

Леб Жак

**Белки и теория коллоидных
явлений**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 82-3
ББК 84-4
Ж22

Ж22 **Жак Л.**
Белки и теория коллоидных явлений / Леб Жак – М.: Книга по Требованию,
2022. – 256 с.

ISBN 978-5-519-92621-8

ISBN 978-5-519-92621-8

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2022

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2022

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

О СОВРЕМЕННЫХ ТЕОРИЯХ КОЛЛОИДОВ

В 1864 г. английский химик Т. Грэм на основании своих опытов в области явлений диффузии разделил все вещества на два резко различных класса — коллоиды и кристаллоиды, подчеркивая невозможность перехода их друг в друга. Последующие работы над получением коллоидных растворов, как известно, с полной ясностью выявили ошибочность такого деления, а работы над изучением молекулярно-кинетических свойств этих систем привели к прямо противоположному выводу о полной тождественности истинных и коллоидных растворов. Сначала Зигмонди, а затем Во Оствальд, основываясь на этих частично их принадлежащих работах, построили классификацию дисперсных систем, положив в ее основу только одну количественную характеристику — размер частиц, а логическим выводом из такой классификации являлась принципиальная возможность путем простого механического дробления получить из суспензии коллоидный и даже истинный раствор. Подходя к оценке указанной классификации с исторической точки зрения, мы должны отметить ее безусловно положительную роль в науке; благодаря ей грэмовская стена между коллоидами и кристаллоидами была окончательно разрушена, и обе группы систем стало возможным изучать с точки зрения одной общей им характеристики. Если же давать этому классификационному принципу современную оценку, то мы должны особенно подчеркнуть крайнюю упрощенность его и как следствие этого ложность тех выводов, к которым он приводит и один из которых был уже указан выше. Такая односторонность и ограниченность классификации и вызвали в свое время (1910) спор, который в настоящее время если и потерял свою остроту, то все же привлек исследователей к разделению их на два лагеря, существующие в науке и на сегодняшний день. Насколько нам известно, первым исследователем, выступившим против этой классификации, явился Веймарн (1911). Основываясь на работах Лотермозера, Дюкло и своих систематических исследованиях над диспергацией, он не только подчеркнул ограниченность систематики Зигмонди—Оствальда, но и указал, с одной стороны, границы и условия ее применения, а с другой — ошибочность ее, заключающуюся в игнорировании другой, очень важной характеристики — природы и интенсивности стабилизирующих процессов. „Если сравнить дисперсоидный раствор, чрезвычайно устойчивый вследствие дисперсоидного паразитизма и близкий в некоторых отношениях к истинным растворам, с дисперсоидным раствором того же вещества, в том же агрегатном состоянии, той же дисперсности, концентрации и пр., что и первый, но при устранении дисперсоидного паразитизма, то станет ясным, что в подобных случаях дисперсность, агрегатное состояние и концентрация не определяют однозначно свойства дисперсных систем“.

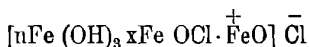
Здесь Беймарк впервые подчеркивает роль ионов третьего компонента (диспергатора—сольватизатора), которые, отлагаясь на поверхности инертного в дисперсионной среде ядра, например $\text{Fe}(\text{OH})_3$, сообщают ему сродство к этой среде, растворимость и устойчивость, предохраняя частицы от агрегации.

Итак, в науке о коллоидах с самого начала ее бурного развития резко обозначились два направления:

1) механистическое, пытавшееся все свойства коллоидных систем вывести из одной чисто количественной характеристики,—степени дисперсности и игнорировавшее качественные различия между суспензиями, золями и истинными растворами;

2) реалистическое, принимавшее во внимание не только количественные, общие для всех дисперсных систем признаки, но и их качественные особенности, устанавливающие принципиальные отличия зольей от истинных растворов и суспензий.

