

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР И. И. ЖУКОВ и М. А. ХЕНОХ

**ВОЗДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ  
НА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Растворы высокомолекулярных соединений под влиянием различных физических воздействий, например ультрафиолетовых лучей, радиоактивного излучения (<sup>1-3</sup>), а также ультразвуковых колебаний (у.з.к.), подвергаются сильному коллоидно-химическим изменениям (<sup>4</sup>). В связи с этим представляло интерес подробнее охарактеризовать химические превращения, происходящие под влиянием ультразвука в водных растворах высокополимеров.

Литературные данные показывают, что под влиянием у.з.к. происходят реакции окисления (<sup>5</sup>). Однако имеющийся материал недостаточно освещает химические реакции, происходящие при озвучивании в растворах высокомолекулярных соединений. С целью заполнения этого пробела и в связи с ранее опубликованными работами (<sup>1-3</sup>) мы приводим здесь данные, являющиеся частью полученных нами результатов по действию у.з.к. на высокомолекулярные соединения.

Источником у.з.к. служил высокочастотный генератор, работающий на 2 лампах ГД-400 по двухполупериодной, самовыпрямляющей схеме. Диаметр пьезокварцевой пластинки 52 мм, толщина 4 мм, что соответствует частоте колебаний 425 килогерц. Для озвучивания закрытый пробкой плоскодонный сосуд, содержащий исследуемый раствор, помещался в фонтан масляной ванны с вибрирующей кварцевой пластинкой. Температура трансформаторного масла в ванне не поднималась выше 20—22°. Температура раствора в колбе, в зависимости от вещества, колебалась от 43 до 52°. Спустя определенное время после озвучивания из раствора брались пробы, в которых определялись: электропроводность, вязкость и восстановительная способность. Относительная вязкость определялась вискозиметром Оствальда при 20°, рН — электрометрически со стеклянным электродом, восстановительная способность — по способу Бертрана. Она выражается в миллиграммах меди на 100 мл раствора. Агар, использованный в работе, — марки «Импорт». Длительно отмытый водой от растворимых фракций, агар после очистки содержал 1,23% золы, Крахмал и галактоза — мерковские препараты. Фотожелатина получена с Ленинградского желатинового завода.

Изменение физико-химических свойств растворов агара под влиянием ультразвуковых колебаний. Опыты проводились с 0,16% раствором агара. Результаты действия у.з.к. на 150 мл раствора агара приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что озвучивание вызывает в растворах агара резкое уменьшение вязкости (после 2-часового воздействия у.з.к. падение вязкости от исходной величины составляло 67,7%), увеличение восстановительной способности, падение рН и повышение электропроводности.

Таблица 1

Раствор агара	Вязкость	Восстановительная способность	pH	Электропроводность в л <sup>-1</sup>
Неозвученный . . . . .	10	0,0	6,21	14,28 · 10 <sup>-5</sup>
Озвученный 2 часа . . . . .	3,23	—	4,11	33,33 · 10 <sup>-5</sup>
» 4 » . . . . .	2,74	18,06	3,20	—
» 10 » . . . . .	1,78	39,03	3,01	142,8 · 10 <sup>-5</sup>
» 24 » . . . . .	1,16	78,26	2,49	287,3 · 10 <sup>-5</sup>

Падение вязкости и рост восстановительной способности агара с длительностью действия у.з.к. показывают, что при озвучивании происходит химический разрыв макромолекул агара, в результате чего появляются новые альдегидные группы.

Изменение pH с 6,21 до 2,49 и электропроводности с 14,28 · 10<sup>-5</sup> до 287,3 · 10<sup>-5</sup> говорит о том, что при действии у.з.к. протекают окислительные процессы, которые вызывают образование кислот.

Количество кислот в растворе агара после 24-часового озвучивания определялось потенциометрическим титрованием. Было найдено, что конечный пункт титрования, считая на 100 мл раствора агара, соответствовал 9,1 мл 0,1 N NaOH или 35,94 мг NaOH.

Химическое расщепление агара заметно проявляется на структурно-механических свойствах его растворов. Влияние озвучивания на структурообразование определялось измерением вязкости растворов агара при различных давлениях *p* (в см вод. ст.).

Измерение вязкости проводилось в контрольном и озвученном растворах агара, которые после приготовления и озвучивания в течение 1 часа испытали суточное старение при 10 ± 1°. Величиной, характеризующей изменение структурной вязкости, служило произведение *pt*.

Результаты показали, что вследствие химического распада агара связь между молекулами необратимо нарушается и золь теряет способность к структурированию.

Действие ультразвука на галактозу. Для освещения вопроса о химических превращениях, испытываемых макромолекулами агара под влиянием у.з.к., изучалось действие озвучивания на галактозу, являющуюся одним из элементарных звеньев цепочки главной валентности агара. Раствор галактозы (0,1 M) в количестве 100 мл подвергался

Таблица 2

Раствор галактозы	Колич. альдегидных групп в мг (в 100 мл раствора)	pH	Электропроводность в л <sup>-1</sup>	Реакция с фуксинсернистой кислотой
Неозвученный . . . . .	284,76	5,52	2,74 · 10 <sup>-5</sup>	Окрашивания нет
Озвученный 5 час. . . . .	284,76	2,94	136,05 · 10 <sup>-5</sup>	Слабо розовое окрашив.
» 10 » . . . . .	304,57	2,60	259,74 · 10 <sup>-5</sup>	Розовое окрашивание
» 15 » . . . . .	304,57	2,28	500,00 · 10 <sup>-5</sup>	Лиловое окрашивание

озвучиванию в течение 15 час. Через известные промежутки времени брались пробы, в которых определялись: рН, электропроводность и восстановительная способность (иодометрическим титрованием). Качественная проба с фуксинсернистой кислотой давала возможность судить о расщеплении галактозы во время озвучивания. Реакция с фуксинсернистой кислотой всегда проводилась в солянокислой среде, что делает эту реакцию специфичной на присутствие формальдегида.

Результаты, полученные по озвучиванию галактозы, приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что озвучивание вызывает увеличение альдегидных групп. Положительная реакция с фуксинсернистой кислотой, окраска от которой сохранялась в течение нескольких суток, указывает, что с длительностью озвучивания происходит усиление распада цепочки галактозы и от нее отщепляется формальдегид (озвученные растворы агара также давали реакцию на формальдегид). Резкое падение рН и повышение электропроводности показывает, что происходящие под влиянием у.з.к. окислительные процессы, как и при озвучивании растворов агара, вызывают в растворах галактозы образование кислот.

Потенциометрическим титрованием было определено, что с длительностью озвучивания происходит увеличение образования кислоты.

Так, конечный пункт титрования 100 мл раствора галактозы, озвученной в течение 5 час., соответствовал 3,9 мл 0,1 *N* NaOH, а галактозы, подвергавшейся озвучиванию в течение 10 и 15 час., 8,3 и 16,2 мл 0,1 *N* NaOH. При этом константа диссоциации кислоты не оставалась постоянной. Равная после 5 час. озвучивания  $1,26 \cdot 10^{-4}$ , она возросла после 15 час. действия у.з.к. до  $3,31 \cdot 10^{-4}$ .

Изменение величины *K* диссоциации позволяет утверждать, что при озвучивании галактозы из-за окислительных процессов происходит разрыв углеродной цепи и образуется смесь органических кислот. Результаты по озвучиванию элементарного звена агара — галактозы убеждают в том, что при действии ультразвука макромолекулы агара подвергаются глубокому химическому распаду.

Действие ультразвука на крахмал и желатину. Крахмал и желатина при озвучивании также испытывают химический распад. В табл. 3 приведены данные по действию у.з.к. на 0,5% растворы растворимого крахмала.

Таблица 3

Раствор крахмала	Восстановительная способность	рН	Электропроводность в л <sup>-1</sup>	Окраска с иодом
Неозвученный . . . . .	0,0	6,15	$4,25 \cdot 10^{-5}$	Синяя
Озвученный 5 час. . . . .	57,19	2,98	$75,75 \cdot 10^{-5}$	Темнофиолетовая
» 10 » . . . . .	120,40	2,64	$166,67 \cdot 10^{-5}$	Светлооранжевая
» 15 » . . . . .	198,66	2,37	$303,03 \cdot 10^{-5}$	Светлобурая

Из табл. 3 видно, что под влиянием у.з.к. макромолекулы крахмала подвергаются химическому изменению. В растворах крахмала происходит рост восстановительной способности, образование декстринообразных продуктов, дающих с иодом бурое окрашивание, и выделение формальдегида, легко обнаруживаемого фуксинсернистой кислотой. Падение рН и рост электропроводности указывают, что расщепление крахмала ультразвуком обусловлено не только гидролитическими процессами, но и окислительными реакциями. В этом отношении физико-химические

изменения, испытываемые крахмалом под влиянием у.з.к., аналогичны ранее описанному нами действию (3).

Растворы желатины под влиянием у.з.к. также испытывают химические превращения. Было обнаружено, что в 0,5% растворах желатины при действии ультразвука вязкость падает, рН уменьшается, электропроводность возрастает. Качественными реакциями было установлено, что при озвучивании происходит слабое выделение аммиака и отщепление формальдегида. Полученные результаты с очевидностью показывают, что ультразвук не только производит дезагрегирующее действие, но и вызывает химическое изменение макромолекул белка.

Государственный  
естественно-научный институт  
им. П. Ф. Лесгафта

Поступило  
8 VII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. И. Жуков и В. А. Унковская, ЖРФХО, 62, 531 (1930). <sup>2</sup> М. А. Хенох, ЖОХ, 11, 776 (1941). <sup>3</sup> М. А. Хенох, ЖОХ, 17, 1024 (1947). <sup>4</sup> L. Bergmann, Der Ultraschall, 1942; K. Sollner, Colloid, 5 Chemistry, 5, 337 (1944). <sup>5</sup> Л. Р. Соловьева, ЖФХ, 9, 77 (1937). <sup>6</sup> И. Полоцкий, ЖОХ, 8, 1691 (1938); 17, 649 (1947); 17, 1048 (1947). <sup>7</sup> С. Бреслер, ЖФХ, 14, 309 (1940).