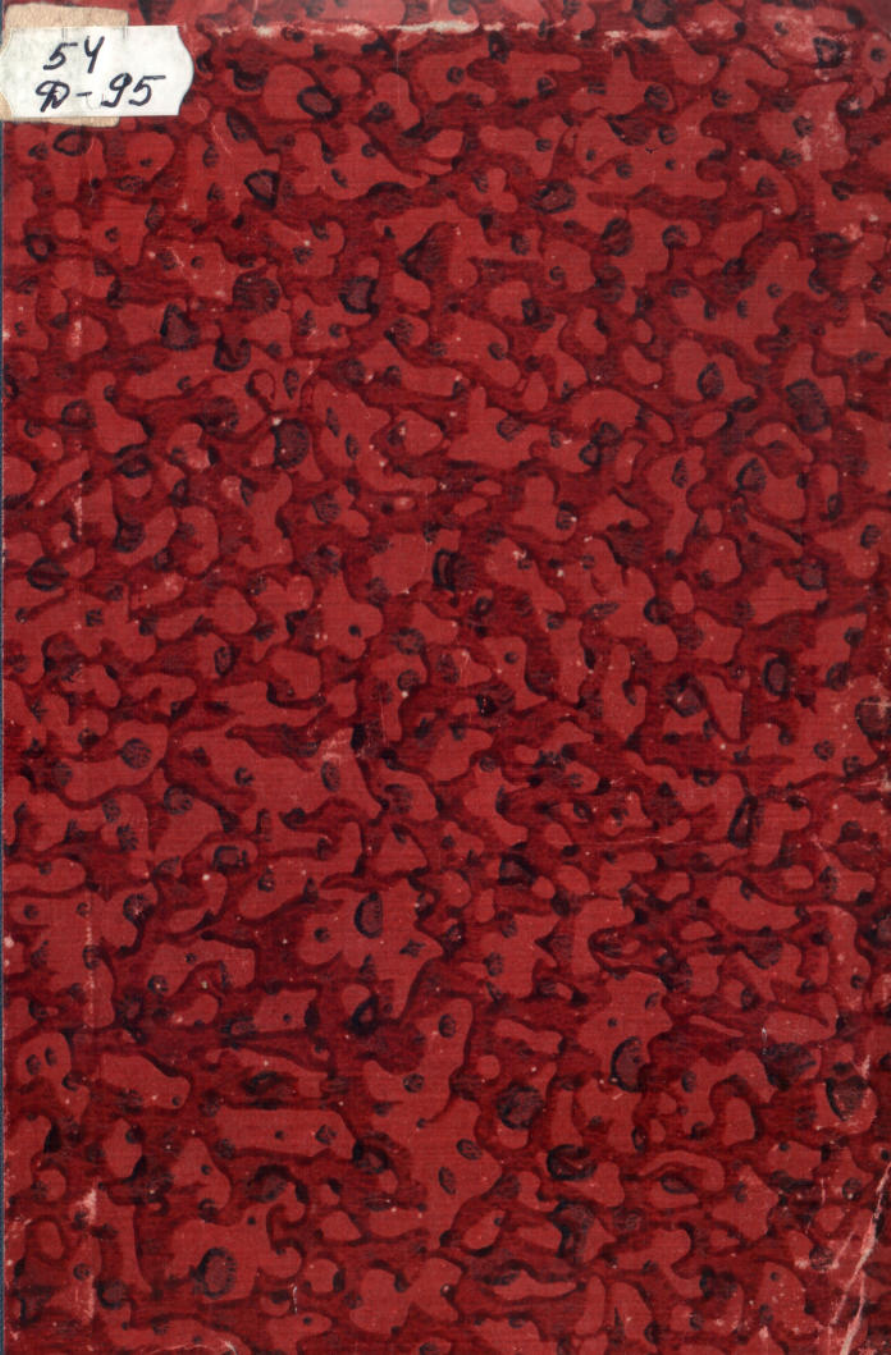


54  
D-95



3663





~~КОЛЛОИДЫ~~  
у 541178  
А-357  
Ж. ДЮКЛО.

ЗАВЕД. ЛАБОРАТ. ПРИ ИНСТИТУТЕ ПАСТЕРА

54  
D-95

# КОЛЛОИДЫ.

Труд, премированный Французской Академией Наук.

4503  
✓  
Перевод со 2-го французского издания.

А. С. Селивановой и Н. Г. Ярцевой.



~~ПРОВЕРЕНО 1955 г.~~

59  
3663 CA  
Под редакцией  
Проф. А. М. Беркенгейма.

Издательство МОЗ.  
МОСКВА,  
1924 г.



проверено  
1966 г.

Гублит. (№ 10.490).

Москва.

Тираж 5000 экз.

Типография при Ивановском Исправдоме.

# ПРЕДИСЛОВИЕ

## к русскому переводу.

Труд Ж. Дюкло представляет собой краткий прекрасно написанный очерк учения о коллоидах, резко отличающийся от множества других, особенно немецких, учебников последовательностью и ясностью изложения.

Того хаоса, который царит в этой молодой отрасли химии, нет и следа. В основу своего изложения автор берет химическую теорию коллоидов и коллоидальных растворов, в разработке которых он и сам принимал деятельное участие. Подходя ко всем отдельным вопросам с точки зрения современных физико-химических воззрений, автор, в конце концов, примиряет в значительной мере эту химическую теорию коллоидов с физическими, что делает данное автором изложение учения о коллоидах еще более ценным.

Данную Французской Академией Наук высокую оценку этого труда Ж. Дюкло надо таким образом признать совершенно правильной и надо горячо рекомендовать этот труд всем, кто желает получить ясное представление о той сущности, что следует искать и извлечь из учения о коллоидах. Для русского читателя, безразлично — биолога, врача или химика, при несомненной бедности русской научной литературы в учебниках и других изданиях по коллоидам, труд Ж. Дюкло должен представлять особый интерес.

*А. Беркенгейм.*

Июнь 1924 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

к первому изданию.

Чтобы оценить, какое важное значение имеет в настоящее время изучение коллоидов, достаточно просмотреть несколько научных или технических изданий. В тех, где трактуется о физиологии или медицине, слово коллоид попадает почти на каждой странице. Не реже оно встречается и в литературе, касающейся крашения, кожевенного производства и производства керамических материалов. Встречается оно и в фотографии, в пороховом деле, в земледелии, а также в производствах питательных веществ, в текстильном и красочном. Прежде оно ограничивалось только научными мемуарами, теперь же проникло вплоть до текстов патентов. За границей коллоидам посвящен специальный журнал. Число работ, предметом которых является теоретическое изучение коллоидов, значительно и достигает нескольких сотен, если не тысяч. Все эти работы не вдохновляются одной общей доктриной. Даже будучи специалистом по этому вопросу, легко потеряться среди всех тех противоречий, которым учение о коллоидах обязано своею дурной славой. Поэтому представлялось необходимым осветить и объяснить эти работы. В предлагаемом труде мы старались осуществить это двумя путями. Первый путь состоит в том, чтоб соединить все достоверные данные в одно связное целое.



В настоящее время можно утверждать (хотя противоположное мнение очень распространено), что теория коллоидов уже построена и в ней можно достигнуть такой же ясности, как и во всякой иной теории. Чтобы ее достигнуть вполне, достаточно только небольшого внимания. Второй путь заключается в том, чтоб исключить бесполезные подробности и, в особенности, устаревшие доктрины.

Современная теория коллоидов, которая излагается далее и которая теперь является обще-принятой, создана не в один день: она имела прежде менее совершенную форму и ей предшествовали или ей сопугствовали многие другие теории. Те теории, которые она собою заменила, имеют в настоящее время только исторический интерес и о них в этом труде, который претендует быть современным, не говорится вовсе. Многие законы и правила, которые признаны ложными или неприемлемыми, но которые, будучи ранее очень известны, продолжали существовать по традиции, были поэтому оставлены в стороне. Тот, кто привык встречать их цитированными на каждом шагу, удивится, не найдя их ни в одной главе. Пусть он, раз навсегда, удостоверится, что эти правила и законы не были забыты и что если принятая форма изложения отличается во многом от того, что претендовало сделаться классическим, то это не без достаточных на то оснований, но останавливаться на подробном изложении этих последних автора удержало лишь опасение отяготить этим предлагаемый труд.

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

но второму изданию.

Дальнейший рост работ, посвященных коллоидам, заставил во многих местах исправить первое издание.

Уже несколько лет, как под влиянием развившихся теоретических взглядов на коллоиды, изучение их в значительной степени выиграло в определенности. Работы Loeb'a и Sørensen'a, которым посвящена отдельная глава, своею точностью знаменуют начало новой эры. Впервые коллоиды были основательно изучены при помощи методов самой же коллоидной химии. Эти методы многотрудны, но они позволяют построить солидное здание.

Так как оказалось, что первое издание заинтересовало главным образом биологов, то были сделаны кое-какие сокращения во второстепенных местах в главе, касающейся физико-химических теорий коллоидов.

Такое сокращение позволило дополнить эту главу новыми выводами, относящимися, в особенности, к анализу структуры коллоидов действием X-лучей.

Часть, касающаяся строения гелей и желатины, также была развита подробнее.

Я мог дать только очень слабое представление о приложении мицеллярной теории к действию ферментов и энзим.

Этот последний отдел учения о коллоидах, подающий блестящие надежды, еще только что был открыт Maurice Nicolle'ем.

Сокращения и добавления не изменяют общего характера этого труда. Упрек, который был ему сделан, главным образом за границей, что он не представляет собою энциклопедии учения о коллоидах, ничуть не изменил мнения автора, что, когда дело касается науки, столь мало развитой, как коллоиды, надо лучше представить читателю несколько избранных фактов, образующих связное целое, чем дать ему всю путаницу известных фактов, предоставляя ему распутываться в них самому.

Декабрь 1921 г.

---

# Коллоиды.

## Глава первая.

### Определения. Главнейшие методы приготовления коллоидальных растворов.

Термин „коллоид“ прилагается ко всем телам, естественным и искусственным, обладающим некоторым количеством общих свойств. Эти свойства отличают их от другого класса тел—кристаллоидов, следовательно, оба термина—коллоиды и кристаллоиды—должны рассматриваться, как противоположные один другому, и в последующем изложении мы должны, главным образом, исследовать свойства, которыми эти классы тел отличаются один от другого.

Когда это исследование будет закончено, нам придется решить, насколько такое разделение полно, и не может ли какое-либо вещество быть в промежуточном состоянии так, чтобы мы не могли найти достаточных оснований помещать его скорее в тот или в другой из этих классов.

Но сейчас, наоборот, интересно найти случаи, где противоположность этих классов наиболее ясна.

Оба термина, коллоид и кристаллоид, были введены в науку в 1861 году английским химиком Graham'ом. Хотя работы Graham'a по этому вопросу настолько фундаментальны, что его последователи приняли без изменения созданную им специальную терминологию, однако он не был инициатором этой последней.

Заслуга впервые подметить и описать в общих чертах различия между коллоидами и кристаллоидами (или в равноценных терминах,— между растворами и псевдоразрастворами) должна быть приписана итальянскому химику Francesco Selmi, работы которого помечены 1846 годом.

Мысли Selmi в некоторых случаях больше, чем мысли Graham'a, приближаются к общепринятым ныне.

Но вместе с тем отличительные свойства тел, изученные Graham'ом и принятые им за основу в его определениях, наиболее ясны. Поэтому, пока дело будет касаться сравнения обоих классов тел, что является нашей целью в данный момент, мы будем руководиться работой Graham'a.

Эта работа озаглавлена „Диффузия жидкостей<sup>1)</sup> в применении к анализу“.

В самом деле, делая опыты над диффузией, Graham заметил, что вещества, с которыми он оперировал, в



Рис. 1.

разных случаях вели себя весьма различно. Наиболее простой опыт следующий: наполним до половины дистиллированной водой узкий стеклянный стакан, затем медленно введем на дно при помощи тонкой пипетки окрашенный раствор большей плотности, чем вода, например, раствор медного купороса или марганцово-кислого калия. Если операция удалась, образуется резкая пограничная поверхность, положение которой можно отметить с точностью приблизительно в 1 мм. (рис. 1). Оставим сосуд в помещении с возможно ровной температурой: уже на другой день мы увидим, что эта поверхность резкого разграничения исчезнет. Вместо нее мы заметим переходную зону, которая для медного купороса будет толщиной

1) Точнее: в жидкостях.

приблизительно в 1 см. и в которой концентрация будет убывать снизу вверх. Через 3 дня толщина этой зоны достигнет 5 см.; через восемь дней—10 см. Это явление, основанное на свойствах растворенных веществ распространяться, так сказать, во всем предоставленном им пространстве, представляет собою диффузию.

Это явление чрезвычайно медленное: если бы мы могли проследить одну за другой молекулы медного купороса, мы увидели бы, что в среднем они поднимаются в воде на 1 см. в день. Следовательно, опыты над диффузией всегда весьма продолжительны. Но другими способами мы можем гораздо быстрее достигнуть подобных же результатов, практически более приложимых, хотя и труднее объяснимых теорией.

Вместо того, чтобы наслоивать воду и раствор медного купороса в порядке их плотностей, мы их разделим животной или растительной перепонкой, каковы: бычачий пузырь, кишечная перепонка, пергамент или просто пергаментная бумага, приготовленная путем погружения на несколько мгновений листов бумаги в серную кислоту. Эта перепонка навязывается на нижний край стеклянного кольца, превращающегося таким образом в сосуд, для которого перепонка служит дном.

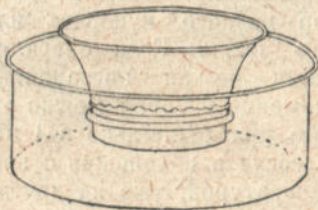


Рис. 2.

В этот сосуд мы нальем раствор медного купороса и поместим в кристаллизатор с водой (рис. 2). Перепонка с одной стороны омывается раствором, а с другой—водой. Через некоторое время (достаточно несколько секунд) мы увидим, что соль проникает через перепонку, и обнаруживает свое присутствие по другую сторону этой последней тем, что образует струйки, которые, благодаря своей большей плотности, опуска-

ются вниз, сквозь воду кристаллизатора. Если воду мы будем постоянно менять, то передвижение соли будет все продолжаться, а раствор в кольце станет беднеть солью и через несколько дней в нем останется только чистая вода.

Этот опыт может быть проделан с любой минеральной солью. Он удается и со всеми летучими или кристаллизирующимися органическими веществами, каковы: уксусная кислота, спирт или сахар. Не всякое вещество диффундирует с одинаковой быстротой: например, обыкновенная соль проходит гораздо скорее, чем сахар; но если выразить эти скорости цифрами, то все полученные цифры по своей величине окажутся одного порядка.

Наоборот, если мы нальем в стеклянное кольцо раствор гумми-арабика или карамели, то по отношению к этим веществам перепонка окажется непроницаемой.

Например, при карамели вода кристаллизатора остается бесцветной или, самое большее, слегка желтоватой, тогда как раствор, содержащийся в кольце, будет почти темный.

Некоторые перепонки могут оказаться совершенно непроницаемыми для растворенного вещества, через другие оно будет проходить с очень большой медленностью. Например, Graham нашел, сравнивая диффузию сахара и гумми-арабика через одну и ту же перепонку, что в одно и то же время первого проходило в тысячу раз больше, чем второго.

А между тем растворы гумми-арабика и карамели по виду подобны прочим. Они могут быть вполне прозрачными, они не осаждаются, и если мы проделаем с ними первый опыт простой диффузии (рис. 1), то обнаружим, что они диффундируют, как и другие растворы, хотя и медленнее. Грубо, диффузия карамели в десять раз медленнее медного купороса. Неспособность проникать через перепонку оказывается таким

образом новым явлением, которое нельзя было предугадать, так как здесь мы имеем отношение скоростей диффузии, равное не 1 : 10, а 1 : 1000, а иногда и больше. Это явление позволяет разделить на две группы все вещества, с которыми может быть произведен опыт.

Те, которые пройдут через перепонки,—по преимуществу, как мы это видим, представляют собой металлические соли. Их всего легче можно получить в кристаллической форме, и часто они в этой форме только и встречаются. Это будут кристаллоиды. Те, что не пройдут через перепонку (крахмал, желатина, гуммиарабик, карамель и т. п.) не кристаллизуются, т. е. не дают твердых кристаллов с определенными гранями и всегда одинаковыми углами. Все они известны, как аморфные массы без определенной формы и структуры. Это будут коллоиды. Это название становится понятным после краткого перечисления вышеуказанных свойств.

Кристаллоиды и коллоиды могут одновременно существовать в одном и том же растворе. В таком случае, каждое из них, по отношению к перепонке, ведет себя так, как будто бы оно было одно. Вследствие этого, если налить в стеклянное кольцо (рис. 2) смешанный раствор, то коллоид задержится, тогда как кристаллоид пройдет в воду, где его можно собрать. Если время от времени менять воду, кристаллоид совсем уйдет: оба компонента данного раствора будут таким образом отделены один от другого. Здесь мы имеем средство анализировать подобные смеси, что и объясняет заглавие работы Graham'a: „Диффузия в применении к анализу“.

Этот прием разделения или анализа назван Graham'ом диализом. С тех пор смысл этого слова получил более широкое значение: говорят про вещество, что оно диализирует или нет, смотря по тому, проникает ли оно, как в опытах Graham'a, сквозь перепонку или нет; название это приложимо и к случаю проникновения сквозь перепонку одного вещества и



к случаю разделения смеси двух веществ. И мы скажем: кристаллоидами являются вещества, способные диализировать; коллоидами являются вещества, не способные диализировать. Но надо теперь же указать, что это определение не имеет абсолютного значения; для этого имеются основания, которые будут нами рассмотрены подробнее позднее. Сейчас мы можем только сказать вкратце, что определенное вещество может проходить сквозь одну перепонку и задерживаться другой. Различие между кристаллоидом и коллоидом не может поэтому быть полным, раз оно зависит от природы выбранной для разделения перепонки.

**Естественные коллоиды.** Роль коллоидов особенно важна в растительном и животном царствах. Там они наиболее многочисленны. Ткани животных организмов состоят почти исключительно из коллоидов. Очень немногие из них были выделены; и в самом деле, они почти всегда перемешаны один с другим, и далее мы увидим причины, почему их трудно разделить. Наиболее известны те, которые встречаются в изолированном виде, другие же только носят родовое название, служащее для предварительной их классификации.

Следующий перечень дает понятие об их разнообразии: соединения, содержащие только два элемента, углерод и водород: каучук, гуттаперча; соединения, в состав которых входит углерод, водород, кислород: крахмал, гликоген, декстрин, танин, камеди, растительные слизи, целлюлоза; к этой последней надо сейчас же прибавить ее искусственные производные, каковы: нитроцеллюлоза <sup>1)</sup>, ацетат целлюлозы, вискоза;

<sup>1)</sup> Отсюда название „коллоидальный порох“, даваемое разным бездымным порохам, главной составной частью которых является нитроцеллюлоза. Другие пороха и взрывчатые вещества по большей части представлены кристаллоидами.

сложные соединения, содержащие еще азот и, часто, серу, железо, фосфор и другие элементы: альбумин яичного белка, фибрин крови, казеин молока; желатина, оссеин и все, так называемые, протеиновые вещества, которые составляют почти сполна ткани живых организмов (альбумины, глобулины, кератины, нуклеоальбумины, альбумозы, пептоны и т. д.). К этой группе надо добавить два вещества, важность которых не приходится подчеркивать: гемоглобин и хлорофилл. Коллоидальная природа этого последнего не вполне достоверна. Даже если мы его вычеркнем, этот список заключает в себе почти все азотистые вещества, которые мы признаем необходимыми для жизни и изучение которых представляет для нас наибольший интерес.

Роль коллоидов в мертвой минеральной природе менее важна. Вода не содержит коллоидальных веществ, за исключением, может быть, кремнезема, который в малых количествах растворен во всякой воде. Гумус пахотных земель—коллоид, но он в сущности принадлежит к двум другим царствам природы. Большая часть горных пород и минералов—кристаллической структуры; однако же свойства глины, которая прежде всего является аморфной, приближают ее к коллоидам. Каменный уголь по своему происхождению, конечно, приближается к коллоидам, и теории, предложенные для объяснения его образования, отчасти в основе своей исходят из свойств этих тел. Наконец, некоторые минералы по своему наружному виду сохраняют следы своего образования из коллоидальных растворов. Например, агат является аморфным кремнеземом в противоположность горному хрусталу, представляющему собой кристаллический кремнезем. То же, быть может, имеет место, в случае некоторых минералов, встречающихся в виде включений или отложений и не имеющих кристаллического вида, каковы: боксит, лимонит, разные фосфаты, кисломелит и некоторые сорта графита.

В некотором смысле можно сказать, что все ясно аморфные минералы коллоидальны: этим мы даем им определенную этикетку, и когда говорят, что данный минерал — коллоидален, ничуть не продвигаются вперед в его определении. Важно знать, как минерал образовался, а не в какую витрину его следует поместить.

Число коллоидов, полученных искусственным путем, значительно и их разнообразие еще больше, чем коллоидов, встречающихся в природе.

Коллоиды искусственные и синтетические.

Только их строение хорошо известно: и в самом деле нам легко узнать, из чего они состоят, раз мы сами создаем условия, при которых они получаются.

Вследствие этого, с точки зрения теории, они важнее природных коллоидов, хотя практически их роль гораздо менее значительна, и в последующем изложении почти всегда, именно, среди них мы будем искать примеры для подтверждения теоретических выводов.

Гораздо раньше возникновения вопроса о коллоидах и даже раньше работ Selmi, химики знали неприятные свойства осадков, называемых студенистыми.

Тогда как некоторые нерастворимые тела, например, сернистый барий, щавелевокислый кальций, хлористое серебро, выпадают в виде кристаллических осадков, которые легко очищаются промыванием, другие, к типу которых относится глинозем, выпадают в виде об'емистых студней, иногда занимающих весь об'ем жидкости, плохо фильтрующихся, упорно удерживающих значительное количество маточного раствора; промывание таких осадков является неприятной операцией.

Многие окиси (железо, хром, алюминий), сернистые металлы (цинк, марганец), комплексные соединения (берлинская лазурь), кислоты (кремневая, оловянная) дают студенистые осадки. Graham и его последователи показали, что эти соединения являются коллоидами,

которые могут быть получены в виде раствора, если только изменить условия опыта.

Другие осадки, не будучи студенистыми, плохо фильтруются и не могут быть отмыты, потому что, как только промывные воды увлекут за собою большую часть маточного раствора, они увлекают через фильтр и самый осадок, как его ни задерживать. Осадок такого типа мы имеем в сернистом никкеле. Но это же свойство более или менее распространено и среди других тел (аморфный бор, восстановленная платина, окись марганца). Все эти тела тоже являются коллоидами, хотя в общем их коллоидальные свойства менее резко выражены, чем у тел студенистых.

Итак, химики встречались со многими коллоидами прежде, чем стали думать о систематическом их изучении. Любопытно отметить, что эти встречи никогда не вызывали в них радости и что коллоиды всегда привлекали их внимание своими неприятными свойствами.

В дальнейшем мы в этом нашем исследовании увидим, что иначе и быть не могло. Коллоид всегда более сложен, чем близкий ему по строению кристаллоид, и его изучение, помимо обычных затруднений, сопровождается всегда несколькими дополнительными трудностями, которые, прежде чем пытаться устранить, надо еще прежде определить.

С того времени, когда изучение коллоидов стало привлекать внимание многочисленных химиков, т.-е. с 1890 г., число синтетически полученных коллоидов сильно увеличилось. В особенности с 1900 по 1910 г. многие исследователи в поисках новых продуктов вступали на этот путь синтеза и приготовили целую серию самых неожиданных коллоидов. Следующий список, вовсе не претендующий на полноту, покажет нам все то разнообразие типов химических соединений, которые представляют собою коллоиды:

1) простые тела, металлоиды (сера, селен, мышьяк) или металлы (серебро, золото, платина, висмут, ртуть, медь и железо);

2) соединения из двух элементов: глинозем, окись железа, сернистые металлы, кремнезем, окись тория, окись вольфрама, иодистое серебро;

3) более сложные соединения металлов: железосинеродистые соединения, мышьяковистое железо, фосфорнокислое серебро, уксуснокислая медь;

4) органические соединения или их минеральные соли (сахараты, олеаты, мыла), металлоорганические соединения (ртути, мышьяка, сурьмы), некоторые классы красящих веществ, главным образом из группы бензидина и близких к ней (красное конго, бензопурпурин). Далее заметим, что, как раз обратно тому, что мы имеем в минеральной химии, где синтетические коллоиды встречаются на каждом шагу, в органической химии они редки. Громадное большинство синтетических органических продуктов являются кристаллоидами, тогда как большинство естественных органических продуктов — коллоиды. Искусственное приготовление таких веществ (каковы протеины или просто такие углеводы, как крахмал) мало подвинулось, несмотря на опыты, уже давно сделанные Grimaux в 1882 г. (коллоиды аспарагина и амидобензойные) и более новые, Fischer'a, которые привели к полипептидам, первым синтетическим альбуминоидам, строение которых очень близко к строению естественных альбуминоидов.

Возможно, что многие подобные соединения и были получены, но тем, кто их получал, пришлось прекратить их изучение, вследствие того, что их не удавалось закристаллизовать, как того требовала пользовавшаяся уважением традиция очень многих научных лабораторий.

Как не неполон данный выше список, все же он достаточен, чтобы показать, что способность принимать

коллоидальное состояние совершенно не связана с химическим строением вещества. Мы встречаем ее повсюду, начиная с тел простых до самых сложных органических соединений. Ничто в химической формуле соединения не указывает, будет оно кристаллоидом или коллоидом. Крахмал  $C_6H_{10}O_5$ —коллоид; глюкоза  $C_6H_{12}O_6$ , из него легко получающаяся и имеющая очень близкую с ним формулу,—кристаллоид. Желатина, азотистое соединение, формула которого близка к  $C_{10}H_{15}N_3O_4$ —типичный коллоид: она помещается между двумя соединениями, имеющими формулы  $C_{10}H_{15}N_3O_3$  и  $C_{10}H_{15}N_3O_5$  и являющимися оба кристаллоидами.