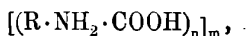
В то время как первое направление приписывало всем дисперсным системам только одну кинетическую устойчивость, обусловленную исключительно размерами частиц и характеризующуюся соотношениями и борьбой процесса диффузии и земного тяготения (веса), количественная связь между которыми установлена в первом приближении гипсометрическим законом Лапласа, второе направление в основу поведения этих систем положило на ряду с кинетической устойчивостью также и устойчивость агрегативную, которая почти отсутствует у суспензий, выражена в ясной форме у зольей и достигает своей максимальной величины у истинных растворов. Эта агрегативная устойчивость характеризует в сущности степень взаимодействия молекул поверхностного слоя частицы с дисперсионной средой и обусловлена, следовательно гидрофильностью групп и их числом на поверхности. Из сказанного нетрудно понять, что золь никак нельзя отождествлять с суспензией и истинным раствором, что золь совмещает в себе признаки этих обоих классов; признаки истинного раствора в нем обусловлены ионами или молекулами диспергатора третьего компонента. Коллоидная частица гидроокиси железа поэтому схематически может быть изображена следующим начертанием:



где Fe OCl и является третьим компонентом, сообщаящим инертному к дисперсионной среде ядру $\text{Fe}(\text{OH})_3$ растворимость, определенное взаимодействие с ней. Теперь спрашивается, ко всем ли системам, называемым в науке „коллоидными“, применимо отмеченное выше понятие золя и всякая ли коллоидная система обязательно растворима за счет ионов или молекул диспергатора? Говоря иначе, применимы ли рассмотренные положения к лиофильным системам, например раствору желатины, или эти системы, содержа ряд новых, типичных преимущественно для них признаков, должны и определяться иначе, чем лиофобные золи. Мы этот вопрос разрешим в связи с другими вопросами, а именно: мицеллярно или молекулярно построены частицы лиофилов в растворе, тем более, что в отношении этой группы систем этот вопрос тесно связан с первым и не вполне разрешен. Леб, который является последователем первого направления, этот последний вопрос решает в пользу молекулярного строения, по крайней мере белков (см. стр. 31, 35 и др. этой книги). По его предста-

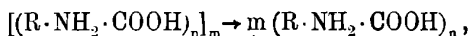
влиянием раствор желатины является раствором истинным, коллоидные свойства которого определяются вполне размером молекул, величина которых совпадает с величиной коллоидных частиц.

Однако работы последнего времени дают материал, не вполне совпадающий с этим лебовским представлением. На изложении этого материала мы и остановимся. Систематические исследования Мейером и Марком строения высокомолекулярных соединений, как коллаген, желатина, целлюлоза, каучук и др., привели к выводу о том, что все эти вещества построены из молекул-цепей главных валентностей, связанных друг с другом помощью дополнительных валентных сил в мицеллу. Схематически мицелла коллагена может быть изображена по Мейеру и Марку:

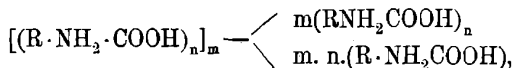


где n дает число отдельных $R \cdot NH_2 \cdot COOH$ в цепи главных валентностей и таким образом характеризует размер молекулы, а m дает число цепей главных валентностей (молекул), связанных в мицеллу.

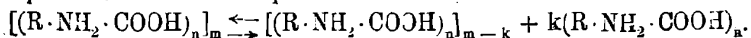
Работами Катца и Гернгросса было доказано, что коллаген и желатина представляют собою химически идентичные вещества и отличаются друг от друга только строением: коллаген, имеющий волокнистую структуру, состоит из мицелл, в то время как желатина является продуктом распада, дезагрегации этих мицелл. Нас может интересовать вопрос, как энергично протекает такая термическая дезагрегация коллагена и приводит ли она к полному распаду мицеллы на цепи главных валентностей (т. е. молекулы) или эта дезагрегация протекает более сложно. На этот вопрос мы имеем ответ, во-первых, в работах самого Гернгросса. Его рентгеноспектрографические исследования выявили в спектре желатины наличие как ясных интерференционных полос, так и размытых колец, доказывающих наличие в желатине как кристаллической части, так и аморфного вещества. А это указывает на сложность строения студия желатины, представляющей собой не химически индивидуальное вещество, а смесь аминокислот различной степени полимеризации. Действительно Нортропу и Кунитцу удалось фракционированием разделить желатину на ряд продуктов различных свойств, среди которых выделена была и фракция высокого молекулярного веса, трудно растворимая в воде. Этими работами несомненно установлено, что переход коллагена в желатину не происходит обязательно последовательно по схеме:



как это могло бы казаться с первого взгляда, а протекает более сложно например:



причем в системе, вероятно, будут находиться все указанные продукты одновременно в состоянии равновесия:



А это значит, что наряду с молекулами желатины $R \cdot NH_2 \cdot COOH$ мы будем иметь и продукты ее распада различного молекулярного веса и продукты ее агрегации вплоть до $[(R \cdot NH_2 \cdot COOH)_n]_m$, т. е. мицеллы.

