

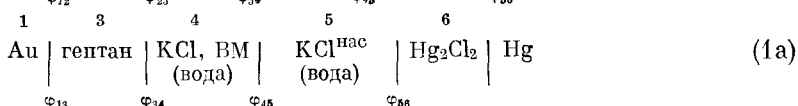
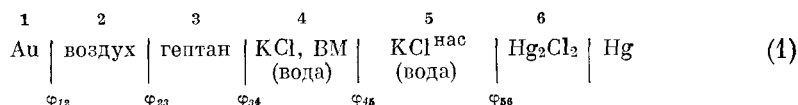
УДК 541.134.4:541.183:547.94

БИОФИЗИКА

М. И. ГУГЕШАШВИЛИ, Л. И. БОГУСЛАВСКИЙ, академик А. Н. ФРУМКИН

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ВЫСОКИХ ВОЛЬТА-ПОТЕНЦИАЛОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ГЕПТАН — ВОДА В ПРИСУТСТВИИ ВАЛИНОМИЦИНА

В предыдущей работе было обнаружено, что наблюдается неаддитивность потенциалов на границе гептан — вода при возникновении трансмембранного потенциала в присутствии циклического антибиотика валиномицина (ВМ) ⁽¹⁾. Представляло интерес исследовать зависимость разности потенциалов на границе гептан — вода от концентрации иона K^+ в цепи, которая содержит только одну границу вода — неводная фаза, при помощи различных методов. Используемые цепи могут быть записаны следующим образом:



В случае цепи (1) измерения проводились методами вибрирующего конденсатора и радиоактивного плутониевого зонда мощностью 0,075 μC , который ионизовал пространство между золотой сеткой и водной фазой. В случае цепи (1a) золотой электрод непосредственно погружался в гептановую фазу и измерения могли проводиться при разной амплитуде его колебаний и разной толщине гептанового слоя d между электродом сравнения и водной фазой. Во всем остальном измерения и приготовление растворов не отличались от того, что было описано ⁽¹⁾. На графиках все зависимости отложены относительно золотого электрода сравнения. На рис. 1 представлены результаты одного из опытов для цепей (1) и (1a) при содержании $10^{-2} M$ KCl и $10^{-6} M$ ВМ в водной фазе 4, с которой гептан был предварительно приведен в равновесие, и при максимальной (кривая 1) и минимальной (кривая 2) амплитудах колебаний электрода сравнения. Когда электрод сравнения вибрировал в воздухе (цепь (1), $d > 5$ мм), то измеряемая величина вольта-потенциала не зависела от амплитуды колебаний. При погружении электрода в гептан (цепь (1a)) результат измерения зависел от амплитуды колебаний вплоть до тех пор, пока амплитуда не становилась меньше 0,1 мм. При такой минимальной амплитуде результаты измерений вольта-потенциала для цепи (1) и цепи (1a) вблизи свободной поверхности гептана близки. При максимальной амплитуде колебаний измеряемое значение потенциала возрастает с ростом d без каких-либо признаков насыщения и достигало вблизи поверхности гептана в данном опыте 13 в. Колебания в активности различных навесок ВМ, отмеченные в ⁽¹⁾, при больших амплитудах максимальны вблизи поверхности гептана. При погружении золотого электрода в глубь гептанового слоя расхождения уменьшаются.

На рис. 2 приведены результаты измерений потенциалов в цепи (1a) и (1) (пунктир) при разном содержании ВМ в системе. Измерения с цепью (1a) проводились на разной глубине погружения вибрирующего электрода при максимальной амплитуде его колебаний. Самые большие значения по-

тенциала наблюдаются при содержании $10^{-7} - 10^{-6} M$ ВМ и максимальном отдалении вибрирующего электрода от границы гептан — вода. В присутствии ВМ высокие вольта-потенциалы возникают в системе вода — гептан при охлаждении и без введения в гептан вибрирующего электрода. На рис. 3а, 1 показана независимость вольта-потенциала в цепи (1) от температуры в случае системы, не содержащей антибиотика. Однако уже

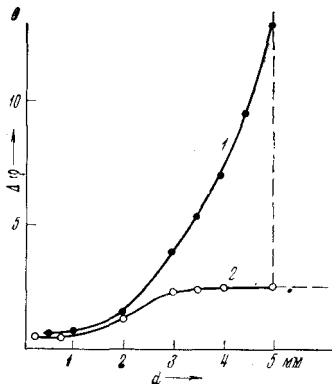


Рис. 1

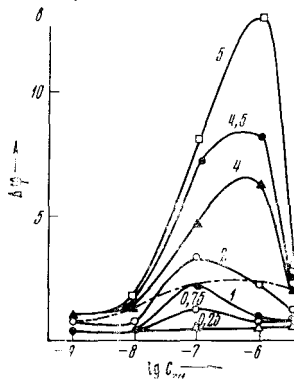


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость потенциала в системе гептан — вода, измеренного методом вибрирующего конденсатора, от толщины гептанового слоя при амплитудах 1 мм (1); 0,1 мм (2). Пунктир — цепь (1), $d > 5$ мм; сплошные линии — цепь (1а)

Рис. 2. Измеренная методом вибрирующего конденсатора при разных толщинах гептанового слоя зависимость вольта-потенциала от концентрации ВМ в цепи (1а), толщины указаны в мм. Пунктир — та же зависимость для цепи (1)