Примет ли вещество коллоидную форму или нет, зависит от свойств еще мало изученных, но безусловно отличных от тех, которые управляют обычными химическими реакциями. Мы еще вернемся к этому вопросу.

В предыдущем мы изучали вещества только в водных растворах; это единственная форма, в которой мы имеем дело с естественными коллоидами. Но вода—не единственный употребляемый в химии растворитель. Уже Graham искал, не годятся ли и другие растворители для получения коллоидальных растворов, и ему удалось получить растворы в глицерине и алкоголе. По этому поводу он предложил следующую номенклатуру, которая с тех пор стала общепринятой. Коллоидальный раствор следует сокращенно называть зодем. Его следует называть гидрозодем, если растворителем является вода, алкозодем, если растворитель—спирт, эфирозодем, если это эфир; в общем все органические растворители дадут органозоли.

В период с 1900 по 1910 г., отчасти по теоретическим соображениям, пытались получить золи с самыми разнообразными растворителями, ибо некоторые теории приводили к заключению, что так называемые ионизирующие растворители, обладая большой индуктив-

Растворители  
иные, чем  
вода.

ной способностью, одни только и могут поддерживать вещество в состоянии коллоидального раствора. Другие исследования, имевшие своей целью приготовление разных фармацевтических препаратов, дополнили эти первые исследования. И в самом деле, опыт показал, что можно получать золи во всевозможных жидкостях (спирты этиловый, метиловый и бутиловый, эфир, ма-лоновый эфир, лигроин, бензол, толуол, масла, распла-вленный ланолин, метан, сжиженный при  $-165^{\circ}$ ), с тем однако ограничением, что золи проявляют свои харак-терные свойства только в тех жидкостях, которые являются ионизирующими, каковы в особенности вода и глицерин. Золи в эфире и бензине в общем непосто-янны и не могут долго сохраняться.

Однако было бы бесполезно стараться распределить все жидкости в две группы: жидкости, дающие и не дающие золи. Если даже признать, что индуктивная способность, действительно, является тут определяющим элементом, то надо заметить, что по ее величине все жидкости можно поместить в один непрерывный ряд, а не в две отличающиеся между собой резко группы.

К тому же эфирозоли и бензозоли изучены гораздо меньше, чем гидрозолы, и открытие бензозоля, вполне аналогичного гидрозолу (что вовсе не невозможно), на-рушило бы классификацию, стремящуюся к полному разделению. Так, например, трудно отрицать коллоидаль-ную природу растворов каучука в бензоле, хотя и не-возможно это доказать, так как изучение этих раство-ров едва лишь начинается.

С другой стороны, можно задать вопрос: сохраняют ли вещества свои свойства, образуя коллоидальные рас-творы в различных растворителях, или же, наоборот, их свойства меняются в зависимости от избранного раство-рителя? На это нельзя дать определенного ответа. Безусловно, многочисленные примеры показывают, что некоторые соли могут находиться в коллоидальном

состоянии в одном растворителе и в кристаллоидном — в другом. Например, хлористый натр обычным образом растворяется в воде, а в бензоле он образует коллоидальный раствор. Серебро в воде образует коллоидальный золь, а в расплавленных металлах обычный раствор. Однако, обычно это имеет место только в случае растворителей с совершенно различными свойствами или в случае растворов, обладающих лишь некоторыми характерными свойствами коллоида. Если же рассматривать только стабильные и типичные коллоидальные растворы, то окажется, что они одинаково образуются одним и тем же веществом с самыми различными растворителями <sup>1)</sup>. Достаточно упомянуть о танине, который коллоидален как в воде, так и в уксусной кислоте, и упомянуть не потому, что этот случай сам по себе особенно важен, но потому, что его всегда повторяют, основываясь на старинном опыте, уже много раз исправленном, так как оказалось, что танин в уксусной кислоте дает нормальный раствор.

**Суспензии.** Часто вместе с коллоидами изучают суспензии. Типичной естественной суспензией является молоко, которое образовано маленькими шариками жирных веществ, взвешенными в жидкости. Можно искусственно приготовить подобные суспензии, особенно с камедями: если, например, растворить гуммигут или мастику в алкоголе и вылить этот раствор в воду, он образует как бы молоко (жел-

---

<sup>1)</sup> Например: нитроцеллюлоза растворима более, чем в 100 различных растворителях, и все эти растворы коллоидальны и имеют близкие типичные свойства.

Наоборот, камеди образуют в спирту обычные растворы, а в воде суспензии. Эти суспензии с некоторой стороны подобны коллоидам. Разница между ними скорее практического характера, чем теоретического. Многие красящие вещества (bleu de nuit) и сложные соединения (п-о Вальдену, тетраметил-аммоний) в этом отношении ведут себя подобно камедям.



тое — с гуммигутом, белое — с мастикой), состоящее из мельчайших частичек, плавающих в воде. Изучение этих частичек (в частности их броуновского движения) дало очень интересные результаты. Но мы бы ошиблись, если бы вообразили, что эти результаты приложимы к коллоидам, в собственном смысле этого слова. Свойства коллоидов отличны от свойств этих суспензий; работы над этими последними лишь привели к ошибкам по отношению к первым. Следует настаивать на той точке зрения, что изучение коллоидов должно вестись с химической точки зрения, а не с чисто физической, как это делалось вначале, и настаивать, именно, потому, что это еще плохо понято и многие умы, привыкшие к старой доктрине, проявляют по отношению к этому новшеству сопротивление, которое может повредить только им самим. Изучение суспензий не входит в рамки этой работы, поэтому в последующем изложении о них не будет речи.

#### Приготовление коллоидальных растворов.

Следует различать два случая, смотря по тому, делаются ли опыты с естественными коллоидами или с синтетическими. Первые находятся в готовом виде и для перевода их в состояние коллоидального раствора достаточно их обработать подходящим растворителем, каковым обычно является вода.

Детали этой операции изменяются в зависимости от вещества: так, для альбуминоидов надо применять холодную или теплую воду, тогда как крахмал растворяется только в кипящей воде. Камеди, гумми-арабик, например, растворяются при всякой температуре так же, как танин или декстрин.

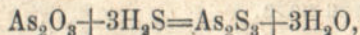
Целлюлоза, нерастворимая в воде ни при какой температуре, растворяется в аммиачном растворе окиси меди (реактив Швейцера) или в растворе хлористого цинка.

Производные целлюлозы обрабатываются: нитроцеллюлоза ацетоном, уксусной кислотой, смесью спирта с эфиром, уксусным эфиром и т. п.; ацетат целлюлозы — ацетоном, хлороформом, смесью алкоголя с тетрахлорэтаном и т. п. Невулканизированный каучук не поддается действию водных жидкостей, но растворяется в бензоле и сероуглероде. Сколько отдельных тел, столько и особых случаев, изученных и описанных в руководствах по химии, но их описанию здесь не место.

С синтетическими коллоидами дело обстоит иначе: методы их получения немногочисленны, и мы их бегло просмотрим, ограничиваясь только теми случаями, в коих растворителем является вода.

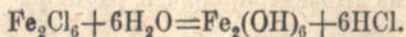
Прежде всего можно применить метод двойного обменного разложения: этот метод приложим к случаю, когда смесь двух кристаллических солей дает в результате реакции коллоид и кристаллоид, при чем последний может быть отделен диализом.

Таким образом получают золь кремнезема, вольфрамовой кислоты, глинозема, железосинеродистой меди, окиси железа и т. п. Иногда коллоид является единственным продуктом реакции: например, коллоидальный сернистый мышьяк получается действием сероводорода на мышьяковистую кислоту по следующей реакции:



а потому не нуждается ни в какой дальнейшей очистке, если при этом не было взято избытка сероводорода.

Частным случаем двойного обмена является гидролиз, представляющий собою реакцию между растворенной солью и водою. Коллоидальная окись железа может быть таким образом приготовлена при помощи гидролиза, путем кипячения разбавленного раствора хлорного железа:



Золи драгоценных металлов приготавливаются в восстановлении. Так, коллоидальный раствор золота получают, восстанавливая разбавленный раствор хлорного золота фосфором, ацетиленом, формальдегидом, водородом и т. п. Этот же прием приложим к серебру (колларгод), ртути, платине, меди и проч. Коллоидальные растворы этих металлов можно получать и электрическим распылением: металл помещают в воду и при помощи электрической дуги или сильной искры превращают в пар. Этот пар, конденсируясь, образует коллоидальный раствор. Таким именно способом получают коллоидальную платину и золото.

Электрическое распыление можно заменить действием ультрафиолетовых лучей на помещенную в воду пластинку металла, но это действие оказывается чрезвычайно слабым.

Наконец, для получения синтетических органических коллоидов приходится прибегать к особым индивидуальным реакциям. Например: карамель образуется при пирогенетическом разложении сахара; многие органические вещества при обжиге дают темные растворимые, но пока еще не изученные продукты, напоминающие карамель. При обработке некоторых веществ (например, бумаги) концентрированной серной кислотой получаются вещества такого же типа, но тоже еще плохо изученные. Полученные Гримо и Фишером органические коллоиды, о которых говорилось выше, были приготовлены при помощи синтетических реакций, описывать которые здесь не место.

Теперь мы подробно разберем несколько примеров приготовления наиболее типичных коллоидальных растворов.

**Сернистый мышьяк.** 5 гр. чистой, сублимированной и растертой в порошок мышьяковистой кислоты растворяют в кипящей воде.

Так как растворение идет медленно, то лучше производить эту операцию в стакане из стойкого стекла. По охлаждении в раствор пропускают ток сероводорода (очищенного от паров кислоты) до насыщения, т.-е. пока жидкость не станет резко пахнуть. Избыток сероводорода может быть удален током водорода, который пропускают до тех пор, пока запах не исчезнет.

Кипятят дистиллированную воду и вливают в нее раствор хлорного железа (фармацевтический препарат хлорного железа надо разбавить равным объемом воды). Так как полный гидролиз достигается только в разбавленных растворах, то концентрация железа не должна превышать нескольких тысячных, т.-е. не больше 10 куб. см. 30%-го раствора  $Fe_2Cl_6$  на литр.

Кипящий раствор быстро краснеет. Как только красное окрашивание жидкости достигнуто, ее быстро охлаждают под струей воды. Избыток не гидролизованной соли и получившаяся в результате реакции соляная кислота могут быть удалены диализом; затем можно сконцентрировать жидкость фильтрованием чрез мешочек из коллодия и повторить диализ до полного очищения.

**Золото**  
(электрическое распыление).

Принцип этого метода состоит в образовании электрической дуги между двумя золотыми нитями, погруженными в дистиллированную воду или, лучше, в слабо щелочной раствор. Лучше действовать на холоду, или вставив сосуд в чашку со льдом, или бросая в него кусочки льда из дистиллированной воды. Берут миллинормальный раствор соды (0,06 гр. чистой соды в 1 литре дистиллированной воды, предварительно хорошо прокипяченной для удаления растворенной в ней углекислоты), далее — две золотые нити диаметром в 1 мм. и реостат. Напряжение должно быть в 60 — 110 вольт, и ток короткого замыкания не должен

превышать 6 ампер. Золотые нити снабжаются ~~фиолетовыми~~ <sup>фиолетовыми</sup> нитями, чтобы можно было ими легко управлять.

Нити на мгновение приводятся под воду в контакт и тотчас же раздвигаются приблизительно на 1 мм. Между ними образуется дуга, довольно яркая и сопровождающаяся шипением. Так как эта дуга не постоянна, то приходится ее снова и снова зажигать, приводя нити в соприкосновение. Образующееся каждый раз при этом как бы красное облачко, представляет собою гидрозоль золота. Хорошо приготовленный гидрозоль золота имеет прекрасный пурпурно-красный цвет; если он фиолетовый или голубой, то это указывает на то, что вода была не вполне чиста или ток слишком силен. Если этот золь оставить в покое, то в нем оседают грубые частички золота, но сам он не светлеет. Его цвет переходит постепенно в лиловый и голубой и тем быстрее, чем он менее чист. Его надо сохранять в очень тщательно вымытой посуде, предпочтительнее из стойкого стекла.

Этот же способ можно применить для получения коллоидальных растворов платины и серебра; только здесь прибавление соды к воде бесполезно и даже вредно.

**Железосинеродистая медь (двойным обменным разложением).**

Приготавливают два раствора в дистиллированной воде: один из 5 гр. кристаллического железосинеродистого калия в одном литре воды, другой — из 5,5 гр. медного купороса в 1100 к. с. воды. Медленно вливают 950 кс. второго раствора в первый. Образуется красно-бурый осадок, взмученный в бесцветной или желтоватой жидкости. Выливают смесь в измерительный цилиндр в 3 литра и оставляют на 24 часа. Декантируют или сливают жидкость при помощи сифона и взбалтывают осадок в 2 литрах дистиллированной воды.

Может при этом произойти или осаждение, или растворение осадка. В первом случае его оставляют

до другого дня. Во втором—повторяют осаждение. Для этого оставшиеся 150 к. с. раствора сернокислой меди разбавляют водой до 500 к. с. и медленно прибавляют этот раствор (по 50 к. с.) к красной жидкости, все время взбалтывая, пока не начнет выпадать осадок. Жидкость над хлопьями должна быть бесцветна. Оставляют до следующего дня.

Такую декантацию повторяют три раза, всякий раз осажая, если понадобится, тем же разбавленным раствором сернокислой меди, но каждый раз уменьшая прибавляемые фракции: по 50 к. с. в первый раз, по 30 к. с. во второй, по 20 к. с. в третий. Затем оставляют в покое. Осадок осаждается и понемногу сам опять растворяется, образуя гидрозоль, который при помощи декантации отделяется от верхней жидкости. Можно ускорить растворение, прибавив 5 гр. железосинеродистого калия, растворенного в небольшом количестве воды.

Очистка может быть произведена диализом или фильтрованием. Этот гидрозоль очень устойчив так же, как и гидрозоль окиси железа, и может сохраняться, не изменяясь, в течение ряда лет.

Тот же прием может быть применен для приготовления коллоидального раствора берлинской лазури или Тенаровой сини, если вместо медного купороса взять хлорное железо. В этих случаях самопроизвольное растворение осадка идет труднее, и прибавление в конце операции небольшого количества железосинеродистого калия следует рекомендовать.

## Глава вторая.

### Общие свойства коллоидальных растворов.

Мы познакомимся теперь с общими свойствами коллоидальных растворов, отличающими их от обыкновенных растворов.

Среди этих свойств есть и такие, которые не могут, строго говоря, считаться общими; есть и менее важные и мало изученные. О них достаточно только упомянуть, прежде чем начать исследование главнейших из них.

**Окраска.** Окраску большинства минеральных солей можно заранее предугадать, зная, какова она у соответствующей кислоты или основания. Так хроматы—желтого цвета, перманганаты—фиолетового, соли никкеля—темно-зеленого, закисного железа—светло-зеленого, меди—синего.

Из этих отношений нельзя вывести какой-либо общей закономерности, так как исключения довольно часты, но все же здесь есть нечто общее.

Наоборот, коллоидальные тела обнаруживают резкие и неожиданные отклонения в своей окраске. Так, коллоидальный гидрат железа—темно-красный, тогда как кристаллические соли окисного железа бледно-фиолетового цвета в твердом виде и бледно-желтого—в растворе.

В то время как железо-синеродистые соли и соли окисного железа обе желтые, коллоидальная берлинская лазурь интенсивно-синего цвета.

Точно так же коллоидальный раствор железистосинеродистой меди имеет красно-бурый цвет, растворы же

солей меди—голубой; коллоидальные растворы урана — красно-коричневый, а растворы его солей — желтый. Золото в листке имеет зеленый цвет, растворы его солей—желтый; раствор коллоидального золота — фиолетовый, красный или синий. Просвечивающие листки серебра имеют синий цвет, соли же его образуют бесцветные растворы, в то время как коллоидальное серебро имеет красный, желтый или синий цвет. Как известно, коллоидальные растворы сернистых тяжелых металлов ярко окрашены (сурьма, кадмий), или, наоборот, совершенно черны (серебро, свинец), а кристаллоидные соли всех этих металлов бесцветны так же, как и растворимые сернистые соединения. Во всех этих случаях можно сказать, что наблюдаемая окраска является совершенно непредвиденной. Более того, спектр поглощения тоже оказывается иным. Спектр поглощения кристаллоидов представляет из себя обыкновенно некоторое количество черных полос, иногда довольно узких: наоборот, спектр коллоидов состоит часто из одной чрезвычайно широкой полосы, покрывающей половину спектра или даже больше. Например, спектр поглощения черных сернистых соединений закрывает весь видимый спектр и выходит за его пределы с обеих сторон.

**Вязкость.** Коллоидальные растворы часто очень вязки, но это свойство не является общим. Кроме того, оно наблюдается и у кристаллоидов, например, у глицерина и у серной кислоты, водные растворы которых также обладают значительной вязкостью. В общем случае, для очень разведенных растворов, увеличение вязкости растворов в сравнении с дистиллированной водой является величиной одного порядка как для кристаллоидов, так и для коллоидов. Но замечательно, что если не во всех случаях, то по большей части, вязкость коллоидов с увеличением концентрации увеличивается быстрее этой последней.



Следующая таблица, взятая из статьи о вязкости растворов казеина Ch. Martin'a и П. Chick'a, дает этому наглядное доказательство:

Концентрация	Вязкость
0	1
2,2	1,8
4,3	3,4
6,0	6,1
7,1	8,5
8,5	13,7
9,4	23,7

Из приведенных цифр можно видеть, что вязкость концентрированных растворов увеличивается почти вдвое, когда концентрация возрастает всего лишь на  $\frac{1}{10}$ . Это общее свойство, связанное с существованием для каждого коллоидального раствора определенной максимальной концентрации, аналогичной максимальной растворимости. На самом деле, легко убедиться, что при сгущении коллоидального раствора (посредством фильтрования через фильтр из коллодия, о чем речь будет дальше) можно дойти только до определенной точки, очень изменяющейся в зависимости от коллоида, после которой раствор целиком застывает и делается твердым. Для некоторых коллоидов (например, для вольфрамовой кислоты) эта точка соответствует концентрации в 300 грамм сухого вещества на 100 грамм воды, для других (для гидрата окиси железа, подвергнутого долгому диализу) концентрации менее, чем в 1%. Около этой максимальной концентрации вязкость возрастает особенно быстро, что легко и понять. Неоднократно это явление объясняли способностью коллоидального вещества к набуханию в воде, но нижеописанные опыты с фильтрованием не говорят в пользу этого объяснения. Вопреки широко

распространенному противоположному мнению, это набухание должно быть рассматриваемо, как простая гипотеза, которая отнюдь не является необходимой.

Кроме того, надо признать, что существует много темных мест в вопросе о вязкости коллоидов. Дело в том, что формула, данная Einstein'ом для вязкости суспензий, если и согласуется с опытом в области суспензий (Bancelin), приводит, в области коллоидов, к недопустимым результатам. Это один из лучших примеров ошибки, совершаемой при смешении теории истинных коллоидов с теорией суспензий. Формула Эйнштейна, как бы обща она ни была, в своей основе базируется на частных гипотезах и не соответствует всей сложности фактов.

**Упругость.** Упругость есть свойство твердых тел, заключающееся в том, что твердое тело, будучи подвергнуто деформации, стремится принять прежнюю форму. Например, изогнутая металлическая проволока стремится выпрямиться и производит на все встречаемые препятствия давление, пропорциональное изгибу. В жидкостях и кристаллоидных растворах нет никакого следа этого свойства. Жидкость этого типа противодействует деформации благодаря своей вязкости, которая может быть и очень велика; но будучи деформированной и став затем опять неподвижной, она не оказывает никакого давления на заключающий ее сосуд. Например, если погрузить в жидкость горизонтально металлический диск, подвешенный на вертикальной нити, и если закрутить нить на определенный угол, то диск через некоторый, зависящий от природы жидкости, промежуток времени повернется на тот же угол.

Согласно Шведову, при замене жидкости хотя бы даже разбавленным раствором желатины, дело идет не так. При закручивании нити диск повертывается на меньший угол. Нить остается закрученной, следовательно, внутри неподвижной жидкости возникает

давление, противодействующее движению диска. Другими словами, этот раствор желатины обладает определенной упругостью.

Наличие этого свойства, если оно значительно, делает невозможным определение вязкости обычными способами, основанными на законах Пуазейля. Эти законы признают существенным условием отсутствие упругости у исследуемой жидкости. Поэтому, надо опасаться, что многие определения вязкости, выполненные с коллоидальными растворами, вычислены неточно. Для того, чтобы подобные определения имели значение, необходимо убедиться, что 1) истечение происходит пропорционально давлению, 2) количество вытекшей жидкости пропорционально четвертой степени диаметра трубки, т.-е. что при различных диаметрах трубки получаются одинаковые цифры вязкости (по отношению к вязкости воды, принятой за единицу).

Случалось, что экспериментаторы, найдя несоблюдение этих законов, не обращали на это внимание; данные ими цифры в этих случаях не соответствовали истинной вязкости.

**Вкус.** Graham заметил, что коллоидальные растворы, не будучи безвкусными, имеют вкус, достаточно сильно отличающийся от вкуса сходных с ними по строению кристаллоидов. Так, берлинская лазурь или железисто-синеродистая медь не имеют вкуса солей железа или меди, или имеют его в сильно ослабленной степени. Для естественных коллоидов тоже можно заметить подобное же ослабление вкуса. Яичный белок почти безвкусен, точно так же, как и крахмал, гумми-арабик и декетрин; в то же время соответствующие кристаллоидные вещества (алкалоиды, сахара, спирты) обыкновенно имеют характерный вкус.

**Необратимость превращений.** Здесь мы подходим к весьма важной особенности, на которой следует подробно остановиться, тем более, что по этому во-

просу находится в обращении довольно много представлений, не отвечающих фактам.

Исходная точка следующая: кристаллоид может быть растворен, выделен из раствора выпариванием, снова растворен и т. д. и сколько угодно раз без того, чтобы его свойства изменились, если только он при этом не разложился. Например, опыт может быть выполнен с обыкновенной солью, на которую вода не действует. При повторном растворении полученная жидкость будет во всех своих свойствах подобна первой. Очищение тел кристаллизацией, очень широко распространенное, главным образом покоится на этой обратимости растворения.

Некоторые коллоиды ведут себя также; например, гумми-арабик может быть растворен, выпарен на холоду и снова растворен, подобно поваренной соли. Но это скорее исключение. Обыкновенно коллоидный раствор не может перенести подобной обработки без глубокого изменения.

Может случиться, что после испарения раствора, даже, если оно велось медленно и на холоду, остаток становится совершенно нерастворим. Так, например, бывает с железистосинеродистой медью, коллоидным золотом и начисто диализованным гидратом окиси железа.

Растворы прозрачны, стойки и не осаждаются. Выпаренные, они оставляют твердый, не липкий, легко измелчаемый остаток, который может быть снова взвешен в воде. Но при этом получается мутная суспензия, быстро отстаивающаяся. Через некоторое время она нацело разделяется на осевший на дно осадок и бесцветную или очень слабо окрашенную жидкость.

В случае кремнезема остаток после выпаривания настолько тверд, что чертит стекло; он делается при этом также совершенно нерастворимым. В других случаях остаток снова растворяется, но в ином виде; так

растворы гидрата окиси железа, полученные долгим кипячением разбавленных растворов уксуснокислого железа (Péan de Saint-Gilles) или азотнокислого железа (Scherrer-Kestner), делаются мутными, если после испарения их растворить в прежнем объеме воды.

Иногда нерастворимость является следствием других причин: многие альбуминоидные вещества делаются нерастворимыми, если, после испарения на холоду, их оставить на некоторое время в соприкосновении с абсолютным спиртом. Пока однако не удалось установить сущность химического действия спирта, чтоб объяснить это явление.

Далее мы увидим объяснение этой необратимости, которая, не будучи всеобщим свойством, является все же обычным свойством. Она обыкновенно ведет за собой для экспериментатора добавочные трудности, но иногда, особенно в анализе, может оказать услуги: например, количественное определение кремнезема в минералах основано как раз на необратимых свойствах раствора кремневой кислоты. После обработки минерала щелочью или углекислыми солями и растворения сплава в соляной кислоте, выделенная этой кислотой кремневая кислота принимает форму гидрозольа и не отделяется фильтрованием. После выпаривания досуха она делается нерастворимой и отфильтровывается. В аналитической химии встречается много подобных случаев.

**Замерзание.** Такая же необратимость существует по отношению к замерзанию. Лишь отмечать, что замерзание совершенно не изменяет кристаллоидные растворы. Наоборот, большинство коллоидальных растворов (сернистый мышьяк, серпистые металлы и др.) окончательно осаждаются при замерзании, а другие (гидрат окиси железа, некоторые желатины, крахмал) — изменяются. Обыкновенно те коллоидальные растворы, которые не могут выдерживать испарения, еще менее

выдерживают замерзание. Это понятно, так как в обоих случаях отделяется растворитель. Однако, замерзание является менее резким процессом, причиняющим меньшие нарушения состояния.

Доказательством этому служит способность низших организмов противостоять чрезвычайно низким температурам ( $-200^{\circ}$ ). При этой температуре вода их тканей, конечно, переходит в твердое состояние. Если они в состоянии переносить такие температуры, это значит, что при оттаивании коллоиды их тканей не претерпевают почти никаких изменений. Листья зимующих хвойных растений обладают стойкостью того же порядка, хотя в гораздо меньшей степени.

**Клейкость.** Название коллоид напоминает, что эта группа включает в себе вещества, употребляемые как клей (гумми-арабик, декстрин, желатина, крахмал). Эта способность склеивать наблюдается не у всех. Повидимому, ею обладают растворы, способные оказывать большое осмотическое давление. Во всяком случае она не наблюдается у синтетических коллоидов, если не соблюдено это условие (вольфрамовая кислота, окись тория, гидрат окиси железа).

