов жировой глобулы и внешнего рыхлого (диффузного).

Основной компонент внутреннего слоя — лецитин, в незначительном количестве содержатся кефалин, сфингомиелин. Фосфолипиды, вследствие полярного строения молекул являются хорошими эмульгаторами. молекула которых состоит из двух частей — липофильной — она обладает химическим сродством с жиром и гидрофильной — которая присоединяет гидратную воду. Белковые компоненты оболочки по растворимости в воде (разбавленных солевых растворах) делятся на две фракции: одна плохо растворима в воде, содержит 14% азота, содержит меньше лизина, валина, лейцина, глютаминовой и аспарагиновой кислот, больше аргинина по сравнению с молоком. Она включает значительное количество гликопротеидов, содержащих гексозы, гексозамины и сиаловую кислоту. В другую водорастворимую белковую фракцию входят гликопротеид с высоким содержанием углеводов и разнообразные ферменты: ксантиноксидазу, фосфатазу, холинэстеразу, глюкоза-6 фосфатазу и др. Большая их часть идентична ферментам клеточных мембран. В оболочке шариков жира обнаружены, кроме белков и липидов, обнаружены минеральные вещества: Cu, Fe, Mo, Ca, Mg, Se, Na, K. С оболочкой связано от 5

до 25% нативной меди молока и 28-29% нативного Fe (содержание Cu в 1 г оболочки составляет 5-25 мкг, Fe — 70-150 мкг.). Fe и Mo являются компонентами ксантиноксидазы, Cu входит в состав специфического (богатого Cu) белка оболочки, а остальные минеральные элементы в виде катионов плазмы молока связываются с отрицательно заряженными группами белков оболочек шариков жира.

Таким образом, внешний слой оболочки жирового шарика состоит из фосфолипидов, оболочечного белка и гидратной воды.

3.2. Грудное молоко

Грудное молоко — это полидисперсная многофазная система, включающая в себя молекулярные ионизированные растворы сывороточных белков, тонкую коллоидную систему казеиновых частиц, дисперсную систему молочного жира и липопротеиновых частиц, низкомолекулярные азотистые соединения, лактозу, минеральные соли, витамины и огромное количество биологически активных компонентов (гормоны, ферменты, цитокины, ростовые факторы, нуклеотиды, иммунные клетки) [2].

Уникален и белковый спектр грудного молока. Известно, что сывороточные белки грудного молока в значительной степени преобладают над таковыми в коровьем молоке. Так, молозиво содержит всего 6% белков казеиновой фракции, в то время как в зрелом молоке их содержание достигает 13–20% от общего количества белка. В среднем зрелое женское молоко содержит 9,0–13,0 г/л белка, что более чем в 2 раза ниже, чем в коровьем. Количество белка в молоке высчитывают по массовой доле общего азота. Известно, что около 25% общего азота в молоке представлено небелковым азотом, т. е. такими низкомолекулярными азотистыми соединениями, как мочевины, мочевая кислота, креатин, креатинин, свободные аминокислоты, таурин, нуклеотиды, карнитин [5]. Общий белок включает в себя белки казеиновой и сывороточной фракции, клеточные белки, а также белки жировых глобул молока. α -Лактальбумины — основные представители метаболизируемых белков сывороточной фракции. Не весь белковый спектр женского молока утилизируется (метаболизируется), т. е. далеко не все белки выполняют нутритивную функцию. В структуру общего белка молока входят также неметаболизируемые белки, которые проходят через желудочно-кишечный тракт, не подвер-

гаясь гидролизу, в результате чего почти полностью выводятся с калом. Это такие белки сывороточной фракции, как секреторный иммуноглобулин А, лактоферрин и лизоцим. Суммарно эти 3 белка составляют до 30% общего белка молозива и зрелого женского молока и выполняют уникальные функции иммунологической и противoinфекционной защиты [6]. В настоящее время благодаря методу протеомного анализа описано более 100 различных белков, составляющих «минорные» компоненты белковой фракции грудного молока и принимающих активное участие в процессах роста и развития детского организма [7].

Концентрация жиров в грудном молоке колеблется от 30 до 50 г/л (в среднем 40–45 г/л). Наибольшую часть жира грудного молока — до 98% — составляют триглицериды, остальная доля приходится на фосфолипиды, холестерол и свободные жирные кислоты. Жировая фракция молока представлена в виде дисперсии жировых глобул, состоящих из триглицеридного ядра и липопротеиновой мембраны. Изучение мембран жировых глобул молока показало, что они на 30% состоят из жира — фосфолипидов и ганглиозидов, которые обозначают как комплексные липиды. Было установлено, что они ответственны за целостность кишечного барьера, активны в отношении кишечных инфекций и оказывают положительное влияние на рост детей, развитие мозга и когнитивные функции [7]. В настоящее время проводятся экспериментальные работы по выделению этих компонентов и введению их в детские молочные смеси [11]. По составу жирных кислот женское молоко относительно стабильно и содержит около 57% ненасыщенных жирных кислот и около 42% насыщенных. Известно, что жирнокислотный спектр грудного молока характеризуется высокой концентрацией незаменимых длинноцепочечных полиненасыщенных жирных кислот (ДЦПНЖК) — арахидоновой (класса ω -6), докозагексаеновой (класса ω -3), эйкозапентаеновой (класса ω -3), уникальная роль которых состоит в том, что они являются структурными элементами всех клеточных мембран и необходимы для миелинизации нервных волокон и формирования сетчатки глаза [13]. Основываясь на результатах анализа данных исследований последних десятилетий можно утверждать, что эти жирные кислоты выполняют в организме важнейшие биологические функции, связанные с их способностью служить предшественниками широкого спектра биологически активных веществ — эйкозаноидов, к числу которых относятся простагландины, про-

стациклины, тромбоксаны и лейкотриены — соединения, которые нередко называют тканевыми гормонами, поскольку они оказывают многосторонние физиологические и метаболические эффекты [14]. Рядом клинических исследований доказаны такие благоприятные эффекты введения ДЦПНЖК в молочные смеси, как положительное влияние на формирование зрительного анализатора, повышение индекса психического развития детей, снижение частоты острых респираторных и аллергических заболеваний, препятствие колонизации кишечника патогенными микроорганизмами, снижение риска развития артериальной гипертензии [15, 16]. Основным источником углеводов в женском молоке является лактоза. Концентрация углеводов составляет от 4 г/100 мл в молозиве и до 7 г/100 мл в зрелом молоке. Лактоза составляет 85% от всех сахаров грудного молока и обеспечивает до 40% энергетических потребностей ребенка. Если в коровьем молоке содержится преимущественно α -лактоза, то в женском молоке она представлена β -лактозой, обладающей бифидогенными свойствами. Именно β -лактоза способствует оптимальному всасыванию минеральных веществ, и в первую очередь — кальция, магния, марганца, цинка. Гидролиз лактозы приводит к образованию глюкозы и галактозы, причем последняя является составной частью галактолипидов, необходимых для гармоничного развития центральной нервной системы. Негидролизованная лактоза поступает в толстую кишку, где становится питательным субстратом для бифидобактерий и других сахаролитических микроорганизмов, ферментирующих лактозу до молочной и других короткоцепочных жирных кислот, необходимых для дифференцировки энтероцитов, нормализации микрофлоры кишечника и улучшения его перистальтики [2].

Бифидогенный эффект лактозы дополняется выраженным пребиотическим действием олигосахаридов, третьим по величине концентрации компонентом грудного молока после лактозы и жиров. Помимо расшифрованных к настоящему времени более 200 видов олигосахаридов, предполагаемое их общее количество в женском молоке может достигать нескольких тысяч. Содержание и состав олигосахаридов грудного молока зависят от типа питания, возраста женщины, группы крови, периода кормления грудью, этнических особенностей, места проживания и многих других факторов. Не всасываясь в тонкой кишке, олигосахариды попадают в неизмененном виде в просвет толстой кишки, где ферментируясь, становятся субстратом для роста собственных

бифидобактерий. Кроме того, отдельные виды олигосахаридов обладают способностью связывать патогенные бактерии, вирусы, токсины и антитела [19].

3.3. Сравнительная характеристика женского и коровьего молока

Изменение состава молока при лактации

Состав молока всех видов млекопитающих непостоянен по ряду причин. Наиболее существенные изменения его наблюдаются во время лактации. В первые пять дней лактации молоко представляет собой густую жидкость желтоватого цвета — молозиво. В молозиве примерно в два раза больше сухих веществ, чем в молоке нормального состава. Особенно богато молозиво иммуноглобулинами, роль которых в иммунной защите новорожденных в момент появления на свет велика. В молозиве женщин практически нет казеина, снижено содержание молочного сахара, но примерно в 1,5 раза увеличено количество минеральных веществ. Состав молозива изменчив, с 5-х по 10-12-е сутки лактации молоко именуют переходным, а в последующие дни — зрелым, так как его состав к этому времени становится более стабильным.

В молозиве коров также повышено содержание иммуноглобулинов и других сывороточных белков. Содержание казеина практически одинаково в молозиве и нормальном молоке. В молозиве больше жиров, минеральных веществ, но меньше молочного сахара. В промышленную переработку коровье молоко принимается не ранее 7-10 сут. после отела и не позже 7-10 сут. до запуска, так как в это время оно менее термоустойчиво и обладает свойствами, отличными от нормального молока.

Состав женского молока изменяется в зависимости от характера питания матери, напряженности ее нервной системы, разного рода стрессовых ситуаций, болезней и других причин, которые могут повлечь за собой не только изменение состава, но и прекращение отдачи молока (гипогалактия). У матерей, живущих в разных климатических поясах, отмечены количественный различия состава молока. В молоке женщин, живущих в тропиках, значительно меньше жира, чем у жительниц приполярных областей.

В табл. 1 приведен сравнительный состав зрелого женского и коровьего молока.

Данные свидетельствуют о том, что эти виды молока близки

по составу, однако существенно различаются по количеству отдельных компонентов. Молоко млекопитающих различных видов содержит тем больше белков и минеральных веществ, чем быстрее происходит рост их потомства. Масса теленка удваивается примерно за 7 недель, ребенок растет в три раза медленнее, масса его тела удваивается за 4-5 мес. Уже по этой причине состав коровьего и женского молока не может быть одинаковым.

Таблица 1

Состав и физико-химические свойства женского и коровьего молока

Компонент, свойство	Женское молоко	Коровье молоко
Сухие вещества	12,0-16,0	11,5-14,0
Белки, в т.ч.:	0,8-1,6	2,5-3,9
казеин	0,3-1,2	2,0-3,5
сывoroточнoе белки, в т.ч.:	0,4-1,2	0,6-0,9
лактальбумин	0,26	0,11
лактоглобулин	нет	0,34
альбумин сыворотки крови (серумальбумин)	0,05	0,03-0,04
лактоферрин	0,17	следы
лизоцим	0,05	следы
Небелковый азот	0,25	0,2
Молочный жир	3,3-5,2	2,8-5,0
Фосфолипиды	0,06	0,03
Стерины	0,02	0,01
Лактоза	6,0-6,6	4,5-4,8
Прочие олигосахариды	до 1,0	следы
Глюкоза	0,64	0,05
Галактоза	0,11	0,08
Минеральные вещества	0,2-0,35	0,7-0,8
Энергетическая ценность, кДж на 100 мл	245	272
Плотность, кг/м ³	1029-1032	1027-1031
Буферная емкость, мл 0,1 н раствора КОН	12	61
pH	6,2-6,94	6,3-6,8
Титруемая кислотность, 0Т	3-13	16-18

В коровьем молоке соотношение основных компонентов — белков, жиров и углеводов 1:1:1,5, в женском — 1:3:6. В женском молоке отношение содержания казеина к сывoroточнoе белкам приблизительно 1:1,5, в коровьем — 4:1. В женском молоке примерно на 30% больше углеводов, но меньше минеральных веществ, чем в коровьем. Это различие обусловлено изотоничностью молока по отношению к крови, лимфе и другим жидким тканям, т. е. равенству их осмотического давления, которое создают истинные растворы углеводов и минеральных солей. Так как в женском молоке меньше минеральных солей, чем в коровьем, то уровень осмотического давления обеспечивается увеличенным содержанием лактозы. Существуют различия в химическом составе, структуре и свойствах белков, липидов и других компонентов женского и коровьего молока.

Белки

Белки женского и коровьего молока обладают видовой специфичностью, различаются по аминокислотному составу, последовательности аминокислотных остатков и в силу этого имеют отличия во вторичной и третичной структурах.

Казеин — основной белок коровьего молока. Его содержание около 80% количества белков молока. В белках женского молока казеина меньше (около 35%), преобладают сывороточные белки (их примерно 65%).

Казеин — гетерогенный белок, фосфопротеин. Состоит из четырех основных фракций (α s1-, α s2-, β -, χ -) и γ -фракции. Последняя представляет собой сумму олигопептидов — крупных фрагментов β -казеина, образовавшихся в результате его гидролиза протеиназами плазмы молока.

В казеине коровьего молока α s1-фракции составляет 30-35% от суммы всех фракций. Примерно такое же содержание β -фракции. По 10-12% содержится α s2-, χ -фракции; доля γ -фракции не превышает 4-5%.

Сведения о количественном содержании фракций в казеине женского молока ограничены. Известно, что α s1-фракции очень мало, преобладает β -фракция (60-65%). Содержание χ -казеина в женском молоке несколько больше, а γ -фракции в 2,5-3 раза больше, чем в казеине коровьего молока. Молекулярная масса казеинов женского и коровьего молока низкая — (19-24)103.

Аминокислотных остатков в цепи этих белков от 199 до 209. Высокое содержание остатков пролина определяет слабую выраженность α -спирали вторичной структуры белка и рыхлость белковой глобулы. Это делает казеин доступным для ферментативного гидролиза в нативном состоянии, что соответствует его природному целевому назначению как пищевого белка.

Фракции казеинов обладают различной чувствительностью к коагулирующему действию ионов кальция. Это свойство тесно связано с числом остатков фосфосерина в полипептидной цепи. Наиболее чувствительны к кальцию α s2— и α s1-казеины; более устойчив β -казеин, так как содержит меньше остатков фосфосерина. При комнатной температуре β -казеин растворим в 0,003 М растворе хлорида кальция и коагулирует лишь при 35°C. Еще устойчивее χ -казеин, в котором 1 или 2 остатка фосфосерина. χ -казеин — фосфогликопротеид, содержит такие углеводные компоненты, как галактоза, галактозамин, N-ацетилнейраминавая

кислота. Эти компоненты придают молекуле χ -казеина дифильные свойства: N-конец полипептидной цепи носит основной и гидрофобный характер, а СООН-конец, в котором локализованы углеводные остатки, несет отрицательный заряд и обладает кислотными и гидрофильными свойствами.

Сведения о казеине женского молока ограничены, поэтому невозможно полностью сопоставить его химическую структуру и свойства с казеином коровьего молока. Известно, что казеин женского молока содержит на 50% меньше фосфора, обладает устойчивостью к кальцию, не коагулирует при добавлении хлорида кальция и при температуре 90-95°C. В казеине женского молока больше цистеина, но меньше глютаминовой кислоты, фенилаланина и тирозина. Фракции казеина в женском и коровьем молоке образуют с коллоидным фосфатом кальция устойчивый казеинаткальцийфосфатный комплекс (ККФК), объединенный в сферические частицы — мицеллы коллоидной степени дисперсности. Средний размер мицелл в коровьем молоке 70-100 нм, в женском — 40-80 нм. Мицеллы состоят из нескольких десятков субъединиц, объединяющих по 25-30 молекул основных фракций казеина на основе гидрофобного, электростатического взаимодействия и водородной связи. В объединении субмицелл в мицеллы в коровьем молоке важная роль принадлежит коллоидному фосфату, а также цитратам кальция и магния. Агрегативную устойчивость мицелл обеспечивает χ -казеин. Благодаря своей СООН-концевой последовательности он придает мицелле гидрофильные свойства, электроотрицательный заряд и соответственно удерживает гидратную воду. Объединение казеинов и коллоидного фосфата кальция в мицеллярные структуры имеет важное значение для пищеварения, так как вместе с белком транспортируются столь необходимые новорожденным кальций и фосфор.

Крупные структуры белков образуют под действием молоко-свертывающих ферментов сгусток, доступный действию протеиназ желудочного сока. Однако сгусток коровьего молока плотный «грубый», а женского — мягкий, хлопьевидный. Это различие объясняют меньшим содержанием кальция и фосфора в женском молоке, меньшими размерами мицелл казеина и их повышенной стабильностью к ионам кальция.

Состав, химическая структура и свойства казеинов женского и коровьего молока имеют несомненное сходство, но и существенно различаются, что исключает полноценную взаимозаменяемость.

β-Лактоглобулин — специфический белок молока парнокопытных животных. В женском молоке он отсутствует; в коровьем он составляет примерно 50% всех сывороточных белков. При высоких температурах β-лактоглобулин подвергается тепловой денатурации и образует с χ-казеином посредством дисульфидных связей крупные агрегаты и комплексы. При этом термоустойчивость мицелл казеина изменяется. Функциональное назначение β-лактоглобулина, по-видимому, заключается в способности связывать катионы и анионы, липиды, витамины и другие вещества, предохранять их от воздействия кислой среды желудка при поступлении в кишечник. β-Лактоглобулин при искусственном и смешанном вскармливании часто вызывает у детей аллергические реакции, т. е. имеет выраженные антигенные свойства.

α-Лактальбумин — один из основных белков сыворотки женского молока; в коровьем молоке его почти в 2 раза меньше. α-Лактальбумин обладает наибольшей термоустойчивостью, не коагулирует в изoeлектрической точке (pH 4,2-4,5). Эти свойства обусловлены повышенной гидрофильностью и большим числом дисульфидных связей (8 остатков цистина), что определяет его более высокую структурированность в сравнении с другими белками. α-лактальбумин входит в состав фермента лактосинтетазы, участвующей в образовании лактозы.

Все белки коровьего молока, в том числе α-лактальбумин, являются чужеродными для новорожденных детей и вызывают соответствующую реакцию иммунной защиты. Однако антигенная активность α-лактальбумина выражена слабее, чем у β-лактоглобулина.

Имуноглобулины — белки, которые выполняют роль антител. При взаимодействии антитела и антигена происходит их агглютинация (склеивание). Имуноглобулины женского и коровьего молока способны агглютинировать чужеродные белки различной дисперсности, клетки микроорганизмов и даже жировые шарики. В коровьем молоке встречаются имуноглобулины трех классов (A, G и M), в женском — четырех (A, E, G и M).

IgA и IgM обеспечивают антибактериальную защиту слизистой кишечника новорожденных. Особенно богаты имуноглобулинами молозиво и так называемое переходное молоко, поскольку иммунная защита особенно необходима в первые часы и дни жизни, когда в детском организме еще не происходит образования IgA и секреторный SIgA поступает с молоком матери.

Иммунная защита обеспечивается только при вскармливании новорожденных молоком данного вида. При искусственном вскармливании дети лишаются этого важного свойства пищи. Более того, иммуноглобулины коровьего молока воспринимаются как чужеродные белки и вызывают соответствующую ответную реакцию.

Лактоферрин (красный протеин) — железосвязывающий белок, подобный трансферрину крови. Обладает бактериостатическим действием на энтеропатогенную микрофлору. Лактоферрин связывает железо и транспортирует его во внутреннюю среду организма новорожденных, лишая, таким образом, постороннюю микрофлору кишечника столь необходимого для них компонента. Благодаря относительно высокому содержанию лактоферрина в женском молоке усвоение железа новорожденным достигает 80%, при искусственном вскармливании и практически полном отсутствии лактоферрина железо усваивается лишь на 20%.

Лизоцим (мурамидаза). Этот белок обладает ферментативной активностью, так как гидролизует полисахариды мембран бактериальных клеток. Повышенное содержание лизоцима в женском молоке усиливает его антимикробные свойства в сравнении с коровьим. Оптимум действия лизоцима при pH 7,9, но он устойчив и в кислой среде.

Небелковые азотистые соединения

В коровьем и женском молоке содержатся так называемые протеозопептоны и низкомолекулярные азотсодержащие вещества — пептиды, представляющие фрагменты белков молока, продукты метаболизма клеток молочной железы, свободные аминокислоты и свыше 60 других веществ, физиологическая роль которых недостаточно изучена. Среди этих веществ таурин, содержащийся исключительно в женском молоке. Таурин — серосодержащая аминокислота, обладающая нервоактивными свойствами и влияющая на абсорбцию липидов, так как является составной частью некоторых желчных кислот. В коровьем молоке обнаружен белок ангиогенин — стимулятор развития кровеносных сосудов и ряд других биологически активных веществ.

Жиры

В женском и коровьем молоке содержание жиров примерно одинаковое, но их химический состав имеет существенные разли-

чия. Состав жиров коровьего молока подвержен сезонным колебаниям, связан с составом корма, периодом лактации, здоровьем животных и рядом других причин.

В женском молоке состав жиров более стабилен, но также зависит от периода лактации и состава пищи кормящей матери. Основную массу жиров (около 95%) составляют ацилглицериды (три-, ди- и моноглицериды). На долю фосфолипидов, холестерина и свободных жирных кислот приходится 2%.

В коровьем молоке содержится до 6-8% низкомолекулярных жирных кислот — масляная ($C_{4:0}$), капроновая ($C_{6:0}$), каприловая ($C_{8:0}$) и каприновая ($C_{10:0}$). В женском молоке первых двух кислот вообще нет, а содержание $C_{8:0}$ и $C_{10:0}$ не превышает 2%, поэтому женское молоко не вызывает раздражения желудочно-кишечного тракта в отличие от коровьего.

Приблизительно 50% жирных кислот женского молока составляют непредельные кислоты: миристолеиновая ($C_{14:1}$), пальмитолеиновая ($C_{16:1}$), олеиновая ($C_{18:1}$), линолевая ($C_{18:2}$), линоленовая ($C_{18:3}$) и арахидоновая ($C_{20:4}$). Физиологическое значение этих жирных кислот, особенно полиненасыщенных ($C_{18:2}$, $C_{18:3}$ и $C_{20:4}$), не только для детей, но и для взрослых связано с тем, что они обладают высокой биологической активностью, не синтезируются в организме (за исключением арахидоновой) и являются незаменимыми факторами питания.

В коровьем молоке высокое содержание насыщенных жирных кислот (около 65%), а непредельных и полиненасыщенных кислот мало. Отношение ненасыщенных жирных кислот к насыщенным в жире коровьего молока 0,39, женского — 1,06. Еще полнее ценность для питания детей характеризует отношение полиненасыщенных жирных кислот к насыщенным. В коровьем молоке оно равно 0,04, а в женском — 0,3 (больше в 7,5 раз).

Жиры женского молока усваиваются ребенком почти на 90%, жиры коровьего — на 60-70%. Это связано не только с различием жирнокислотного состава и более высокой дисперсностью жировых шариков, но главным образом с более высокой активностью липазы и большим ее содержанием (в 10-15 раз) в женском молоке.

Фосфолипиды

Лецитин, кефалин и сфингомиелин — важные в физиологическом отношении вещества. Они входят в состав нервной ткани, биологически активны и являются одним из основных компонен-

тов оболочек жировых шариков. Фосфолипиды в силу дифильных свойств являются поверхностно-активными веществами (ПАВ) и обеспечивают стабильность эмульсии жира.

Жир женского молока содержит больше фосфолипидов, чем жир коровьего. В связи с этим жировые шарики в женском молоке более мелкие — 2-4 мкм, в коровьем — 4-6 мкм.

Углеводы

Основной углевод женского и коровьего молока — лактоза, ее свойства в этих двух видах молока идентичны.

В литературе встречаются устаревшие, ошибочные представления о том, что в женском молоке находится преимущественно или исключительно β -форма лактозы, а в коровьем — α -форма. На самом деле и в коровьем, и женском молоке α - и β -формы лактозы содержатся в равновесном соотношении, которое определяется их растворимостью и температурой. В коровьем молоке отношение β : α равно 1,65, в женском несколько меньше — 1,08, так как растворимость α - и β -форм зависит от содержания белков и минеральных солей, в частности кальция.

Представления о структурных различиях лактозы в женском и коровьем молоке возникли как попытка объяснить причину стимулирующего влияния женского молока на развитие бифидофлоры кишечника детей и отсутствия такового при вскармливании коровьим молоком или смесями на его основе. В настоящее время доказано, что стимуляторами развития бифидобактерий являются олигосахариды. Этих веществ в коровьем молоке очень мало, в 40-100 раз меньше, чем в женском.

Минеральные вещества

В женском молоке их в 2,5-3 раза меньше, чем в коровьем. Оба вида молока содержат различные количества макро- и микроэлементов в виде фосфатов, цитратов, хлоридов и других солей. Молоко — основной источник кальция и фосфора, необходимых для нормального образования костного скелета. Важно не только их количественное содержание, но и биологически целесообразное соотношение. В женском молоке отношение Ca:P равно 2,2-2,3, в коровьем — 1,26-1,33.

Количество калия и натрия, играющих важную роль в водно-солевом обмене 50-60 и 15-25 мг/100 г, соответственно, а в коровьем — 122 и 50 мг/100 г. Соотношение калия и натрия в

женском и коровьем молоке почти одинаковое — 3:1. В женском молоке в 3 раза меньше магния, значительно меньше цитратов, чем в коровьем.

В молоке содержатся микроэлементы, роль которых в жизнеобеспечении человека и животных весьма существенна. Постоянно в молоке присутствует 20-30 микроэлементов, другие обнаруживаются не всегда или в следовых количествах. В женском молоке примерно в 2-2,5 раза больше железа и оно лучше усваивается; больше меди в 3-4 раза. Количество цинка и йода в коровьем и женском молоке практически одинаково, но цинк женского молока усваивается полнее.

Витамины

Коровье и женское молоко как природная пища новорожденных содержит все необходимые витамины. Количественное различие отдельных из них есть следствие физиологических особенностей развития каждого вида (табл. 2). Коровье молоко богаче витаминами группы В, так как они у жвачных животных играют важную роль в развитии микрофлоры рубца, участвуют в образовании ферментов, гидролизующих целлюлозные волокна корма и участвующих в микробном биосинтезе белка.