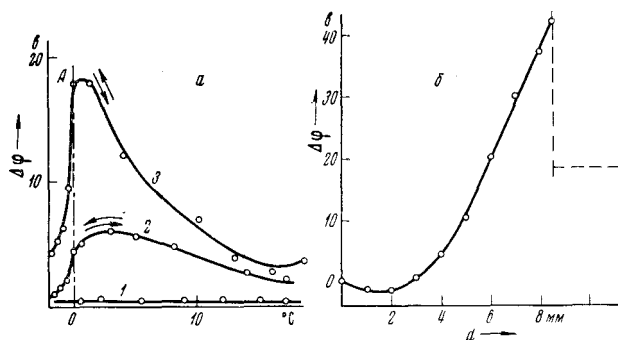


Рис. 3. а — зависимость вольта-потенциала в цепи (1) от температуры: 1 — $10^{-2} M$ KCl; 2 — $10^{-2} M$ KCl + $10^{-7} M$ ВМ; 3 — $10^{-2} M$ KCl + $10^{-6} M$ ВМ; б — зависимость потенциала от глубины погружения вибрирующего электрода в гептановую фазу (0° ; $10^{-2} M$ KCl + $10^{-6} M$ ВМ) — сплошная линия; пунктир — значение вольта-потенциала, полученное для цепи (1) в точке А на рис. 3а

при содержании $10^{-7} M$ ВМ (рис. 3а, 2) возникает значительная зависимость измеряемой величины от температуры. При $10^{-6} M$ ВМ (рис. 3а, 3) эффект в цепи (1) при температуре близкой к нулю достигает 18 в. При погружении электрода сравнения в гептан и максимальной амплитуде его колебаний наблюдаемый эффект достигает 40 в при толщине слоя гептана 8 мм (рис. 3б). Контактные явления в системах (1) и (1а) при разном содержании KCl были изучены более подробно с сопоставлением результатов, полученных методами вибрирующего конденсатора и радиоактивного зонда (рис. 4). Как следует из рис. 4 зависимости вольта-потенциала в цепи (1) от C_{KCl} в обоих случаях немонотонны. Однако эффекты, измеряемые методом радиоактивного зонда, укладываются в диапазон сотен милливольт, тогда как метод вибрирующего конденсатора дает значения, измеряемые вольтами. При погружении электрода сравнения в гептан с

уменьшением толщины гептанового слоя потенциалы, которые регистрируются обоими методами, делаются сопоставимыми. Следует иметь в виду, что вольты-потенциалы, измеренные разными методами на границе раздела воды с воздухом, в обычных условиях находятся в хорошем согласии друг с другом ⁽²⁾. По литературным данным, система углеводород — вода

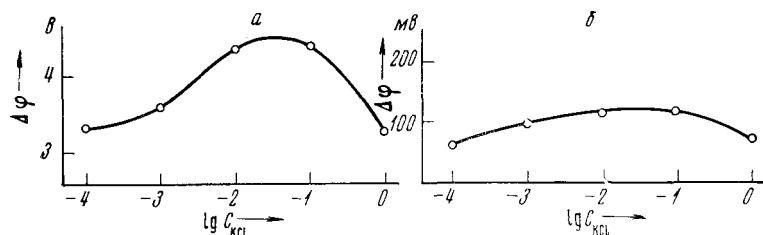


Рис. 4. Зависимость потенциала от концентрации ионов калия в цепи I (10^{-7} M BM): а — методом вибрирующего конденсатора, б — методом радиоактивного зонда

ведет себя подобным же образом. Если углеводород является хорошим диэлектриком, то и в этом случае наблюдается адсорбционный потенциал ⁽³⁾.

Полученные в настоящей работе результаты указывают на существование двух эффектов. Первый эффект, наблюдаемый при малых амплитудах в цепи (1а) характеризует самопроизвольное зарядение гептана, находящегося в равновесии с водной фазой в присутствии ВМ. Если амплитуда колебаний мала, различие между значениями потенциала в цепи (1) и (1а) означает, что $\varphi_{12} + \varphi_{23}$ не равно φ_{13} . При понижении температуры самопроизвольное зарядение гептана увеличивается и приводит к необычно высоким потенциалам. Этот эффект обратим до тех пор, пока водная часть системы не замерзнет (рис. 3а).

Если число подвижных зарядов в гептане искусственно увеличить, что происходит при использовании радиоактивного зонда, то высокие значения вольты-потенциалов не наблюдаются (рис. 4). Увеличением числа подвижных зарядов можно объяснить и уменьшение эффекта при высоком содержании ВМ в системе (рис. 2). В этом случае в гептане накапливаются заряженные образования, включающие ионы (KVM^+), молекулы воды и, возможно, какие-то противоионы. Однако природа частиц, определяющих зарядение гептана, пока не ясна. Униполярное зарядение гептановой фазы происходит до тех пор, пока возникающее электрическое поле не будет препятствовать дальнейшему проникновению зарядов в гептан.

Если амплитуда колебаний не мала, проявляется еще одно свойство гептановой фазы, содержащей объемный заряд, а именно, наблюдается дополнительная электризация слоя гептана, зависящая от амплитуды колебаний электрода сравнения, когда тот находится вдали от водной фазы (рис. 1, 1, 2; рис. 3). Этот второй эффект также зависит от состава цепи (рис. 2). Потенциал, регистрируемый во втором случае, может наблюдаться и в совершенно симметричной системе Au(гептан)Au, если гептановый слой был предварительно приведен в равновесие с водной фазой цепи (1). При использовании чистого гептана в той же системе подобные эффекты не наблюдаются. Для проявления второго эффекта, связанного, по-видимому, с электрокинетическими явлениями, необходимо не только присутствие валиномицина, но и превышающей некоторый предел амплитуды колебаний вибрирующего электрода.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, М. И. Гугешашвили, Л. И. Богуславский, ДАН, 198, 1452 (1971). ² А. Н. Фрумкин, Тр. Физ.-химич. инст. им. Л. Я. Карпова, в. 4, 75 (1924). ³ J. T. Davies, E. K. Rideal, Interfacial Phenomena, N. Y., 1961, p. 66.