Для выяснения этого вопроса необходимы систематические исследования. Самые обычные свойства тел являются часто наименее изученными и понятными.

**Коагуляция.** Способность к коагуляции, по крайней мере по видимости, есть одно из самых резких отличий коллоидов от кристаллоидов. Она заключается в том, что вещество, находящееся в коллоидальном растворе, может быть сполна отделено от растворителя или действием высокой температуры, или прибавлением некоторых веществ в малых количествах.

Самый простой пример коагуляции от нагревания дает яичный белок. Взятый, как таковой, и нагретый до  $70^{\circ}$ , он свертывается, и яйцо становится твердым.

Если его растворить в воде (в тройном объеме воды), получается прозрачный раствор, мутнеющий при 60° и коагулирующий при 70°: образуются белые хлопья альбумина, которые осаждаются и не растворяются при охлаждении. В присутствии следов уксусной кислоты отделение альбумина практически полное.

Как пример коагуляции при действии соли, можно взять раствор гидрата окиси железа. Этот гидрозоль имеет темно-красный цвет; если он хорошо приготовлен, он совершенно прозрачен. Возьмем в него небольшими порциями при сильном взбалтывании разведенный раствор аммиака: мы увидим, как он помутнеет, в нем почти тотчас образуются большие окрашенные хлопья, которые затем соберутся на дне сосуда. Оставим его в покое до следующего дня: мы найдем осадок собравшимся на дне, а над ним совершенно бесцветную жидкость, в которой самый тщательный анализ не откроет присутствия железа.

Точно так же можно заставить коагулировать раствор сернистого мышьяка, прибавляя к нему хлористого бария; мы можем коагулировать железистосинеродистую медь—квасцами алюминия, казеин молока—молочной кислотой, желатину—формалином или танином. Фибрин крови тотчас коагулирует, если его не сохранять в растворе с прибавлением предохранительного вещества (лимоннокислых, фтористых, щавелевокислых солей).

С экспериментальной точки зрения явление это во всех случаях представляет собой отделение коллоидного вещества от вещества растворителя, даже в тех случаях, когда имеет место полное его застывание в виде студня, и этот студень выделяет часть растворителя. В кристаллоидах можно наблюдать явления того же порядка: например, при приливании соляной кислоты к крепкому раствору хлористого бария выделяется осадок соли; также спирт, прилитый к очень сильно подслащенной сахаром воде, выделяет оттуда

сахар. Эти разделения объясняются разницей в растворимости и, можно думать, что явления, наблюдаемые на коллоидах, относятся к тому же порядку. Но, исследуя явления ближе, можно заметить глубокое различие.

Первое различие заключается в том, что осаждение золя бывает обыкновенно полным (по крайней мере, в том случае, когда золь этот содержит только одно вещество). Опыт легко провести с синтетическим коллоидом, полученным в чистом состоянии: в этом случае можно быть уверенным, что не имеешь дела со смесью. Тогда можно убедиться, что после коагуляции в жидкости не остается заметных следов находившегося в растворе вещества. Заставляя коагулировать золь железистосинеродистой меди, обладающий очень густой окраской, получают жидкость, совершенно бесцветную и не содержащую даже одной стомиллионной доли меди: это предельная чувствительность реакции и, возможно, что действительное содержание меди еще гораздо меньше. Исходный золь содержал 5 гр. меди на литр, осталось, самое большее, одна пятьсоттысячная часть этого количества. Такие же величины можно получать и с гидратом окиси железа.

Кристаллоиды не дают ничего подобного. Осаждение хлористого бария соляной кислотой бывает частичное, точно так же и сахара спиртом; остающаяся жидкость дает всегда ясные реакции на барий и на сахар. То же самое имеет место при действии тепла: существуют соли, менее растворимые при нагревании, чем на холоду, и вследствие этого насыщенный на холоду раствор такой соли при кипячении дает осадок, как это делает раствор альбумина. Но при этом осаждение является лишь частичным: в случае сернокислого натра раствор насыщенный при 30° выделяет при 100° только 20% растворенной соли, в то время как 10%



раствор альбумина, обработанный таким же образом, коагулирует самое меньшее на  $\frac{499}{500}$ .

Помимо этого, в кристаллоидах такое выделение растворенного вещества имеет место только в концентрированных растворах; с коллоидами оно наблюдается обыкновенно также хорошо и с разбавленными растворами. Например, золь гидрата окиси железа, содержащий 1 дгр. на литр, дает вполне ясные хлопья, которые оседают так же, как из более крепкого раствора, хотя более медленно по причине их меньшей плотности. Следовательно, здесь имеется резко определенное различие.

Другое различие заключается в самой природе вещества, употребляемого для осаждения. Раствор морской соли или хлористого бария осаждается крепкой соляной кислотой; он не осаждается уксусной или борной кислотой, ни какой-либо другой растворимой хлористой солью, ни какой-либо наугад взятой солью натрия или бария. Наоборот, многие коллоидальные растворы осаждаются любой солью. Хорошо диализированный коллоидальный раствор, например, гидрат окиси железа коагулирует от всех оснований, щелочных и щелочно-земельных, от всех углекислых, борнокислых, фосфорнокислых растворимых солей, от всех сульфатов и хроматов, от всех хлористых, бромистых и иодистых солей, от серной и фосфорной кислоты и многих других соединений; на опыте он коагулирует от всех соединений, которые к нему прибавят, за исключением хлорного железа, хлористого хрома и соляной кислоты, прибавленных в очень малом количестве. Никаких особенностей в природе осаждающей соли нет, за исключением ее количества <sup>1)</sup>.

---

1) Вопрос о количестве разбирается дальше.

Раствор кремнезема представляет те же свойства; раствор золота еще чувствительнее и осаждается даже органическими соединениями, каковы спирт и уксусная кислота. Все это нас сильно удаляет от кристаллоидов и мало похоже на химические реакции, как мы их наблюдаем в настоящих растворах, ибо в последних мы имеем только специфические реакции осаждения, на которых основана аналитическая химия.

Третья разница основывается на количестве соли, необходимой для коагуляции. Для осаждения кристаллоида необходимо количество реактива, сравнимое с количеством его самого. С коллоидами дело обстоит не так, и здесь соотношение между осаждаемым и осаждающим количествами может быть ничтожно малым. Несколько капель сернокислой меди осаждают значительный объем железистосинеродистой меди; согласно Шульце (Schultze) 1 гр. хлорного железа достаточно, чтобы осадить из коллоидального раствора в тысячу больший вес сернистого мышьяка. Можно пойти дальше и получить такой раствор коллоидального гидрата окиси железа, что 1 гр. аммиака осадит из него 1300 гр. окиси железа, определяемой взвешиванием после прокаливания, или 1800 гр. действительного гидрата. Эти числа, по правде сказать, несколько исключительны и представляют предел того, что можно достичь, но есть много примеров, где соотношение равно 1 : 300 или 1 : 500.

В заключение можно привести пример коагуляции крайне разведенными растворами реагентов и даже растворами солей, считаемых нерастворимыми: например, раствор кремневой кислоты коагулирует при прибавлении углекислого кальция (Graham), раствор сернистого мышьяка коагулирует также от углекислого кальция или от сернокислого бария (Küster и Dahmer).

Раствор гидрата окиси железа представляет из себя очень чувствительный реактив на основание: он коагулирует от соприкосновения с плохо вымытым стеклом,

хотя бы это стекло не давало реакции с фенолфталеином, и его можно сохранять в хорошо диализованном виде только в сосудах из стекла, на которое вода не действует.

Четвертое различие, наконец, заключается в том, что коагуляция коллоида очень часто представляет собой явление необратимое, в противоположность высушиванию и замораживанию. Отсюда следует делать тот вывод, что, будучи раз коагулирован, коллоид больше не растворяется в том растворителе, из которого он выделен. Это тоже новое свойство, так как сернокислый натр, выделенный из раствора соли кипячением, снова растворяется при нагревании точно так же, как и сахар, осажденный спиртом, снова растворяется, если удалить спирт отгонкой или если заменить его чистой водой. Наоборот, альбумин, осажденный нагреванием, не растворяется больше в холодной воде даже при долгом контакте с нею. Гидрат окиси железа, осажденный сернокислым натром, не растворится опять, если отмыть эту соль промыванием. Другие случаи не так ясны, и, например, альбуминоиды, осажденные спиртом или сернокислым магнием, легко растворяются опять. Однако во всех случаях заметно определенное изменение, которое при повторных растворениях и осаждениях становится очевидным. Полученные растворы становятся все более мутными и растворение становится неполным: это позволяет нам в общем утверждать, что коагуляция необратима.

Наконец, внешний вид осадка может нам указать и на пятое различие. Кристаллоиды дают, в общем случае, кристаллические или микрокристаллические осадки; осадки вполне аморфные очень редки. Наоборот, осадки коллоидов никогда не бывают кристаллическими и микроскоп не обнаруживает в них никакой правильной структуры, даже при самых больших увеличениях. Эти осадки всегда хлопьевидны и остаются

такими неопределенно долго. Эта неспособность кристаллизоваться, которую мы будем изучать особо в одной из следующих глав, существует уже у золей. Graham сохранял в течение многих лет коллоидальный раствор кремнезема и не замечал в нем следов кристаллизации; не замечали ее и у коллоидального раствора сернистого мышьяка, ни у железистосинеродистой меди, ни у берлинской лазури, сохранявшихся в продолжение 20 лет. Возможно, однако, что эти растворы все же могут кристаллизоваться <sup>1)</sup>.

Из совокупности этих пяти различий мы видим, что способность коагулировать в том виде, как мы наблюдаем ее на примере большинства коллоидов, есть их характеристическое свойство, которое может служить для их определения так же, как и их неспособность проходить через полупроницаемую перегородку. В том и в другом свойстве существуют исключения или, вернее, менее ясные случаи. Это переходные случаи, существование которых зависит от того, что свойства всех тел изменяются без какой-либо ясной прерывности. Гумми-арабик и вольфрамовая кислота являются примерами таких переходных случаев точно так же, как некоторые видоизменения гидрата окиси железа, богатые соляной кислотой. Укажем здесь, что согласно номенклатуре Graham'a, принятой в этой книге, продукт коагуляции называется гелем. Гидрозоль дает при коагуляции гидрогель, Алкогозоль дает алкогогель. Коагуляция (или гелификация) есть переход золя в гель.

В общем случае при коагуляции раз-  
**Застывание** бавленного коллоидального раствора обра-  
**в студень.** зуется большое количество хлопьев геля.

<sup>1)</sup> Согласно Свену Одену (Sven Oden) коллоидальный раствор серы понемногу выделяет кристаллы.

Но при некоторых условиях раствор может целиком застыть в студень.

Наиболее известен этот факт по желатине: 10% раствор желатины представляет собой жидкость при нагревании, при охлаждении же он застывает в студень, и этот процесс является обратимым. Гидрат окиси железа, растворенный в кипящей воде, также дает при охлаждении студень. Это явление представляется исключительным<sup>1)</sup>, и причина его неизвестна: обыкновенно, когда коллоиды изменяются от действия тепла, то это бывает в сторону нерастворимости.

Раствор кремнезема, долго диализованный, неустойчив и также застывает нацело; по виду случай сходен с желатиной, но здесь явление необратимо и растворение геля невозможно. Наблюдали также внезапное застывание коллоидальных растворов алюминия и гидрата окиси железа. Эти студни могут содержать очень малое количество твердого вещества: всего только 2 на 1000 гидрата железа или 0,5 на 1000 по объему.

Spring предполагает, что застывание в студень имеет место при всякой коагуляции: хлопья представляют собой не что иное, как обрывки всей застывшей массы, разбитой при встряхивании. Эта гипотеза Спринга кажется на первый взгляд очень смелой и не принята всеми. Однако, повидимому, она правильна; ее можно подтвердить двумя способами.

1. Можно наблюдать застывание раствора, если, прибавив количество, недостаточное для его коагуляции, оставить его в покое. Этот опыт трудно выполнить; иногда можно достичь того же результата, давая коагу-

---

<sup>1)</sup> По Szilard'у можно приготовить растворы молибденовокислого тория, которые, как желатина, жидки при нагревании и застывают в студень при охлаждении. Некоторые видоизменения уксусно-кислых эфиров клетчатки также при нагревании в смеси спирта и бензина растворимы, а при охлаждении застывают.

лирующему веществу распределяться в коллоидальном растворе путем диффузии: раствор тогда превращается в твердую массу, которая при взбалтывании разбивается на маленькие твердые хлопья.

2. Застывание в студень является правилом для некоторых органических коллоидов: яичного белка—при нагревании, молока—от действия сычуга. В этих случаях дело идет о сравнительно крепких растворах: 12% в случае белка, 8% для молока и, однако, гель тут уже очень хрупок, особенно для снятого молока. По-нятно, что при меньших концентрациях гель разорвется сам по себе в момент образования, и останутся только кусочки.

Чтобы дополнить гипотезу Спринга, надо знать, какова структура геля, застывшего в однородную массу, и чем он отличается от гидрозоли, из которого он происходит. Этот вопрос о структуре гелей или студней, очень важный для физиологии, будет подробно разобран далее.

Молекуляр-  
ный вес. Долгое время обсуждался следующий вопрос: применимы ли обычные способы определения молекулярного веса к коллоидным веществам. Вначале он обсуждался в темную, теперь он совершенно выяснен.

Молекула, как известно, есть наименьшее количество данного вещества, которое только может существовать. Это количество по своей малой величине не может быть ощущаемо нашими органами чувств, для этого понадобились бы микроскопы в тысячу раз сильнее наших. Таким образом, мы не имеем прямых доказательств их существования. Однако, мы имеем такое количество не прямых доказательств, и они так хорошо согласуются с нашими остальными знаниями, что мы не смогли бы отказаться от этой гипотезы. Точно так же мы не можем сомневаться, что молекулы представляют

из себя определенные группировки атомов, из которых каждый относится к определенному простому телу.

Химия указывает нам природу и число атомов, входящих в состав определенной молекулы; физика, с другой стороны, нам дает возможность вычислить число молекул, составляющих определенный вес данного вещества, а если сделать обратное вычисление, — вес молекулы в граммах. Абсолютным весом пользоваться неудобно вследствие его крайне малой величины: молекула сахара, например, весит всего около  $5 \cdot 10^{-22}$  гр. Поэтому пришли к соглашению считаться лишь с относительными весами молекул, т.-е. с величинами, выражающими отношения весов молекул к весу молекулы, взятые для сравнения вещества, принимаемого за единицу. По причинам, хорошо известным химикам, таким веществом для сравнения принят кислород и, чтобы числа, выражающие разные молекулярные веса, были удобной и подходящей величины, решили принять молекулярный вес кислорода равным 32. Вес молекулы водорода, или так называемый его молекулярный вес, на опыте был найден равным  $\frac{1}{16}$  веса молекулы кислорода: следовательно, он равен 2. Молекулярный вес сахара, в 10,7 раз превышающий вес кислорода, равен  $32 \cdot 10,7 = 342$ , и мы говорим, что молекулярный вес сахара равен 342.

Так как молекула какого-либо вещества составлена из атомов, то вес этой молекулы равен сумме весов атомов, ее составляющих. Если нам известен состав и индивидуальный вес каждого атома (всегда по молекуле кислорода, принятой равной 32), нам легко вычислить молекулярный вес этой молекулы. Например, опыт доказал, что атом водорода весит 1, атом углерода 12; один атом кислорода, составляющий половину молекулы, весит половину от 32, т.-е. 16. Молекула сахара состоит из 12 атомов углерода, 22 атомов водорода и 11 атомов кислорода; ее молекулярный вес равен:

$$\begin{array}{r}
 12 \cdot 12 \cdot \cdot \cdot 144 \\
 + 22 \cdot 1 \cdot \cdot \cdot 22 \\
 + 11 \cdot 16 \cdot \cdot \cdot 176 \\
 \hline
 \text{т.-е.} \cdot \cdot \cdot 342
 \end{array}$$

Число и виды атомов, составляющих молекулу вещества, указываются в химической формуле этого вещества, в данном случае  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ; путем аналогичного подсчета мы увидали бы, что молекулярный вес спирта  $C_2H_6O$  равен 46, а масляной кислоты  $C_4H_8O_2=88$  и т. д.

Обратно, если мы определили молекулярный вес вещества, мы можем использовать это определение для установления его формулы. Если бы мы обладали абсолютно точными методами, определение молекулярного веса было бы само по себе достаточно, так как была бы лишь одна возможность разложить полученное число на сумму кратных от известных чисел <sup>1)</sup>. За отсутствием таких методов величину, полученную при определении молекулярного веса, комбинируют с результатами, которые могут быть получены иными путями, к сожалению, обыкновенно весьма немногочисленными. Таким образом, определение молекулярных весов есть операция весьма важная для химика. Большею частью по молекулярным весам (по крайней мере, в органической химии) можно определить, с какими соединениями мы имеем дело. Для определения молекулярных весов имеется много методов и самый важный из них — криоскопический.

Известно, что в основу этого метода положено следующее: в то время как чистая вода замерзает при  $0^{\circ}$ , вода, в которой растворено какое-нибудь вещество,

<sup>1)</sup> Атомные веса, вообще, не являются числами целыми. Если бы они были таковыми, то эта задача часто являлась бы неопределимой.



замерзает всегда ниже  $0^{\circ}$ . Иными словами, вследствие присутствия в воде этого вещества, происходит понижение её точки замерзания. Это понижение изменяется с характером и количеством растворенного вещества: но замечено, что, если в определенном объеме воды растворять всегда одно и то же весовое количество вещества, понижение точки замерзания обратно пропорционально молекулярному весу растворенного вещества и может поэтому служить для определения молекулярного веса.

Это определение может быть выполнено даже без всякого вычисления. Ощупью находят количество вещества, которое, будучи растворено в 1 литре, понижает точку замерзания на  $1,85^{\circ}$ . При этом молекулярный вес будет как раз равен величине, выражающей в граммах это количество: 46—для спирта, 342—для сахара.

Большую часть определенный таким образом молекулярный вес хорошо согласуется с тем, который позволяет предугадать процентный состав исследуемого вещества. Например, процентный состав спирта ( $52,2\%$  С,  $13,0\%$  Н и  $34,8\%$  О) так же, как и его химические свойства, приводят к формуле  $C_2H_6O$ . Определенный по криоскопическому методу молекулярный вес равен приблизительно 46, что соответствует этой формуле. Химики привыкли находить такое соответствие постоянно, так что на криоскопический метод смотрят, как на простой способ проверки.

Однако, когда пытаются применить этот метод к коллоидам, соответствие исчезает совершенно, и молекулярный вес, вычисленный по криоскопическому методу, всегда гораздо больше того, который можно было бы ожидать на основании элементарного анализа. Иногда понижение против  $0^{\circ}$  неувлимо мало, что означает не то, что молекулярный вес бесконечно велик, но что он слишком велик, чтоб его можно было определить криоскопическим методом. Полученные величины не толь-

ко слишком велики, но они различаются от одного исследователя к другому и от одного препарата к другому.

Так, для крахмала, простой формуле которого  $C_6H_{10}O_5$  должен был бы отвечать молекулярный вес 162, нашли от 20 000 до 30 000 (Brown и Morris), более 30 000 (Сабанеев).

Для гликогена (теоретический молекулярный тот же вес) найдено:

около 1 600 (Сабанеев),  
более 200 000 (Грушевская).

Для диализованного кремнезема ( $SiO_2 = 60$ ):

более 50 000 (Сабанеев).

Для альбумина:

от 13 000 до 15 000 (Сабанеев и Александров),  
6 400 (Bugarsky и Liebermann).

Приведем еще несколько чисел: 6 500 для каучука, 1 300 для танина, 6 000 для декстрина, 2 500—3 000 для альбумоз, 2 000 для гумми-арабика, 1 600 для карамели, 1 100 для глинозема, от 3 000 до 8 000 для окиси железа. Все эти числа очень высоки, ибо молекулярный вес кристаллоидов обыкновенно ниже 500. Кроме того, они не постоянны. Поэтому уже в начале этих измерений явился вопрос, не идем ли мы по неверному пути, когда желаем приложить криоскопический метод к коллоидальным растворам, и нет ли тут ошибки, делающей результаты неприемлемыми для искомой цели. Одна такая ошибка тотчас же приходит на ум. Понижения ниже  $0^\circ$ , наблюдаемые при криоскопии, обыкновенно очень малы; даже для веществ с малым молекулярным весом это понижение не превышает нескольких десятых градуса (в водных растворах). Для более высоких молекулярных весов оно пропорционально уменьшается

5% раствор вещества с молекулярным весом в 5 000 замерзает при  $-0,018^{\circ}$ . Так как даже, если работать чрезвычайно тщательно, нельзя гарантировать точность больше  $0,005^{\circ}$ , то приходится отказаться в этих условиях от точных результатов. Более того, необходимо работать с абсолютно чистыми растворами, потому что 1% какой-либо примеси, имеющей молекулярный вес, равный 50, удвоит понижение, зависящее от вещества с молекулярным весом в 5 000, и, следовательно, молекулярный вес, найденный из опыта, окажется на половину меньше. Приготовление таких растворов не всегда легко. Поэтому первые исследователи, производившие криоскопические измерения с коллоидами, приписывали часто небольшие понижения, которые они наблюдали, загрязнению или ошибке опыта, и думали, что коллоид сам по себе не вызывает никакого понижения. Другие утверждали противное, не приводя никаких доказательств.

В настоящее время усовершенствования техники опыта дали возможность прийти к определенному заключению, и мы можем с уверенностью утверждать, что хотя и слабое, но все же понижение существует и что оно обуславливается самим коллоидом, а не загрязняющими его примесями.

Но отсюда еще не следует заключать, что молекулярный вес коллоида по криоскопическому методу может быть определен по такому же расчету, как для какого-нибудь другого вещества; такое заключение будет неверно. И в этом случае явления в коллоидах сложнее, чем в кристаллоидах. Как общее правило, можно сказать, что криоскопия дает для коллоида низший предел молекулярного веса. Мы вернемся к этому вопросу позже в главе, посвященной теории этих явлений.

Криоскопический метод не единственный, годный для определения молекулярных весов. Два других, эмбул-

лиоскопия и тонометрия (измерение давления), отпадают, так как они или менее чувствительны, чем криоскопия, или требуют более тщательной работы. Несколько измерений, сделанных над желатиной и каучуком, только подтвердили результаты, полученные криоскопическим методом, показав, что эти вещества и тут ведут себя, как соединения с очень высоким молекулярным весом.

Гораздо более чувствительным, широко распространенным до открытия криоскопии, но после в достаточной степени оставленным, является метод определения молекулярного веса по измерению плотности пара. Этот способ имеет то преимущество, что его чувствительность не зависит от молекулярного веса, чего нет в криоскопии. К несчастью, и это важно заметить, он неприменим, так как ни одно из веществ, известных нам, в коллоидальном водном растворе не переходит в пар без изменения. Или эти вещества не могут быть обращены в пар без разложения (альбумин, резина, крахмал, желатин), или же, если они и летучи (сернистый мышьяк), то возогнаный или конденсированный продукт глубоко отличается от исходного и снова не растворяется. Из этого следует, что этот самый точный метод определения молекулярного веса не может быть приложен ни в одном случае для разрешения занимающей нас тут задачи.

Далее мы увидим, что криоскопический метод может давать только числа, которые ниже настоящего молекулярного веса коллоида.

Следовательно, и так и эдак, этот вес очень велик, т. е. молекула очень велика. Это вполне согласуется с тем, что мы знаем о медленности, с которой диффундируют коллоиды. Действительно, говоря вообще, диффузия вещества тем медленнее, чем больше его молекула. Если бы мы могли получить кристаллоидную соль с очень большим количеством атомов в молекуле,

нет сомнения, что ее диффузия была бы еле заметна, и понижение точки замерзания ее растворов было бы очень невелико. Такое вещество давало бы несовершенное или приближенное подобие коллоида. Но это приближение было бы еще очень грубым и ему недоставало бы еще многих черт, чтобы сделаться похожим на модель.

### Глава III.

#### Оптические свойства. Фильтрация.

Было замечено с давних пор, что коллоидальные растворы часто являются мутными и сделать их прозрачными простым фильтрованием не удастся. Остающаяся муть иногда чрезвычайно слаба; и даже некоторые растворы (вольфрамовая кислота) совершенно прозрачны, если их рассматривать без особых предосторожностей.

Не так будет, если применить более чувствительные методы исследования. Лучший и наиболее простой метод Spring'a: исследуемую жидкость помещают в стеклянный сосуд с параллельными стенками и пропускают сквозь него пучок возможно более яркого света. Обыкновенно для этой цели употребляется свет Вольтовой дуги, собранный линзой, которую располагают так, чтобы изображение получалось внутри жидкости. Можно употребить также свет  $1/2$ -ваттной лампы, которая дает хотя и менее яркий, но все же достаточно интенсивный пучок лучей. Лучше всего, конечно, пользоваться солнечным светом, если только имеется нужная для его применения аппаратура.

Глядя с боку (рис. 3), в том случае, если жидкость не абсолютно прозрачна, можно заметить своеобразный

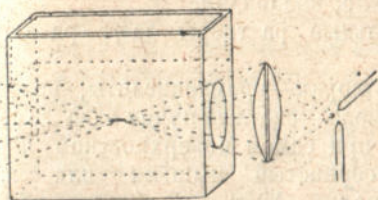


Рис. 3.

светящийся туман, обрисовывающий ход луча. В случае абсолютно - прозрачной жидкости луч остается невидимым. При этом подразумевается, что сама жидкость совершенно не со-

держит пыли, так как каждая пылинка блестит в свете луча, как звезда, и большое число пылинок могут замаскировать явление. Впрочем, нельзя смешать светящееся беспрерывное облако, образуемое самой жидкостью, с блестящими точками, соответствующими пылинкам: последние видимо перемещаются, в то время, как облако неподвижно и неразрешимо, как туман.

Спринг, первый проделавший эти опыты со всей возможной строгостью, назвал оптически пустыми те жидкости, которые оказались совершенно прозрачными.