Таблица 2

Содержание витаминов в молоке, мг/100 г

Витамин	Женское молоко	Коровье молоко
A, ME ¹	250	300
D, ME ²	0,4-6,0	0,3-0,4
E	0,1-0,48	0,02-0,19
B ₁	0,01-0,023	0,02-0,14
B ₂	0,03-0,18	0,1-0,45
B ₆	0,01	0,064
B ₁₂	(2,1-4,6)10 ⁻⁵	4•10 ⁻⁴
B ₃	0,087-0,584	0,3-0,4
H (биотин)	8•10 ⁻⁴	(2-4)10 ⁻³
C	до 11,2	3,0-6,0
Bc	1,8•10 ⁻³	4•10 ⁻³
PP	0,14-0,18	0,1-0,45

Примечание: 1ME витамина А соответствует 0,344 мкг ацетата витамина А; ²ME витамина D соответствует 0,025 мкг витамина D₂ или D₃.

Количественное содержание витаминов колеблется в широких пределах как в женском молоке, так и в коровьем. Одна из основных причин, вызывающих такие колебания, — сезонные изменения витаминного состава корма коров и содержания витаминов в пище кормящих матерей.

Специальные витаминизированные рационы для питания матерей могут решить проблему полноценности витаминного состава их молока.

Ферменты

Молоко содержит около 20 ферментов. Часть ферментов поступает непосредственно из крови (каталаза, рибонуклеаза и т. п.), другие синтезируются в молочной железе (в женском молоке — липаза, щелочная фосфатаза и ряд протеиназ).

Ферменты женского молока обеспечивают нормальное течение пищеварительных процессов у новорожденных на начальных этапах развития их собственных ферментных систем. Ферменты коровьего молока при своей важности для вскармливания телят не имеют значения для детского питания. Коровье молоко, составляющее основу детских молочных смесей, подвергается тепловой обработке, при которой активность ферментов полностью утрачивается.

Посторонние химические вещества

В молоке могут присутствовать в значительных количествах вещества, не свойственные молоку. Это различные неорганические и органические соединения. Попадание этих веществ в молоко особенно усилилось в последние годы в связи с хозяйственной деятельностью человека и изменениями экологической обстановки. В нашей стране и за ее пределами возникли и возникают обширные районы с повышенным уровнем загрязнения почвы токсическими веществами, такими, как ртуть, свинец, мышьяк, кадмий и др. Известны районы с повышенным содержанием в почве радионуклидов, нитратов, хлор— и фосфорорганических пестицидов и многих других веществ.

Согласно учению В.И. Вернадского о тесной связи химического состава земной коры и живых организмов, происходит миграция веществ почвы в пищевую цепь: растения — животное — человек, или растения — человек и через молоко — потомству. Токсические вещества накапливаются в молоке в меньших количествах, чем в организмах предшествующих звеньев пищевой цепи. Однако и в малых количествах они опасны для здоровья детей с их повышенной чувствительностью к веществам, не свойственным молоку. Пищевые интоксикации, аллергии и некоторые другие болезни часто связаны именно с этими веществами. Об исклю-

чительной тяжести заболеваний и непредсказуемых генетических последствиях попадания в пищу радионуклидов хорошо известно из печального события на Чернобыльской АЭС.

В молоко могут переходить антибиотики и лекарственные вещества, которые используют в лечебной практике медики и ветеринары. Помимо аллергических реакций эти вещества могут нарушить естественный биоценоз кишечника и вызвать развитие нежелательной сапрофитно-паразитической микрофлоры, дисбактериоз, нарушение функциональной деятельности пищеварительных органов и обмена веществ в организме детей и взрослых.

Существует и третий путь поступления посторонних веществ в молоко. Это различные моющие и дезинфицирующие средства, применяемые для мойки оборудования и инвентаря. Только при естественном вскармливании грудным молоком попадание таких веществ в организм ребенка практически исключено.

3.4. Адаптация молочных продуктов детского питания к составу женского молока

Принципы адаптации заменителей молока

Промышленное производство продуктов для питания детей в раннем возрасте не ставит конечной целью замену молока матери искусственно созданными смесями. Эти молочные смеси только приближены к составу женского молока, имеют с ним сходные свойства, но ни в коей мере даже в обозримом будущем не станут равноценными заменителями молока матери. Создание заменителей женского молока является вынужденной мерой, следствием наследственных, патологических, социальных и экологических причин, вызывающих недостаточность молочных желез матерей или повышенную чувствительность новорожденных к отдельным компонентам материнского молока. Создание молочных смесей, адаптированных к женскому молоку, для смешанного и искусственного вскармливания новорожденных основывается на следующих принципах.

1. Состав заменителей женского молока должен быть максимально приближен к средним показателям состава женского молока различных периодов лактации (молозиво, переходное и зрелое молоко) и обеспечивать возрастные физиологические потребности детей первого года жизни.

2. Заменители женского молока должны усваиваться так же

хорошо, как материнское молоко, не вызывать напряженности в деятельности пищеварительных желез, соответствовать особенностям обмена, функциональному состоянию и иммунной реактивности организма, стимулировать развитие адаптационных способностей новорожденных.

3. Все заменители женского молока должны иметь высокие санитарно-гигиенические, противозидемические и микробиологические показатели, не содержать посторонних веществ — тяжелых металлов, пестицидов, микотоксинов, антибиотиков.

4. Технология и режимы производства должны обеспечивать заданные показатели состава и свойств заменителей женского молока, их высокое качество при бережном отношении к продукту на всех стадиях его изготовления.

5. Все заменители женского молока должны подвергаться клинической апробации. При ее проведении исследуют комплекс ответных реакций детей на продукт, оценивается динамика физического и психомоторного развития, склонность к заболеваниям, пищевая аллергия, видовой состав кишечной микрофлоры и т. п. Результаты клинко-физиологических исследований должны быть дополнены биохимическими исследованиями процессов азотистого, водно-солевого обменов, усвоения жира, полноты обеспеченности витаминами и железом.

Для производства различных продуктов детского питания используется, как правило, коровье молоко, поскольку оно является основным видом сырья молочной промышленности.

Состав молока матери изменяется по мере развития ребенка. Искусственные заменители таким свойством не обладают, их состав постоянен, поэтому возникает необходимость создания нескольких разновидностей заменителей, учитывающих потребности детей в различные периоды жизни. Как правило, создаются три разновидности трех базисных формул: первая — для новорожденных первого месяца жизни, вторая — для детей первых трех месяцев (до 4-го месяца) и третья — для детей от 4-х мес. до 1 года.

Коррекция белкового состава. Приближение состава белков молочных смесей к женскому молоку достигается, прежде всего, уменьшением общего содержания белка в коровьем молоке до значений, соответствующих потребностям детей различных возрастных групп. Обычно в заменителях женского молока содержание белка снижается до 1,5-2 г в 100 мл приводится в соответствие с женским молоком отношение казеина к сывороточным белкам, равное 40:60.

Такое приближение носит условный характер, так как казеин и сывороточные белки женского и коровьего молока подобны, но не идентичны.

В некоторых видах заменителей вообще не проводят коррекцию белкового состава по этому показателю, а отношение казеина к белкам сыворотки сохраняется на уровне коровьего молока, т. е. 80:20. В ряде зарубежных заменителей женского молока это отношение варьируется в весьма широких пределах от 30:70 до 60:40.

Более важно приблизить состав белков заменителей к женскому молоку по их биологической ценности. Систематическое отсутствие или дефицит хотя бы одной из незаменимых аминокислот неизбежно нарушит синтез тканевых белков, обменных процессов, приведет к белковому голоданию, истощению и может окончиться летально. Таким образом, биологическая ценность (БЦ) пищи есть степень соответствия продукта биосинтетическим потребностям организма.

Биологическая ценность белка лимитирует та незаменимая аминокислота «скор», которая имеет минимальное значение. Аминокислотный скор подсчитывают по формуле:

$$\text{Скор аминокислоты } X = \frac{\text{мг АК в 1 г исследуемого белка}}{\text{мг АК в 1 г белка женского молока}}, \quad (1)$$

где АК — содержание некоторой аминокислоты в мг.

Белок женского молока по предложению ФАО/ВОЗ приравнен к идеальному белку.

Для определения БЦ белка обычно определяют скор для 2 или 3 наиболее дефицитных незаменимых аминокислот и подсчитывают коэффициент различий аминокислотного сора (КРАС):

$$\text{КРАС} = \sum \Delta \text{РАС} / n, \quad (2)$$

где $\Delta \text{РАС}$ — разность аминокислотных скор каждой из незаменимых аминокислот с одной из наиболее дефицитных;

n — число аминокислот.

Теоретическое значение БЦ (в%):

$$\text{БЦ} = 100 - \text{КРАС}. \quad (3)$$

В заменителях женского молока биологическая ценность белков по отношению к белкам женского молока должна быть не ниже 80%. Такую БЦ можно получить, меняя соотношения казеина и белков сыворотки, так как БЦ белков сыворотки, содержа-

щих больше незаменимых аминокислот, по сравнению с БЦ казеина, выше 100%.

В заменители для детей первых месяцев жизни вводят таурин и L-цистин. Таурин практически отсутствует в коровьем молоке и не синтезируется в организме в начальном периоде жизни детей. При естественном вскармливании дефицит таурина покрывается поступлением его с молоком матери в первые месяцы лактации. L-Цистин вводят в молочные смеси потому, что у детей в раннем возрасте фермент цистиназа, катализирующая превращение метионина в цистин, имеет низкую активность.

Существуют питательные смеси для детей, страдающих сенсibilизацией к белкам коровьего молока или даже к белкам молока матери. В составе таких смесей белки коровьего молока замещают растительными белками. Интерес в этом отношении представляет миндальное молоко — водный экстракт орехов сладкого миндаля. Это молоко не вызывает у детей аллергических реакций, но в белках миндального молока нет метионина, они неполноценные. Миндальное молоко обладает низкой энергетической ценностью. Оно может быть использовано как временная диета для снятия острой аллергической реакции.

Среди растительных белков лучшие по биологической ценности — белки сои и их изоляты, т. е. очищенные белки. По аминокислотному составу они близки к казеину. Однако при использовании белков сои в специальных видах молочных продуктов необходимо определять аминокислотный скор и рассчитывать БЦ. Повысить БЦ белков сои можно путем дополнительного введения дефицитных аминокислот или гидролизатов белков коровьего молока, снижающих опасность возникновения пищевой аллергии.

Неплохие результаты при вскармливании недоношенных детей и страдающих пищевой аллергией дают специальные молочные смеси на основе коровьего молока, белки которых «обезличены» путем деструкции и частичного гидролиза. Свободные аминокислоты и низкомолекулярные пептиды в составе таких смесей хорошо усваиваются, а опасность аллергии существенно снижается.

Для вскармливания детей с наследственными заболеваниями аминокислотного обмена (фенилкетонурия, гистидинемия, цистинурия и др.) используют гидролизаты белков с искусственно сниженным содержанием соответствующей аминокислоты. К счастью, эти заболевания встречаются редко.

Коррекция состава жиров

Общее содержание жиров в заменителях приближают к женскому молоку и в зависимости от возраста детей устанавливают обычно на уровне 3,5-3,8%, что соответствует энергетической ценности 132-143 кДж на 100 г молока.

Для повышения биологической ценности жиров в молочную основу вводят растительные масла (кукурузное, подсолнечное, соевое, оливковое и др.), богатые полиненасыщенными жирными кислотами. Обычно на 3 части жира коровьего молока (по массе) добавляют 1 часть растительного масла. При этом учитывают, чтобы содержание линолевой кислоты составило 15% суммы жирных кислот.

Для коррекции содержания среднецепочечных жирных кислот (капроновой, каприловой, лауриновой и миристиновой) Институтом питания и ВНИКМИ предложено вводить в состав жирового компонента добавки, выделяемые из кокосового масла.

Одним из путей приближения состава заменителей к женскому молоку является отказ от использования жиров коровьего молока в качестве основы и замены его композицией свиного и говяжьего жиров, а также кокосового и других растительных масел. При составлении таких композиций нужно учитывать жирнокислотный состав компонентов, а также добиваться идентичности температуры плавления и других физико-химических показателей жиру женского молока.

Для эмульгирования вводимых в состав молочных смесей жиров и масел и получения жировых шариков нужной дисперсности проводят гомогенизацию. В качестве эмульгатора вновь образованных капелек эмульсии служат не естественные вещества оболочек жировых шариков, а свободные фосфолипиды и белки молока. Стабильность таких эмульсий существенно ниже, чем у молока, но вполне достаточна при производстве жидких заменителей. При выработке сухих смесей ее желательно повысить. В некоторые смеси перед гомогенизацией вместе с растительными жирами вводят лецитин или моноглицериды, обладающие поверхностно-активными свойствами и стабилизирующие эмульсию.

Для повышения эмульсионной стойкости жира возможно использование естественного эмульгатора — вещества оболочек жировых шариков (ОЖШ) коровьего молока. Препарат ОЖШ получают, разбавляя сливки в 3-5-кратном объеме воды с последующим сепарированием. Такую операцию по замене плазмы молока водой нужно провести не менее 3 раз. Из промытых водой

сливок сбивают масло, а водный раствор вещества ОЖШ и сопутствующих ему компонентов молока («пахту») концентрируют ультрафильтрацией и обезвоживают при распылительной сушке.

Проведенные исследования показали, что препарат ОЖШ сохраняет свои поверхностно-активные свойства и на 70-80% переходит в оболочку жировых шариков при эмульгировании жира.

При добавлении сухого препарата ОЖШ в количестве 1,5-2% массы вводимых жиров стойкость эмульсии удваивается. Работа по созданию единицы новой поверхности жировой фазы (при гомогенизации) снижается также вдвое. Следовательно, давление гомогенизации может быть снижено примерно в 1,5 раза для получения жировых шариков, соответствующих по дисперсности женскому молоку. Использование препарата ОЖШ позволяет приблизить состав заменителей к женскому молоку и по содержанию фосфолипидов.

Коррекция углеводного состава

Как уже было сказано, основным углеводом коровьего, женского молока и молока всех других видов млекопитающих является лактоза — уникальный углевод, не встречающийся в других продуктах. Лактоза лучше, чем другие сахара, соответствует особенностям пищеварения новорожденных. Различия в количестве лактозы в коровьем и женском молоке легко устранимы, однако лактоза в составе заменителей женского молока провоцирует у детей жидкий и частый стул, который наблюдается и при вскармливании молоком матери. Это не «удобное» свойство лактозы можно легко устранить, снизив ее содержание в заменителях до 5-6%.

Молочные смеси, содержащие исключительно лактозу, не стимулируют развитие бифидобактерий. В связи с этим во многие заменители потребовалось добавлять стимуляторы развития бифидофлоры. Положительное влияние на развитие бифидобактерий оказывает декстрин-мальтоза, а также кукурузный и ячменно-солодовый экстракты, которые используют при производстве ряда заменителей женского молока. Для этой же цели можно использовать смесь, состоящую из примерно равных количеств лактозы и лактулозы. Помимо стимуляции развития бифидобактерий смесь лактозы и лактулозы улучшает растворимость сухих детских молочных смесей и в отличие от лактозы не кристаллизуется при гигроскопическом увлажнении сухих смесей.

В качестве стимулятора развития бифидобактерий можно использовать галактозу. Ее получают при гидролизе лактозы с помощью β -галактозидазы и последующим сбраживанием продуктов гидролиза дрожжами вида *Termopsis utilis*. Сироп, очищенный от побочных продуктов брожения, содержит около 43% галактозы и может быть использован как углеводная добавка в заменителях женского молока.

Косвенное бифидогенное действие оказывает гидролитический фермент лизоцим. Он лизирует клетки бактерий, конкурирующих с бифидобактериями. Использование в некоторых видах заменителей женского молока препаратов лизоцима куриного яйца не только повышает антибактериальную защиту детей в раннем возрасте, но и стимулирует развитие нормальной кишечной микрофлоры.

Перечисленные углеводные добавки способствуют развитию бифидобактерий, но представляют собой компоненты, не свойственные как женскому, так и коровьему молоку. Их применение нарушает один из принципов приближения состава заменителей к женскому молоку.

Заменители женского молока должны содержать в качестве основного углеводного компонента лактозу, а бифидогенные свойства должны обеспечивать естественные стимуляторы — олигосахариды.

Такая возможность в настоящее время имеется. Фермент β -галактозидаза, наряду с гидролизом лактозы, катализирует синтез бифидогенных олигосахаридов, т. е. обладает трансгликозирующим действием. Использование β -галактозидазы дает основание и перспективу создания заменителей, максимально приближенных к женскому молоку по этому важному показателю состава.

Исключение лактозы из состава заменителей женского молока оправдано лишь при искусственном вскармливании детей, страдающих непереносимостью лактозы. При тяжелом наследственном заболевании — галактоземии дети не могут усваивать галактозу вследствие снижения активности галактозо-1-фосфатуридил-трансферазы, катализирующей превращение производных галактозы в глюкозу. Галактоза, накапливается в организме, вызывает поражение головного мозга, печени и других органов, что может привести к слепоте, умственной отсталости и психическим заболеваниям. Для детей, страдающих непереносимостью лактозы, разрабатывают специальные заменители молока матери,

в которых вместо лактозы вводят другие сахара. Такие продукты создают на основе методов гель-фильтрации и сорбционной технологии с использованием ионообязывающих смол («Сферосил»).

Непереносимость лактозы может быть следствием отсутствия или низкой активности β -галактозидазы у детей с хроническими заболеваниями желудочно-кишечного тракта, перенесших дизентерию и другие заболевания. Для вскармливания таких детей помимо безлактозных смесей производят низколактозные. Существенно снизить содержание лактозы можно путем диафильтрации, а также гидролиза лактозы при внесении свободной β -галактозидазы или иммобилизованной на инертном носителе — целлюлозе или кремнеземе («Галактосил»).

Большое распространение получили так называемые «кислые» смеси, в которых лактоза частично сбраживается молочнокислыми и бифидобактериями. К ним относятся кефир, ацидофильные смеси, «Бифивит» и др.

Коррекция минерального состава

Как было сказано выше, общее количество минеральных веществ в коровьем молоке в 3-4 раза выше, чем в женском. Соотношения минеральных компонентов также различны.

Корректировку минерального состава молочных смесей обычно проводят в два этапа. На первом этапе снижают общее содержание минеральных веществ путем внесения в молочную основу концентратов сывороточных белков, степень деминерализации достигает 80-90%. На втором этапе минеральный состав заменителей проводят в соответствие с потребностями новорожденных, добавляя недостающие количества калия, натрия, кальция, магния, меди и железа в виде цитратов, фосфатов, сульфатов, карбонатов, хлоридов и т. п. При разработке рецептур заменителей необходимо учитывать содержание серы и хлора, следя за тем, чтобы их количество не превышало соответствующих показателей женского молока.

Следует отметить, что при коррекции минерального, углеводного и белкового составов важно соблюдать, чтобы осмолярность заменителей была близка к женскому молоку — 290-300 мосм/л. При такой осмолярности заменителей достигается нормальная водно-солевая нагрузка на выделительную систему ребенка.

Снизить общее содержание минеральных веществ можно путем электродиализа используемых в смесях концентратов сывороточных белков, полученных при ультрафильтрации. Однако при электродиализе отделяются только минеральные компоненты, находящиеся в ионизированном состоянии. Скорость и полнота их выведения зависят от напряженности электрического поля, природы и величины заряда ионов, вязкости среды и других причин. При электродиализе в первую очередь удаляются ионы калия и натрия, труднее — ионы кальция и магния. Коллоидный фосфат кальция лишь частично может быть удален при сдвиге реакции среды в кислую сторону. Деминерализация с помощью электродиализа позволяет снизить общее содержание минеральных веществ в концентратах сывороточных белков на 70-75%, но удаление отдельных компонентов минерального состава происходит неравномерно.

Более высокий уровень деминерализации (до 90%) можно получить диафильтрацией концентратов сывороточных белков. При этом в равной степени удаляются ионизированные и неионизированные компоненты. Желаемый уровень деминерализации достигается разбавлением концентратов водой в нужной пропорции.

Процесс диафильтрации можно использовать для деминерализации не только концентратов сывороточных белков, но и обезжиренного молока. Для проведения диафильтрации не требуется специального оборудования, так как ее проводят на тех же ультрафильтрационных установках, что и при получении концентратов сывороточных белков.

Коррекция витаминного состава

Коровье молоко содержит все витамины, но их количество непостоянно и недостаточно для удовлетворения потребностей новорожденных детей в этих незаменимых факторах питания. В заменителях женского молока витаминный состав определен рекомендациями и нормативами.

Масляные эмульсии жирорастворимых витаминов А, D и Е вводят в молочную основу заменителей вместе с растительным маслом перед гомогенизацией.

Препараты водорастворимых витаминов группы В, аскорбиновую кислоту и витамины РР вводят в сгущенную молочную основу перед сушкой. При производстве жидких заменителей их

можно добавлять одновременно с внесением растительного масла и жирорастворимых витаминов.

Необходимо обеспечить равномерное распределение витаминов в продукте, при тепловой обработке смесей надо учитывать термолабильность и окисляемость некоторых витаминов, например аскорбиновой кислоты.

Снижение буферной емкости заменителей женского молока. Все заменители женского молока имеют существенный недостаток — высокую буферную емкость в 3-4 раза превышающую буферную емкость женского молока. Высокая буферная емкость заменителей женского молока является причиной напряженной деятельности пищеварительных желез новорожденных, так как от ее величины зависит количество соляной кислоты, выделяемой желудком для получения необходимого рН желудочного содержимого как при естественном, так и искусственном вскармливании.

Несоответствие буферных свойств женского молока и его заменителей обусловлено прежде всего высокой буферностью казеина коровьего молока, который связывает в 5 раз больше ионов водорода, чем такое же количество казеина женского молока. Буферная емкость зависит от концентрации белков, цитратов, фосфатов и других компонентов буферной системы, а также от способов коррекции белкового и минерального состава заменителей. При производстве заменителей женского молока нужно отказаться от введения цитратов калия и натрия для изменения характера сгустка при коагуляции казеина. Цитраты увеличивают и без того высокую буферную емкость заменителей примерно на 25%. Деминерализация молочной основы на 50-60% позволяет уменьшить буферную емкость на 20-25%. Снизить буферную емкость на 8-10% можно, используя гидролизованный казеин.

Значительно уменьшить буферную емкость можно при снижении общего содержания белка в молочных смесях до 1,5% и казеина до 30-34% (вместо обычных 40%), при снижении содержания кальция и фосфора до 30-50%, соответственно. Буферная емкость смеси составит в этом случае 26-27 мл/100 мл, т. е. только вдвое выше, чем в женском молоке. Такой результат следует считать вполне удовлетворительным.

Приложение

Список публикаций по теме

1. Астрюхина, И. И. Анализ свойств молочных смесей при их разведении водами разного типа / И. И. Астрюхина, Н. А. Белоконова, Р. П. Лелекова // 69 Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и студентов с международным участием «Актуальные вопросы современной медицинской науки и здравоохранения». – Екатеринбург, 2014. – С. 283-285.

2. Характеристика состава и свойств смесей для искусственного вскармливания при разведении питьевой водой разного типа / Н. А. Белоконова, Н. Е. Санникова, Т. В. Бородулина [и др.] // Вопросы детской диетологии. – 2015. – Т. 13, № 2. – С. 17-21.

3. Громова, О. А. Значение дефицита кальция в педиатрии и пути его коррекции // Вопросы современной педиатрии. – 2007. – № 6(2). – С. 82-87.

4. Дефицит кальция и остеопенические состояния у детей: диагностика, лечение, профилактика // Научно-практическая программа Союза педиатров России. – М. : Международный фонд охраны здоровья матери и ребенка, 2006. – 48 с. – <http://grweb.su/portfolio/mali/pdf/Ca.pdf>.

5. Буферная емкость молочных смесей, восстановленных разными типами питьевых вод / О. И. Каргина, Н. А. Белоконова, Е. Ю. Тиунова [и др.] // Вопросы питания. – 2016. – № 3. – с. 91-96.

6. Мазурина, Е. М. Нарушения обмена кальция у детей первых трех лет жизни : автореф. дис. ...канд. мед. наук. – М., 2005. – 26 с. – <http://medical-diss.com/medicina/narusheniya-obmena-kaltsiya-u-detey-pervyh-treh-let-zhizni-pri-nevrologicheskoy-patologii#ixzz4WwHBBHgT>.

7. Национальная программа оптимизации вскармливания детей первого года жизни в РФ. – М., 2011. – http://polped.ucoz.ru/nasprogramma_2011.pdf 2.

8. Роль ионов кальция в коллоидной стабильности мицелл казеина / А. М. Осинцев, В. И. Брагинский, О. Ю. Лапшакова, А. Л. Чеботарев // Техника и технология пищевых производств. – 2009. – № 1. – С. 63–67.

9. Покусаева, О. С. Мочекаменная болезнь у детей: состояние проблемы / О. С. Покусаева, Н. С. Журавлева // Сборник статей II Международной (72 Всероссийской) научно-практической кон-

ференции молодых ученых и студентов. «Актуальные вопросы современной медицинской науки и здравоохранения». – Екатеринбург. – Т. 2. – с. 738-743.

10. Покровский, В. М. Физиология человека / В. М. Покровский, Г. Ф. Коротько. – М. : Медицина, 2007. – 656 с.

11. Ребров, В. Г. Витамины, макро- и микроэлементы / В. Г. Ребров, О. А. Громова – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 954 с.

12. Global Standard for the Composition of the Infant Formula: Recommendations of an ESPGHAN Coordinated International Expert Group / B. Koletzko, S. Baker, G. Cleghorn [et al.] // J Pediatr Gastroenterol Nutr. – 2005. – Vol. 41(5). – P. 584-599.

13. Relationship of Human Milk pH During Course of Lactation to Concentrations of Citrate and Fatty Acids / F. Morriss, E. Brewer, S. Spedale [et al.] // Pediatrics. – 1986. – Vol. 78 (3). – P. 458-464.

14. Диффузия минерального состава молочных смесей через полупроницаемую мембрану в сравнении с грудным молоком и модельным раствором / Н. А. Белоконова, Е. Ю. Ермишина, Н. А. Наронова, Т.В. Бородулина // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2018. – Том 8, № 1. – С.115-121.

15. Определение коэффициентов диффузии и размеров частиц в восстановленных молочных смесях / Е. Ю. Ермишина, Н. А. Белоконова, Н. А. Наронова, Т. В. Бородулина // Успехи современного естествознания. – 2018. – Т.4. – С. 23-28.

16. Определение содержания кальция, магния в диффузате молочных смесей Малютка 1 и Малютка 2 / Е. А. Белканова, А. П. Мещерякова, Н. А. Белоконова, Е. Ю. Ермишина // Актуальные вопросы современной медицинской науки и здравоохранения : III МНПК молодых ученых и студентов. – 2018. – Т.2. – С.583-588.

4. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ. УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ

Известно, что эффективность вскармливания ребенка во многом зависит от состава грудного молока или адаптированной молочной смеси при смешанном и искусственном вскармливании. Индивидуальный подбор адаптированной молочной смеси должен обеспечить оптимальный рост и развитие ребенка [1]. Состав молочных смесей в России регламентирует ГОСТ 30626-98 по органолептическим показателям, содержанию белка, жира, кислотности [2]. В литературе имеются данные, которые указывают на необходимость оптимизации содержания органических и минеральных веществ с тем, чтобы максимально приблизить состав смесей к материнскому молоку [3, 4].

Ссылки на литературные источники:

1. Детское питание : Руководство для врачей ; 3-е изд. перераб. и доп. / Под ред. В. А. Тутельяна, И. Я. Коня. – М. : ООО «Издательство «Медицинское информационное агентство», 2013. – 744 с.
2. ГОСТ 30626-98 «Продукты сухие молочные для детского питания».
3. Санникова, Н. Е. Современные возможности диетотерапии для профилактики и коррекции дефицита кальция у детей раннего возраста / Н. Е. Санникова, О. В. Стенникова // Вопросы современной педиатрии. – 2007. – Т.6, № 1. – С. 29-34.
4. Бородулина, Т. В. Инновации в питании как фактор снижения риска алиментарно-зависимых заболеваний у детей раннего возраста / Т. В. Бородулина, Н. Е. Санникова, Л. Н. Малямова // Вопросы современной педиатрии. – 2011. – № 4. – С. 73-76.

Цель работы

Анализ состава и свойств молочных смесей для искусственного вскармливания детей.

Объекты исследования: сухие детские молочные смеси, разные типы питьевых вод.

Типы воды для разведения смесей	Наименование смеси			
	Молочная смесь № 1	Молочная смесь № 2	Молочная смесь № 3	Молочная смесь № 4
1. Дистил. вода				
2. Кипяч.в/провод.				
3. «Ново-Курьинская»				
4. «Угорская»				
5. «Архызик»				

Примечание: данные о товарных продуктах и производителях следует перечислить в отдельных таблицах.

Экспериментальная часть (общие сведения)

Учебную группу студентов, выполняющих исследовательскую работу, преподаватель делит на подгруппы по 2-3 человека. В одной учебной группе должно быть четыре подгруппы (Г1, Г2, Г3, Г4).

По решению преподавателя задания могут быть следующими:

- на учебную группу выдается четыре разных сухих детских молочных смесей; каждая подгруппа изучает одну молочную смесь, восстановленную дистиллированной водой и питьевой водой разного типа (или разных торговых марок);

- на учебную группу выдается две разных сухих детских молочных смесей; две подгруппы изучают одну молочную смесь, восстановленную дистиллированной водой и питьевыми водами разного типа (или разных торговых марок).

На УИРС отводится три лабораторных занятия, в ходе которых каждая группа должна выполнить все необходимые измерения и оформить результаты работы соответствующим образом

Оформление результатов исследовательской работы

По согласованию с преподавателем отчет может быть один на группу или подгруппу (с указанием ФИ в списке работ). Титульный лист — см. приложение 1.4.

Отчет должен предоставляться в бумажном и электронном виде и включать:

- литературный обзор по темам (см. приложение 1.1-1.3);
- цель работы;
- объекты исследования, приборы, методы и методики исследования;
- полученные экспериментальные данные;
- выводы по полученным экспериментальным данным;

- приложения;
- шрифт Times New Roman, кегль (размер) 12, поля слева, справа, сверху и снизу 25 мм, расстояние между строк — полуторный интервал, красная строка 1 см. Выравнивание текста по ширине страницы;
- электронный вариант должен быть сохранен в формате Microsoft Word в формате.doc.;
- все рисунки, графики, фотографии, уравнения и т. д. должны быть подписаны и пронумерованы по тексту. Выравнивание рисунков по центру страницы без отступа;
- литературные ссылки проставляются в квадратных скобках (например, [1], [2]), нумеруются по мере упоминания.

Примеры:

1. Грэг, А. А. Воспоминания. М. : Изд-во ИЛ, 1989. – 123 с. (Книга)
2. Миркина, С. Т. Один из величайших ученых современности // Вестник Моск. Ун-та. Сер. Химия, 1995. – Т.12. – Вып.5. – С. 12-19. (Статья в журнале)
4. Петров, П. Ю. Межмолекулярные взаимодействия / П. Ю. Петров, Р. О. Сидорова // Сб. : Координационные соединения. – М. : Высшая школа, 1999. – С. 23-45. (Книга)
5. Дохторов, В. С. Особенности реакций циклоприсоединения : Дисс. ... д.ф-м.н. – М. : ИНЭОС АН СССР, 1986. – 235 с. (Диссертация)

Презентация (общие рекомендации):

не более 10 слайдов: 1 — название, 2, 3 — обоснование (актуальность — из литобзора), 3 — цель и методы, 4, 5 — теория (сущность методологии — по лекционному материалу), 6, 7, 8 — экспериментальные данные.

Название файлов (реферат, презентация) включает следующую информацию: группа — фамилия и имя авторов — название работы. Например: «ОП 202 Астрыхина И_ Молочные смеси».

Порядок выполнения экспериментальных работ

4.1. Приготовление (восстановление) молочной смеси

1.1. Получить у преподавателя сухую детскую молочную смесь (МС) и питьевую воду. Название молочной смеси и воды надо записать в тетрадь.

- 1.2. Прочитать инструкцию по приготовлению смеси на упаковке.
- 1.3. По пропорции рассчитать массу сухой навески для приготовления смеси, объемом 40 мл.
- 1.4. Взять стакан на 100 мл. Взвесить в него навеску.
- 1.5. К навеске добавить 40 мл дистил. воды, хорошо перемешать стеклянной палочкой, оставить на 10-15 минут (МС № ...).
- Измерить объем полученной смеси.
- 1.6. Занести данные в табл. 1.

Таблица 1

МС	Название	Рекомендации по приготовлению (от производителя)	Масса навески (г) для приготовления 40 мл	Объем приготовленной смеси, мл
МС 1				
МС 2				
МС 3				
МС 4				

4.2. Определение pH и буферной емкости

2.1. Измерить pH приготовленной МС (перед измерениями прочитайте инструкцию к прибору — см. методику определения и инструкцию к прибору в приложение 2). Полученные значения занести в таблицу 2.1. и 2.2.

2.2. Приготовленную МС разделить на 2 равные части (по объему). К одному объему (примерно 20 мл, но надо измерить точнее) добавить 1 мл 0,1N раствора NaOH, к другому — 1 мл 0,1 N раствора HCl хорошо перемешать и измерить pH.

2.3. Рассчитать буферную емкость по кислоте и по основанию (см. конспект лекций за 1-ый курс). Полученные данные запишите в таблицы 2.1. и 2.2.

Таблица 2.1

Физико-химические показатели молочных смесей, приготовленных на дистиллированной воде

Наименование МС	pH	pH п.доб. кислоты	pH п.доб. щелочи	В _к , ммоль экв/л	В _о , ммоль экв/л
МС 1					
МС 2					
МС 3					
МС 4					
Дистил. вода					

Выводы:

Таблица 2.2

**Физико-химические показатели молочных смесей,
приготовленных на питьевой воде**

Наименование МС	рН	рН п.доб. кислоты	рН п.доб. щелочи	В _к , ммоль экв/л	В _о , ммоль экв/л
МС 1					
МС 2					
МС 3					
МС 4					
Питьев. вода					

Выводы:

4.3. Определение электропроводности

Перед измерениями прочитайте инструкцию к прибору (приложение 3).

3.1. В пальчиковый стакан поместить примерно 20 мл дистиллированной воды. Важно, чтобы вода была выше рамки кондуктометра, после погружения электрода. Если показания кондуктометра более 3 мкСм/см, то воду надо заменить.

3.2. В пальчиковый стакан поместить 20мл приготовленной МС. Важно, чтобы смесь была выше рамки кондуктометра, после погружения электрода. Отмойте электрод дистиллированной водой до значения — не более 3 мкСм/см.

Полученные значения занести в таблицу 3.

4.4. Определение вязкости молочных смесей

Метод 1

Мерной пипеткой на 10 мл осуществить забор исследуемой жидкости, зафиксировать время вытекания 10 мл жидкости. Определение повторите 3-5 раз. Среднее значение запишите в таблицу 4.

Метод 2

Мерной пипеткой на 10 мл осуществить забор исследуемой жидкости, зафиксировать объем жидкости, вытекающий за 10 сек. Определение повторите 3-5 раз. Среднее значение запишите в таблицу 4.

Метод 3

Осуществить забор жидкости объемом 10 мл и зафиксировать

время вытекания жидкости от метки до метки (см. методику работы с вискозиметром — ПРИЛОЖЕНИЕ 5). Определение повторите 3-5 раз. Среднее значение запишите в таблицу 4.

Обработка экспериментальных данных

Вязкость рассчитывается по формуле:

$$\eta = \eta(\text{воды}) \cdot \frac{t}{t(\text{воды})} \cdot \frac{\rho}{\rho(\text{воды})},$$

где $t(\text{воды})$ — время истечения эталонной жидкости;

t — время истечения исследуемой жидкости;

$\rho(\text{воды})$ — плотность эталонной жидкости;

ρ — плотность исследуемой жидкости

Таблица 4

Название жидкости		Метод 1	Метод 2	Метод 3		Плотность (г/мл)		Метод 1	Метод 2	Метод 3
Дистилл. вода	t_0				ρ_0	1	η_0	1,005	1,005	1,005
МС 1	t				ρ		η			
МС 2	t				ρ		η			
МС 3	t				ρ		η			

4.5. Определение степени дисперсности (или устойчивости при добавлении электролитов)

5.1. К 10 мл (или 5мл) приготовленной смеси добавить 40(или 45) мл дистиллированной воды, перемешать, перелить в цилиндр или пальчиковый стаканчик, через 10 минут слить 10 мл сверху, добавить n г(по указанию преподавателя) хлорида натрия, перемешать, поместить в кювету и измерять светопропускание на КФК или СФ при длине волны 400 нм. Данные занести в табл.5.1.

5.2. К 10 мл приготовленной смеси добавить 40 мл питьевой воды, перемешать, перелить в цилиндр или пальчиковый стаканчик, через 10 минут слить 10 мл сверху, добавить n г(по указанию преподавателя) хлорида натрия, перемешать, поместить в кювету и измерять светопропускание на КФК или СФ при длине волны 400 нм. Данные занести в табл. 5.2.

Таблица 5.1

Величина светопропускания в системах, приготовленных на дистиллированной воде при условиях: $\lambda=400\text{нм}$, кюв =..... мм, прибор.....

Объекты	$t_1=.....\text{мин.}$	$t_2=.....\text{мин.}$	$t_3=.....\text{мин.}$	$t_4=.....\text{мин.}$	$t_5=.....\text{мин.}$
МС 1					
МС 2					
МС 3					
МС 4					

Выводы:

Таблица 5.2

Величина светопропускания в системах, приготовленных на питьевой воде при условиях: $\lambda=400\text{нм}$, кюв =..... мм, прибор.....

Объекты	$t_1=.....\text{мин.}$	$t_2=.....\text{мин.}$	$t_3=.....\text{мин.}$	$t_4=.....\text{мин.}$	$t_5=.....\text{мин.}$
МС 1					
МС 2					
МС 3					
МС 4					

Выводы:

4.6. Определение скорости диффузии ионов и КДС

Получите специальную установку. Во внешний стаканчик налейте 100 мл восстановленной молочной смеси, приготовленной по п.1. Опустите внутренний стаканчик (с закрепленным внизу фильтром). По стенке внутреннего стакана налейте 50 мл дистиллированной воды, электропроводимость которой предварительно измерена. Через 30 мин надо слить раствор, измерить объем и определить содержание кальция и магния трилонометрическим методом, натрия, калия потенциометрическим методом и фосфатов спектрофотометрическим методом (см. приложения № 8, 5.1, 5.2, 6).

Данные занесите в таблицу 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5.

Таблица 6.1

Диффузия ионов через мембрану: содержание ионов во внутреннем цилиндре, скорость диффузии ионов. МС приготовлена на дистиллированной воде

Объекты	Ca^{2+} , мг/л	VdCa^{2+} , мг/л	Mg^{2+} , мг/л	VdMg^{2+} , мг/л	K^+ , мг/л	VdK^+ , мг/л	Na^+	VdNa^+	P	Vd P
МС 1										
МС 2										

МС 3										
МС 4										

Выводы:

Таблица 6.2 (или 6.3, 6.4, 6.5)

Диффузия ионов через мембрану: содержание ионов во внутреннем цилиндре, скорость диффузии ионов. МС приготовлена на питьевой воде (указать тип воды или торговую марку)

Объ- екты	Ca ²⁺ , мг/л	ВдCa ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л	ВдMg ²⁺ , мг/л	K ⁺ ,мг/л	Вд- K ⁺ ,мг/л	Na ⁺	ВдNa ⁺	P	Вд P
МС 1										
МС 2										
МС 3										
МС 4										

Выводы:

4.7. Определение показателей состава и свойств питьевой воды

7.1. Освоить методики по определению щелочности, кальциевой и магниевой жесткости (см. приложения 8, 9) и определить эти показатели в питьевой воде. Определить рН и электропроводность (см. приложение 2, 3).

7.2. Полученные экспериментальные данные записать в таблицу 7.

Таблица 7

Показатели состава воды разного типа

Тип воды / показатели в различных смесях	Дистиллированная вода	Питьевые воды разного типа	
		1	2
рН			
Электропроводимость, мкСм/см			
Щ, моль/л	Отсут.		
Ca ²⁺ , ммоль/л	Отсут.		
Mg ²⁺ , ммоль/л	Отсут.		

4.8. Определение минерального состава сухих молочных смесей

8.1. Взвесить пустой тигель. Взвесить 5 г сухой молочной смеси.

8.2. Прокалить навеску при 8000С 2 часа, охладить, взвесить и определить массу прокаленной навески.

8.3. В тигель добавить 0,25 мл концентрированной соляной кислоты, растворить осадок, перелить в мерную колбу на 500 мл. Довести объем до метки.

8.4. Определить в растворе содержание кальция и магния трилонометрическим методом, натрия, калия потенциометрическим методом и фосфатов спектрофотометрическим методом (см. приложения 6.1, 6.2, 7 соответственно).

4.9. Методика определения содержания ионов Fe^{2+} трилонометрическим методом

10 мл исследуемого раствора Р1 (или 20 мл Р2) нагреть до 40-50°C, добавить 20 мл ацетатного буфера, несколько кристаллов индикатора криленоловый оранжевый. Титровать из бюретки трилоном Б (0,01н) до перехода окраски сине-фиолетовой в желтую. Опыт повторить дважды. По среднему объему трилона Б, пошедшего на титрование, рассчитать содержание ионов Fe^{2+} в растворе. Данные занесите в табл. 8.

$$(\text{Fe}) = (\text{Стр} \cdot V_{\text{тр}} / V_{\text{а}}) \cdot 28 \cdot 1000 \text{ (мг/л)}$$

Таблица 8

№	Наименование пробы	V _а , мл	V трилона, мл	Концентрация железа, мг/л		Примечание
1	Р 1			Теоретич.	Эксперим. знач.	
2	Р 1					
3	Р 2					
4	Р 2					
5	РЗ...и т.д					

4.10. Определение содержания железа в растворе спектрофотометрическим методом

Сущность метода состоит во взаимодействии растворенного железа с сульфосалициловой кислотой и измерении оптической плотности образующихся при этом окрашенных растворов. Чувствительность метода — 0,5 мкг в пробе.

Построение градуировочного графика

1. В шесть мерных колб вместимостью по 50 см³ вводят пипеткой 1, 3, 5, 10, 15, 20 см³ стандартного раствора, содержаще-

го 1 мг/дм^3 (1 мкг/см^3) железа, что соответствует 1, 3, 5, 10, 15 и 20 мкг железа, добавляют по 2 см^3 концентрированной соляной кислоты и очищенной водой доливают до 30 см^3 . Затем в каждую колбу вливают по $0,5 \text{ см}^3$ раствора сульфосалициловой кислоты, тщательно перемешивают, добавляют по 15 см^3 раствора аммиака с массовой долей 10%, доводят очищенной водой до метки и вновь перемешивают. Получается серия окрашенных в желто-коричневый цвет растворов.

Одновременно готовят 3-4 контрольных раствора тех же реактивов, но без стандартного раствора железа. Измеряют оптическую плотность контрольных растворов (A_k) на фотоколориметре со светофильтром с областью светопропускания 440 нм в кюветах 50 или 100 мм в сравнении с дистиллированной водой. Из полученных результатов вычисляют среднее арифметическое значение (A_k).

Также измеряют оптическую плотность (A) каждого окрашенного стандартного раствора в сравнении с дистиллированной водой.

3. По экспериментальным данным, полученным по п. 1, строят график. На оси абсцисс откладывают количества введенного железа (мкг), а по оси ординат соответствующие этим количествам железа значения оптической плотности (A) минус контрольные значения (A'_k) т. е. величины $(A - A'_k)$ и $(A - A'_k)$. По точкам проводят прямую методом наименьших квадратов. Допускается вычисление результатов с помощью множителей, которые являются средними арифметическими значениями из величин, определенных по формулам.

$$\frac{C}{A - A'_k} \text{ и } \frac{C}{A - A'_k} \quad (3, 4),$$

где C — количество железа, мкг в пробе;

A — соответствующая этому количеству величина оптической плотности;

$A_k - A'_k$ — среднее значение оптической плотности контрольных растворов.

Из полученных значений вычисляют среднее арифметическое. На эту величину в дальнейшем следует умножать значения оптической плотности минус контрольные, получая содержание железа (мкг) в пробе.

Проведение анализа

В пробу приливают 0,5 см³ раствора сульфосалициловой кислоты, перемешивают, вливают 15 см³ раствора аммиака с массовой долей 10%, доливают очищенной водой до метки и вновь тщательно перемешивают.

Оптическую плотность раствора (A_x) измеряют на фотоколориметре со светофильтром с областью светопропускания 440 нм в сравнении с дистиллированной водой.

Оптическую плотность (A'_x) измеряют на фотоколориметре со светофильтром с областью светопропускания 440 нм в сравнении с дистиллированной водой.

Обработка результатов анализа

1) Пользуясь соответствующим градуировочным графиком, получают содержание железа в колориметрируемой пробе. Для этого из оптических плотностей растворов пробы (A_x) и (A'_x) вычитают оптические плотности контрольных растворов (A_k) или (A'_k). Полученные разности, т. е. ($A_x - A_k$) или ($A'_x - A'_k$) находят по оси ординат соответствующего градуировочного графика и по ним содержание железа (C_p) в пробе.

Концентрацию железа (Fe) в микрограммах на кубический дециметр вычисляют по формуле:

$$(Fe) = \frac{C_p 1000}{V}, \quad (5)$$

где C_p — содержание железа в пробе, мкг, получаемое по градуировочному графику;

V — объем пробы воды, отобранной для анализа, см³.

2) Допустимые погрешности результата определения железа сульфосалицилатным методом с доверительной вероятностью $P = 0,95$ указаны в таблице 1.

Таблица 1

Содержание железа в пробе, мкг	0,2 - 0,5	0,5 - 1,0	1,0 - 2,0	2,0 - 5,0
Погрешность определения, %	20 - 10	10 - 5	5 - 3	3 - 2

Результаты определений округляют до десятых долей числа.

Определение содержания железа в растворе спектрофотометрическим методом можно проводить с ортофенантролином. Методика приведена в приложении 10.

Приложения

Приложение 4.1

№	Тема литературного обзора	Студенты, гр.
1	Методика измерения и биологическое значение показателя, состав и свойства – жиры	
2	Методика измерения и биологическое значение показателя, состав и свойства – белки	
3	Методика измерения и биологическое значение показателя, состав и свойства – влажность	
4	Методика измерения и биологическое значение показателя, состав и свойства – индекс растворимости	
5	Методика измерения и биологическое значение органолептических показателей	
6	Витамин А: методика измерения по ГОСТ, строение, состав, биологическое значение	
7	Витамин С: методика измерения по ГОСТ, строение, состав, биологическое значение	
8	Витамин Е: методика измерения по ГОСТ, строение, состав, биологическое значение	
9	Витамин В1: методика измерения по ГОСТ, строение, состав, биологическое значение	
10	Витамин В2: методика измерения по ГОСТ, строение, состав, биологическое значение	
11	Показатель, характеризующий суммарные свойства молочных смесей: осмоляльность – значение, измерение, нормирование	
12	Производители молочных смесей, требования к молочной продукции, мировые бренды	
13	Проблемы искусственного вскармливания младенцев	

Приложение 4.2

№	Тема литературного обзора	Студенты гр.
1	Биологическая роль кальция в организме. Содержание кальция в организме взрослых и детей. Содержание кальция в биологических жидкостях. Влияние различных факторов на изменение содержания элемента в биологических жидкостях. Методики определения содержания кальция в биологических жидкостях	
2	Биологическая роль магния в организме. Содержание магния в организме взрослых и детей. Содержание магния в биологических жидкостях. Влияние различных факторов на изменение содержания элемента в биологических жидкостях. Методики определения содержания магния в биологических жидкостях	

3	Биологическая роль фосфора в организме. Содержание фосфора в организме взрослых и детей. Содержание фосфора в биологических жидкостях. Влияние различных факторов на изменение содержания элемента в биологических жидкостях. Методики определения содержания фосфора в биологических жидкостях	
4	Соотношение кальция и магния, кальция и фосфора в биологических жидкостях и твердых тканях организма. Возрастные изменения и развитие патологий (по публикациям в печати)	
5	Содержание кальция, магния, фосфора в продуктах питания. Биодоступность кальция, магния, фосфора в различных продуктах питания. Оптимизация питания детей и взрослых	
6	Лекарственные препараты для корректировки содержания кальция, магния, фосфора в организме	
7	Проблемы и патологии (по материалам конференций в УГМУ)	

Приложение 4.3

№	Тема литературного обзора	Студенты, гр.
1	Биологическая роль железа в организме. Содержание железа в биологических жидкостях. Влияние различных факторов на изменение содержания элемента в биологических жидкостях	
2	Методики определения содержания железа в биологических жидкостях	
3	Возрастные изменения и развитие патологий. Содержание железа в организме взрослых и детей	
4	Содержание железа в продуктах питания. Биодоступность железа в различных продуктах питания. Оптимизация питания детей и взрослых	
5	Лекарственные препараты для корректировки содержания железа в организме взрослых и детей	
6	Проблемы и патологии (по материалам конференций в УГМУ)	

**ФГБОУ ВО
«Уральский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения Российской Федерации**

Кафедра общей химии

Учебно-исследовательская работа студентов на тему:
«НАЗВАНИЕ ТЕМЫ»

Выполнили: **студенты гр. ОП-101**
ФИО (всех студентов)
Научный руководитель: **степень,**
должность, ФИО преподавателя

Екатеринбург, год

Определение величины рН методом потенциометрии

Метод потенциометрии — измерение ЭДС гальванической цепи (рН раствора), состоящей из индикаторного и вспомогательного электродов, опущенных в исследуемый раствор. При этом различают прямую потенциометрию, позволяющую определять концентрацию свободных ионов гидроксония в водном растворе (рН), и потенциометрическое титрование, при котором устанавливается общее содержание кислых слабоионизирующих продуктов обмена. Потенциометрическое определение рН растворов проводят с помощью потенциометра со стеклянным и хлорсеребряным электродами.

Ход измерения: рН

Включите прибор в сеть на 220 В и дайте прогреться примерно 20 минут. После этого промойте электроды дистиллированной водой, осушите фильтровальной бумагой, погрузите их в исследуемый раствор и отметьте показания на шкале прибора.

Инструкция по эксплуатации рН-150МИ

1. Включить прибор в электрическую сеть за 10 минут до начала измерений.
2. Промыть электрод дистиллированной водой ДО рН = 5,2-5,6.
3. Осушить его фильтровальной бумагой.
4. Для измерения необходимо выбрать режим работы — «измерение» — основной режим работы. При необходимости кнопкой выбор следует установить режим «рН» или «mv». В правой части дисплея высветится символ «рН» или «MV».
5. Погрузить электрод в стакан с анализируемым раствором. Выдержать 3 минуты.
6. Записать с дисплея показания прибора.
7. Убрать раствор, промыть электрод дистиллированной водой до рН = 5,2-5,6 и оставить его в стакане с дистиллятом.

Измерение электропроводимости методом кондуктометрии

Кондуктометрия — физико-химический метод исследования, основанный на измерении электрической проводимости жидких сред. Электрическая проводимость растворов определяется концентрацией свободных ионов. Повышение электрической проводимости указывает на увеличение свободных ионов, уменьшение — на то, что их концентрация падает.

Ход измерения

Измерять электропроводимость лучше в пальчиковых стаканчиках (см. инструкцию к прибору). Можно измерять электропроводимость в произвольном объеме раствора — примерно половина стаканчика. Важно, чтобы раствор был выше рамки кондуктометра, после погружения электрода. Поместите электрод в раствор и включите прибор. Дайте прибору прогреться 3 минуты. Выполните измерение (см. инструкцию).

Обратите внимание в каких единицах измеряет прибор! В таблицу нужно внести данные в мкСм/м.

После измерения электропроводимости — измерить в этом же стаканчике pH.

Инструкция по работе на кондуктометре анион-7020

1. Включить прибор в сеть 220 в.
2. Промыть датчик дистиллированной водой. Осушить фильтровальной бумагой.
3. Погрузить датчик в стакан с исследуемой жидкостью, чтобы щель датчика была закрыта раствором.
4. Нажать кнопку **вкл.** — зафиксировать показания прибора.
5. Пынуть датчик из раствора. Промыть его дистиллированной водой. Обсушить фильтровальной бумагой.
6. Отключить прибор.

Порядок работы на КФК-3

1. Кювету с «холостой пробой» (хп). установить в гнездо.
2. Установить кювету с х.п. в световой пучок (рукоятка влево до упора).
3. Установить длину волны. Длина волны высветится на верхнем табло.
4. При закрытой крышке нажать «г» (на цифровом табло слева от мигающей запятой высветится символ «г»).
5. Нажать клавишу «е» — оптическая плотность; «п» — светопропускание (слева от запятой высветится символ «е» или «п», справа — $0,000+0,002$ или $100,0+0,2$).
6. Если отсчеты $0,000+0,002$ установились с большим отклонением, снова нажать «г», «п» или «е», соблюдая паузу 3-5 сек.
7. Открыть крышку, нажать клавишу «ноль».
8. Закрыть крышку, нажать «е» или «п».
9. В световой пучок ввести исследуемый раствор.
10. Справа от мигающей запятой высветится результат.
11. Для следующего замера повторить все операции.

Определение вязкости молочных смесей капиллярным вискозиметром

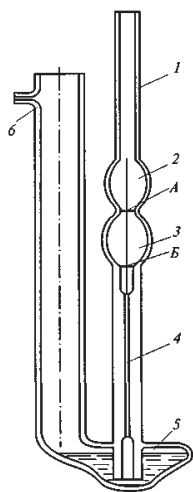


Рис. 1. Вискозиметр
Оствальда

Вязкость определяют с помощью приборов, называемых вискозиметрами. Одним из простых приборов является капиллярный вискозиметр Оствальда (рис. 1).

Капиллярный вискозиметр представляет собой U-образную стеклянную трубку. Одним коленом является широкая трубка с резервуаром 5. Другое колено имеет два сферических расширения 2 и 3 и капилляр 4. Выше и ниже расширения 3 нанесены метки а и б. Определение коэффициента вязкости с помощью капиллярного вискозиметра основано на методе сравнения времени протекания через капилляр одинаковых объемов эталонной и исследуемой жидкостей. Определение коэффициента вязкости с помощью капиллярного вискозиметра основано на методе сравнения времени протекания через капилляр одинаковых объемов эталонной и исследуемой жидкостей. Вначале заполняют вискозиметр водой, имеющей ко-

эффициент вязкости (η), и измеряют время протекания t_0 объема воды V , заключенного между метками а и б правого колена вискозиметра. Затем измеряют время истечения такого же объема исследуемой молочной смеси (t) и по уравнению рассчитывают ее вязкость (η):

$$\eta = \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{t}{t_0} \cdot \eta_0 \quad (1),$$

где ρ — плотность исследуемой молочной смеси, г/см³;

ρ_0 — плотность воды, г/см³;

t — время истечения молочной смеси, сек.;

t_0 — время истечения воды, сек.;

η_0 — вязкость воды.

Вязкость воды (η_0) рассчитывают по следующей формуле:

$$\eta_0 = k \cdot t \cdot \rho \quad (2),$$

где k — постоянная вискозиметра = 0,1 мм²/с²;

t — время истечения воды;

ρ — плотность воды, г/см³.

Методика определения натрия

1. Подготовка электрода (электрод в белом шкафу)

Электрод извлечь из упаковки, снять защитный колпачок, поместить рабочую мембрану электрода в раствор хлористого натрия с концентрацией 0,01 моль/дм³ и выдержать в нем не менее 24 час. Перед проведением измерений электрод отмыть в дистиллированной воде до постоянного значения.

2. Приготовление градуировочных растворов

Для приготовления раствора № 1 с молярной концентрацией натрия $1,00 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³ отбирают пипеткой 10 мл аттестованного раствора с молярной концентрацией 1,000 моль/дм³, помещают его в мерную колбу на 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNa равную 1,00.

Для приготовления раствора № 2 с молярной концентрацией натрия $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ отбирают пипеткой 10 мл градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией натрия $1,00 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу на 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNa равную 2,00.

Для приготовления раствора № 3 с молярной концентрацией натрия $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ отбирают пипеткой 10 мл градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией натрия $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу на 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNa равную 3,00.

Для приготовления раствора № 4 с молярной концентрацией натрия $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ отбирают пипеткой 10 мл градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией натрия $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу на 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNa равную 4,00.

Для приготовления раствора № 5 с молярной концентрацией натрия $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ отбирают пипеткой 10 мл градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией натрия $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу на 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNa равную 5,00.

3. Выполнение измерений

В стакан вместимостью 50 см³ вносят мерный цилиндром 30 см³ анализируемой пробы, добавляют 2,0 см³ раствора хлорида кальция, 1 моль/дм³ и 1,0 см³ раствора аммиака, 0,1 моль/дм³. Устанавливают стакан на магнитную мешалку, погружают в раствор перемешивающий элемент, измерительный и вспомогательный электроды, включают мешалку и перемешивают пробу в течение 3 мин., записывают показания иономера. По окончании измерения электроды отмывают дистиллированной водой. Значения рNa в анализируемых пробах воды находят по соответствующей градуировочной зависимости.

Приготовление растворов

1. Раствор хлорида кальция, 1 моль/дм³ взвешивают в химическом стакане вместимостью 250 см³ 110 г хлорида кальция 6-водного или 56 г безводного и растворяют в дистиллированной воде. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

2. Раствор аммиака 0,1 моль/дм³ — в колбу вместимостью 1000 см³ помещают 500 см³ дистиллированной воды, приливают пипеткой 3,8 см³ аммиака водного и перемешивают.

Методика определения ионов калия в воде (электрод в стекл. шкафу)

Электрод хранить в КС1 1 М

В три чистых сухих стакана вместимостью 50 см³ вносят по 30 см³ анализируемой пробы и приливают по 1,5 см³ буферного раствора. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в анализируемую пробу перемешивающий элемент, измерительный электрод и вспомогательный электрод или мостик. Включают мешалку и проводят измерение потенциала измерительного электрода. Показания ионометра записывают после установления постоянного значения потенциала. По окончании измерения электроды отмывают дистиллированной водой. Отмывка электродов происходит достаточно быстро при ее трехкратной замене. Остатки воды с поверхности электрода удаляют фильтровальной бумагой. Проводят три параллельных измерения потенциала в анализируемой пробе воды.

Температура анализируемой пробы должна быть близка к температуре градуированных растворов, допустимая разность составляет не более 2°C.

Вычисление и оформление результатов измерений

Значения рК в анализируемых пробах находят по градуировочной зависимости. Массовую концентрацию ионов калия в мг/дм³ рассчитывают по следующим соотношениям

$$pK = -\lg[K^+] \quad [K^+] = 10^{-pK} \text{ моль/дм}^3 \quad X = 10^{-pK} \cdot 39,1 \cdot 10^3 \text{ мг/дм}^3,$$

или находят по таблице для значений рК в диапазоне 3,0-5,0. Концентрацию ионов калия в мг/дм³ при значении рК от 2,0 до 3,0 получают, увеличивая табличные значения в диапазоне от 3,0 до 4,0 в 10 раз. Например, рК, равный 3,4, соответствует 15,6 мг/дм³, рК, равный 2,4 — 156 мг/дм³.

При использовании для выполнения измерений ионометра, имеющего программу обработки данных, значение массовой концентрации калия считывают непосредственно с дисплея.

Если для устранения мешающих влияний применяли обработку суспензией гидроксида алюминия, полученный результат умножают на 1,03 для учета разбавления пробы.

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде $\bar{X} \pm \Delta$, мг/дм³ (P = 0,95), где $\bar{X}$ — среднее арифметическое значение трех результатов, разность

между которыми не превышает предела повторяемости, $\pm\Delta$ — границы характеристики погрешности результатов измерений для массовой концентрации ионов калия. Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности, которые не должны содержать двух значащих цифр.

Приготовление раствора KCl 1 М: 7,45 г KCl $\rightarrow$ в колбу на 100 мл $\rightarrow$ довести H₂O до метки.

Приготовление буфера: 6,06 г трис-(оксиметил)-аминометан (NH₂C(CH₂OH)₃ (верхняя полка, шкаф ИО) $\rightarrow$ в колбу на 50 мл, добавить ~ 27 мл воды дистиллированной + 3 мл HCl_{конц.} $\rightarrow$ довести до метки.

Метод определения фосфатов

Сущность метода состоит во взаимодействии фосфатов с молибденово-кислым аммонием, при определенной кислотности среды с образованием комплексной фосфорно-молибденовой гетерополи-кислоты, окрашенной в желтый цвет, которая может быть восстановлена до соединения, имеющего синюю окраску, и в измерении оптической плотности полученных растворов. Перед измерениями прочитайте инструкцию к прибору — см. инструкцию к прибору КФК в приложении 4.

Построение расчетного графика

В 5 мерных колб вместимостью по 50 см³ вводят по 1, 2, 3, 4, 5 мл стандартного раствора, содержащего 0,05 мг/мл фосфат-иона PO_4^{3-} . Эти количества соответствуют 1, 2, 3, 4, 5 мг/л PO_4^{3-} . Дистиллированной водой доливают жидкость в каждой колбе примерно до 40 см³, вводят 1 мл серной кислоты, 1 мл молибденово-кислого аммония и хорошо перемешивают. Спустя 2-3 мин. в каждую колбу вводят восстановитель, 0,1 мл (100мкл) суспензии хлористого олова, перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой, после чего еще раз хорошо перемешивают. Получается серия окрашенных в синий цвет растворов. Через 10 минут измеряют оптическую плотность (А) при следующих условиях: $\lambda = 750 \text{ нм}$, кюв = 30 мм.

По экспериментальным данным строят график, которым пользуются при анализе проб.

Проведение анализа

В мерную колбу вместимостью 50 см³ вводят отмеренное количество анализируемого раствора, затем дистиллированной водой доливают жидкость примерно до 40 см³, вводят 1 мл серной кислоты, 1 мл молибденово-кислого аммония, перемешивают, и через 2-3 мин. вводят восстановитель, 0,1 мл суспензии хлористого олова. Перемешивают, доливают до метки дистиллированной водой и снова хорошо перемешивают. Спустя 10 минут измеряют оптическую плотность полученного раствора на фотоколориметре со светофильтрами областью светопропускания при 750 нм (кюветы = 30 мм).

Обработка результатов

Содержание неорганических растворенных ортофосфатов (Х), мг/дм³, определяют по формуле:

$$X = C \cdot 50 / V_a,$$

где С — содержание ортофосфатов, найденное по калибровочному

графику, мг/дм³;

50 — приведение объема исследуемой воды к 50 см³;

V_a — объем исследуемой воды, взятый для определения (аликвота), см³.

Приготовление растворов для анализа

Приготовление основного стандартного раствора однозамещенного фосфорнокислого калия

0,7165 г KН₂РO₄ х.ч., предварительно высушенного в термостате в течение 2 ч при 105°C, растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 см³ дистиллированной водой и доводят объем раствора до метки, добавляют 2 см³ хлороформа. 1 см³ раствора содержит 0,5 мг РO₄³⁻.

Рабочий раствор: основной раствор разбавить в 10 раз. Например, 5 мл основного раствора (0,5 мг/мл) в мерной колбе на 50 мл довести до метки дистиллированной водой.

Приготовление 37%-ного раствора серной кислоты

337 см³ концентрированной 98%-ной серной кислоты осторожно смешивают, приливая небольшими порциями к 600 см³ дистиллированной воды. После охлаждения раствор доводят дистиллированной водой до 1 дм³.

Приготовление молибденовокислого аммония (реактив 1, кислый раствор)

25 г (NH₄)₆Мо₇O₂₄·4H₂O растворяют в 600 см³ дистиллированной воды. К этому раствору осторожно, охлаждая, добавляют 337 см³ концентрированной 98%-ной серной кислоты. После охлаждения раствор доводят дистиллированной водой до 1 дм³. Раствор хранят в бутылки из темного стекла с притертой пробкой. Пользоваться реактивом можно через 48 ч после приготовления.

Приготовление основного раствора двуххлористого олова

1,95 г кристаллического невыветренного SnCl₂·2H₂O растворяют в 50 см³ 13,6%-ной соляной кислоты (18,4 см³ 37%-ой HCl, не содержащей мышьяка, доводят до 50 см³ дистиллированной водой). Суспензию тщательно перемешивают, хранят в склянке, покрытой внутри слоем парафина. Перед употреблением суспензию хорошо перемешивают. Суспензия может быть применена непосредственно после приготовления.

Суспензия хлористого олова (сделать перед анализом небольшое количество): взвесить навеску SnCl₂·2H₂O 0,4 г. Добавить раствор HCl (3 мл HCl_к+ 7 мл дист. H₂O) — это суспензия основная. От основной суспензии отобрать 2,5 мл и разбавить до 10 мл дистиллированной водой. Перед употреблением суспензию необходимо перемешивать.

Определение щелочности

В коническую колбу для титрования отмеряют пипеткой 20 мл пробы, прибавляют 2-3 капли 1% фенолфталеина (исследуемый раствор приобретает розовую окраску) и титруют 0,05 М раствором соляной кислоты до обесцвечивания раствора; затем добавляют 5 капель смешанного индикатора (исследуемый раствор приобретает зеленую окраску), продолжают титровать 0,05 М раствором соляной кислоты до перехода окраски из зеленой в малиновую (до $pH = 4,5$). Полученный результат определяется по формуле:

$$\text{Щ}_{\text{об}} (\text{моль/л}) = \frac{C_1 \cdot V_1 \cdot 1000}{V_2}$$

где C_1 — концентрация раствора соляной кислоты = 0,05 моль/л;

V_1 — объем соляной кислоты, пошедший на титрование, мл;

V_2 — объем пробы, взятый на анализ, мл;

X — общая щелочность, моль/л.

Определение общей жесткости

В коническую колбу отмерить пипеткой 50 мл пробы питьевой воды или 5 мл раствора из прокаленной МС и 10 мл дистиллированной воды. Добавить мерной пробиркой 5 мл аммиачного буферного раствора (рН = 9,8) и несколько кристалликов индикатора хроматогена черного. Исследуемый раствор приобретает винно-красную окраску. Затем титруют из бюретки трилоном Б (0,01н) до перехода винно-красной окраски в голубую. Общую жесткость рассчитывают по формуле:

$$Ж_о = \frac{1000 \cdot V_{\text{трилона}}(\text{мл}) \cdot 0,01\text{н}}{V_{\text{пробы}}(\text{мл})}$$

Определение кальциевой жесткости

В коническую колбу отмеряют 50 мл пробы питьевой воды или 5 мл раствора из прокаленной МС и 10 мл дистиллированной воды. Добавляют 2 мл NaOH (2н, т. е. рН > 12) или 0,5 мл NaOH (2н, т. е. рН > 12), если определяют в растворе из прокаленной МС. Ждут не менее 5 минут. Затем к полученному раствору приливают 5 мл аммиачного буферного раствора и добавляют индикатор мурексид.

Исследуемый раствор приобретает ярко-розовую окраску. Титруют из бюретки трилоном Б (0,01 н) до перехода розовой окраски в фиолетовую. Результат фиксируют, кальциевую жесткость рассчитывают по формуле:

$$Ж_{Ca^{2+}} = \frac{1000 \cdot V_{\text{трилона}}(\text{мл}) \cdot 0,01}{V_{\text{пробы}}(\text{мл})}$$

$$C(Ca^{2+}) = ЖCa \cdot 20 \text{ (мг/л)}$$

Определение магниевой жесткости

Магниевую жесткость определяют путем следующих математических вычислений по результатам проделанных опытов:

$$ЖMg^{2+} = Ж_о - ЖCa^{2+}$$

$$C(Mg^{2+}) = ЖMg \cdot 12 \text{ (мг/л)}$$

Всегда титрование повторяют не меньше 3-х раз до получения сходящихся результатов (разница между соседними результатами должна быть $\pm 0,1$ мл). Считают средний объем раствора, пошедшего на титрование.

Определение содержания железа в растворе спектрофотометрическим методом

1. Определение содержания железа с сульфосалициловой кислотой

Сущность метода состоит во взаимодействии растворенного железа с сульфосалициловой кислотой и измерении оптической плотности образующихся при этом окрашенных растворов. Чувствительность метода — 0,5 мкг в пробе.

1.1. Приготовление рабочих растворов

1) Раствор сульфосалициловой кислоты с массовой долей 30%. Растворяют 30 г реактива в 70 см³ очищенной воды.

Раствор хранят в склянке с пришлифованной стеклянной пробкой. Срок хранения не ограничен.

2) Раствор аммиака с массовой долей 10%. Разбавляют 450 см³ раствора аммиака с массовой долей 25% очищенной водой до 1 дм³. Если раствор, хранившийся в стеклянном сосуде, имеет осадок, то перед разбавлением его следует профильтровать через быстروفилтрующий бумажный беззольный фильтр «белая лента».

Раствор хранят в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде. Срок хранения не ограничен.

1.2. Приготовление основного и стандартных растворов

1) Основной раствор, содержащий 0,1 г/дм³ железа, готовят из соли Мора или железо-аммонийных квасцов. Для этого в мерную колбу вместимостью 1 дм³ вносят 0,7 г соли Мора или 0,86 г квасцов, вливают 3-5 см³ концентрированной серной кислоты, 200-250 см³ дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения; затем доливают дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

2) Для точного определения концентрации основного раствора железа отбирают 2-3 пробы по 100 см³ в конические колбы, нагревают до 80-85°C, всыпают в каждую по 0,2 г персульфата аммония, перемешивают до полного растворения кристаллов и приливают по 0,5 см³ раствора сульфосалициловой кислоты. Окрашенную в темно-красный цвет горячую жидкость титруют 0,05 м раствором трилона Б, приготовленным из фиксаналя. Титрование горячей жидкости ведут медленно, тщательно ее перемешивая до изменения цвета в светло-желтый.

3) Содержание железа (Fe), определенное объемным методом в миллиграммах на кубический дециметр, вычисляют по формуле

$$(Fe) = \frac{a \cdot M \cdot \kappa \cdot 55,85}{100} \cdot 1000 \quad (1)$$

где a — расход титранта, см³;

M — номинальная молярность раствора титранта ($M = 0,05$);

κ — поправочный коэффициент к номинальной молярности (в случае приготовления раствора трилона из фиксанала $\kappa = 1$);
55,85 — атомная масса железа.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух определений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 2%.

4) Допустимо применить весовое определение титра приготовленного раствора железа. Отбирают 2 — 3 пробы по 200 см³ в химические стаканы, нагревают до кипения, всыпают в каждую пробу примерно по 0,2 г персульфата аммония и добавлением раствора аммиака с массовой долей 10% до слабого запаха осаждают железо в виде гидроксида железа III ($Fe(OH)_3$). Осадок отфильтровывают на беззольный быстрофильтрующий фильтр «белая лента», количественно переносят осадок на фильтр, промывают его горячей дистиллированной водой. Затем промытый фильтр с осадком переносят во взвешенный прокаленный фарфоровый тигель, высушивают, прокаливают при 700 — 800 °C и взвешивают.

Содержание железа (Fe), определенное весовым методом, в миллиграммах на кубический дециметр вычисляют по формуле

$$(Fe) = \frac{b \cdot 0,6994 \cdot 1000}{200} \cdot 1000, \quad (2)$$

где b — масса осадка оксида железа в фарфоровом тигле, г;

0,6994 — пересчетный коэффициент Fe_2O_3 на Fe.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух определений, расхождения между которыми не должно превышать 2%.

Основной раствор устойчив; должен храниться в склянке с плотно пригнанной пробкой. Срок хранения не ограничен.

5) Для приготовления стандартного раствора, содержащего 1 мг/дм³ железа, в мерную колбу вместимостью 1 дм³ отбирают объем основного раствора железа, равный $1000/(Fe)$, где (Fe) — содержание железа в основном растворе, мг/дм³. Затем вливают

10 см³ раствора серной кислоты концентрации $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/дм³, доливают до метки очищенной водой и тщательно перемешивают.

Раствор неустойчив и должен быть использован в день приготовления.

1.3. Построение градуировочного графика

1) В шесть мерных колб вместимостью по 50 см³ вводят пипеткой 1, 3, 5, 10, 15, 20 см³ стандартного раствора, содержащего 1 мг/дм³ (1 мкг/см³) железа, что соответствует 1, 3, 5, 10, 15 и 20 мкг железа, добавляют по 2 см³ концентрированной соляной кислоты и очищенной водой доливают до 30 см³. Затем в каждую колбу вливают по 0,5 см³ раствора сульфосалициловой кислоты, тщательно перемешивают, добавляют по 15 см³ раствора аммиака с массовой долей 10%, доводят очищенной водой до метки и вновь перемешивают. Получается серия окрашенных в желто-коричневый цвет растворов.

Одновременно готовят 3-4 контрольных раствора тех же реактивов, но без стандартного раствора железа. Измеряют оптическую плотность контрольных растворов (A_k) на фотоколориметре со светофильтром с областью светопропускания 440 нм в кюветах 50 или 100 мм в сравнении с дистиллированной водой. Из полученных результатов вычисляют среднее арифметическое значение (A_k).

Также измеряют оптическую плотность (A) каждого окрашенного стандартного раствора в сравнении с дистиллированной водой.

3) По экспериментальным данным, полученным по п. 1, строят график. На оси абсцисс откладывают количества введенного железа (мкг), а по оси ординат соответствующие этим количествам железа значения оптической плотности (A) минус контрольные значения (A'_k) т. е. величины $(A - A'_k)$ и $(A - A'_k)$. По точкам проводят прямую методом наименьших квадратов. Допускается вычисление результатов с помощью множителей, которые являются средними арифметическими значениями из величин, определенных по формулам:

$$\frac{C}{A - A'_k} \text{ и } \frac{C}{A - A'_k} \quad (3, 4),$$

где C — количество железа, мкг в пробе;

A — соответствующая этому количеству величина оптической плотности;

$A_k - A'_k$ — среднее значение оптической плотности контрольных растворов.

Из полученных значений вычисляют среднее арифметическое. На эту величину в дальнейшем следует умножать значения оптической плотности минус контрольные, получая содержание железа (мкг) в пробе.

1.4. Проведение анализа

В пробу приливают 0,5 см³ раствора сульфосалициловой кислоты, перемешивают, вливают 15 см³ раствора аммиака с массовой долей 10%, доливают очищенной водой до метки и вновь тщательно перемешивают.

Оптическую плотность раствора (A_x) измеряют на фотоколориметре со светофильтром с областью светопропускания 440 нм в сравнении с дистиллированной водой.

Оптическую плотность (A'_x) измеряют на фотоколориметре со светофильтром с областью светопропускания 440 нм в сравнении с дистиллированной водой.

1.5. Обработка результатов анализа

1) Пользуясь соответствующим градуировочным графиком, получают содержание железа в колориметрируемой пробе. Для этого из оптических плотностей растворов пробы (A_x) и (A'_x) вычитают оптические плотности контрольных растворов (A_k) или (A'_k). Полученные разности, т. е. ($A_x - A_k$) или ($A'_x - A'_k$) находят по оси ординат соответствующего градуировочного графика и по ним содержание железа (C_p) в пробе.

Концентрацию железа (Fe) в микрограммах на кубический дециметр вычисляют по формуле:

$$(Fe) = \frac{C_p \cdot 1000}{V} \quad (5),$$

где C_p — содержание железа в проба, мкг, получаемое по градуировочному графику;

V — объем пробы воды, отобранной для анализа, см³.

2) Допустимые погрешности результата определения железа сульфосалицилатным методом с доверительной вероятностью $P = 0,95$ указаны в таблице 1.

Таблица 1

Содержание железа в пробе, мкг	0,2 - 0,5	0,5 - 1,0	1,0 - 2,0	2,0 - 5,0
Погрешность определения, %	20 - 10	10 - 5	5 - 3	3 - 2

Результаты определений округляют до десятых долей числа.

2. Определение содержания железа с ортофенантролином

Сущность метода состоит во взаимодействии растворенного железа с ортофенантролином и измерении оптической плотности образующихся при этом окрашенных в розовый цвет растворов. Чувствительность метода — 0,2 мкг в пробе.

2.1. Приготовление рабочих растворов

1) Раствор ортофенантролина с массовой долей 0,1%.

Растворяют 0,1 г солянокислого ортофенантролина или его основания в 100 см³ очищенной воды, подкисленной 1 см³ концентрированной соляной кислоты.

Раствор хранят в склянке темного стекла с пришлифованной пробкой. Срок хранения — не более 30 суток.

2) Раствор гидроксилamina с массовой долей 10%. Растворяют 10 г сернокислого гидроксилamina (или 9 г солянокислого гидроксилamina) в 90 см³ очищенной воды. Если раствор содержит взвешенные вещества, его фильтруют.

Раствор хранят в склянке темного стекла с пришлифованной пробкой. Срок хранения — не более 14 суток.

2.2. Построение градуировочного графика

В шесть мерных колб вместимостью по 50 см³ вводят пипеткой 1, 2, 4, 6, 8 и 10 см³ стандартного раствора, содержащего 1 мг/дм³ (1 мкг/см³) железа, что соответствует 1, 2, 4, 6, 8 и 10 мкг железа, добавляют 2 см³ концентрированной соляной кислоты и очищенной водой доливают примерно до 30 см³. Затем последовательно приливают по 1 см³ раствора гидроксилamina и 2,5 см³ раствора ортофенантролина, перемешивая растворы после добавления каждого реактива. Затем раствором аммиака нейтрализуют жидкость до изменения цвета индикаторной бумаги в чисто розовый. Контролируют процесс нейтрализации, наносят чистой стеклянной палочкой каплю жидкости на полоску индикаторной бумаги «конго». После этого доливают каждую колбу очищенной водой до метки и тщательно перемешивают. Одновременно готовят 3-4 контрольных раствора тех же реактивов, без стандартного раствора железа.

Одновременно готовят 3-4 контрольных раствора тех же реактивов, но без стандартного раствора железа. Оптическую плотность каждого окрашенного раствора измеряют на фотокolorиметре со светофильтром с областью светопропускания 490 нм в

сравнении с дистиллированной водой. Из полученных для контрольных растворов данных вычисляют среднее арифметическое. Градуировочные графики строят по правилам, установленным в п. 10.1.

2.3. Проведение анализа

В пробу приливают последовательно 1 см³ раствора гидроксиламина, тщательно перемешивают и 2,5 см³ ортофенантролина. После перемешивания раствором аммиака нейтрализуют раствор до изменения цвета индикаторной бумаги «конго» в чисто розовый. Очищенной водой доливают жидкость в колбе до метки, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре со светофильтрами с областью светопропускания 490 нм. В качестве раствора сравнения применяют дистиллированную воду.

Учебное издание

Надежда Анатольевна Белоконова
Елена Юрьевна Ермишина
Наталья Анатольевна Наронова

КЛИНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

*Методическое пособие для студентов
педиатрического факультета*

ISBN 978-5-89895-944-9

*Редактор Е. Бортникова
Корректор Л. Моисеева
Дизайн, верстка Е. Троицкая*

Подготовлено в печать:
ООО «Информационно-издательский центр «Знак качества»
г. Екатеринбург, ул. Рассветная, 13.
Тел.: +7 (980) 908-01-51
E-mail: pressa-znakk@mail.ru
www.zkachestva.com

Подписано в печать 10.11.2020. Формат 60 × 84/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. лист 9,8.
Тираж 100 экз. Заказ № 411.