Совершенно ясно, что соотношения между указанными веществами будут очень сильно варьировать в зависимости от температуры, при которой происходила дезагрегация, от продолжительности такого процесса и т. п. В указанном отношении данные Леба и нуждаются в поправках, и следовательно в растворе желатины мы должны признать существование не только молекул, но и мицелл. Теперь мы можем вернуться к нашему первому вопросу, — построены ли лиофильные частицы в растворе тождественно с лиофобными и является ли их растворимость индуцированной, обусловленной наличием на поверхности ионов или молекул третьего компонента. Отмеченная выше сложность системы, приводящая к существованию в ней фракции различной растворимости, не позволяет на этот вопрос дать общий и категорический ответ. Мы должны отметить, что трудно растворимая в воде фракция несомненно существует в растворе за счет молекул желатины, а может быть и продуктов ее распада. Что же касается молекул желатины, то надо думать, что они существуют в растворе за счет своих гидрофильных групп, каковыми являются NH_2 - и COOH -группы.

Этим мы хотим сказать, что типичные для лиофилов внешние свойства, как сильная набухаемость, вязкость и другие, обусловлены мицеллярно растворимой в воде фракцией. Отсюда нельзя сделать вывода, что мицелла желатины, существующая в растворе за счет молекулярно дисперсной части, не участвует в таких реакциях, как набухание и поглощение кислот, что такие особенности лиофилов, как вязкость, обусловлены их сольватацией и взаимодействием друг с другом и т. д. Нам кажется, что лиофобная частица и отличается от лиофильной тем, что первая построена из молекул, практически инертных к дисперсионной среде, совершенно не действующей на них диспергирующе, в то время как вторая в большинстве случаев построена из молекул, содержащих гидрофильные (и вообще лиофильные) группы, и следовательно в дисперсионной среде активна. Однако этой активности не хватает для того, чтобы парализовать атракционные силы, действующие между молекулами, и „испарить“ их в раствор. Несомненно, что процесс растворения и набухания мы должны рассматривать как агрегационно-диспергационный в борьбе противоположностей, — агрегативного стремления частиц друг к другу и диспергирующего действия на них молекул растворителя. Из конфликта этих противоположностей и создается конечный эффект такого взаимодействия.

У целлюлозы преобладают агрегативные стремления, и несмотря на наличие большого числа гидрофильных групп, она в воде не только не растворима, но и не набухает в сколько-нибудь значительной степени. У коллагена отношения иные.

В пользу сказанного вывода говорят следующие факты:

1. Желатина набухает в воде интермолекулярно, с увеличением расстояния между цепями главных валентностей, а может быть и частичным отрывом их друг от друга (рентгеноспектрографические наблюдения).

2. Молекулы желатины и продукты гидролитического распада ее имеют очень небольшую вязкость и переходят в раствор без предварительного набухания.

3. Набухание чистой изоэлектрической желатины в продуктах ее распада (различной концентрации и различного молекулярного веса) заметно увеличивается по сравнению с чистой дисперсионной средой.

4. Набухание и диспергация резко увеличиваются в присутствии ионов, способных взаимодействовать с NH_2 - или COOH -группами желатины и коллагена (последний обладает способностью даже растворяться в присутствии таких ионов). Следовательно, появление сильных электрических зарядов, с одной стороны, ослабляет связь между цепочками в мицелле, а с другой стороны, увеличивает связь с растворителем и диспергирующее действие молекул последнего. В растворе электролитов таким образом система значительно упрощается, ибо вероятна возможность разрыва мицеллы до молекул и выравнивание фракций одинаковых размеров частиц во всей системе. В этом последнем случае система очевидно имеет все признаки истинного раствора и ни в каком постороннем стабилизаторе не нуждается. Это и является достаточным оправданием отсутствия для Леба вопроса об устойчивости таких растворов. И действительно растворы хлорида желатины так же безгранично устойчивы и в кинетическом и в агрегативном отношении, как и растворы поваренной соли. Их единственная неустойчивость связана с их химической лабильностью и ясно выраженной способностью к гидролитическому распаду, что следует постоянно иметь в виду и не смешивать с указанными выше двумя устойчивостями. И тем не менее в науке о коллоидах теории устойчивости существуют и для лиофильных систем, и лиофильные коллоиды имеют ряд особенностей, отличающих их от истинных растворов или во всяком случае у истинных растворов не наблюдающихся. Таковы явления старения, ведущие к изменению вязкости, осмотического давления и другие, конечным результатом которых является или образование студня:

золь $\longrightarrow$ студень

или разделение системы на две фазы — синерезис:

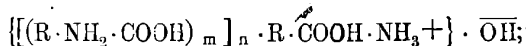
золь $\longrightarrow$ студень $\longrightarrow$ синерезис.

Таким образом вопрос об устойчивости лиофилов ставится не напрасно, и выяснение его является чрезвычайно важным не только в теоретическом, но и чисто практическом отношении. Но прежде чем поставить вопрос, мы остановимся на некоторых свойствах лиофилов, объяснение которых существенно для ответа на него. Мы уже говорили, что коллаген может быть переведен в раствор обработкой некоторыми электролитами и что этот процесс растворения связан с появлением сильного электростатического поля вокруг каждой цепочечной молекулы. Что это значит? Это значит прежде всего, что растворение есть агрегационно-диспергационный процесс, что растворение, как уже указывалось и выше, зависит от соотношения интенсивности стремления частиц агрегироваться друг с другом в мицеллу и стремления молекул растворителя взаимодействовать с этими частицами, диспергируя мицеллу. Следовательно процесс растворения будет зависеть от соотношения этих противоположностей и совершенно ясно, что при малом электростатическом поле вокруг мицеллы она будет существовать как таковая, при большом — она разорвется на цепи главных валентностей. Такое стремление агрегироваться мы имеем и у молекул желатины, причем и здесь это стремление может парализоваться электростатическим полем.

Это особенно ясно из опытных данных Маринеско, исследовавшего ДЕК растворов желатины в зависимости от концентрации.

Из его работы следует, что в промежутке концентрации от 0 до 0,75%, ДЕБ растет линейно до максимального значения $E = 108$ (желатина имеет более сильный электрический момент, чем вода), с дальнейшим же увеличением концентрации ДЕБ быстро падает, и это можно объяснить только тем, что с увеличением числа диполей желатины в 1 объема концентрация принуждает диполи соединяться парами, что и вызывает резкое падение ДЕБ. Такая способность к агрегации приводит к тому, что в растворе желатины при определенных условиях все частицы воздействуют друг на друга, находясь под действием сил молекулярного притяжения. Это приводит к появлению так называемых эластических свойств у золь, которые надо сказать, типичны и для целого ряда жидкостей (например вода, ацетон, глицерин и др.). Выраженность этих свойств опять-таки зависит от величины электростатического поля вокруг частиц и становится практически незаметной в случае большой величины последнего.

Процесс старения этих веществ, если отвлечься от процессов химического распада, связан с наличием у частиц стремления агрегироваться, уменьшить свою энергию, и это стремление обусловлено дополнительными валентностями самих молекул, сообщаемыми им большую молярную кохезию. Следовательно агрегативная устойчивость этих систем может быть вполне объяснена или наличием на поверхности третьего компонента или ионизацией лиофильных групп молекул, находящихся в поверхностном слое мицеллы, резко увеличивающей гидратацию частиц. Этот факт подтвержден в последнее время опытами Маринеско, о которых будет сказано ниже. Таким образом агрегативно устойчивая мицелла может быть схематически изображена начертанием:



Вполне агрегативно неустойчивая очевидно не будет иметь ионизированных групп или молекул третьего компонента. Некоторые авторы однако переоценивают роль этого третьего компонента, — молекул стабилизатора, каковыми может являться или молекулярно дисперсная часть лиофила или его продукты распада. Не отвергая такой возможности, мы все же хотели бы ограничить его значение и отметить отсутствие надобности в такой схеме, если поверхностные молекулы агрегата обладают достаточно ясно выраженным взаимодействием с дисперсионной средой, как это наблюдается у многих веществ, обладающих способностью к интермолекулярному набуханию. Там, где эта способность парализована сильным притяжением цепей друг к другу, например у целлюлозы, понятие индуцированной растворимости совершенно обязательно для объяснения агрегативной устойчивости таких растворов. Растворы целлюлозы в $NaCl$, $Ca(CNS)_2$ и других солях образуют системы, близкие к лиофобным и даже тождественные с ними, но частицы диспергированного вещества построены мицеллярно и сами с дисперсионной средой установить достаточную связь не могут, хотя наличие большого количества гидрофильных OH -групп и дает все основания такую связь усматривать. У желатины роль третьего компонента ограничена свойствами дисперсионной среды и, будучи важным фактом при одних условиях (чистая вода, нормальная температура), теряет свое значение при других условиях (раствор HCl , $t^\circ 40^\circ$).

Переход: золь $\rightarrow$ истинный раствор — характерен для типичных лиофилов и отличает их от лиофобов.

Что касается электро-кинетических свойств таких систем, которые часто рассматривают как признак существования на поверхности ионов сольватизатора, то для наличия их не требуется существования третьего компонента, и диффузный электрический слой может осуществляться ионизированными группами молекул мицеллы, как это ясно и из схемы.

Не является ли сказанное попыткой отойти на позиции Оствальда, попыткой уничтожить различие между коллоидами и истинными растворами? Нам кажется, что это ни в какой мере не так: цепочечное строение частиц, большая молярная кохезия, ясно выраженное сродство частиц к дисперсионной среде, легкий переход золя в истинный раствор создают то, что качественно отличает эту группу систем и от лиофобов и от истинных растворов и не позволяет их отождествлять по одному кинетическому признаку. Попытка отождествить лиофобы и лиофилы и резко оторвать их от истинных растворов без установления возможности перехода вряд ли может быть признана методологически правильной. Итак, проблема агрегативной устойчивости в отношении лиофильных коллоидов должна стоять в науке и поставлена правильно и своевременно.

Теперь спрашивается, ведут ли себя лиофилы в отношении агрегативной устойчивости differently от лиофобов, или факторы, ее обуславливающие, для обеих групп тождественны. Существующие теории различно трактуют этот вопрос и главным образом потому, что лиофилы отличаются от лиофобов сильной сольватацией. На ней мы и остановимся. Кройт и другие рассматривают лиофилы как гидратированные лиофобы, подчеркивая, что самое ядро частицы не связывает воду, а последняя связывается только за счёт поверхностно сидящих молекул этого лиофила. Это положение вызывает некоторые сомнения, особенно если учесть типичное для лиофилов интермолекулярное набухание. Опытный материал, имеющийся в этой области, приводит к весьма определенному выводу, что общий эффект гидратации системы складывается как из гидратации самых молекул, образующих ядро частицы, так и из поверхностно сидящих молекул, гидратированных по понятным причинам иначе.

Какие факты говорят в пользу таких двух типов сольватации и какое строение мы должны приписывать сольвату, находящемуся в растворе?

Прежде всего совершенно ясно, что сольватированные системы должны обладать сильно повышенной вязкостью, так как вязкость, по Эйнштейну, связана с объемом дисперсной фазы следующим уравнением:

$$\eta_s = \eta_0 \left(1 + 2,5 \frac{N\varphi}{v} \right),$$

где N — число частиц, находящихся в объеме v , а φ — объем отдельной частицы. Из этого уравнения с полной очевидностью следует, что увеличение числа частиц в растворе поведет к непропорционально большому увеличению концентрации, так как v вследствие сольватации будет уменьшаться по мере увеличения величины N , а следовательно и $N\varphi$. Поэтому лиофильные коллоиды показывают вогнутую к оси абсцисс кривую, и в уравнение Эйнштейна должна быть введена поправка на изменение объема вследствие сольватации частиц. Фикенчер и Марк предложили уравнение в форме:

$$\eta_s = \eta_0 \left(1 + 2,5 \frac{N\varphi}{v - N\varphi} \right),$$

которая хорошо охватывает опытные данные и приходит к числам сольватации, близким к получаемым из уравнения Гатчека

$$\alpha = \frac{v}{N\varphi} = \left(\frac{\eta}{\eta - 1} \right)^3.$$

Сильно выраженная сольватация естественно должна сказаться и на характере кривой осмотического давления, так как прямая связь с концентрацией, требуемая уравнением Клапейрона

$$p = RT \cdot c,$$

и здесь будет нарушена теми же причинами, что и при вязкости. Уравнению Клапейрона для такого случая следует придать форму:

$$P \left(\frac{1}{c} - b \right) = RT,$$

где b — количество воды в литрах, связанное 1 г растворенного вещества. Это уравнение было проверено Нортропом и Кунитцом на золях желатины и Мейером на золях каучука. Все эти результаты однако приблизительно характеризуют сольватацию. Сооставление данных, полученных например для чисел сольватации вискозиметрически и осмотически, показывает сильное расхождение; только Нортропу и Кунитцу случайным применением эмпирического уравнения для вязкости

$$\eta = \frac{1 + 0,5\varphi}{(1 - \varphi)v}$$

удалось примирить оба способа определения числа сольватации и добиться одинаковых значений; все остальные данные крайне сбивчивы и противоречивы.

Сильная сольватация лиофилов ясна также из высокого температурного коэффициента вязкости, значительных теплот растворения, значительной контракции при растворении и т. д. Размеры настоящей статьи не позволяют отметить все даже основные работы в этой области. Отмеченная выше сбивчивость результатов, полученных различными методами, не лишает нас, однако, возможности сделать некоторые выводы о количестве связанной воды, хотя точный количественный материал в этой области почти вовсе отсутствует. Мы можем все же поставить вопрос о числе слоев молекул воды, окутывающих частицу, и дать на него достаточно ясный ответ. Данные ряда исследователей показывают, что количество растворителя, связанное веществом, огромно. Так например:

Гепарин	1 г связ.	30 г	1 мол.	1 040 мол. H ₂ O
Каучук	1 " "	25 "	1 "	25 000 "
Желатина	1 " "	10 "	1 "	8 000 "
Метемоглобин	1 " "	2,8 H ₂ O	1 "	10 000 "

Приведенные числа поражают своей величиной и приводят к выводу о существовании в золях таких колоссальных гидратов, вероятность которых очень мала. Этот вывод и до сего времени вызывает большие сомнения у исследователей, хотя нам они кажутся не вполне законными, ибо он объясняется тем, что способ расчета приводит к данным, действующим

на психологию исследователей. В самом деле, если сказать, что 1 г метемоглобина связывает 2,8 г H_2O , то в этом ничего удивительного не найдут, если же сказать, что 1 г молекул метемоглобина связывает около 10 тыс. молекул воды, то это вызовет сомнение. Поэтому нами было предложено сольватацию выражать не в указанных единицах, а по толщине сольватной оболочки и числу слоев молекул воды, фиксированных на частице. При таком единственно верном способе расчета данные сглаживаются, как это видно из нижеследующей таблицы:

	Число слоев	Толщина в Å
Li	3	9
Каучук	4	12
Метемоглобин	5	17
Геранин	5	17

Таким образом ясно, что образующиеся слои полимолекулярны, а не мономолекулярны, как это предполагает Штаудингер и др. Это особенно ясно, если напомнить, что сольватация есть явление электростатическое, связанное с ориентацией диполей воды вокруг диполя-частицы; говоря иначе, данные для сольватации относятся к воде, способной электрически насытить частицу. Конечно, большие эффекты электрического насыщения наблюдаются вокруг сильных полей. Дебай дает для ионов значение сферы насыщения около $11,10^{-8}$ см, а для молекулы сахара $3,10^{-8}$ см, т. е. почти в четыре раза меньше. Однако, имея в виду значительный размер частиц лиофилов и их цепочечное строение, эти данные могут значительно повыситься и, как указывалось в таблице, Маринеско для метемоглобина нашел сферу такой диэлектрически насыщенной воды $17 \cdot 10^{-8}$ см. Здесь встает вопрос, можно ли объяснить большинство свойств лиофилов с помощью такой электрической гидратации или реальные отношения значительно сложнее. На этом вопросе мы остановимся несколько подробнее. Совершенно ясно, что такие явления, как вязкость, осмотическое давление, тепловой эффект, контракция и другие, в первую очередь должны быть связаны именно с такой электрической гидратацией, которую мы и будем рассматривать как явление наиболее прочной и может быть даже химически прочной связанности воды.

Однако, как справедливо отмечают Нортрон и Кунитц, в лиофилах приходится учитывать и другую воду, могущую повысить очевидно эффект набухания, вязкости и осмотического давления. В самом деле 5% студень желатины можно рассматривать как систему, электрически насыщенную водой, и такой студень не показывает теплоты набухания, между тем при соприкосновении с водой он обладает еще способностью поглощать воду. Этот факт названные исследователи объясняют наличием в растворе сетки из нерастворимой фракции, внутри которой находятся фракции меньшего молекулярного веса, обуславливающие осмотическое давление и следовательно переход молекул растворителя в студень.

Авторам удалось построить и количественную теорию такой сольватации, которая достаточно хорошо объясняет наблюдаемые явления, в частности переход студня в золь. Очевидно такая сольватация будет происходить до тех пор, пока упругие свойства сетки не уравновесят силу осмотического давления. В растворах электролитов эти явления должны быть выражены еще яснее, так как вследствие доннановского равновесия, яв-

ляжщегося предметом исследований Леба, произойдет неравномерное распределение электролита по обе стороны мембраны, а это вызовет появление дополнительной разности осмотических давлений.

Вопрос о влиянии электролитов на сольватацию чрезвычайно существен и служит до последнего времени предметом оживленной дискуссии. Леб, как это нетрудно понять из сказанного, ограничивает это влияние только изменением доннаноовского равновесия и следовательно сводит действие электролитов к влиянию на осмотическую сольватацию. Принципиально иной точки зрения держится Паули. Последний предполагает, что изоэлектрическая желатина совершенно не гидратирована и только вследствие образования соли желатины появляется гидратация. В то время как Леб влияние электролитов на вязкость, осмотическое давление и т. д. сводит к доннаноовскому эффекту, Паули объясняет эти же явления увеличением гидратации вследствие образования ионогенных групп; следование же кривой вязкости в зависимости от концентрации электролита через максимум Паули объясняет понижением диссоциации соли желатины в присутствии избытка одноименных ионов.

Получит ли какая-либо из двух указанных точек зрения окончательное преимущество или они уживутся вместе, сказать трудно. Однако в настоящее время имеются прямые опытные данные и в пользу теории Паули. Мы уже видели выше, что теоретические расчеты Дебая приводят к выводу о резком повышении сольватации при переходе от неионизированного вещества к ионизированному, что объясняется большим электростатическим полем ионов. Последние измерения Маринеско с полной определенностью показывают, что изоэлектрическая желатина гидратирована в крайне малой степени, в то время как хлорид ее и натриевая соль гидратированы значительно сильнее. Нижеследующая таблица содержит данные Маринеско.

Желатина	pH = 4,7 — 0,01
"	pH = 6,6 — 0,13
"	pH = 3,5 — 0,57

Правда, из этих данных совершенно ясно, что Паули прав не вполне, так как изоэлектрическая желатина все же гидратирована, хотя ионизированная соль желатины гидратируется значительно больше, чем изоэлектрическая желатина. Такая гидратация ни в какой связи с осмотическими явлениями конечно не находится. Совершенно аналогичны данные Сведберга, изучавшего гидратацию по контракции: контракция наиболее резко была выражена у солей желатины. Мы не имеем возможности останавливаться на всех тех работах, которые появились после Леба, мы считаем необходимым только отметить, что лебовские концепции охватывают вероятно только одну сторону процесса и всякое противопоставление их каким-либо другим теориям вряд ли целесообразно.

Таким образом, из сказанного совершенно ясно, что сама коллоидная частица (ядро ее) имеет объем, значительно превышающий ее же объем в твердом состоянии. Это особенно ясно может быть подтверждено также и тем, что защищенные желатиной лиофобные золи не показывают резкого повышения вязкости, как это казалось бы должно наблюдаться, если бы гидратация была обусловлена только поверхностно лежащими молекулами ее. Однако это не значит, что такая гидратация поверхности молекул тождественна с гидратацией самого ядра и что она не подлежит детальному изучению. Это не так уже потому, что поверхностный слой молекул