Вследствие необходимости тщательной очистки от пыли, приготовление этих жидкостей очень трудно,<sup>1)</sup> и Спрингу пришлось придумать для этого целый ряд остроумных методов, описывать которые здесь не место. Он пришел к заключению, что можно получить оптически пустую воду, точно так же, как и растворы некоторых солей (именно, простых солей K, Na, Ca, Ba, Zn, Cd, Mg, Co, Ni), которые все относятся к кристаллоидам. Напротив, все коллоидальные растворы, даже самые прозрачные на вид, никогда не бывают опти-

<sup>1)</sup> В доказательство можно упомянуть, что, по словам Спринга, перегонка жидкости ведет в большинстве случаев к увеличению в ней количества пыли.

чески пустыми. Они делаются оптически пустыми после коагуляции коллоида; следовательно, рассеивание света обусловливается, именно, коллоидом.

Разные коллоидальные растворы дают различные картины.

В некоторых растворах—кремнекислоты, вольфрамовой кислоты, крахмала—светлый пучок едва заметен; другие мутны даже при самом поверхностном наблюдении, например, сернистый мышьяк или железистосинеродистая медь. Муть особенно заметна в первом случае вследствие светло-желтого окрашивания. Чтобы наблюдать явление возможно яснее, лучше смотреть со стороны падающего света. Раствор в этом случае кажется совершенно мутным, как выжатый из лимона сок, в то время как в проходящем свете он кажется светлым и позволяет различить сквозь него даже в толстом слое мельчайшие детали предметов.

Это различие во внешнем виде коллоида в зависимости от того, рассматривается ли он в отраженном или в проходящем свете, есть наиболее поразительная особенность многих коллоидальных растворов. Железистосинеродистая медь обладает ею также, и притом в тем более ясной степени, что в обоих случаях дает разные цвета: темно-красный в проходящем свете и фиолетовый—в отраженном.

Эта особенность растворов была отмечена теми, кому впервые пришлось иметь с ней дело: Фарадей (Faraday) посвятил ей статью в 1857 г. Но первые, кто подвергли это явление систематическому изучению, были английские химики Picton и Linder, которым мы обязаны, начиная с 1892 г., несколькими наиболее важными работами по коллоидам.

Пиктон и Линдер показали прежде всего, что это явление в растворах не имеет ничего общего с флуоресценцией. Последняя проявляется приблизительно аналогично: если, например, мы растворим в воде не



сколько крупинок флуоресцеина, очень обыкновенного красящего вещества, мы получим раствор, весьма схожий с раствором сернистого мышьяка. Как и он, этот раствор в проходящем свете совершенно прозрачен и окрашен в красновато-желтый цвет; но он оказывается мутным в отраженном свете, и его окраска тогда иная, а, именно, очень красивого зеленого цвета. Это явление наблюдается, хотя и с меньшей силой, в других жидкостях, между прочим в керосине.

Многие сорта керосина, действительно, флуоресцируют: достаточно переливать их из одного сосуда в другой на свету и на черном фоне, чтобы видеть, как струя окрашивается в бледно-синий цвет, в то время как жидкость сама по себе бесцветна или желтовата в проходящем свете.

Несмотря на эту внешнюю аналогию, флуоресценция является совершенно отличным явлением от того, которое наблюдается в коллоидальных растворах. С точки зрения опыта главные различия тут следующие:

1) если в световом пучке, проходящем сквозь жидкость, исключить синюю часть спектра, флуоресценция затухает, в то время как коллоид продолжает давать светлую полосу;

2) свет, рассеиваемый коллоидом, поляризован; свет флуоресцирующего тела не поляризован.

Последнее различие, с точки зрения теории, наиболее важно. Именно, как раз при освещении пучком света суспензии, т.-е. жидкости, содержащей во взвешенном состоянии мельчайшие частички с диаметром в  $\frac{1}{2000}$ , наблюдается поляризация света. Суспензию такого типа можно получить, взболтав глину в воде и дав ей медленно отстояться; только наимельчайшие частички останутся в растворе, образуя жидкость, которая будет,

как раствор коллоида, прозрачна в проходящем свете, мутна в отраженном и, будучи освещена пучком лучей, будет рассеивать поляризованный свет.

В виду такой замечательной аналогии, было со-блазнительно рассматривать коллоидные растворы, как суспензии чрезвычайно малых частиц в воде. Так и сделал Фарадей в 1857 г., Пиктои и Линдер в 1892 г. Это обобщение вызвало несколько затруднений, но ни одно из них не являлось неустранимым.

Можно было бы возразить, например, что, если бы тут были частички, микроскоп их обнаружил бы. Но микроскоп не позволяет видеть предмет с размерами меньшими, чем приблизительно в  $\frac{1}{4000}$  м.-микр. (0,25 микр.);

в том случае, если частички мельче, они невидимы. Не трудно предположить существование частичек еще более мелких, так как молекулы, собственно говоря, гораздо меньшего порядка величины (0,0001—0,001 микр.); взяв их даже 1000 штук вместе, мы получим маленькие зерна, которые не только будут совершенно невидимы сами, но, в каком бы количестве их ни предположить, нисколько не изменят прозрачности включающей их жидкости. В этом можно быть уверенным, так как тела, гораздо большие по размерам, например, микробы, могут находиться в жидкости в бесчисленном множестве, не делая ее мутной.

Можно было бы возразить еще, что эти мельчайшие частицы должны были бы, в конце концов, осесть на дно. На это тоже нетрудно ответить. Скорость, с которой частицы вещества, более тяжелого, чем вода, падают вертикально в водной среде, с уменьшением диаметра частицы уменьшается чрезвычайно быстро. В самом деле сила притяжения уменьшается пропорционально весу, т.-е. пропорционально кубу диаметра, в то время как сопротивление движению частицы, оказы-

паемое жидкостью, уменьшается пропорционально первой степени диаметра. Из этого следует, что скорость падения пропорциональна квадрату диаметра. Так, стеклянный шарик с диаметром в 1 м.м. падает в воде со скоростью 20 см. в секунду, т.-е. он проходит 1 см. в 0,05 секунды.

Шарик в 0,1 м.-микр.	—	проходит 1 см. в 5 сек.
” ” 0,001 м.-микр.	”	1 ” ” 14 часов.
” ” 0,1 микр.	”	1 ” ” 58 дней.
” ” 0,01 микр.	”	1 ” ” 16 лет.

Нет надобности идти дальше; очевидно, что при самом тщательно поставленном опыте никогда не удастся наблюдать осаждение частицы в 0,01 микр., т.-е. жидкость, содержащая подобные частицы, никогда не отстоится.

Правда, вышеприведенные цифры относятся к частицам, подверженным действию простой силы тяжести. Существует возможность усилить работу тяжести; она заключается в центрофугировании. Теперь существуют центрофуги, где это усиление, или центробежная сила, в 10.000 раз больше силы тяжести. Скорость осаждения будет тогда в 10.000 раз больше: теоретически она будет:

При диаметре 1 микр.	. . . . .	1 см. в 5 секунд.
” ” 0,1 микр.	. . . . .	1 ” ” 8 минут.
” ” 0,01 микр.	. . . . .	1 ” ” 14 часов.

Можно вращать центрофугу в течение 14 часов следовательно, повидимому, есть возможность решить; содержит ли коллоидальный раствор взвешенные частицы. Но эти скорости осаждения только теоретические. На практике в центрофугируемой жидкости возникают такие вихри или конвекционные токи, которые не дают возможности осадку образоваться. Кроме того, изменения температуры вызывают неизбежные пертурбации, которые сопровождаются изме-

нениями в плотности жидкости, и так как действие этих изменений должно быть еще увеличено в данном случае в 10.000 раз, то следствием всего этого является то, что жидкость не может быть в покое, если только все ее части не находятся при одинаковой температуре с точностью, примерно, до одной миллионной доли градуса.

Последнее тем более невозможно, что во всякой центрофуге жидкость нагревается и нагревается, начиная со дна центрофуги. Следовательно, если на опыте будет констатировано (как оно есть на самом деле), что раствор не светлеет, то еще нельзя делать никаких заключений. Таким образом, стойкость раствора, как по отношению к силе тяжести, так и по отношению к центрофугированию еще не доказывает, что в нем не содержится чрезвычайно маленьких частиц, хотя и гораздо более крупных, чем молекулы.

Подобное представление о природе коллоидального раствора стало общепринятым вследствие еще других преимуществ, которые оно собой представляет, и оно встречало уже только редких противников, когда в 1903 г. оно было окончательно подтверждено изобретением ультрамикроскопа (Zsigmondy и Siedentopf).

Ультрамикроскоп. <sup>1)</sup> Метод ультрамикроскопического исследования вытекает из метода, примененного Спрингом для изучения оптически пустых жидкостей; он заключается в том, что в тончайший слой исследуемой жидкости пропускают очень сильный луч света и рассматривают этот слой в направлении, перпендикулярном ходу луча (обыкновенно микроскопическое исследование ведут, наоборот, в направлении хода луча).

<sup>1)</sup> Ультрамикроскоп и его применение описаны в книге Cotton'a и Mouton'a (Les ultramicroscopes. Paris. 1906 г.) Я даю только общее понятие о методе, отсылая за подробностями к этой книге, где они изложены подробнее.

Рис. 4 показывает, как осуществляется постановка опыта: это схема прибора, предложенного Жигмонди и Зидентопфом.

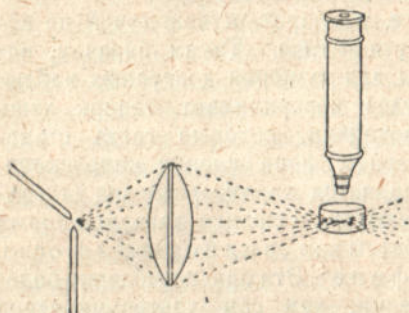


Рис. 4.

Если жидкость оптически пуста, в микроскоп ничего не видно: поле остается черным; если же в ярко освещенное пространство попадет взвешенная частица, она будет вести себя подобно неправильному зеркалу, остановит часть света и от-

разит его по всем направлениям. Она будет источником света, т.-е. на черном фоне микроскопа она будет видна в виде светящейся точки. Таким образом, будет вести себя каждая частица, и поле микроскопа будет усеяно светлыми точками.

Ультрамикроскоп показывает гораздо более мелкие подробности, нежели обыкновенный микроскоп. Последний, по самой природе света, не дает возможности видеть объект ниже определенных размеров, которые нельзя определить точно, но которые, во всяком случае, близки к 0,2 микрон.

Этот предел несколько не зависит от силы света, примененного для освещения; можно направить в конденсатор солнечный свет и несколько от этого не выиграть, даже наоборот. Это происходит от того, что микроскопические тела видны только вследствие тех изменений, которые они вносят в ход луча света: это изменение очень быстро уменьшается с размерами тела и, наконец, становится незаметным при общем ярком освещении поля. Чтобы усилить изменение в десять

раз приходится и освещение поля увеличить во столько же раз. Соотношение остается тем же; следовательно, наблюдение ничего не выигрывает.

В ультрамикроскопе, наоборот, пучок лучей не попадает по прямому пути в глаз. Таким образом, нет теоретической границы для размеров доступных наблюдению тел, так как глаз воспринимает теперь лишь лучи, отражаемые частицами, которые тогда становятся видимыми на черном фоне зрения микроскопа. Этот черный фон является характерным для ультрамикроскопа; от него исходит и название, даваемое новым приборам, которые известны как „приборы для освещения на черном фоне“. Эти приспособления более удобны для употребления, чем сам ультрамикроскоп в узком смысле слова, но последний гораздо более совершенен и его следовало бы употреблять при всех особо точных исследованиях, так как только он позволяет делать наблюдения в большой массе жидкости, а не в тонком слое. Простое освещение на черном фоне не позволяет видеть такие мелкие частицы, какие могут быть видны в ультрамикроскопе.

В самом деле, чем меньше частица, тем меньше она посылает света; поэтому пределы возможности наблюдения суживаются и из-за недостатков инструмента и вследствие несовершенства глаза, а в некоторых случаях и из-за природы самих частиц, так как не все они отражают одинаковое количество света. Частицы металла, например, частицы золота, более блестящи, чем частицы крахмала или кремнезема, так что при одинаковых размерах первые будут еще ясно видны, в то время, как вторые перестанут отражать сколь угодно ощутимое количество света.

Зато, если ультрамикроскоп в состоянии открыть наблюдению маленькие зерна материи, иначе невидимые глазу, он не может указать их строение. Представляют ли они из себя сферы, многогранники или неправиль-

ные тела, подобные осколкам камней — нам это неизвестно: они всегда кажутся светлыми точками без формы и без измеримого протяжения. Так как они все время находятся в непрерывном движении (Броуновское движение), можно различать те из них, которые обладают неправильной формой, а именно по изменению яркости отражаемого ими света, так как при движении меняется отражающая грань.

Применение ультрамикроскопа к изучению коллоидных растворов вполне подтвердило гипотезы, к которым привело наблюдение их оптических свойств. Множество золей, даже из таких, которые не обладают склонностью осаждаться, были легко „разрешены“, т.-е. ультрамикроскоп открыл в них присутствие бесчисленного количества маленьких частиц. Таковы золи сернистого мышьяка, железисто-сиенеродистой меди, серебра и платины. Другие, как, например, гидрат окиси железа, разрешаемы только при очень сильном освещении; иногда это не удается даже при солнечном свете в ясный летний день.

Наконец, существует ряд золей, которые даже при самых благоприятных условиях не разрешаемы, так, например, раствор золота, восстановленного фосфором, желатина, некоторые растворы крахмала. Для этих нет наглядного доказательства их строения; однако довольно трудно сомневаться в том, что их строение такое же, как других золей. Мы имеем достаточно оснований, чтобы верить, что только недостаточная чувствительность наших методов этому виной. Жигмонди дал метод приготовления серии растворов золота с все уменьшающимися размерами частиц до самых незначительных.

Все эти золи имеют почти одинаковый вид, одинаковую окраску, одинаковые свойства. В ультрамикроскоп видно, как яркость их частиц уменьшается и, наконец, делается неощутимой; в этот момент их диаметр близок к 0,003 микр. Самые мелкие частицы невидимы,

но по аналогии не может быть сомнения в том, что они существуют. То же самое наблюдается и с гидратом окиси железа.

Существуют также разрешимые растворы крахмала, обладающие почти теми же свойствами, как и неразрешимые. С большой вероятностью мы можем предположить, что неразрешимые растворы будут разрешены при более сильном освещении, которым мы пока еще не располагаем. На основании опытов и измерений, произведенных с растворами золота, мы можем, впрочем, предвидеть трудности при изучении органических коллоидов. На самом деле, частицы золота делаются невидимыми ниже 0,003 микр.; вполне ясно, что частицы крахмала, даже большие по размерам, будут также невидимы, потому что оптические свойства крахмала гораздо ближе к свойствам воды, чем к свойствам золота.

Следовательно, важным является различие в оптических свойствах: если бы частицы, взвешенные в воде, обладали в точности тем же показателем преломления, как и вода, и если бы они были бесцветны, они были бы совершенно невидимы даже и при больших размерах частиц.

Потому при изучении органических коллоидов, являющихся бесцветными и имеющих показатель преломления, близкий к воде, мы должны быть готовы к тому, что с уменьшением размеров частиц нам очень быстро придется остановиться; частицы с размерами меньшими, чем 0,01, должны быть нам невидимы, но мы от этого не будем менее убеждены в их существовании.

**Счет частиц.** Ультрамикроскоп позволяет нам не только видеть эти необыкновенно малые частицы, но также счесть и узнать их величину. Предположим, что мы хотим изучить с этой целью коллоидный раствор золота. Мы определим общее количество золота, содержащееся в определенном объеме раствора, и затем



сосчитаем число частиц в этом же объеме. Разделив первое на второе, получим вес каждой частицы, откуда можем определить ее объем, если известна плотность. Этот способ расчета предполагает, очевидно, что все частицы равны; в случае, если это не так, мы получаем их среднюю величину.

Определение общего количества растворенного тела есть простой вопрос количественного анализа, не представляющий трудности.

Счет частиц можно выполнить, сосчитав в ультрамикроскопе, сколько их имеется в данном объеме жидкости. Этот объем будет крайне мал; это будет, например, слой жидкости в 0,02 мм. ширины, в 0,02 м.-микр. длины и 0,002 мм. толщины. Раствор должен быть сильно разбавленным; число частиц, по случаю их малого размера, очень велико и даже в достаточно малом объеме раствора их находится такое громадное количество, что их было бы совершенно невозможно счесть. Например, гидрозоль золота, содержащий 0,1 гр. металла на литр в виде частиц с диаметром в 0,01 микр. (это не концентрированный раствор), имеет  $10^{16}$  частиц в литре, следовательно, 8000 в вышеприведенном объеме. Вследствие Броуновского движения, которым обладают частицы, которое беспрестанно выводит их из поля микроскопа и на их место приводит новые, счет возможен только при том условии, что число их не превышает десятка. Это заставляет развести золь этот в 800 раз. Тогда он содержит только около  $\frac{1}{10}$  mg. золота на литр. Если что может дать представление о невероятно малых размерах атомов, так, именно, этот опыт, в котором мы видим, что довольно разведенный раствор содержит еще достаточное количество гранул в крайне малом объеме (состоя часть булавочной головки), гранул, о которых мы еще вдобавок знаем, что каждая из них содержит еще около 30 000 атомов.

Подобные опыты затруднительны, приборы сложны, и, кроме того, обработка результатов опыта не всегда проста, особенно когда размеры частиц слишком неодинаковы.

Эти затруднения объясняют, почему определение величины частиц коллоидов делается редко, хотя это определение одно из самых важных для их изучения. Для растворов, обладающих ясными коллоидальными свойствами, найдены величины от 0,002 микр. (коллоидальное золото) до 0,1 микр. (сернистый мышьяк). Как мы уже видели, меньшая величина определяет только чувствительность метода, и существуют зерна меньших размеров. Но что особенно важно для нас, так это то, что для одного и того же коллоида (точнее, для различных образцов одного и того же коллоида) можно установить чрезвычайно различающиеся между собой числа. Размеры, найденные Жигмонди для золота, колеблются от 0,05 микр. до 0,002 микр., при чем внешний вид раствора заметно не изменяется.

Найдены также ряды частиц уменьшающихся размеров при изучении берлинской лазури или сернистого мышьяка.

Наконец, другими способами удалось показать, что это явление оказывается общим для всех искусственных коллоидов, а также и для некоторых естественных, например, для крахмала.

Это является очень важным обстоятельством. И в самом деле, для кристаллоидов не наблюдается ничего подобного. Все молекулы одного и того же вещества одинаковы между собой не только в одном и том же препарате, но и во всех возможных препаратах этого вещества <sup>1)</sup>. Определения молекулярного веса, сделанные в пяти частях света, дали, в пределах ошибки опыта, одни и те же результаты.

<sup>1)</sup> За исключением случаев изотонии, которые здесь не рассматриваются

Таким образом то, что мы можем назвать неравномерностью зерен коллоидов, является новой особенностью, которая их резко отличает от кристаллоидов. Эта особенность не должна нас удивлять после того, что нам обнаружила криоскопия, которая дает переменные числа для молекулярных весов. Но результаты криоскопического метода могут быть оспариваемы, в то время как данные ультрамикроскопа вне всякого сомнения.

Итак, мы знаем теперь, что коллоиды построены из очень маленьких частичек, которые, однако, гораздо крупнее обыкновенных молекул; что размеры этих частичек далеко не постоянны и меняются с изменением препарата в пределах, доступных наблюдению, при чем внешний вид и свойства золя заметно не меняются. Это подтверждает лишний раз сказанное выше, что до сих пор свойства коллоидов выбирались для изучения таким образом, чтобы сделать его возможно более трудным.

То, что мы теперь выяснили относительно коллоидов, дает возможность предвидеть, что их изучение будет все больше и больше усложняться.

В самом деле, когда мы говорим о хлористом натре, мы ясно представляем себе, о чем идет речь, так как существует только один хлористый натр. Наоборот, когда мы говорим о гидрозоле гидрата окиси железа, мы не можем ясно определить предмет нашего изучения, если мы одновременно не укажем размеры составляющих его частиц; таким образом с этого логически и надо начинать. Но, по уже указанным причинам, этого никогда не делают. Таким образом громадное большинство работ по коллоидам, вследствие отсутствия этих необходимых данных, относится к соединениям, очень плохо определенным. Не следует удивляться, что химики, делавшие эти работы, редко приходят к согласным в выводам, и что разъяснения, сделанные

со всех сторон, также противоречивы между собой.

Из-за этого отсутствия строгой точности, все менее и менее извиняемой, коллоидная химия сильно отстала. Кроме того, это предмет трудный, часто неприятный, требующий много труда и терпения, если желаешь добиться результата.

Большая часть химиков от нее отворачивается или, вернее, продолжает изучать коллоиды, не принимая во внимание их природу, способами безусловно скорыми, но, в конце концов, ведущими к большей путанице. В тот день, когда пожелают действительно двинуться вперед, надо будет переменить систему: в этот момент те, что будут после нас, будут очень благодарны тем, кто, не убоившись трудностей, покажет им новый путь.

Мысль применить к коллоидальным рас-  
 Фильтра- творах метод фильтрации должна была  
 ние. явиться тотчас, как только заподозрили существование в растворе мельчайших взвешенных частиц; можно было видеть в этом способе средство очень ясно доказать существование этих частиц.

Смотря по тому, пройдет ли жидкость сквозь фильтр без изменения или оставит что-либо на фильтре, можно было бы судить о том, содержит ли она какое-либо вещество действительно в растворенном или же во взвешенном состоянии подобно глине.

Опыт показал, что действительность не так проста: во многих случаях она привела к противоречиям. Так, некоторые коллоиды не проходят сквозь мало-мальски плотную бумагу; однако простой микроскоп не открывает в них никаких видимых частиц. В то же время известно, что поры фильтра легко пропускают частицы микроскопических размеров.

Если смотреть на фильтр, как на простое механическое препятствие, эти явления необъяснимы. То же разногласие встречается еще чаще, если заменить бумагу фарфоровой пористой свечой, какова, например,

свеча Chamberland'a: число коллоидальных растворов, которые не могут пройти через нее, довольно велико. Между тем поры Шамберлановой свечи не ниже микроскопических размеров.

По измерениям Grenet размеры пор у свечи, относимой к свечам плотным, приблизительно равны 0,002 м. м. в диаметре, поскольку можно говорить о диаметре канала очень неправильной и угловатой формы.

Предположим, что вследствие такой формы полезный диаметр канала сведется к половине или к четверти: мы все-таки не выйдем из микроскопических размеров, а, однако, свеча задерживает золи (гидрат железа, оксигемоглобин, коллоидальное золото и т. д.), не содержащие частиц, видимых в микроскоп.

Противоречие тут полное.

Объяснение этого противоречия заключается, главным образом, в существовании явления особого вида абсорбции, которое мы рассматриваем далее под названием адсорбции. Она заключается в особом сорта стяжении между веществом фильтра и взвешенными в жидкости частицами. Это стяжение замечается уже у микробов; известно, что микробы задерживаются отверстиями или порами фарфора большего диаметра, чем их собственный. То, что они, в конце концов, все же проходят сквозь эти поры, доказывает эту разницу в величине. Если они вначале не проходят, то это происходит потому, что вследствие этого свойства стяжения или прилипания они бываю́т пойманы стенкой, как только окажутся по близости от нее. Опыт показал, что коллоидальные частицы бываю́т пойманы таким же образом. Это свойство принадлежит не только фарфору; оно замечено и у гладкой стеклянной стенки, которая удерживает на себе некоторое число частиц, иногда достаточное, чтобы ее окрасить (железистосинеродистая медь). Это число делается все

больше и больше по мере увеличения пористости стенок, т.-е. по мере увеличения поверхности соприкосновения. Для тел чрезвычайно пористых, каков, например, животный уголь, оно приводит к поглощению всех частиц; этим объясняется, что большинство коллоидов, профильтрованные через слой животного угля, оставляют в нем все вещество, и при выходе из фильтра получается бесцветная и чистая вода.<sup>1)</sup> Опыт может быть произведен и с пористым фарфором, но он менее удается по случаю более грубой структуры самого фарфора. В тех случаях, когда опыт этот удается, все же, очевидно, нельзя делать никаких заключений относительно размеров частичек.

Часто также замечают, как при фильтровании через бумагу, так и через фарфор, что коллоидальное вещество сперва проходит, но постепенно концентрация фильтрата уменьшается и одновременно уменьшается количество протекающей жидкости. Это уже явление вторичное, также зависящее от адсорбции. Канальцы шире частиц, так как последние сначала проходят. Но постепенно они закупориваются вследствие действия стенок на частицы. Каждое маленькое зернышко, приставшее к стенке, суживает свободный проход чрез канал, и, наконец, образуется своеобразная пробка, не пропускающая жидкости. Образованию пробок благоприятствует извилистая форма каналов; известно, что трубы всех родов чаще всего в сгибе засоряются грудой предметов, из которых ни один в отдельности не застрял бы, но, попав по случайным обстоятельствам все вместе, они зацепляются один за другого и кончают тем, что застревают совсем.

В случае некоторых зелей закупорка может иметь другую причину. Между ними существуют, как мы ви-

---

<sup>1)</sup> Отсюда применение животного угля для обесцвечивания жидкостей.

дели, такие, которые коагулируют от прибавления чрезвычайно малых количеств солей: железистосинеродистая медь, хорошо очищенная, коагулирует, например, если ее влить в раствор, содержащий  $\frac{1}{300000}$  соли алюминия. По Burton'у, гидрозоль серебра, полученный распылением в Вольтовой дуге, коагулирует в растворе, содержащем четверть миллиграмма алюминия на литр. Фарфор состоит по большей части из солей алюминия: разве нельзя предположить, что называется их коагулирующая способность? Скажут, что фарфор нерастворим; но это понятие растяжимое. По сравнению с хлористым натром фарфор, конечно, нерастворим. Но будет ли он также нерастворим по сравнению с сернистым барием? Это уже менее верно, а между тем в литре воды растворяется еще 3 mgr. сернистого бария. За отсутствием точного опыта ничто не мешает думать, что в некоторых случаях фарфоровый фильтр задерживает коллоид и закупоривается просто потому, что он заставляет коллоид коагулировать. То же самое можно сказать об обыкновенной бумаге, не промытой кислотами, которая содержит довольно большое количество солей щелочно-земельных металлов. Так или иначе видно, что вопрос о фильтровании через бумагу или фарфор в настоящее время не имеет никакого теоретического значения. Одни растворы фильтруются, другие—нет; невозможно сказать, какие, так как, смотря по способу получения, раствор одного и того же вещества может фильтроваться или может быть задержан на фильтре.

**Фильтры из коллоидия.**

Если применение прежде употреблявшихся фильтров не дало никаких положительных результатов, нельзя сказать того же о фильтрах нового типа, специально приспособленных к изучению коллоидов, которым дано название

у л ь т р а ф и л ь т р о в и типичным представителем которых является фильтр из коллодия. Эти фильтры отмечают начало новой эры в изучении коллоидов, и все, что их касается, должно быть изложено несколько подробнее. Для того, чтобы быть в состоянии удержать механически, подобно сити, коллоидальные частицы, ткань бумаги или структура фарфора слишком грубы. Употребленные для диализа Graham'ом пергаментная бумага и животный пузырь, наоборот, слишком плотны и не фильтруют даже воду. Подходящий для коллоидов фильтр должен представлять из себя нечто среднее и иметь ткань промежуточного характера. Такая ткань имеется в студнях, как, например, в простокваше; она сжимается, выделяя сыворотку; следовательно, она проницаема для воды; таков же и студень из желатины, хотя в этом случае это труднее доказать с очевидностью. С другой стороны, известно, что микробы, посеянные на желатине, могут в ней размножаться только, если ее разжижить; они сквозь нее проникнуть не могут, если она взята в твердом состоянии; следовательно, ее структура чрезвычайно тонка и она может заменить собой фильтр. Опыт был сделан в 1896 г. С. Т. Martin'ом со студнями из желатины и кремнезема. Фильтрация, чтобы быть достаточно быстрой, должно производиться под давлением. Вследствие очень слабого противодействия давлению эти студни должны быть поддерживаемы твердым остовом. В данном опыте таким остовом служила фарфоровая свеча, у которой просто были студнем заполнены поры, а затем она была приспособлена, как это делается всегда. Давление при опыте было взято около 40 атмосфер. Таким образом устроенный фильтр проницаем для кристаллоидов и непроницаем для коллоидов: альбуминов, глобулинов, гликогена, крахмала, гематина. Следовательно, он дает возможность осуществить желаемое отделение. С помощью его С. Т. Martin произвел отделение двух составных частей (нейротоксин



и геморрагин) яда некоторых австралийских змей. Недобство этого фильтра заключается в том, что он требует применения высокого давления, что является уже довольно большим экспериментальным осложнением. Значительным прогрессом оказалась замена желатины коллодием. Маленькие коллодиевые мешочки очень легко готовятся; они могут служить для диализа, совершенно не пропускают микробов и проницаемы для воды, если только они приготовлены при определенных условиях. Вследствие всех этих качеств, бактериологи употребляют их уже давно (Roux и Salimbeni), а Vogel применил их для фильтрования токсинов, которые отлично освобождаются таким образом от телец микробов. Мысль приложить их к систематическому изучению коллоидов принадлежит Malfitano (1904 г.).

Это изучение дало уже многочисленные результаты, когда в 1906 г. появилась статья Béchhold<sup>1)</sup> где помещено описание прибора для фильтрования, также основанного на применении коллодия, но гораздо более сложного, чем прибор Мальфитано; этот прибор не нашел широкого распространения. Можно сказать, что все, что мы в настоящее время определенно знаем о природе коллоидов, основывается на применении метода ультрафильтрации Мальфитано. Но применение этого метода далеко еще не так распространено, как оно бы должно быть: чтение многих статей, посвященных коллоидам, заставляет думать, что их авторам неизвестна ультрафильтрация; при этом они уподобляются химику, которому были бы неизвестны весы.

Как известно, коллодий есть раствор нитроклетчатки в смеси спирта и эфира. Это вязкая жидкость, которая, будучи налита тонким слоем и испарена, при соприкосновении с воздухом и при обыкновенной

Принцип приготовления коллодиевых фильтров.

<sup>1)</sup> Беххольд дал этому способу название ультрафильтрации, под которым он теперь и известен.

температуре, оставляет плотную и довольно прочную пленочку нитроклетчатки. Прочность тем больше, чем меньше спирта было в смеси, т.-е. тем больше, чем концентрированнее был коллодий в момент застывания. Высыхание совершается в два приема: более летучий эфир испаряется быстрее, в то время как спирт задерживается вследствие меньшей упругости паров и вследствие охлаждения, вызванного испарением эфира. Нитроклетчатка нерастворима в одном спирте; она растворяется только при определенном процентном содержании эфира в спирте; когда количество эфира падает ниже этого процента, нитроклетчатка затвердевает в виде студня. В этот момент ее концентрация больше, нежели в коллодии, потому что часть растворителя улетела; разница, очевидно, будет тем больше, чем больше было эфира.

Студень, образовавшись, продолжает испаряться; не надо ему позволять этого, так как, раз высохнув, он становится совершенно непроницаем. Поэтому процесс останавливают на первой стадии, как это описано дальше. Таким образом можно получить перепонку со структурой очень тонкой губки, т.-е. пронизанную бесчисленным множеством узких и угловатых канальцев, переплетающихся между собой. Эти канальцы невидимы в микроскоп. Самые узкие, повидимому, имеют от одной до двух миллионных частей миллиметра в диаметре; самые широкие—несколько сотых тысяч миллиметра.

Свойства этих перегородок сильно меняются с составом употребленного коллодия. В общем случае их поры тем шире, чем больше спирта и меньше нитроклетчатки было в коллодии. Они тогда механически все менее и менее прочны; но так как зато они все лучше и лучше фильтруют, можно применять меньшие давления, и неудобство меньшей прочности тем устраняется.

Коллодий, дающий перепонки с широкими порами, будет иметь следующий состав:

спирта 96° . . . . .	500 к.с.
эфира 66° . . . . .	500 к.с.
нитроклетчатки . . . . .	20 гр.

И в грубых пределах можно сказать, что этот коллодий позволит получать перепонки, годные при толщине в  $\frac{1}{3}$  мм., содержащие около 8% сухого вещества (или 30 гр. нитроклетчатки на квадратный метр).

Один квадратный дециметр такой перепонки сможет профильтровать 500 к. см. в час под давлением в 50 см. воды; она вполне отделяет железистосинеродистую медь и сернистый мышьяк.

Коллодий, дающий очень плотный фильтр, имеет состав:

спирта 96° . . . . .	250 к. с.
эфира 65° . . . . .	700 к. с.
нитроклетчатки . . . . .	50 гр.

И он даст годные к употреблению перепонки толщиной в 0,02 м.м., содержащие 40% сухого вещества (или 10 гр. нитроклетчатки на кв. метр). Ее квадратный дециметр может профильтровать 5 к. с. в час под давлением столба воды в один метр. Такая перепонка задерживает почти все коллоиды, но, как видно, она фильтрует гораздо медленнее, чем перепонка редкая.

**Приготовление коллодиевых фильтров.** Для многих опытов способ приготовления, указанный впервые Мальфитано, все еще является лучшим. Перепонка имеет форму мешочка и привязывается к концу стеклянной трубки такого же диаметра, открытой с обоих концов.

Этот мешочек можно готовить, опуская нужной длины и величины форму в коллодий (рис. 5). Эта форма представляет из себя стеклянную цилиндрическую трубку, закрытую с одного конца и имеющую расширение на некотором расстоянии от конца. Ее погружают в коллодий до расширенной части, медленно вынимают и дают высохнуть на воздухе, поворачивая в руках, пока коллодий не застынет. В этот момент трубку опускают в дистиллированную воду, чтобы не дать засохнуть оболочке. Ее отклеивают осторожно от стекла в расширенной части трубки и снимают, выворачивая ее, как палец перчатки. Вместо одного слоя коллодия можно наложить два или три, подождяв каждый раз, чтобы предыдущий засох.



Рис. 5.

Чтобы удачно выполнить эту операцию, надо обладать некоторой ловкостью; она удается легче с фильтрами средней плотности. Очень мягкие фильтры непрочны и их легко разорвать, когда их снимают; плотные фильтры имеют тенденцию делаться местами белыми и непрозрачными, надо очень медленно вынимать их из коллодия, чтобы избежать этого неудобства и получить тонкий слой. Весь процесс длится только несколько минут. Чтобы не увеличивать трудностей, рекомендуется для начала не делать мешочков меньше 1 и больше 5 см. в диаметре.

Сделанный мешочек привязывают (вставив листок тонкой бумаги) к концу стеклянной трубки (рис. 6), затем ее наполняют водой и опускают на некоторое время в дистиллированную воду для того, чтобы отмыть последние следы спирта и эфира. В некоторых случаях вышеизложенный способ приготовления не годится; коллодиевая перепонка, ничем не поддерживаемая, разрывается, если применить для ускорения фильтрации слишком сильное давление. Это неудобство особен-

но заметно с очень мягкими фильтрами (максимальное давление, — несколько дециметров водяного столба).

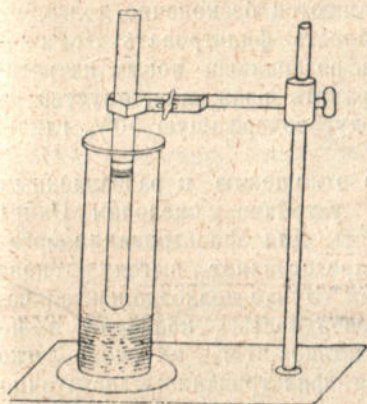


Рис. 6.

В этом случае необходимо укрепить коллодиевую перепонку соответствующим приспособлением. Было предложено много различных способов; здесь их рассматривать неуместно. Упомянем только о применении стеклянных форм (в этом случае втягивают внутрь этой оправы), далее фарфоровой свечи (Grenet и Salimbeni), пластинок, филь-

тро-прессов, влажной фильтрованной бумаги, металлической ткани.<sup>1)</sup> Точно так же существует большое количество различных технических методов приготовления мешочков вышеуказанной формы. Можно получить, например, коллодиевые трубки узкие и длинные, способные выдерживать высокие давления (плотный коллодий выдерживает до нескольких атмосфер): всасывая коллодий внутрь стеклянной трубки и дав ему стечь, оставляют трубку в вертикальном положении, пока коллодий не застынет. Тогда трубку поворачивают другим концом вверх и повторяют операцию, чтобы слои по возможности имели одинаковую толщину. Таким путем легко можно получить

<sup>1)</sup> В настоящее время ультрафильтрация стала методом, употребляющимся в промышленности. Существуют модели ультрафильтров, которые смогут пропустить в день сотни гектолитров.

трубки из коллодия в 1 см. длины по меньшей мере на 1 см. в диаметре.

В воде фильтры сохраняются бесконечно долго, но высохнув, теряют способность фильтровать. Эта способность может им быть возвращена новым нитрованием. Трубки можно сохранять влажными, опустив на некоторое время в воду, содержащую 50% глицерина.

Коллоид устойчив по отношению к разбавленным кислотам, гораздо менее устойчив к щелочам. Спирт уменьшает его устойчивость. Для фильтрования органических соединений представляет выгоду снова пронитровать его. В общем случае коллоидальные частички задерживаются поверхностью коллодия и не проникают вглубь. Вследствие этого их очень легко собрать после окончания фильтрования; достаточно налить в мешочек воды и слегка помять его пальцами.

**Применимость** Итак, в использовании коллодиевых ультрафильтров мы обладаем способом, позволяющим

осуществить отделение зерен коллоида от жидкости, в которой они взвешены. Является ли этот способ всеобщим и позволяет ли он произвести анализ коллоида во всех случаях? На это ответ сомнительный. Для того, чтобы отфильтровать частицы диаметром в 2 микрокрона (0,000 002 мм.), необходимо употреблять чрезвычайно плотные фильтры. Существуют разновидности крахмала, которым, повидимому, нельзя отказать в коллоидальной структуре, но которые проходят через такие фильтры. Во всей переходной зоне с диаметром частиц от 2 м.-микр. до размера молекул кристаллоидных тел (от 0,3 до 1 м.-микрона) коллодиевый фильтр в том виде, как он нам известен в настоящее время, бессилён. К сожалению, с теоретической стороны, это одна из самых интересных зон,—именно, потому, что она переходная, и для нас представляет особый интерес узнать, каким образом

свойства кристаллоидов сливаются в этой области со свойствами коллоидов.

**Методы раз-** Услуги, которые нам оказывает фильтро-  
**деления.** ванные через коллодий (или ультра филь-  
трация), не ограничиваются отделением частичек от  
содержащей их жидкости. Та же техника позволяет  
при одновременном присутствии в одной и той же жид-  
кости различной величины частичек разделять их  
и производить, следовательно, физический анализ смеси.

Таким образом в водных растворах крахмала или  
в ацетоновых растворах эфиров клетчатки с помощью  
фильтров мы можем разделить неодинаковые по раз-  
мерам зерна. Однако, это разделение неполное, и круп-  
ные зерна всегда задерживают с собой более мелкие,  
подобно тому, как сито, у которого отверстия засорены  
крупным песком, может не пропускать мелкий песок.

Единственным теоретически идеальным способом  
достижения полного разделения является применение  
центробежной силы. О нем было сказано выше. <sup>1)</sup>

---

<sup>1)</sup> Обсуждение этого способа было сделано в первом  
издании настоящей книги. Здесь оно опущено, так как раз-  
деление центрофугированием осталось с тех пор лишь в сфере  
теоретических возможностей.

## Глава IV.

### Строение коллоидальной частицы.

Здесь мы приступаем к самой трудной части нашего предмета, касающейся строения частичек, существование которых было доказано описанными в предыдущей главе опытами. Подведем сперва итог приобретенным нами сведениям.

Коллоидальный раствор состоит из двух частей: во 1-х, из растворителя, в большинстве случаев воды (водные коллоидальные растворы или гидрозолы представляют наибольший интерес), но такими растворителями могут быть также и вещества из области органической химии (спирты, ацетон, эфир, глицерин) и, во 2-х, из растворенного тела, находящегося в гидрозоле в виде крайне малых частичек размерами от одной миллионной до одной десятиллионной доли миллиметра в диаметре. Это строение гидрозоля удовлетворительно объясняет его оптическую неоднородность, его способность к фильтрованию, его отношение к центробежной силе и те особенности, которые можно наблюдать при определении его молекулярного веса. Мы можем в общем сказать, что это строение объясняет физические свойства гидрозоля.

Но этим не исчерпываются все свойства коллоидов. Коллоиды также сильно различаются между собой, как и кристаллоиды. При одинаковой величине частиц между гидрозоллями золота, альбумина или окиси железа нет никакого сходства. Первый противостоит кипячению, но малейшие следы растворенных солей его осаждают. Второй не осаждается даже концентрирован-



ными растворами солей, но коагулирует при  $70^{\circ}$ . Третий, при определенном способе приготовления, противостоит и действию тепла и действию солей. Следовательно, между всеми тремя наблюдается глубокое различие в том, что касается этих двух свойств коллоидов. При изучении их других свойств, можно заметить большое число новых различий, не менее глубоких. Эти различия происходят, повидимому, от того, что, несмотря на одинаковые объемы, частички, из которых состоят гидрозолы, глубоко отличаются между собой. Это заставляет нас поставить следующие два вопроса:

Каково внутреннее строение частичек коллоида?

Каким образом это строение объясняет их свойства?

С некоторым приближением ответ на эти два вопроса может быть дан. Но его нельзя дать в одном слове, потому что придется при каждом шаге опираться на уже известные свойства обыкновенных или кристаллоидных растворов. Изложение предмета не встречает ни больших затруднений, ни темных мест, но оно должно быть длинным, чтобы быть полным.

**Физические и химические теории.** Для коллоидов нет общепринятой теории. Почти можно сказать, что у каждого есть своя, и, не будучи специалистом, невозможно разобраться во всем разнообразии противоречивых положений.

Все эти теории довольно точно могут быть собраны в две группы: группу теорий физических и группу теорий химических.

Теории физические опираются на явления, замечаемые при изучении суспензий с зернами, видимыми в микроскоп (мастика, гуммигут и т. п.). Они предполагают, что, так как коллоидальные растворы представляют из себя очень тонкие суспензии, к ним можно приложить правила, выведенные при изучении обыкновенных суспензий, хотя последние и построены из частиц гораздо более крупных. Главными элементами,

определяющими эти правила, являются величина и плотность зерен, а равным образом их электрические заряды, или, вернее, плотность двойного электрического слоя, существующего на поверхности этих зерен. Многие свойства,—как, например, Броуновское движение, движение частиц в электрическом поле, электро-осмос, диффузия,—находятся в зависимости от этих трех факторов.

Во всем этом, как мы видим, все сводится к чистой физике. Шарик растительного млечного сока или масла, или смолы обладает одинаковыми физическими свойствами при одинаковых диаметрах, плотности и электрическом заряде.

Химические теории, наоборот, стремятся установить всякого рода сближение между свойствами коллоидальных и обыкновенных кристаллоидных растворов. Согласно этим теориям, теория коллоидов является дальнейшим распространением по отношению к молекулам, особенным образом построенным, всего того, что мы знаем относительно обыкновенных растворов.

Изменения и реакции в коллоидах являются аналогами обыкновенных химических изменений и реакций; они, подобно последним, подчиняются законам химического сродства. Следовательно, изучение коллоидов должно производиться при помощи градуированной бюретки и весов, а не микроскопа и электрометра.

Превосходство химической теории в настоящее время не может быть оспариваемо. Для полного его обсуждения здесь не место; и только в самых общих чертах здесь могут быть указаны лишь главные положения, на которых это обсуждение могло бы покоиться.

Возможности физических теорий очень ограничены. Но изучение коллоидов показывает в них такое же разнообразие, как и в кристаллоидах; мы не можем, следовательно, удовлетворяться теориями, которые огра-

ничивают это разнообразие. Нам понадобятся все факторы, действующие в обыкновенной химии.

В этой последней чисто физические факторы недостаточны: например, кобальт и никкель сильно различаются один от другого, несмотря на то, что их атомы имеют одинаковый электрический заряд и очень близкие массы; каждый из них обладает своим особым химическим сродством. Точно так же и коллоиды характеризуются каждый своим особым сродством. Если мы будем обращать внимание исключительно на их физические константы, мы совершим такую же ошибку, как если бы стали смешивать кобальт и никкель, хром и железо.

Химические теории, очевидно, свободны от такого упрека, при чем они вовсе не отказываются от всякого рода физических измерений; они не отрицают, например, той роли, которую может играть электрический заряд коллоидальных зерен, точно так же, как они не отрицают роли электрического заряда в химических реакциях при электролизе.

Физические теории, основанные на электризации вследствие контакта или на поверхностном натяжении, одно время пользовались наибольшим успехом. Но они теряют почву с каждым днем, и все указывает на то, что им придется исчезнуть перед развитием химических теорий, основанных на химическом сродстве и химической специфичности. Мы сохраним из них только то, что, действительно, полезно для познания истинных коллоидов, т.-е. очень мало.

Начнем с определения: мы впредь будем называть коллоидальные частички *мицеллами*; название это дано им ботаником Naegeli в 1877 г.

Мицелла будет для коллоида аналогом того, чем для кристаллоида является обыкновенная молекула.

Жидкость, в которой несутся мицеллы, будем называть *интермицеллярной*. Мы увидим скоро, что она не представляет собой чистый растворитель. Интер-

мицеллярная жидкость гидрозоля не есть и не может быть чистой водой; поэтому-то мы принуждены дать ей особое название, чтобы избежать путаницы.

Выясним теперь строение мицеллы. Интермицеллярная жидкость представляет собой простой раствор, так как предполагается, что она освобождена от всяких коллоидальных частиц.

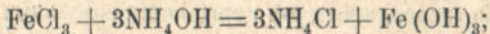
При установлении этого строения, мы, к несчастью, не можем опираться на исследования естественных коллоидов. Приходится сказать: к несчастью, ибо в виду той фундаментальной роли, которую играют в физиологии и медицине естественные коллоиды, они гораздо интереснее, чем синтетические, и представляло бы гораздо больший интерес именно их изучить основательнее. Надо надеяться, что со временем это осуществится, но в настоящее время их изучение в значительной степени отстало в сравнении с синтетическими, так как при изучении последних приходится иметь дело с гораздо меньшими практическими затруднениями (особенно же с меньшими затруднениями аналитическими): при опытах с синтетическими коллоидами можно в точности знать, что произошло с любым из взятых веществ, что почти невозможно с такими весьма сложными телами, как альбумин или гемоглобин.

Следовательно, в последующем изложении опыты, выполненные с синтетическими коллоидами, будут играть главенствующую роль. Но мы будем иметь случаи удостовериться, при исследовании свойств желатинны (Loeb) и альбумина (Sörensen), что представления, к которым нас приводит изучение синтетических коллоидов, не только остаются в силе, но и не теряют своего значения, когда мы их будем применять к коллоидам органическим.

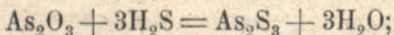
Общий состав мицеллы. Говоря в предыдущем о синтетических коллоидах, мы давали им названия — железистосинеродистой меди, гид-

рата окиси железа или сернистого мышьяка.

Нет ничего проще этого: гидрат железа получается, например, при действии аммиака на хлорное железо. При этом легко убедиться, что группа аммония входит в состав образующегося тут хлористого аммония, что и позволяет писать эту реакцию следующим образом:



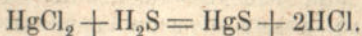
последний продукт представляет из себя гидрат окиси железа. Точно так же, действуя сероводородом на мышьяковистую кислоту, мы пишем:



продуктами реакции являются сернистый мышьяк и вода. И таким образом происходит во всех случаях, когда коллоид приготавливается обменным разложением.

В о б щ е м, именно, так и происходит процесс: осадок сернистого мышьяка содержит серу и мышьяк почти в любых количествах; только, если проанализировать его наскоро и без особой точности, его состав будет приблизительно  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Кроме того, если не получается в точности теоретических чисел, легко найти причину в побочных реакциях, в окислении, в увлечении осадком растворенных тел и т. д. Таким образом, было много сделано анализов, с постоянной заботой о соблюдении и подтверждении закона кратных отношений.

Первыми, близко изучившими вопрос, были английские химики Linder и Picton, о чьих работах мы уже упоминали выше. Главным предметом их изучения было осаждение солей металлов сероводородом; это очень хорошо известная в аналитической химии реакция, посредством которой открывают большое число металлов и металлоидов (мышьяк, сурьма). В случае ртути, например, теоретическая формула реакции такова:



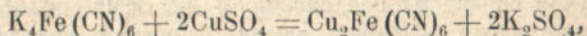
Так ее писали до сих пор. Однако анализ показывает, что эта формула неточна. Из двух продуктов реакции соляная кислота остается в растворе, сернистая же ртуть осаждается и может быть отфильтрована, промыта и анализирована. Если бы это была сернистая ртуть, она должна содержать 13,8% серы и 86,2% ртути.

В действительности же серы всегда больше, а ртути меньше. Избыток серы против теории тут всегда небольшой, от 2% до 5%, но гораздо больший, нежели допускается для погрешности опыта. Этот избыток серы не является результатом какого-нибудь окисления в условиях, исключающих возможность окисления, результат все тот же. Точно так же не обуславливается он увлечением в осадок сероводорода, так как его находят и при избытке ртутной соли, т.-е. в условиях, не допускающих возможности присутствия избытка свободного сероводорода, способного быть захваченным в осадок. Правда, можно было бы возразить, что, так как смешение реагентов происходит не мгновенно, осадок мог образоваться в местах, где имеется избыток  $H_2S$ , и увлечь его. Но, если бы даже и так, то, при взбалтывании и кипячении с избытком соли ртути, этот сероводород должен был бы освободиться и исчезнуть, а он не освобождается и не исчезает.

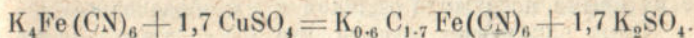
В действительности, эта имеющаяся в избытке сера (вернее, этот сероводород) связана с сернистой ртутью, как это показывает опыт Линдера и Пиктона. Сернистую ртуть осаждают из хлорида током сероводорода, отмывают водой, затем спиртом; извлекают сероуглеродом, чтобы освободить от малейших следов свободной серы, снова промывают спиртом и сушат в вакууме; после этой обработки осадок содержит еще 2% лишней серы. Эта сера должна быть связана с водородом, так как необходимо, чтобы ее валентность была насыщена. Таким образом сернистая ртуть пред-

ставляется нам, как устойчивое (при низких температурах) соединение теоретической сернистой ртути  $\text{HgS}$  с сероводородом. Аналогичные комбинации образуют и другие металлы,—меняются только цифры. С медью и цинком избыток серы доходит до  $\frac{1}{7}$ , с висмутом он незаметен.

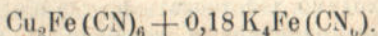
Осаждение нерастворимых железистосинеродистых солей дает случай для подобных же наблюдений. С медью теоретически реакцию можно изобразить так:



и так ее долго и писали. Но эта формула не точнее сернистых соединений. В действительности, реакция идет между 1 молем железистосинеродистого калия и приблизительно 1,7 моля сернокислой меди (а не 2 молями): в этом соотношении вся медь и весь железистосинеродистый калий осаждаются, и только сернокислый калий остается в растворе:



Таким образом осадок можно рассматривать, как смесь теоретической железистосинеродистой меди и железистосинеродистого калия состава:



В этой смеси (и это является здесь наиболее интересным) находящийся в избытке железистосинеродистый калий находится тут, с химической точки зрения, в скрытом состоянии.

Он не только стал нерастворим в воде (он не отделяется промыванием), но он потерял даже свою способность реагировать, по крайней мере, большую ее часть. В то время как железистосинеродистый калий свободный мгновенно соединяется с солями меди, железистосинеродистый калий связанный с ними не соединяется или соединяется крайне медленно; осадок

приведенного выше состава (образующийся в несколько секунд) может в продолжение трех месяцев оставаться в соприкосновении с избытком серпокислой меди без того, чтобы связанный железистосинеродистый калий исчез. Количество связанного вещества уменьшается при этом всего на  $\frac{1}{3}$ , т.-е. реакция в этой второй фазе в несколько миллионов раз медленнее, чем в первой.

В случае железистосинеродистых солей так же, как в случае сернистых соединений и во всех подобных случаях, число которых велико, простое уравнение реакции дает лишь первое, мало удовлетворительное приближение к ходу явлений. Они не так просты. Образование осадка надо себе представить, как образование комплекса, в котором тела с простой формулой, которые должны были бы образоваться, как  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  или  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  существуют только в виде комбинаций с некоторым количеством солей, смешение с которыми послужило толчком к их образованию.

Опыт показывает, однако, что эти соотношения переменны, смотря по условиям опыта; вот почему при применении этих соединений в целях анализа (например, при определении цинка в виде сернистого соединения) необходимо действовать всегда в одних и тех же условиях, т.-е. одинаковым способом и в одинаковых концентрациях. Ошибки, которым можно подвергаться, если пренебрегать этими условиями, легко доходят до нескольких процентов.

Какие же осадки, спросим теперь, дают место подобным явлениям? По всей строгости, следует ответить: все; но на практике заметное отступление от теории наблюдается с так называемыми желатинозными осадками, отвечающими веществам, которые могут существовать в виде гидрозолей. Это приводит нас к вопросу: каково же будет химическое строение мицелл этих гидрозолей, простое оно или сложное, по-



стоянное или переменное в вышеуказанном смысле слова?

Железистосинеродистая медь в осадке есть комплекс, удерживающий железистосинеродистый калий; будет ли то же и с мицеллой железистосинеродистой меди? А priori это не обязательно, и долгое время полагали, что явления, наблюдаемые с осадками, зависят от захваченных при осаждении осадка веществ, откуда следует, что в гидрозоль, где осаждения еще нет, никакого захвата быть не должно.

Опыт показал, что эта мысль неверна. Состав мицеллы так же сложен и точно так же переменен, как и у осадка. Гидрозоль железистосинеродистой меди заключает в себе значительное количество калия, который заключен в мицелле и не выходит в интермицеллярную жидкость.

Точно так же гидрозоль сернистых соединений, в частности  $As_2S_3$ , заключают в себе заметный избыток серы или сероводорода, который невозможно удалить и который должен быть в мицелле, так как гидрозоль не обладает запахом. Этот избыток изменяется в зависимости от способа приготовления; можно даже показать, что, если способ приготовления изменяется в определенной последовательности, состав мицеллы тоже меняется в той же последовательности.

Это можно осуществить при приготовлении коллоидальных растворов, меняя последовательно количественные соотношения составляющих веществ; можно видеть, что получаемые при этом мицеллы сами меняют свой состав последовательным образом. Таким образом нельзя предполагать образования смешанных солей, как, например, магний-аммонийной соли фосфорной кислоты, так как в ней отношения количеств аммония и магния приблизительно постоянны. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Нельзя предполагать также и адсорбции (см. главу VI), если только не расширять обычного значения этого понятия.

С точки зрения обычной кристаллоидной химии мы можем сказать, что коллоидальные осадки или мицеллы никогда не бывают чистыми веществами.

**Роль примесей.** Коллоидные тела (мицеллы или гидрогели) не являются таким образом чистыми соединениями, т.-е. они не имеют простого и неизменного состава, как кристаллоиды, из которых они образовались. Сернистые металлы, полученные сухим путем, являются простыми кристаллоидами:  $\text{Cu}_2\text{S}$  (халкозин),  $\text{HgS}$  (киноварь),  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (стибин),  $\text{As}_2\text{S}_3$  (аурипигмент), в то же время те же самые вещества, полученные мокрым путем и являющиеся коллоидальными, имеют сложный состав, как, например,  $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot n\text{H}_2\text{S}$ , в котором  $n$  есть число меньше единицы и кроме того переменное.

В этой формуле, с точки зрения обычной химии,  $\text{As}_2\text{S}_3$  есть чистое вещество, а  $\text{H}_2\text{S}$ —загрязняющая примесь. Можно двояким способом отнестись к этой примеси. Можно ею пренебречь, считая, что она не играет никакой роли, или, заметив любопытное совпадение, заставляющее ее появляться одновременно с коллоидным состоянием, можно думать, что эта, так называемая, примесь играет, в действительности, важную роль. Скажем тотчас, что эта гипотеза является правильной и что эта, по видимости, побочная часть коллоида управляет всеми его свойствами. Она есть единственная активная часть коллоида; остальное является только массой инертных молекул. Мы придем даже через некоторое время к заключению, на первый взгляд парадоксальному, что соединение, которому обязан своим названием данный коллоид, играет в мицелле наиболее незаметную роль,<sup>1)</sup> в то время как главная роль при-

<sup>1)</sup> Подразумевается, что строение мицеллы не нарушено. Если гидрат железа обработать соляной кислотой, он в ней нацело растворяется в виде хлорного железа. Все железо входит в реакцию, а не только то, которое составляло активную часть; но мицелла в это время уже разрушена. То же с альбумином, растворенным в пепсине.

надлежит примеси, или активной части, которая представляет из себя, как мы видели, один из реагентов, употребленных при образовании мицеллы, и он должен был бы поэтому исчезнуть, если бы формулы реакции, написанные обычным путем, были точны.

Все это станет нам яснее при изучении явления коагуляции. Возьмем, например, гидрозоль гидрата окиси железа, способ приготовления которого дан в главе I (гидролиз кипящего раствора хлорного железа). Это темно-красная жидкость, совершенно прозрачная, строение <sup>1)</sup> которой приблизительно может быть представлено, в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  или лучше, в целях избежания дробных чисел, в виде  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В этой формуле хлорное железо  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  представляет собой лишь примесь. Будучи подвергнута диализу, эта жидкость теряет вначале хлорное железо и соляную кислоту, через некоторое время она теряет только соляную кислоту, во все уменьшающихся количествах. Кислота эта является продуктом гидролиза хлорного железа (которое не может существовать в разбавленном растворе) и, следовательно, обнаруживает собой ту форму, в которой хлорное железо может быть удалено. Содержание хлора в гидрозоле без конца уменьшается; если общий состав его изобразить формулой  $\text{Fe}_2\text{Cl}_n \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ , то число  $n$  тут беспрерывно увеличивается. Нет ничего трудного в доведении  $n$  до 100; дальше уже необходимы особые предосторожности, но можно дойти до  $n = 800$ . Примесь тогда почти нацело удалена.

В ходе подобного очищения можно заметить несколько явлений.

Во-первых, величина мицеллы возрастает. Это можно заметить при фильтровании через коллодий. Начальный

<sup>1)</sup> Вода, конечно, не принимается в расчет. Конечно, часть воды составляет часть мицеллы и было бы логичнее писать  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ . Для наших целей это усложнение бесполезно.

раствор проходит сквозь все фильтры, как бы плотны они ни были. При  $n = 30$  мицеллы задерживаются плотным фильтром; при  $n = 200$  они задерживаются мягким фильтром.

Во-вторых, меняется состав интермицеллярной жидкости. Вначале эта жидкость содержит большое количество соляной кислоты и хлорного железа, не гидролизованного. Хлорное железо быстро исчезает; при  $n = 25$  отфильтрованная жидкость содержит его только следы и представляет собой  $1/100$  N раствор соляной кислоты. Она становится  $1/1000$  нормальной при  $n = 60$  и не содержит даже следов железа. Кислотность падает до  $1/10000$  нормальной при  $n = 200$ ; наконец, при  $n = 800$  интермицеллярная жидкость представляет из себя почти чистую воду, содержащую лишь следы соляной кислоты (несколько десятых миллиграмма на литр).<sup>1)</sup>

В-третьих (и это самое важное), стойкость жидкости уменьшается с продолжительностью диализа, т.-е. жидкость все легче коагулирует. Вначале раствор вполне стоек; к нему можно, например, прибавить концентрированный раствор хлористого натра, и он не оседет, т.-е. он не коагулирует от раствора этой соли, содержащего три грамма молекулы на литр (концентрация = 3). Когда диализом мы дойдем до состава  $Fe_2Cl_6, 35Fe_2O_3$ , коагуляция происходит от раствора с концентрацией всего в 0,3, и уменьшение продолжается по мере удаления хлора.

Для	$Fe_2Cl_6,$	$35Fe_2O_3$	необходима	концентрация	0,3
"	"	45	"	"	0,05
"	"	90	"	"	0,01
"	"	150	"	"	0,005
"	"	400	"	"	< 0,001

<sup>1)</sup> Должно быть ясно, что эти числа приведены только для того, чтобы уяснить общий ход явления; они изменяются от одного препарата к другому.

Последний раствор, как видно, очень нестойк, так как достаточно прибавить 5 центиграмм на литр, чтобы он сплошь коагулировал. Если продолжать диализ, стойкость становится еще меньше; так, при продолжении опыта, раствор состава  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6, 500\text{Fe}_2\text{O}_3$  сам по себе коагулировал через несколько дней в неплотно закрытом сосуде. Другой раствор, подвергнутый еще более длительному диализу, коагулировал через несколько лет, будучи сохраняем в баллоне из специального, устойчивого стекла. По мере уменьшения стойкости превращения становятся необратимыми; до  $n = 8$  растворы, выпаренные на водяной бане, растворяются снова без изменения. При  $8 < n < 10$  они растворяются, но дают мутный раствор. При  $n > 10$  они больше не растворяются.

Все это указывает на то, что с выделением хлора (который является, так называемой, примесью) свойства гидрозоль глубоко меняются, что ясно указывает на важную роль хлора в мицелле.

Изучение других гидрозолей приводит нас к тому же заключению, и это заключение было сформулировано Graham'ом уже в 1861 г. Замечательный пример дает гидрозоль кремнезема. Этот гидрозоль можно приготовить, если приливать разбавленный раствор кремнекислого натра к соляной кислоте и диализировать смесь для удаления образовавшегося хлористого натра. В начале диализа к раствору можно прибавлять всякие соли, кипятить и концентрировать выпариванием и не замечать при этом никаких признаков коагуляции. Под конец, наоборот, гидрозоль становится настолько нестойким, что самопроизвольно коагулирует в течение нескольких дней. Так как диализ продолжается долго, можно было бы предположить, что он постепенно изменяется; но приходится отказаться от этого предположения, так как слабо диализированный раствор можно сохранять неопределенно долго. Точно так же нельзя

предположить изменение в составе гидрозоля в случаях, изученных Пиктоном и Линдером, которые показали, что растворы сернистых металлов более стойки в присутствии сероводорода (являющегося их загрязняющей примесью), нежели после удаления этого газа. Приведем еще совершенно аналогичный случай с железистосинеродистыми солями.

Итак, эти явления общи. То, что мы хотели рассмотреть, как примесь, приходится признать одной из главных частей мицеллы, так как от ее присутствия или отсутствия зависят важные свойства коллоидального раствора.

Вернемся немного назад. В первой части этого исследования мы признали, что одним из свойств коллоида является способность его коагулировать от малых количеств солей. Одним из примеров служил гидрозоль окиси железа, в котором некоторое количество аммиака могло заставить коагулировать в 1300 раз большее по весу количество мицелл. Прежде нам должно было казаться, что такое громадное несоответствие исключает всякую возможность видеть в этом явлении обычную химическую реакцию, тем более, что мы не могли бы даже понять, в чем бы могла заключаться тут эта реакция. Действительно, если коллоид состоял из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в виде гидрозоля, гидрогель состоит из того же  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и не видно средства придумывать для перехода из золя в гель какую-либо химическую реакцию, в которой принял бы участие аммиак.

Представим себе, что, наоборот, примесь, а не вся масса мицелл, играет активную роль при коагуляции, и все причины, заставлявшие нас сомневаться в существовании химической реакции, сразу отпадают. Несоответствие количеств, которое нас беспокоило, исчезает; действительно, активная часть мицеллы, как мы видели, может составлять очень малую весовую часть всей массы. Один грамм аммиака заставлял коагулировать

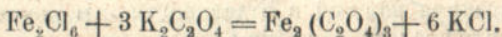
1300 грамм мицелл; но во всей этой громадной массе примесь составляет только  $\frac{1}{500}$  по весу, т.-е. 3 грамма. Между одним граммом и тремя нет несоответствия. Далее, если мы не можем понять химической реакции между  $\text{NH}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , мы вполне понимаем химическую реакцию между  $\text{NH}_3$  и примесью, содержащей хлор, возможно, в состоянии  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ . Нет ничего невозможного в предположении, что коагуляция может иметь причиной химическую реакцию между осаждающей солью и активной частью мицеллы.

Если такая реакция имеет место, ее должно быть легко выявить; для этого достаточно нескольких тщательных анализов. Эти анализы дадут нам общий состав мицелл и состав интермицеллярной жидкости, полученной при фильтровании. К определенному объему таким образом точно изученного раствора, мы прибавим определенный вес осаждающего вещества. Произойдет коагуляция, мы отделим гидrogель от маточного раствора, и, анализируя каждый в отдельности, мы сможем точно узнать, что случилось со всеми веществами, составлявшими гидрозоль или к ней прибавленными. Все это не представляет никакого затруднения в теории; на практике это не совсем так, и именно, вследствие очень малого содержания активной примеси в большинстве мицелл, что заставляет производить анализы с очень малыми количествами. Поэтому, единственными изученными случаями являются те, где нет аналитических трудностей. Самым ясным и в этом случае является анализ гидрозолей гидрата окиси железа  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , подробно изученных многими химиками (Béchamp, Nicolardot). Для средних величин  $n$  (от 40 до 100) эти гидрозоли легко осаждаются большим числом солей, в частности, серноокислыми щелочами. Осаждение—полное; отстаивающаяся жидкость нейтральна и не содержит и следов железа. Но она осаждается азотнокислым серебром, и анализ показывает, что она содержит в себе весь хлор мицелл. Гидрогель не содер-

жит хлора, но он содержит эквивалентное количество серной кислоты. Теперь легко формулировать реакцию; если принять  $n = 70$ , ее можно написать так:



т.-е. точно так же, как пишут и обычную химическую реакцию. В этой реакции группа из 70 молекул  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , составляющая массу мицеллы, не принимает участия; это своего рода балласт, который единственная молекула хлорного железа тянет за собой и который, оставаясь пассивным, оставляет всю активную роль незначительно малой части молекулы, содержащей хлор. Эта часть, наоборот, глубоко изменилась и нам понятно, почему происходит такое изменение состояния, как коагуляция, так как тут происходит двойное разложение, аналогичное какому-нибудь двойному разложению, при котором происходит образование какой-либо нерастворимой соли, как, например:



Если это объяснение верно, то можно предвидеть, что мы придем к количественным соотношениям между массой осажденного коллоида и массой соли, необходимой для его осаждения. Если замещение  $\text{SO}_4$  на  $\text{Cl}$  является причиной изменения состояния, и если это замещение полное (т.-е. не ограничено обратной реакцией, чего мы а priori не знаем), то для коагуляции некоторого количества мицелл потребуется такое количество сернокислого калия, которое как раз эквивалентно содержащемуся в мицелле хлору. Для шести атомов мицеллярного хлора (6 валентностей) понадобятся 3 молекулы (6 валентностей) сернокислого калия. При меньшем количестве двойное разложение будет неполным, а при большем — сульфат останется в избытке. Итак, для гидрозолей, содержащих переменное количество хлора, количество сернокислого калия, пуж-



ное для полной коагуляции, также будет изменчиво, но всегда эквивалентно хлору. Это как раз и подтверждается опытом, как видно из следующей таблицы, относящейся к четырем различным гидрозолям гидрата окиси железа. Для каждого из них определено минимальное необходимое количество  $K_2SO_4$ :

Валентность Cl	Валентность $SO_4$
18	17
8	7
4	4
3	2

Лучшего совпадения нельзя и ожидать, и нельзя в этом не видеть блестящего подтверждения гипотез, которыми мы до сих пор руководились. <sup>1)</sup>

**Замещение.** В литературе по данному вопросу нет другого столь ясно и полно изученного примера, как гидрозоли окиси железа. Наоборот, довольно значительно число случаев, изученных только качественно и очень неполно. Можно сказать, что во всех случаях, проверенных опытом, состав коагулировавшего гидрогеля отличается от состава гидрозоля. Различие чаще всего состоит в том, что гидрогель содержит некоторые элементы той соли, которая была употреблена для коагуляции. Это наблюдал Graham у берлинской лазури, Spring у камеди, Bredig у платины, Whitney и Ober у сернистого мышьяка, Van-Bemmelen у перекиси марганца. Бесплезно увеличивать число этих примеров; это явление общее и наблюдалось всеми, кто точными методами изучал коагуляцию.

Однако следует отдельно упомянуть и несколько остановиться на работе Linder'a и Picton'a, которая

<sup>1)</sup> Если вместо  $K_2SO_4$  взять аммиак, мы получим не менее хорошее совпадение.

содержит один новый факт, касающийся коагуляции золя сернистого мышьяка, — соединения, послужившего объектом для многочисленных опытов, благодаря легкости, с которою оно может быть получено.

Авторы этих экспериментов заметили, что гидrogель, полученный действием какой-нибудь соли, заключал в себе часть металла этой соли. Например, гидrogель, осажденный хлористым барием, содержит барий, и этот металл так прочно прикреплен к осадку, что продолжительным промыванием кипящей водой можно удалить лишь часть его. Но если после промывания осадок оставить стоять с раствором нитрата кальция, то кальций заместит барий.

В свою очередь, кальций может быть замещен калием или каким-либо иным металлом. Такие замещения не зависят, как можно было бы предполагать, от особых видов сродства, так как они могут происходить в обоих направлениях. Сернистый мышьяк, осажденный солью кобальта, удерживает кобальт, который можно удалить промывкой и заместить кальцием; обратно, сернистый мышьяк, осажденный солью кальция, удерживает кальций, который после промывки может быть замещен кобальтом.

Во всех этих случаях замечательно то, что молекулы  $As_2S_3$  никакой роли не играют. Все происходит не в них, а в той активной части коллоида, которая составляет только незначительную долю всей его массы и которая находится в состоянии постоянного изменения, проявляя реакционную способность, равную или даже большую той, какой обладают обычные химические соединения.

Все происходит так, как будто золь сернистого мышьяка обращается в кислоту  $MH$ , где  $M$  представляет собой большой комплекс, образованный большим количеством молекул  $As_2S_3$  и несколькими другими атомами иной природы, о взаимном расложении кото-

рых мы не можем себе отдать отчета. <sup>1)</sup> Такая кислота, обладая очень большой молекулой, при своем растворении дала бы раствор с характерными свойствами гидрогелей. Все ее соли обладали бы различной растворимостью. Если действовать на нее хлористым барием, произойдет следующая реакция:



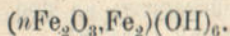
в результате которой выпадет нерастворимая бариевая соль. Эта соль не подвергается гидролизу, а потому нельзя одним промыванием удалить из нее барий, но этого можно достигнуть, если промывать не чистой водой, а какой-нибудь солью кальция, например, его нитратом. Соли  $\text{M}_2\text{Ba}$  и  $\text{M}_2\text{Ca}$  нерастворимы, поэтому кислота должна распределиться между обими металлами. А так как кальций у нас в избытке, то, по закону действующих масс, он практически, заберет всю кислоту.

То же можно сказать относительно выше рассмотренных случаев гидратов окиси железа. Все происходит так, как будто гидрозоль представляет собою хлорид  $\text{VCl}$ , такого основания  $\text{VOH}$ , хлориды, бромиды и нитраты которого растворимы, а гидраты, сульфаты и фосфаты нерастворимы. Здесь  $\text{V}$  является комплексом,

<sup>1)</sup> Всякая молекула электронейтральна, т. е. ее суммарный заряд равен нулю. Если мицелла образовалась в результате двойного разложения, как в случае  $\text{As}_2\text{S}_3$ , она нейтральна потому, что нейтральны как те вещества, из которых она произошла ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), так и продукты этой реакции ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Обозначив ее формулу через  $\text{MH}$ , мы должны принять, что  $\text{M}$  несет электрический заряд, равный, но противоположный по знаку тому заряду, который несет  $\text{H}$ .

Итак, молекулы  $\text{As}_2\text{S}_3$  нейтральны, но состоят из атомов, несущих заряды. Эти атомы (в данном случае  $\text{As}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{H}$  и  $\text{O}$ ) образуют сочетания, которые мы не умеем определить. Возможно, что в действительности вовсе не существует молекул  $\text{As}_2\text{S}_3$ , а только эквивалентные им молекулы  $\text{As}_2(\text{OH})_3$  ( $\text{HS}$ )<sub>3</sub>. Эти явления гораздо сложнее, чем здесь описано, но возможные тут различия несущественны.

состоящим из многих молекул  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , соединенных с несколькими атомами, в данном случае, с атомами железа; а мицеллы этого гидрозоля представляют собою хлориды следующего шестисосновного основания:



С того момента, когда все происходит, как должно было бы быть, мы должны считать себя в праве утверждать, что это действительно так. Обобщая все случаи, мы приходим к заключению, что мицеллы надо рассматривать, как химические молекулы, подчиненные тем же законам, как и обычные молекулы кристаллоидов и отличающиеся от них только сложностью одной из своих частей. От этой сложности, конечно, и зависят их большие размеры. В хлористом натре оба элемента, металл и металлоид, одинаковы. В мицелле окиси железа  $(\text{nFe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2)\text{Cl}_6$ , металлический радикал гораздо больше металлоида, а в мицелле сернистого мышьяка  $(\text{nAs}_2\text{O}_3, \text{x})\text{H}$ , наоборот, кислотный радикал больше. Но во всех случаях комплексная часть образует большое недействительное ядро, которое при изменении состояния коллоида остается неизменным.

**Комплексные соли кристаллоидов.**

Пропасть, которая, как нам казалось, разделяет кристаллоиды от коллоидов, понемногу начинает заполняться. До сих пор она заполнялась только со стороны коллоидов. Изучая эти последние, мы подметили в них, правда, иногда в несколько измененном виде, обычные свойства кристаллоидов. Не можем ли мы теперь пойти обратным путем и рассмотреть, нет ли, в свою очередь, у кристаллоидов более или менее деформированных свойств, характерных для коллоидов?

С точки зрения строения этих соединений, мы можем в виде примера привести фосфоромолибденовые соли. Эти соединения имеют общую формулу  $(\text{MoO}_3)_{10}\text{PO}_4\text{M}_3$

и являются производными кристаллической фосфорномолибденовой кислоты. Молекула такого соединения напоминает собою мицеллу, так как она слагается из большой массы не активной молибденовой кислоты и небольшого количества активной фосфорной. Поэтому надо ожидать, что кислотные свойства молибденовой кислоты в этом комплексе исчезнут, а основность фосфорной сохранится. И чтобы насытить эту комплексную кислоту надо насытить не 10 молей молибденовой кислоты, как можно было бы думать, а только одну молекулу фосфорной; так что для превращения растворимой кислоты в нерастворимую соль (например, калиевую) потребуется такое же количество поташа как если бы группы  $(\text{MO}_3)_{10}$  вовсе не было.

Точно так же, чтобы превратить мицеллу  $(n \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2)\text{Cl}_6$  в нерастворимый сульфат, надо прибавить такое же количество серной кислоты, как если бы группы  $n \text{Fe}_2\text{O}_3$  вовсе бы не существовало. Группы  $n \text{Fe}_2\text{O}_3$ , в одном случае, и  $(\text{MO}_3)_{10}$ , — в другом, играют одну и ту же роль: своим присутствием они изменяют и определяют свойства других атомов или радикалов, с которыми они связаны (Fe—в одном случае, и  $\text{PO}_4$ —в другом). Но вне этой роли они ведут себя так, как будто они вполне насыщены и неспособны реагировать.

Итак, здесь в комплексных кристаллоидных солях мы встречаем поразительную аналогию с коллоидами. <sup>1)</sup>

Есть и другие аналогии этого рода, о которых будет речь дальше. Пока мы только ограничимся указанием, что будем их иметь в виду.

---

<sup>1)</sup> Можно многое сказать об аналогии между теорией комплексов и теорией коллоидов. Вопрос особенно интересен с точки зрения химических доктрин. Невозможно в нескольких строках показать интересную близость этих теорий. Укажу только на имена Malfitano и Nicolle.

## Глава V.

### Коллоиды и ионная теория. Гранула.

Будем продолжать работу, начатую в предыдущей главе, и закончим точное исследование сущности мицеллы и ее отношения к жидкости, в которой она несетя. Для этого необходимо вернуться к теории обыкновенных растворов.

В этой теории нас особенно интересует учение об ионах. Известно, что явление электропроводности привело к разделению растворов на две категории: ионизированные и неионизированные растворы. В неионизированных растворах, которые не проводят ток (например, раствор сахара), молекулы растворенного тела остаются целыми и не несут никакого электрического заряда. В ионизированных растворах, проводящих ток (например, растворы металлических солей), молекулы растворенного тела распадаются на два иона, несущие равные, но противоположные по знаку заряды.

Так, в растворе хлористого натрия мы имеем ионы  $\text{Na}$  и  $\text{Cl}$ , из которых первый несет положительный заряд, а второй отрицательный. Оба эти заряда равны по своей величине. В хлористом кальции  $\text{CaCl}_2$ , мы имеем ионы: с одной стороны,  $\text{Ca}$ , с другой— $\text{Cl}$ ; на один ион одного рода придется два иона другого рода. Заряд кальция в два раза больше заряда каждого из хлоров, так как суммарный их заряд равен нулю. В железистосинеродистом калии  $\text{K}_4\text{FeCN}_6$  имеются один ион  $\text{FeCN}_6$ , несущий четверной заряд, и четыре однозарядных иона калия— $\text{K}$ .

В последнем случае мы имеем комплексный ион, т.-е. ион, образованный большим числом атомов; в данном случае их тринадцать, и все они связаны между собой и их совокупность целиком переносится из молекулы в молекулу при различных реакциях. Здесь мы видим ион, несущий более сильный электрический заряд, чем обыкновенные ионы.

Можно допускать существование комплексных ионов, несущих еще большие заряды. Методы органической химии позволяют накопить в молекуле одного и того же тела большое число кислотных групп: например, у меллитовой кислоты<sup>1)</sup> их шесть, и теоретически вполне возможно приготовить такое тело, у которого их было бы одна или две дюжины. Щелочные соли такого тела, при растворении в воде, дали бы громадный ион с 12 или 24 зарядами, окруженный соответствующим количеством простых ионов.

Не трудно также допустить возможность существования еще более сложных комплексных ионов, чем ион  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ , и мы даже знаем много таких ионов. В минеральной химии фосфоромолибденовые соли, о которых нам уже приходилось говорить, дают начало ионам  $(\text{MoO}_3)_{10}\text{PO}_4$ , содержащим 45 атомов. В органической химии известно много кислот с числом атомов, по меньшей мере, таким же, щелочные соли которых хорошо ионизируют. Например, зеленая краска  $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}_3\text{O}_{10}\text{Na}_2$  состоит из 90 атомов.

Поэтому мы не имеем оснований ожидать, что величина молекул или количество зарядов ионов могут как-либо помешать данной соли ионизировать при ее растворении, но мы в праве ожидать, что свойства ее ионов находятся в зависимости от их величины и их заряда. В общем, все минеральные соли ионизируют. Ионизация не всегда полная, в особенности потому,

1) Бензолгексакарбонат.

что она зависит от концентрации раствора, но в разбавленных растворах она всегда значительна.

В конце предыдущей главы мы должны были признать, что мицелла представляет собою обыкновенную химическую молекулу. Учение об электропроводности дает нам прекрасный способ это проверить: в самом деле, если наша гипотеза верна, минеральные мицеллы (образовавшиеся из минеральных составных частей) должны ионизировать, т.-е., минеральные гидрозоли должны проводить электрический ток; они должны обладать свойствами тел, называемых электролитами.

**Перемещения** Одним из доказательств существования в электрическом поле. ионов является их передвижение в электрическом поле к тому или иному электроду. Это передвижение можно непосредственно видеть, если ионы окрашены; в этом случае видно, как при прохождении тока жидкость обесцвечивается у одного электрода и приобретает более густую окраску у другого; в других случаях оно может быть обнаружено и измерено благодаря изменению концентрации ионов у обоих электродов.

Если мицелла ионизирована, образуемые ею ионы должны также перемещаться в электрическом поле; следовательно, при прохождении тока мы будем наблюдать в гидрозоле определенные движения. Кроме того, простым ли наблюдением или анализом жидкости у электродов, мы сможем узнать состав ионов, как мы это делаем для обычных электролитов. Все эти выводы проверены на опыте. Движение коллоидных частиц в электрическом поле было подмечено Linder и Picton'ом в 1892 г. и с тех пор признается безусловно общим явлением. Наблюдение особенно легко, когда коллоид окрашен. В таком случае заметно, как окраска перемещается к одному из электродов, оставляя у другого бесцветную жидкость. Это перемещение можно



изучать и при помощи ультрамикроскопа; при этом видно, что движется каждая частица в отдельности и настолько точно следует всем изменениям электрического поля, что Cotton и Mouton могли это явление положить в основу метода изучения электрических токов. Скорость передвижения частичек является величиной одного порядка со скоростью простых ионов, хотя, обычно, она немного меньше. Величина ее чаще всего колеблется между 0,3 микрона и 0,5 микрона в секунду в поле в 1 вольт на сантиметр.

На этот счет существует совершенно ошибочное мнение. Многие авторы видят в этих опытах доказательство того, что мицелла перемещается целиком. На самом же деле они ничего подобного не доказывают, и на это надо обратить особое внимание, так как это имеет чрезвычайно важное значение. Мы нашли, что мицелла состоит из двух частей: одна из них—большая, комплексная, та, которую можно видеть и которая бывает окрашена в окрашенных коллоидах, а другая—активная, гораздо меньшая по своей массе, и которую никакими способами нельзя увидеть. Движение, видимое невооруженным глазом или в ультрамикроскоп, является исключительно движением большого комплексного радикала. Движение активной части, если оно существует, при оптических методах исследования ускользает от нас и может быть обнаружено только на основании химического анализа жидкости у электродов. Этот последний метод, требующий много времени и труда, редко применяется, но результаты его несомненны, как мы это сейчас увидим.

Поэтому не надо говорить, что мицелла передвигается в электрическом поле к аноду или катоду, но что передвигается ее видимая часть или комплексный радикал. С теоретической точки зрения, это не одно и то же, и с экспериментальной точки зрения это тоже могло бы быть доказа-

но, если бы мы знали мицеллы, в которых комплексный радикал был бы бесцветен, а активная часть окрашена.

В этом случае можно было бы непосредственно наблюдать движение активной части, например, к катоду, тогда как при помощи ультрамикроскопа можно было бы видеть движение комплексной части к аноду. Такое явление, несомненно, очень удивило бы наблюдателя, не имеющего для его объяснения соответствующей теории.

**Электрорпроводность.** Если перемещение в электрическом поле с самого же начала установлено и признано было без особых возражений, то не так это было с электропроводностью. Долго не имелось доказательств того, что гидрозоль действительно проводит ток, но не было и доказательств противоположного. Этот вопрос не мог быть разрешен до изобретения фильтров из коллодия.

В самом деле, всякий раствор, даже если он, по видимому, не содержит ионов, всегда обладает хоть слабой электропроводностью, зависящей от минимальных загрязнений. Поэтому и гидрозоль имеет всегда некоторую электропроводность. Все дело в том, зависит ли она от мицелл или от загрязнений. Долгое время предполагали, что электропроводность гидрозоль зависит исключительно от примесей. Такое предположение было основано на чрезвычайной трудности получения чистых гидрозоль и на том факте, что наблюдавшаяся электропроводность всегда была очень мала по сравнению с электропроводностью обычных соляных растворов. Все это заставляло думать, что чистый гидрозоль не проводит тока. Фильтры из коллодия, позволившие применить более тонкую технику опытов, показали, что такое заключение ошибочно. Техника здесь очень проста; измеряют электропроводность

гидрозоля С; затем отделяют фильтрованием через фильтр из коллодия часть интермицеллярной жидкости и определяют ее электропроводность С'. С больше С' потому, что присутствие в жидкости мицелл увеличивает электропроводность, т.-е., как мы и должны были признать,—мицеллы ионизированы.

Если мы и здесь примем, что действие зависит только от активной части мицеллы, станет неудивительным то обстоятельство, что наблюдаемая электропроводность очень слаба, если принять в расчет общую массу мицелл.

Такая гипотеза не нова, так как она неизбежно вытекает из всего предыдущего.

В самом деле, когда молекула распадается на ионы, распад происходит в определенном пункте молекулы. В металлической соли химия давно научилась различать кислотный и основной радикалы. Первый  $[Cl, CO_3, SO_4, Fe(CN)_6]$  представляет собою часть, общую всем солям данной кислоты, второй (K, Ca,  $NH_4$  и т. п.)— часть, общую всем солям того же основания.

В таком коллоиде, как наш гидрат окиси железа  $(nFe_2O_3, Fe_2)Cl_6$ , основным радикалом будет  $(nFe_2O_3Fe_2)$ , Cl—кислотным.

Можно признать за общее правило, что ионы представляют собой не что иное, как радикалы.<sup>1)</sup>

Отсюда следует, что в нашей мицелле ионами будут  $(nFe_2O_3, Fe_2)$ , с одной стороны, и Cl—с другой.

1) Понятие о радикалах введено в науку химией, и это одна из ее больших заслуг. Через полстолетия радикалы были вновь открыты физиками, которые, вероятно, не зная языка химиков, стали их различать под общим названием ионов, внесшим досадную путаницу. Название ион должно быть сохранено для свободных несущих электрические заряды радикалов, свободно передвигающихся в электрическом поле. Ион, обменявшийся своею валентностью с другим ионом, делается радикалом.

Так как мицелла нейтральна, то электрический заряд первого иона равен и против положен по знаку шести зарядам хлора, т.-е. пропорционален количеству хлора, а не массе комплексного иона. Электропроводность, которая определяется электрическими зарядами, должна, поэтому, также быть пропорциональна содержанию хлора, а никак не железа, пропорциональна активной части, а не всей массе.

Легко определить максимальную величину этой электропроводности, предположив, что мицелла нацело ионизирована. В этом случае можно показать, что электропроводность должна быть немного слабее, чем у раствора щелочной соли, содержащей такое же количество хлора на единицу объема, т.-е. она может быть вычислена по результатам химического анализа.

Это подтверждается опытом: например, гидрозоль окиси железа, содержавший на литр 5,65 гр. прокаленной окиси  $Fe_2O_3$  и 0,0012 гр. атомов хлора, имел электропроводность, равную  $63 \cdot 10^{-6}$ .

Профильтрованная интермицеллярная жидкость имела электропроводность  $20 \cdot 10^{-6}$ . Разность  $43 \cdot 10^{-6}$  приблизительно (потому что такой простой способ вычисления не вполне точен) представляла собою электропроводность мицелл. Это число чрезвычайно мало по сравнению с общей массой окиси железа, так как, судя по ее величине, можно было ожидать в 500 раз большую электропроводность.

Но отнесем ее, как мы и должны были это сделать, к количеству хлора. Раствор хлористого натра, с тем же содержанием хлора, имел бы электропроводность в  $130 \cdot 10^{-6}$ , т.-е. только в три раза большую по сравнению с электропроводностью мицелл. Не надо забывать, что это число только максимальное, вычисленное а основании того предположения, что мицелла нацело ионизирована, а это очень мало вероятно.

Вычисление электропроводности. Такое же вычисление было сделано и для некоторых других гидрозолей. Следующая таблица показывает отношение наблюдений электропроводности к максимальной вычисленной:

Гумми-арабик . . . . .	от 0,79—до	0,88.
Гидрат окиси железа . . . . .	„ 0,21— „	0,33.
Гидрат тория . . . . .	0,25	
Берлинская лазурь . . . . .	0,0014.	
Железистосинеродистая медь	0,008.	

Для первых трех гидрозолей эти числа (которые по аналогии с обычными электролитами можно считать пропорциональными степеням ионизации мицелл) оказались величинами ожидаемого порядка,<sup>1)</sup> но для двух последних, наоборот, они слишком малы. Мицеллы этих гидрозолей как раз наибольшие.

Такой результат можно было предвидеть.

Легко, в самом деле, показать, что вычисленная таким образом электропроводность может быть полной только для очень маленьких мицелл и что она приближается к нулю по мере увеличения их массы.

При изучении больших мицелл нельзя ожидать удовлетворительных числовых совпадений, если стараться сохранить простоту формы нашей теории. Конечно, можно было бы придать ей более общую форму, но это была бы бесполезная работа, так как для проверки этой теории в ее новой форме нужны экспериментальные данные, которых не хватает. Поэтому мы уже указали в предыдущей главе, что предлагаемая теория излагается в положениях, приложимых главным образом к мелким мицеллам.

<sup>1)</sup> Кристаллические соли многовалентных ионов дают числа того же порядка.

Мицелла и  
гранула.

Настал момент, когда мы можем уже уточнить нашу терминологию и можем дать названия различным частям мицелл.

До сих пор мы различали мицеллы и интермицеллярную жидкость. Затем мы узнали, что мицелла сама делима, как и молекула какой-нибудь соли.

Изучение коагуляции привело нас к различению в ней двух радикалов с противоположными по знаку зарядами, а изучение электропроводности—к доказательству того, что мицеллы ионизированы, как и обычные электролиты, с тою только разницей, что в обычных электролитах все ионы имеют сравнимую между собой величину и валентность, тогда как в мицелле один ион по своей величине и по своему заряду сильно отличается от каждого из остальных сопровождающих его простых ионов. Этот ион мы впредь будем называть *гранулой*.

Сопровождающие его ионы явятся свободными ионами мицеллы.

Итак, мицелла состоит из гранулы и некоторого числа свободных простых ионов: металлов, металлоидов или обычных простых кислотных или основных радикалов.

В электрическом поле гранула передвигается в одном направлении, а свободные ионы—в другом.

Величина и сложность гранул и составляет существенное различие между кристаллоидами и коллоидами.

Вследствие этой сложности, только небольшое количество атомов, составляющих гранулу, несет электрический заряд.

Активная  
часть мицел-  
лы и иониза-  
ция.

Изучение мицеллы с химической стороны привело нас к необходимости различать в ней два элемента: комплекс инертных молекул, образующий тяжелую часть мицеллы, обычно и не вступающий в реакции, и актив-

ную часть, незначительную по весу, но играющую важную роль при всех превращениях.

В современном делении на гранулы и ионы мы не встречаемся с этими двумя элементами, как таковыми. Между тем, нет никакого противоречия между этими двумя понятиями и, наоборот, легко показать, что они находятся в согласии между собой и взаимно одно другое дополняют. В самом деле, ионы образованы активной частью, и только ею. Из этих ионов одни распределяются в интермицеллярной жидкости и образуют свободные ионы мицеллы; другие же задерживаются главной массой и вместе с нею образуют гранулу, неся на себе ее заряды. На примере это станет яснее. Возьмем гидрат окиси железа. Когда мы пишем его формулу:  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6, 70 \text{Fe}_2\text{O}_3$ , молекула  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  представляет собою активную часть, а группа  $70 \text{Fe}_2\text{O}_3$ —главную массу. Если же, сообразуясь с электрохимическими обозначениями, мы напишем формулу того же коллоида в виде  $(70\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2) \text{Cl}_6$ , то часть, заключенная в скобки, представляет собою гранулу, а шесть ионов хлора—свободные или, точнее, способные сделаться свободными, ионы мицеллы, так как, может быть, не все мицеллы за раз ионизируют. Тут мы имеем дело даже не с двумя различными понятиями, а скорее лишь с двумя различными обозначениями, исходящими из двух различных предвзятых точек зрения. Подобным же образом некогда конкурировали между собою два способа обозначения такой, например, соли, как серноокислый натрий: с одной стороны, существовала старая формула  $\text{SO}_3, \text{Na}_2\text{O}$ , а с другой—современная электрохимическая  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

Понятия: мицелла, гранула, свободные ионы, ионизация мицеллы—являются основными понятиями учения о коллоидах. Никакой прогресс невозможен без них, по крайней мере, в химической и биологической части этой науки.

**Коллоиды  
обоих знаков.**

Движение гранул может происходить в обоих направлениях, смотря по тому, несут ли они положительный или отрицательный заряд. Поэтому могут быть коллоиды обоих знаков.

**Молекуляр-  
ный вес.**

Если все мицеллы гидрозолья одинаковы между собой, то легко определить молекулярный вес данного коллоида. Он будет представлять собою вес одной мицеллы (если принять за единицу вес атома водорода); чтобы его определить, надо отсчитать некоторое количество мицелл и их взвесить. Этот простой прием применим тогда, когда мицеллы видимы в ультрамикроскоп. Дальше мы познакомимся с несколькими непрямыми приемами, также позволяющими определить приблизительный молекулярный вес коллоида.

**Обзор свойств  
гидрозолей.**

Изучая свойства гидрозолей, мы постепенно пришли к понятиям: мицелла, гранула и свободные ионы. Очевидно, что теория, к которой мы таким образом пришли и которую иногда называют мицеллярной, может объяснить эти свойства. Мы в этом убедимся уже при беглом обзоре.

Величина мицеллы в целом объясняет особенности, касающиеся диффузии, диализа и фильтрации. Она объясняет также величину молекулярного веса, определяемого обычными методами (криоскопия).

Оптическая гетерогенность также находится в зависимости от величины гранул. Она тем резче, чем крупнее гранулы. Коагуляция, имеющая место при прибавлении солей, вызывается замещением ионов соли свободными ионами мицеллы.

Это объясняет, почему достаточно очень малых количеств соли для достижения коагуляции, почему часть этой соли увлекается осадком и почему, наконец, эта



увлеченная часть может, в свою очередь, быть замещена соответствующей частью другой соли.

Ионизация мицеллы на гранулу и свободные ионы показывает, что гидрозоль должен быть проводником электричества и в то же время, что его электропроводность должна быть мала.

**Суспензии.** Как мы видим, мицеллярная теория вытекает из воззрений, весьма близких если не вполне идентичных, с воззрениями, установившимися в электрохимической теории растворов. Она настолько далеко отошла от теории суспензий, что кажется, будто у нее с последней нет ничего общего. Но на самом деле это не так, и интересно это вкратце выяснить, так как если существует непрерывный переход от обычного раствора кристаллоидного к наиболее грубой суспензии, то теория, которая объясняет те и другие, должна быть единой и должна характеризоваться простой постепенной вариацией тех числовых коэффициентов, в которых она находит свое выражение.

Надо также указать, каким образом мицеллярная теория объясняет существование таких гидрозолей, как коллоидальные металлы, которые получаются путем электрического распыления. Они, казалось бы, не содержат никаких других элементов, кроме данного металла. Но это неверно. Кроме металла, мицеллы, например, золота, содержат элементы воды или ее ионы. Формула мицеллы золота не просто  $Au$ , но в электрохимическом обозначении  $-(Au_n, OH)_N$ . Гранула этой мицеллы направляется в электрическом поле к аноду, а не к катоду, как ион золота. Здесь мы встречаемся опять с тем фактом, что свойства вещества, образующего главную массу гранулы, пропадают. Валентности гранулы коллоидного золота принадлежат не золоту, а гидроксилам  $OH$ , а потому этот случай ничем не отличается от общих случаев, к которым приложима мицеллярная теория.

Суспензии в некоторых отношениях подобны металлическим гидрозолям; например, суспензия камеди, получающаяся при вливании ее спиртового раствора в воду, наверное, не содержит других ионов, кроме ионов воды. И мы можем писать электрохимическую формулу ее мицелл таким образом  $(R. OH)H$ , обозначая при этом через  $R$  формулу камеди. Для всех камедей активная часть мицелл та же и состоит из элементов воды. Поэтому неудивительно, что эти мицеллы имеют очень близкие свойства, каков бы ни был их состав, и что они особенно чувствительны к степени кислотности среды, т.-е. к концентрации ионов  $H$  и  $OH$ .

Кроме того, и это имеет особенно важное значение, эти мицеллы очень велики, а потому сильно удалены одна от другой. В гидрозоле, содержащем очень маленькие мицеллы, например, в 2 м.-микрона, и притом в таком количестве, что их объем составляет только тысячную долю общего объема, среднее расстояние между мицеллами равно приблизительно 20 м.-микронам, т.-е. оно сравнимо со средним расстоянием молекул в  $1/100000$  — нормальном растворе кристаллоида.

Внешние ионы мицеллы могут при этом почти равномерно распределяться в интермицеллярной жидкости так же, как ионы кристаллоида распределяются по всей массе раствора. Не то было бы в суспензии такой же концентрации, как в предыдущем примере, но у которой диаметр зерен был бы равен 1 микрону. Средние расстояния между такими зернами были бы равны 10 микронам, и в этих условиях легко показать, что внешние ионы не могут распределяться в интермицеллярной жидкости. Они удерживаются вблизи гранул на среднем расстоянии всего в несколько м.-микрон. Эти ионы и противоположные им по знаку ионы гранул в этом случае образуют настоящий двойной слой.

Строение этого двойного слоя не таково, как это обычно принимается. Привычка представлять его себе

в виде двух параллельных плоскостей, несущих электрические заряды, заставила считать, что двойной слой действительно имеет такое строение, но эту мысль надо оставить. По крайней мере, со стороны жидкости двойной слой имеет некоторую толщину, гораздо большую, чем диаметр одного иона, и ионы подвижны во всей этой толщине, которая образует вокруг гранулы нечто подобное атмосфере вокруг планеты, с плотностью, уменьшающейся по мере удаления от центра. Распределение ионов в этой атмосфере устанавливается равновесием двух родов противоположных сил молекулярных движений и электростатических притяжений.

Переход мелкозернистого коллоида в суспензию состоит в постепенной потере свободы его ионами; сначала распределенные во всей жидкости, они кончатся тем, что собираются вокруг гранул и образуют двойной слой.

Итак, самые грубые суспензии подходят под общую формулу, но ясно, что, если бы мы были в состоянии выразить числами свойства мицеллы, эти числа в разных случаях были бы очень различны.

Теперь мы в состоянии оценить всю обескураживающую сложность учения о коллоидах. Существует только один хлористый натр, одна уксусная кислота, одна сахароза. Существует несколько аллотропических видоизменений льда, углекислого кальция или азотнокислого аммония, и, наоборот, существует бесконечное количество коллоидальных гидратов окиси железа, и даже можно сказать — несколько бесконечных количеств. В самом деле, мы называем гидрозолем окиси железа все гидрозоли, у которых гранулы, по большей части, состоят из окиси или гидрата окиси железа. Еще было бы хорошо, если бы свойства гидрозоля и этой главной части были одинаковы; к несчастью же, мы всюду

Классификация гидрозолей.

обнаруживаем противное и встречаем все большие и большие различия между этими телами, хотя они и носят одно название. Гранулы не имеют одинаковой величины или одинакового электрического заряда. Свободные ионы мицеллы не все являются ионами одной и той же природы, они могут быть ионами хлора, брома, уксусной кислоты. Следовательно, чтобы в них разбираться, надо их классифицировать.

Можно по примеру Malfitano, в его очень полном исследовании этих веществ, начать с того, чтобы заменить слишком общее название, коллоидальный гидрат окиси железа, сложным названием, обозначающим род свободного иона. Таким образом мы будем говорить: коллоидальная окись гидрата хлорного железа, гидрата уксусного железа и т. д. Но и этого недостаточно; даже у гидратов хлорного железа есть много различных цветов, различных серий, которые подробно изучались Nicolardot'ом. Одни из них желтые, другие коричневые, третьи красные; и свойства у них различные. Для коричневых известно несколько способов их получения (осаждение или гидролиз); наконец, каждый такой препарат может диализировать более или менее долго и может иметь мицеллы разной величины.

Чтобы охарактеризовать какой-либо из этих гидрозолей, пришлось бы сказать: коллоидальная окись гидрата хлорного железа коричневой серии, полученная гидролизом при  $100^{\circ}$ , диаметром частиц в 10 м.-микрон, диализировавшая в течение трех дней. Вот к каким осложненным обозначениям мы пришли. А между тем, этот коллоид из простейших.

Ясно, что при таких обстоятельствах изучение единичного гидрозоля может быть предпринято только для примера, если дело не касается особенно интересного соединения, каков, например, гемоглобин или

альбумин яичного белка. Единственное исследование, к какому мы могли бы теперь приступить, является исследование коллоидной функции вообще. Как все алкоголи в органической химии имеют комплекс общих свойств, которые характеризуют алкогольную функцию, так и все коллоиды, не только одной серии, но и соседних, имеют комплекс общих свойств, которые характеризуют их коллоидную функцию. С точки зрения этих свойств, они все подобны, и только, когда мы пожелаем эти свойства точно определить числами, мы увидим, что эти числа изменяются при переходе от образца к образцу.

Изучение в частности естественных коллоидов должно начинаться с изыскания элементов, определяющих их коллоидную функцию. Но такое изыскание предпринимается редко и это является единственной причиной беспорядка, царящего в этой главе химии.

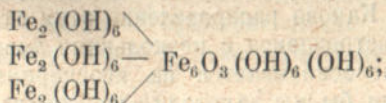
**Строение гранулы.** Чтобы наше знакомство с мицеллой было полное, надо еще установить строение гранулы. Эта последняя слагается из большого числа атомов. Каково распределение этих атомов?

Здесь мы встречаемся с несколькими теориями. Ни одна из них не основывается на неоспоримых доказательствах. Если бы мы захотели их полнее изучить, мы встретили бы больше гипотез, чем опытов. Но все же есть и несколько опытов. Вопрос гораздо яснее, и поле, в котором мы можем продвигаться, теперь гораздо пространнее, чем оно было несколько лет тому назад.

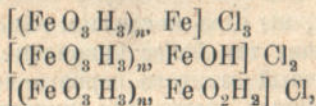
Первая, по времени, теория старается расположить атомы в грануле равномерно, как они были бы расположены в обычной молекуле. Гранула была бы в таком случае очень конденсированной молекулой. Возьмем для примера случай гидрата окиси железа, как раз тот, которым занимались приверженцы теории конденсированных тел (Вырубов, Verneuil, Nicolardot,

Malfitano). Это гидрат, которому можно дать формулу  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ , так как он получается действием щелочи на  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ .

Можно предположить, что две молекулы этого гидрата комбинируются так, что получается одна более сложная молекула. Она, в свою очередь, присоединяется к третьей и т. д., так что мы будем иметь серию молекул правильного строения, следующих одна за другой и происходящих одна из другой путем конденсации. Это не вызывает никаких теоретических затруднений. В органической химии такие явления конденсации часты. Например, три молекулы ацетилена соединяются, образуя одну молекулу бензола или три молекулы альдегида дают одну молекулу паральдегида, или, наконец, возрастающее число молекул формальдегида путем конденсации дает ряд сахаров с возрастающим числом углеродных атомов  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_6$  и  $\text{C}_{12}$ . По Nicolardot молекула комплексного гидрата окиси железа имеет строение



а мицелла была бы образована просто хлоридом этого основания, которое к тому же являлось бы одним из простейших подобных оснований. Можно себе представить еще более конденсированные основания, отвечающие более крупным мицеллам. Наконец, различные серии коллоидного железа (желтое, коричневое, красное) соответствовали бы различным способам конденсации, но всегда соответствовали бы одной определенной формуле. Например, по Malfitano, эти определенные формулы для молекул, величина которых меняется в зависимости от величины числа  $n$ , — будут:



при чем все помещенное в скобку соответствует грануле, а Cl— является свободным ионом.

Эта, как видно, химического происхождения идея, стремящаяся установить строение гранул, была развита русским химиком фон-Веймарном, которому мы обязаны целым рядом теоретических работ по всем важнейшим вопросам коллоидной химии. По его мнению, гранулы не только имеют определенное строение, но они кристалличны. Каждая гранула представляет собой маленький кристаллик, черезчур маленький, чтобы можно было подметить его грани. Внутри этого кристалла атомы расположены геометрически правильными рядами, как в микроскопических кристаллах, но в каждом ряду только всего по несколько атомов. В трех направлениях пространства их может быть хотя бы только по два атома. Самый маленький кристалл составлен тогда из восьми атомов, т.-е. он величины столь малой, что его нельзя разглядеть даже в ультрамикроскоп.

Идея фон-Веймарна подтверждается уже простым рядом последовательных рассуждений. Например, при осаждении на холоду разбавленного раствора алюминиевой соли получается коллоидальный глинозем; при медленном осаждении очень разбавленного горячего раствора этой же соли получается глинозем в ясных кристаллах.

Между этими двумя крайними положениями непременно существует переходная зона, в которой мы принуждены признать одновременное существование как коллоидного, так и микрокристаллического состояния. Если мы примем, что такое одновременное существование обоих этих состояний материи может быть и в дру-

гих случаях, мы едва ли сделаем только предположение. Это обобщение тем более приемлемо, что другой метод, совсем отличный от этого первого метода и применимый к различным гидрозоям, приводит к тому же выводу.

Этот метод основан на анализе структуры твердых тел при помощи X-лучей. Принцип его состоит в следующем: X-лучи подобны обычным световым лучам, они только имеют более короткую длину волны. Как и световые лучи, они обладают дифракцией. Дифракционная сетка представляет собою ряд точек или линий, отстоящих на равных расстояниях одна от другой и равномерно расположенных на плоскости или в пространстве. При помощи такой сетки можно получить спектры, подобные тем, которые образуются при прохождении луча через призму.

Измерения, сделанные над этими спектрами, дают отношение длины световой волны к расстоянию между делениями сетки. Для этого надо, чтобы расстояния между делениями были величинами одного порядка с длиной волны.

Для обычных световых лучей употребляют искусственно изготовленные сетки, нанося на металлическую или стеклянную пластинку ряд параллельных делений. Когда же дело идет о X-лучах, употребляют естественные сетки, каковыми могут служить кристаллические решетки кристаллов. Атомы или молекулы кристалла, вследствие действия сил кристаллизации располагающиеся в геометрически правильные ряды, играют роль делений сетки, но с расстояниями между ними в тысячу раз меньшими, а такая сетка как раз и требуется для изучения коротких длин волн X-лучей, в тысячу раз более коротких по сравнению с обыкновенными световыми лучами.

Таким образом, явление дифракции X-лучей (в действительности, более сложное, чем оно изложено в пред-



ложенной выше схеме) позволяет изучать внутреннее строение кристаллических тел и, в частности, дает возможность отличать кристаллические тела от аморфных, как бы малы ни были их размеры.

Над коллоидами было проделано только относительно малое количество подобных опытов: главным образом они относятся к коллоидальным металлам, золоту и серебру.

Результаты показали, что гранулы этих металлов безусловно кристалличны. Форма кристаллов, повидимому, не зависит от способа получения гидрозоля, и она та же самая, что и у микроскопических кристаллов, полученных при помощи иных приемов.

Напротив, желатина аморфна. Кремнезем представляет промежуточный случай: его можно себе представить аморфным, но с признаками кристаллизации. Растительные волокна явно кристалличны: это можно было предвидеть, потому, что эти волокна, если их рассматривать в поляризованном свете, обнаруживают двойное лучепреломление.

Итак, мы можем вывести заключение, что идея фон-Веймарна подтвердилась в том смысле, что гранулы коллоидальных тел, вопреки тому, что считалось общепризнанным, имеют неоспоримую склонность к кристаллизации. Но мы зашли бы слишком далеко и встретили бы неразрешимые затруднения, если бы признали, что гранулы всегда представляют собою такие мельчайшие кристаллы. Дальше мы увидим, что, по крайней мере, в некоторых случаях необходимо признать существование неправильных и даже неустойчивых форм.

Одним из главных свойств соединений, способных образовывать гидрозоли, является их полная нерастворимость в воде. Их растворимость гораздо меньше, чем у минеральных солей, обычно считающихся нерастворимыми (серно-кислый барий, хлористое серебро).

Это свойство может нам помочь понять строение гранулы. Возьмем за исходную точку тот бесспорный и общий факт, что при всех обстоятельствах материя стремится принять кристаллическую форму, как наиболее устойчивую, и что нет молекул абсолютно насыщенных, т.-е. таких, которые не могли бы соединяться с другими молекулами остаточными валентностями.

Например, мицелла коллоидного гидрата окиси железа получается в результате взаимодействия трех молекул аммиака с одной молекулой хлорного железа. Образуется гидрат железа, который абсолютно нерастворим. Молекулы этого гидрата имеют остаточные валентности, которые заставляют их соединяться между собою, и если склонность к кристаллизации получает возможность проявиться, это соединение будет происходить правильно и даст начало кристаллу.

Для этого, очевидно, надо тем больше времени, чем способность к кристаллизации слабее. В случае металлов она очень велика, как это, в особенности, обнаруживает металлография; вероятность кристаллической структуры в них поэтому будет максимальной. Она ясно слабее в гидрате окиси железа или кремнеземе, образующим аморфные массы с склонностью к кристаллизации.

Следовательно, структура гранулы будет тем более кристаллической, чем менее растворимость вещества ее образующего (или согласно опытам W. Ostwald'a, — чем менее его пересыщенность) и чем медленнее идет реакция ее образования. Увеличивая растворимость (возвышая температуру) и уменьшая скорость реакции (постепенным прибавлением реагентов), можно даже получить видимые кристаллы, что и показывают опыты фон-Веймарна над глиноземом и ежедневные наблюдения химиков, при получении осадков очень мало растворимых тел, каков, например, серно-кислый барий.

Прибавим к тому же, что вследствие своей нерастворимости гранулы коллоидов не склонны к изменениям своих кристаллических форм, что обычно для микрокристаллических осадков, крупные зерна которых увеличиваются за счет мелких. Если гранула образовалась—ее можно себе представить, как группу атомов—она остается устойчивой, т.е. она не может растворяться и увеличивать за свой счет соседние гранулы. Такое увеличение, которое благодаря своему медленному росту могло бы дать начало кристаллу, во всяком случае было бы чрезвычайно медленным.

А между тем, оказывается, что атомы перегруппировываются как бы в виде сгустка внутри гранулы. За первым чрезвычайно коротким периодом, который дает начало мицелле, должен следовать второй период, очень продолжительный, в течение которого мицелла самопроизвольно переформируется.

И это, действительно, подтверждается опытом. Большая часть коллоидов находится в необъяснимом состоянии постоянного превращения. И такая неустойчивость настолько характерна, что, следуя за Graham'ом, долгое время считали это существенным признаком коллоидов.

Например, мы видели, что очень долго подвергавшиеся диализу растворы окиси железа, глинозема, кремнезема самопроизвольно коагулируют даже в закупоренных сосудах. Растворы крахмала, приготовленные при нагревании, на холоду изменяются, делаются все более вязкими и мутными и, наконец, осаждаются. Очень часто, без заметных для глаза изменений, постепенно, с течением времени, меняются физические константы гидрозолей, особенно их электропроводность. Наконец, большая часть органических жидкостей, содержащих в растворе коллоид, находятся в состоянии постоянного изменения без всякого постороннего воздействия. На-

**Самопроизвольные превращения гидрозолей.**

пример, некоторые вакцины, сохраняемые в запечатанных трубочках, при обыкновенной температуре и в темноте, медленно теряют свою целебную способность.

Все эти факты легко объяснимы, если мы примем, что мицелла, по крайней мере в некоторых случаях, составлена наспех. В момент ее образования неправильное распределение молекул происходит слишком быстро, чтобы оно могло быть достаточно устойчивым; имеет место предварительная группировка, которая постепенно переходит в определенную структуру.

Необходимое для этого превращения время, которое можно было бы назвать жизнью мицеллы, для синтетических коллоидов, метод получения которых сравнительно груб, должно быть измеряемо месяцами или годами. По прошествии этого времени, гранула представляет из себя, с химической точки зрения, конденсированную систему. В случае естественных коллоидов дело идет иногда проще. Их образование идет обыкновенно гораздо медленнее: необходимы дни или, по крайней мере, часы, чтобы в растении могло образоваться микроскопическое зерно крахмала или волокно клетчатки. Ориентировка атомов происходит менее поспешно, и результатом этого является некоторая правильность в строении, сказывающаяся в физических свойствах, в особенности же в существовании двойного лучепреломления. Волокно хлопчатой бумаги подобно кристаллу, находясь между двумя скрещенными николями, пропускает свет; это значит, что атомы в нем расположены в определенном порядке. Но крахмал и хлопчатобумажное волокно представляют из себя мертвые ткани, и вряд ли следует обобщать их свойства со свойствами живых тканей.

**Кристаллизация коллоидов.** Опыт показывает, что громадное большинство коллоидов неизвестно нам в виде измеримых кристаллов, подобных кри-

сталлам поваренной соли или сахара. Высушивание гидрозолей даст только аморфные массы, а гели не имеют никакой правильной структуры. Как это примирить с микрокристаллической структурой, наблюдаемой, по крайней мере, в некоторых немногих коллоидах? Почему при выпаривании раствора золота получается аморфный порошок, а не кристалл золота?

Причина заключается, повидимому, в том, что тело может кристаллизоваться только в том случае, если его отдельные составные частицы все равны между собой, а мицеллы гидрозоля не одинаковой величины. Следовательно, они не могут при соединении дать настоящее твердое тело, точно так же, как нельзя было бы сделать обычную постройку из кирпичей разной величины.

Быть может, если бы удалось выделить из гидрозоля мицеллы одинаковой величины, и оказалась бы возможной их кристаллизация; но на такой отбор мало шансов.

Некоторые органические коллоиды, образовавшиеся при регулярных условиях, имеют, повидимому, одинаковые по величине мицеллы, что сказывается в их особой способности кристаллизоваться. Это наблюдается на гемоглобине и на альбумине яичного белка, заслуживающих названия мицеллярных кристаллов, так как они могут растворяться, кристаллизоваться и снова растворяться обратимым путем без заметного изменения строения их мицелл так же, как обычные или молекулярные кристаллы растворяются и выкристаллизовываются без изменения в их молекулах.

Однако, обыкновенно при переходе коллоида в кристаллическую массу происходит необратимая перегруппировка, при чем мицеллы совершенно разрушаются.

Так, по Sven Oden'y, гидрозоль серы постепенно изменяется и, наконец, выделяет лсные кристаллы серы, которые не могут быть снова переведены в гидрозоль.

Подобные случаи кристаллизации можно сблизить с описанными Zsigmondi явлениями затравки, которые тоже ведут к образованию микроскопических кристаллов. Эти явления наблюдаются при изучении гидрозолей золота.

При получении подобного гидрозоля восстановлением очень разведенного раствора хлорного золота, характерная красная окраска не появляется тотчас: в некоторых случаях она появляется вполне только через несколько минут.

Однако, согласно Svedberg'y, восстановление происходит моментально, но образовавшиеся частицы золота слишком малы, чтобы оказывать какое-нибудь действие на свет, и их окраска не ярче окраски хлорного золота. Эти чрезвычайно многочисленные частицы соединяются в меньшее число агрегатов, больших по величине, и тогда только появляется окраска. Жигмонди показал, что она появляется тотчас, если в момент восстановления прилить к жидкости уже образовавшегося ранее гидрозоля золота. Частицы этого гидрозоля служат центрами, золото откладывается на них и увеличивает их размер.<sup>1)</sup> После нескольких повторений подобной операции частицы золота становятся видимыми, в то время как вначале они были невидимы в ультрамикроскоп. Если предположить, что каждая начальная частица дала начало другой, достаточно большой, чтобы ее можно видеть и сосчитать, можно этим путем определить число невидимых частиц в исходном растворе, что позволит узнать их размеры.

---

<sup>1)</sup> Частички золота, влитые в смесь аммиачного раствора азотнокислого серебра и формалина, покрываются серебром по тем же причинам.

Жигмонди мог таким образом определить присутствие частиц коллоидального золота, диаметром не превышавших 1,7 м.-микрона.

Большие частицы золота, полученные таким образом, кристалличны, и процессе, при котором они получаются, необратим; они не могут дробиться на более мелкие частицы и поэтому на них надо смотреть как на молекулярные, не мицеллярные кристаллы.

Отметим мимоходом, что этот способ затравок очень сходен с тем, что наблюдается в фотографии. Возможно, что действие света состоит в образовании частиц серебра крайне малых размеров, которые затем служат центрами, на которых откладывается металл, получающийся при восстановлении соседних молекул бромисто-водородной соли.

**Переход от коллоидов и кристаллоидов.** Из всего вышеизложенного следует, что между большими молекулами и маленькими мицеллами нет достаточно резкой границы, чтобы мы могли установить существенную разницу между ними. Следовательно, мы можем предположить, что существуют всевозможные переходные ступени. Однако, мы не будем иметь этому доказательства, пока опыт не позволит нам непрерывным путем перейти от кристаллоида к коллоиду; пока этого доказательства еще нет, лучше ничего не утверждать. Для того, чтобы дать это доказательство, надо было бы уметь наблюдать и изучать самые маленькие мицеллы, а они невидимы и проходят сквозь самые плотные фильтры, так что ускользают от наших способов наблюдения.

Шведский физико-химик Сведберг думал найти доказательство непрерывного перехода в том, что спектр поглощения гидрозоль изменяется при уменьшении размеров мицелл и, как будто, стремится к спектру поглощения молекул.

Результаты, полученные этим путем, были бы в самом деле очень убедительны, если бы была возмож-

ность дать размеры мицелл для каждого изучаемого гидрозоль; тогда переход мог бы быть выражен кривой, которая должна была бы быть непрерывна.

Самая интересная часть кривой относилась бы к размерам мицелл, меньшим 2 м.-микронов в диаметре, но, к несчастью, в этой области мы ничего не можем сделать. Мельчайшие мицеллы золота заключают в себе сотню атомов; между такой гидрозолью и раствором существует еще большая брешь, которую надо заполнить.



## Глава VI.

### Адсорбция.

Слово адсорбция было создано для определения класса явлений, которые прежде были объединены с многими другими, под общим термином абсорбции.

Этот последний термин охватывает все случаи, в которых одно вещество некоторым образом как бы исчезает в другом. Так, вода абсорбирует углекислоту, древесный уголь абсорбирует сернистый газ, хлористое серебро абсорбирует аммиак, серная кислота абсорбирует водяные пары и животный уголь абсорбирует окрашенные примеси растворов.

Все случаи не однородны и законы, управляющие явлениями, меняются от одного случая к другому.

Мы назовем адсорбцией явление, при котором имеет место поглощение газообразного или растворенного вещества твердым телом и при этом не происходит какой-либо заметной химической реакции или растворения в прямом смысле этого слова. Мы не можем сказать, что серная кислота адсорбирует воду или хлористое серебро—аммиак, так как в обоих случаях здесь налицо химическая реакция и образование нового вещества. Мы не можем сказать также, что вода адсорбирует кислород или углекислоту, так как здесь происходит растворение, дающее равновесие, управляемое очень простыми законами.

Наоборот, мы можем сказать, что уголь адсорбирует сернистый газ. Если внести кусок древесного угля в пробирку, наполненную этим газом, можно видеть,

что объем газа уменьшается, что сернистый газ исчезает в порах куска угля. Это явление нельзя объяснить химической реакцией, так как невозможно с очевидностью доказать образование нового химического соединения. Еще менее можно назвать это явление растворением, так как уголь есть твердое тело. Мы можем сказать также, что животный уголь адсорбирует окрашенные вещества, так как, если его взболтать с разведенными растворами этих веществ, он их обесцвечивает. В этом случае также нет химической реакции, так как во многих случаях окрашенное вещество, поглощенное таким образом, может быть в неизменном виде извлечено из угля действием подходящего растворителя.

Явления адсорбции чрезвычайно часты.

Глина, осадок глинозема, кремнезем, охры поглощают красящие вещества, дубильные и многие минеральные соли. Волокна пряжи, ткани, как, например, кожа, обладают такими же свойствами. Целая промышленность, как крашение, как мы сейчас увидим, основана на явлениях адсорбции.

При исследовании обстоятельств, при которых протекают эти явления, выявляется очень важное условие. Наблюдаемое действие является действием поверхности. Наблюдают адсорбцию, более или менее значительную, в зависимости от обстоятельств, каждый раз, когда растворенное вещество окажется в присутствии твердого тела с большой поверхностью соприкосновения.

**Поверхности соприкосновения.** Осуществить на опыте эти большие поверхности можно было бы просто, разлив тонким слоем изучаемую жидкость по твердому телу, например, по стеклянной пластинке. Но подобный способ был бы мало практичным и имел бы мало значения, например, для того, чтобы распределить 1 грамм воды на 1 кв. метр (или 1 литр на 1000 кв.

метр.), надо было довести толщину слоя до 0,001 мм., что является делом неосуществимым. Гораздо лучше, чем разливать жидкость по поверхности, измельчить самое твердое тело, тем самым увеличив его поверхность: например, чтобы получить поверхность в 1000 кв. метров, надо измельчить 400 гр. стекла до кусочков с ребром в 0,001 миллиметра, что уже является возможным, и всыпать полученный порошок в 1 литр изучаемой жидкости.

Размер в одну тысячную миллиметра еще в значительной степени превышает размеры молекул; следовательно, продолжая измельчение дальше, мы получим еще большие поверхности соприкосновения. Размеры атомов фиксируют тут теоретический предел. Если эти размеры достигают  $10^{-8}$  куб. см. в диаметре, то общая поверхность 1 куб. см. вещества, доведенного до атомного состояния, равна 30.000 кв. метров, если мы предположим, что атомы имеют сферическую форму, а эта гипотеза приводит к минимальным числам. Конечно, механически довести вещество до такого тонкого измельчения невозможно, но возможно достичь этого химическим путем. Например, мы видели, что можно восстановлением получить золото в частицах диаметром в 3 миллионных миллиметра; в этом случае 1 куб. см. соответствует поверхность в 1000 квадр. метров. Точно также можно уголь или никкель привести в состояние такой же степени дробления либо прокаливанием некоторых соединений при относительно низких температурах (для первого), либо восстановлением соответствующих соединений в токе водорода (для второго). В обоих случаях, как и в случае золота, мы получим порошкообразные тела, с поверхностью в несколько сотен или тысяч квадратных метров.

Величина этих чисел позволяет понимать, каким образом могут совершаться при соприкосновении с подобными поверхностями действия, которые были бы совершенно

незаметны при отсутствии какого либо из таких измельченных или пористых тел. Подобное действие было бы невозможно обнаружить, если бы действующей поверхностью была бы поверхность лабораторной стеклянной посуды в несколько квадр. дециметров; но оно значительно при поверхностях в 10000 или 100000 раз больших, которые предоставляются для такого действия пористыми телами.

Посмотрим, например, что даст взаимодействие, заключающееся в прилипании к поверхности соприкосновения непрерывного слоя молекул растворенного тела. Предположим, что эти молекулы имеют диаметр в 0,2 м.-микр. что молярная концентрация равна единице и что объем раствора равен 1 литру. В результате такого прилипания молекул, концентрация раствора уменьшится.

Если мы будем оперировать с стеклянным шаром (с поверхностью в 5 кв. дециметр.), концентрация уменьшится на 2 миллионных своей величины; такое изменение, конечно, пройдет незамеченным. Вес прилипшего вещества будет порядка десятых долей миллиграмма, т.-е. только что ощутимым. Будем теперь вести опыт в присутствии порошка с частицами диаметром в 10 м.-микр. (поверхность в 3 миллиона квадратных дециметров); при 100 куб. см. этого порошка, поглощение будет полное, и в жидкости не останется и следа растворенного тела.

**Специфичность.** С поверхностями соприкосновения, достаточно большими, адсорбция протекает всегда, т. е. с любым раствором, соприкасающимся с любым твердым телом. Она протекает точно так же при соприкосновении раствора с несмешивающейся жидкостью или с газом, при условии, что эта жидкость или газ находятся в очень размельченном состоянии. Например, ее очень ясно можно наблюдать при изучении эмульсии или пены. В последнем случае

поверхность соприкосновения не является громадной, но зато объем соответствующей жидкости весьма мал, что приводит к тому же результату, поскольку речь идет об изменении состава этой жидкости.

Адсорбция протекает всегда, но в пропорциях очень различных, в зависимости от условий. Для адсорбции существуют правила сродства, весьма, впрочем, неясные, напоминающие аналогичные правила в химии. Адсорбирующая сила вещества А по отношению к веществу В зависит как от А, так и от В. Например, по Freundlich'у, адсорбирующая способность кровяного угля по отношению к различным веществам следующая:

Муравьиная	к-та . . . . .	2,4
Уксусная	к-та . . . . .	3,0
Масляная	к-та . . . . .	5,0
Бензойная	к-та . . . . .	19,2
Нитробензойная	к-та . . . . .	43,4
Сульфобензойная	к-та . . . . .	2,0
Бром	. . . . .	20,0
Серная	к-та . . . . .	1,0
Минеральные соли	. . . . .	незначительная.

Адсорбирующая способность различных веществ по отношению к одному определенному веществу (в данном случае к метиленовой сини) точно так же меняется:

Древесный уголь . . . . .	1,5
Сажа . . . . .	1,7
Животный уголь . . . . .	4 до 30
Кровяной уголь . . . . .	60
Глинозем . . . . .	1,6
Желтая охра . . . . .	3 до 4.

Так как действие зависит от поверхности, нет ничего удивительного в том, что два различные препарата одного и того же адсорбирующего тела могут про-

являть различные свойства, если они не приготовлены одновременно. Даже для препаратов, по внешнему виду одинаковых и обработанных одним и тем же способом, могут оказаться скачки от обычной до двойной величины. Для препаратов, обработанных по разному, они, конечно, еще больше.

Так, для различных образцов костяного угля (животного угля) найдены числа в 31,4 и в 14. Так как рыночная стоимость этого угля пропорциональна его адсорбирующей способности, понятно, что для определения этой стоимости необходима точная опытная проверка.

Несмотря на все индивидуальные особенности, не все случайно в адсорбции, и опыт открыл несколько общих правил, из которых можно извлечь пользу. Минеральные соли, главным образом простые, очень слабо адсорбируются; комплексные соли или соли тяжелых металлов адсорбируются лучше. Далее следуют органические соединения жирного ряда, при чем адсорбция увеличивается с увеличением молекулярного веса. Затем идут сильно адсорбируемые ароматические соединения, а в конце списка стоят красители, которые, вследствие их высокого молекулярного веса, подвергаются адсорбции в очень сильной степени, чем и пользуются при крашении.

Кроме того, можно сказать, что большею частью (конечно, при отсутствии химической реакции) соединение, очень сильно адсорбируемое веществом А, будет также сильно адсорбироваться и веществом В. Это значит, что, если распределить растворенные соединения по порядку возрастающей адсорбции, этот ряд будет приблизительно один и тот же, будет ли взято то или другое адсорбирующее вещество. Например, по Фрейндлиху, если действовать животным углем, можно кислоты расположить по порядку возрастающей адсорбции в следующий ряд:

Уксусная	Лимонная
Сульфаниловая	Бензойная
Янтарная	Салициловая
Пикриновая.	

В то же время Appleyard и Walker, бравшие в качестве адсорбирующего тела шелк, вещество во всех отношениях отличающееся от угля, устанавливают с своей стороны следующий ряд:

Уксусная	Бензойная
Янтарная	Салициловая
Лимонная	Пикриновая
Сульфаниловая.	

Как видно, между двумя этими рядами существует большая аналогия: за исключением двух кислот, напечатанных курсивом, порядок в обоих один и тот же. Однако, с подобными соотношениями надо обращаться с осторожностью, так как они могут привести к ложным выводам, если их применить к таким случаям, где играют роль химические силы сродства. Способ двойного окрашивания микроскопических препаратов служит тому примером. Из смеси двух красителей некоторые элементы клетки адсорбируют один из них, другие—другой и, наконец, некоторые части клетки не адсорбируют ни того, ни другого.

Таким образом, в этом случае невозможно сказать, что один из красителей адсорбируется больше, чем другой; единственно важное значение здесь имеет индивидуальная способность отдельной ткани клетки к адсорбции. <sup>1)</sup>

**Крашение.** Красильная промышленность целиком основана на явлениях адсорбции. Говорят

<sup>1)</sup> Хлопчатая бумага красится красным конго и не красится фуксином. По Жигмонди, осажженный кремнезем имеет как раз обратные свойства.

о волокне, что оно красится в бане, в том случае, когда оно адсорбирует красящее вещество этой бани, что вполне совпадает с нашим определением адсорбции, так как во всем этом процессе нет химической реакции в прямом смысле слова.

Мы видели выше, что адсорбция есть процесс, происходящий на поверхности. В случае волокон ткани не видно сразу, где же эта большая поверхность. Если примем во внимание только внешнюю поверхность волокон, мы ее легко вычислим, зная диаметр этих волокон; числа, получаемые при этом, не слишком велики даже для шелка (около 1 кв.метра на 1 грамм).

Тем не менее шелк очень сильно окрашивается в растворах эозина, пикриновой кислоты и малахитовой зелени, точно так же, как и шерсть, имеющая общую поверхность еще меньшую.

Дело в том, что в обоих случаях мы имеем дело с волокнами коллоидальной структуры, в которых мы должны предполагать существование мицелл, стремящихся сохранить свою индивидуальность. Эти мицеллы образуют твердый агломерат, но между ними остаются промежутки, достаточные для того, чтобы красящее вещество могло туда проникнуть и могло использовать таким образом не только внешнюю поверхность волокна, которая была бы недостаточна, но гораздо более значительную общую поверхность мицелл. Другими словами, по своему строению волокно ткани должно быть рассматриваемо, как пористое тело.

Это можно показать на весьма простом опыте. