

ОБ ОДНОМ ВОМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Д. Б. ДАВИДЯН

Вычислительный центр АН Армянской ССР и Ереванского
государственного университета, Ереван

Поступило 15 VI 1977

Предложен механизм образования двойного электрического слоя, в котором неполярные газы выполняют роль прослойки между полярными молекулами неравной полярности. Обосновываются границы существования правил Дебройна, Ребиндера и коллоидного состояния.

Показано, что два двойных электрических слоя в биологических мембранах в стыках липид—протени определяют возникновение потенциалов покоя и действия.

Рис. 4, библиографических ссылок 11.

Чистые поверхности угля и ртути теряют способность адсорбировать различные ионы, если в растворах отсутствуют неполярные газы. Адсорбция газов на этих поверхностях приводит к появлению зарядов за счет их ионизации и образованию двойных электрических слоев [1].

На основании анализа различных адгезионных процессов был сделан вывод, что на поверхности адсорбентов неполярные газы могут выполнять и другие функции.

Эмпирическое правило Дебройна о преимущественном склеивании веществ с одинаковой полярностью [2] было выведено из ограниченного опыта и в дальнейшем не получило распространения на другие вещества [3—5]. Это было связано с тем, что остался невыясненным механизм действия этого правила.

Была сделана попытка объяснить это правило с помощью адсорбционных сил, действующих на границе раздела фаз [6]. Поверхности различных тел покрыты адсорбированными веществами и при склеивании адгезив должен растворить в себе эти вещества или же он должен обладать дальнедействующими силами, которые осуществили бы связь с субстратом через слой адсорбированных веществ.

В первом случае адгезии адсорбированные вещества могут раствориться в адгезиве, если они одинаково притягиваются и к адгезиву, и к субстрату, т. е. адсорбированные вещества находятся как бы в состоянии невесомости и за счет броуновского движения удаляются из стыка, освобождая молекулы адгезива и субстрата для их связи. В этом состоянии молекулы адгезива и субстрата могут хаотически перемешиваться.

Очистка поверхностей от адсорбированных веществ наблюдается часто и при равенстве атомных диаметров (разница не более 15%), за счет чего и образуются твердые растворы металлов (правило Юм-Розери [7]).

Правило Дебройна констатирует частный случай очистки поверхностей от адсорбированных веществ—за счет диффузии без энергии активации. Очистка может происходить и по другим причинам: в вакууме за счет десорбции, при диффузионной сварке и т. д.

Во втором случае адгезии связь между адгезивом и субстратом устанавливается только между полярными молекулами с неравной полярностью—это электростатическая адгезия [8]. Неравенство полярностей указывает на то, что на межфазной границе адсорбированные вещества не удалены. Они сильнее притягиваются к веществу с большей адсорбционной силой и связь между адгезивом и субстратом образуется через слой адсорбированных веществ. Неполярные газы (O_2, H_2, N_2 и т. д.), обладающие большой энергией взаимодействия с адсорбентами, могут играть роль нейтральной прослойки в двойном электрическом слое (ДС), образованном компонентами склейки.

Анализ существующих теорий и моделей ДС [9, 10] показывает, что ДС представляет собой конденсатор без изолятора, в котором потенциалопределяющие ионы скомпенсированы эквивалентным количеством противоположных до состояния электронейтральности. По теории Штерна эквивалентные заряды представлены мономолекулярным слоем противоположных ионов диффузного слоя. Электрокинетический потенциал принято считать частью общего потенциала в сечении диффузного слоя, по которому происходит скольжение при наложении внешнего электрического поля.

Считается, что причиной возникновения ДС является избирательная адсорбция ионов на твердой поверхности или же ионизация поверхностных молекул. Вовлечение в ДС противоположных ионов диффузного слоя—это уже вторичное явление. Но исходя из анализа возникновения ДС для электростатической адгезии можно предположить, что причиной образования ДС является неравенство электрических потенциалов диполей молекул, образующих конденсатор Гельмгольца (рис. 1). Ведь ДС не образуется только одним видом полярных молекул, имеющих положительные и отрицательные заряды. Более того, ДС лучше образуется тогда, когда полярности молекул отличаются на большую величину (правило Ребиндера).

Молекулярный конденсатор, образованный потенциалом φ_1 и равной ему частью из потенциала φ_0 , создает скачок потенциала с электрическим полем, замкнутым в зазоре конденсатора. Это неизмеримая часть скачка потенциала, т. к. он не образован свободными зарядами, как это имеет место в обычном конденсаторе. Нескомпенсированная часть заряда создает электрическое поле вне ДС. Его потенциал $\varphi_2 = \varphi_0 - \varphi_1$ частично снижается ионами диффузного слоя φ_d (для области существования ДС). Без ионов диффузного слоя потенциал так-

же не измерим, т. к. каждая молекула, участвующая в конструкции ДС, электронейтральна.

Таким образом, ДС, являясь конденсатором (две обкладки и изолятор между ними), приводится к поверхности, обладающей потенциалом, и закон электронейтральности не выполняется. Доказательством этого положения является существование лиофобных золей в неполярных средах, где ионизация электролита невозможна и нескомпенсированность зарядов очевидна.

Компоненты, образующие ДС, фактически не диссоциированы, и поэтому их правильнее будет называть потенциалопределяющими молекулами и противомолекулами.

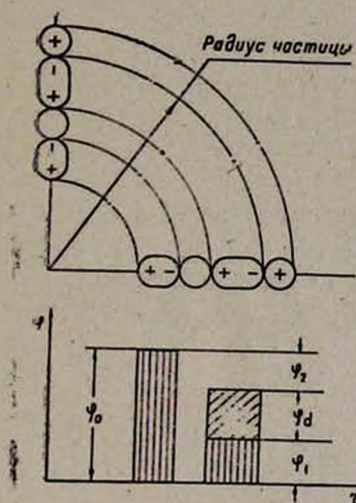


Рис. 1. Распределение потенциалов в ДС.

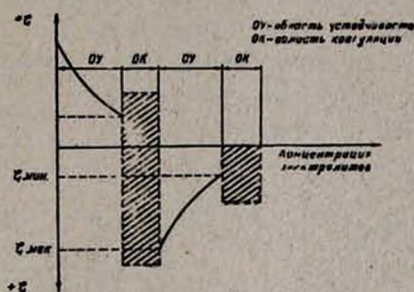


Рис. 2. Области устойчивости и коагуляции золей.

Электрокинетический потенциал— ζ —потенциал, будет ниже потенциала ϕ_2 на величину влияния температуры, вязкости, вида дисперсной среды, вида противоионов и т. д. Снижение потенциала ϕ_2 приводит ДС в критическое состояние, когда энергия теплового движения потенциалопределяющих молекул и противомолекул превышает энергию связи молекул через нейтральный слой. ДС разрушается, начинается коагуляция и последующее расслаивание дисперсной фазы совместно с противомолекулами и дисперсной среды. Для многих золей величина ζ —потенциала не снижается ниже -30 мв.

Многие коллоиды после коагуляции могут быть вновь восстановлены (но в новом качестве) увеличением концентрации электролитов и добавлением незначительного количества других веществ (рис. 2). Если потенциалопределяющими молекулами служат более полярные молекулы, то знакоопределяющими является дисперсная среда. При изменении рН дисперсной среды потенциалопределяющие молекулы обращаются к среде противоположным зарядом—плюсом. Совместно с про-

тивомолекулами они стягиваются в мицеллы. Диффузная среда также меняется. Становление ДС происходит скачком. При минимуме электролитов ζ —потенциал будет иметь максимальное значение. Увеличение концентрации анионов приводит к повторному снижению ζ —потенциала и разрушению ДС мицелл при ζ —потенциале, равном для многих дисперсий $+30$ мв.

Для одних и тех же потенциалоопределяющих молекул противомолекулами могут служить различные вещества. Поэтому правило Кена, вероятно, можно обнаружить и для отрицательно заряженных золей.

Многие золи образуются только при определенной концентрации электролитов, т. к. электрический потенциал противомолекул не достаточен для удержания их электрическим полем потенциалоопределяющей молекулы. Тепловое разбрасывание разрушает такой ДС, а ионы электролитов, притягиваясь через противомолекулы полем потенциалопределяющей молекулы, сжимают его и препятствуют тепловому перемещению молекул. В биологических мембранах слой протеина сжимается ионами Ca^{++} , взаимодействующими с полем липидов. Это явление обнаружено экспериментально.

На рис. 2 изображено чередование зон устойчивости и коагуляции золей, причем ζ —потенциал будет наблюдаться при определенных концентрациях электролитов. При увеличении концентрации электролитов ζ —потенциал будет уменьшаться, а коллоидное состояние—становиться более устойчивым.

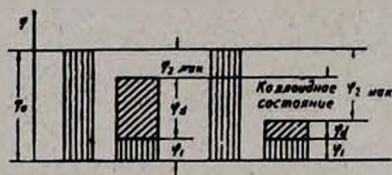


Рис. 3. Область устойчивости золей.

На рис. 3 изображена зона устойчивости золя, у которого потенциал противомолекулы ниже необходимого минимума устойчивости ДС.

Таким образом, исходя из вышеизложенного взаимодействие различных веществ совместно с адсорбированными и абсорбированными молекулами можно характеризовать тремя известными состояниями:

1. гомогенный раствор (правило Дебройна, подобные вещества хорошо перемешиваются и склеиваются);
2. адсорбция (лиофильность, правило Ребиндера, коллоидное состояние, двойной электрический слой, коагуляция, расклинивающее давление, запорный слой, электростатическая адгезия и т. д.);
3. лиофобность (вещества не перемешиваются, не взаимодействуют и не склеиваются).

Взаимодействие веществ без адсорбированных и абсорбированных молекул может не подчиняться указанным состояниям.

Два двойных электрических слоя, возникающих в стыках липид—протеин в биологических мембранах, представляют собой два конденсатора Гельмгольца с диффузными слоями Гуи-Чепмена, в которых потенциалопределяющие липиды несут отрицательный заряд. Внутренний ДС с преимущественными ионами K^+ (по количеству, но не по способности воздействовать на φ_2) в диффузном слое имеет разность потенциалов V_1 , на наружном ДС, имеющем в диффузном слое преимущественно ионы Na^+ , разность потенциалов V_2 . Внутренность мембраны заряжена отрицательно. Разность потенциалов наружного ДС выше, чем внутреннего, поэтому общее напряжение на мембране определяется их разностью

$$V = V_2 - V_1$$

Поскольку ДС представляет собой и конденсатор, и поверхность, обладающую свободным потенциалом, то для отличия от обычного конденсатора потенциалопределяющая обкладка на рис. 4 обозначена жирной чертой.

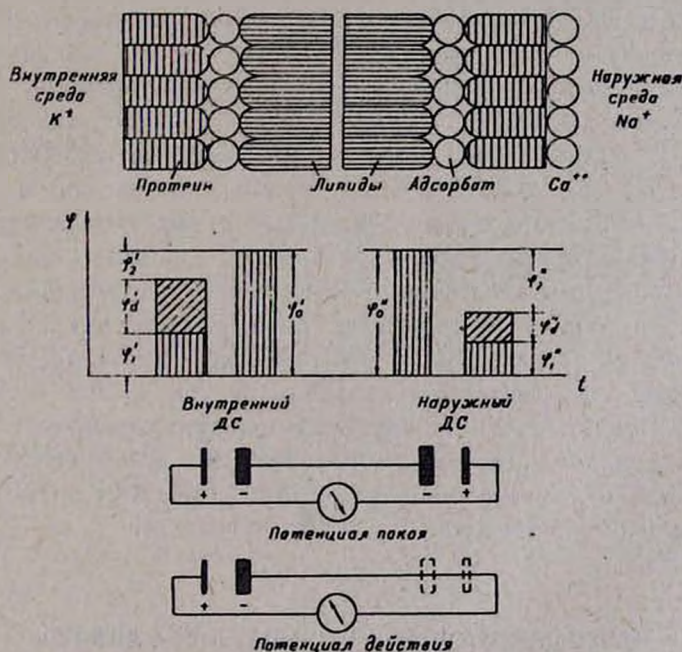


Рис. 4. Распределение потенциалов в биологических мембранах.

Незначительное увеличение концентрации Ca^{++} или его заменителей или же повышение количества однозарядных ионов могут привести к перезарядке мембраны. Если для коллоидных мицелл перезарядке предшествует разрушение мицеллы, то мембрана клетки не разрушается при перезарядке, т. к. фактически разность потенциалов на обоих ДС не исчезает (не входит в область коагуляции), а уравнивается. Разру-

шение мембраны начнется только после того, как разность потенциалов на одном из ДС достигнет критических значений.

Нормальная разность потенциалов на биологической мембране приводит ее к склеиванию с подобными же мембранами. Это положение соответствует коагулированному состоянию для коллоидных мицелл. Увеличение разности потенциалов (например, уменьшением концентрации ионов Ca^{++} в наружной среде) приводит к уменьшению адгезионной способности мембраны и она перестает контактировать с подобными мембранами с вытекающими отсюда последствиями [11]. Это положение соответствует коллоидному состоянию.

Двухслойная конструкция мембран ликвидирует гидрофильные и гидрофобные свойства липидов и протеинов. Замыкая полярные головки в ДС, мембрана, например, в воде, не освобождает их для ориентации на поверхности воды или же в коллоидные мицеллы внутри воды.

Если со стороны внешнего протеинового слоя на мембрану будут подаваться свободные электроны, то они будут перетекать в зону липидов согласно эффекту выпрямления и в конечном итоге повышать разность потенциалов на внешнем ДС. В диодах проводимость электронов направлена из положительной зоны ДС (полупроводник n -типа) в отрицательную зону (полупроводник p -типа). Так как выпрямитель образован полярными молекулами, то перетекание электронов через зону положительного электрода не уничтожает источник положительных зарядов (нет свободных катионов, а есть полярные молекулы), а стимулируется общим полем ДС. После пробоя, наступающего при определенной разности потенциалов, ДС может не восстанавливаться в отличие от мембран живых клеток, где он восстанавливается после прохождения импульса. Если разность потенциалов на внешнем ДС достигнет критической величины, то произойдет пробой наружного ДС и на мембране останется только один внутренний ДС с отрицательным зарядом снаружи и положительным зарядом внутри клетки (импульс начинается с катода). Это и наблюдается при прохождении по мембране потенциала действия (рис. 4). Предложенная электрическая модель биологической мембраны аналогична гальваническим элементам (например, медно-цинковому или концентрационному).

ԷԼԵԿՏՐՈՎԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՄԻ ՀԱՐԱՎՈՐ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Դ. Բ. ԴԱՎԻԴՅԱՆ

Առաջարկված է կրկնակի էլեկտրական շերտի առաջացման մի մեխանիզմ, որում շեղոք գազերը կատարում են շերտի դեր տարբեր բևեռականության միջավայր բևեռային մոլեկուլների միջև:

Հիմնավորվում է Դեբորդի և Ռեպինդերի օրենքների ու կոլոիդ վիճակի գոյությունը սահմանները:

Յուլյց է տրված, որ կենսաբանական մեմբրանների լիպիդ-պրոտեին ծալրակցատեղում երկու կրկնակի էլեկտրական շերտերը որոշում են հանգրստի և գործող պոտենցիալների առաջացումը:

ABOUT A POSSIBLE MECHANISM OF ELECTROKINETIC POTENTIAL FORMATION

D. B. DAVIDIAN

A mechanism of a double electric layer formation has been proposed in which the neutral gases serve as an interlayer between the polar molecules with different polarity.

The existence of the limits of DeBrogne and Rebinder rules and of the colloidal state has been confirmed. It was shown that the two double electric layers in the biological membranes in lipid-protein junctions determine in the formation of potentials of rest and action.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, Э. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, М., 1952.
2. Адгезия, клеи, цементы, припои, Под ред. И. Дебройна и Р. Гувинка, ИЛ, М., 1954.
3. Я. О. Бикерман, Усп. хим., 41, 1431 (1972).
4. Д. А. Кардашов, В. Л. Вакула, ЖВХО, 14, 4 (1969).
5. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, Изд. «Химия», М., 1974.
6. Д. Б. Давидян, Уч. зап. ЕГУ № 1, 144, 1975.
7. В. Юм-Розери, Атомная теория для металлов, Металлургиздат, М., 1955.
8. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В. П. Смилга, Адгезия твердых тел, Изд. «Наука», М., 1968.
9. Г. Р. Кройт, Наука о коллоидах, ИЛ, М., 1955.
10. С. С. Воюцкий, Курс коллоидной химии, Изд. «Химия», М., 1975.
11. Л. Б. Меклер, ЖВХО, 20, 334 (1975).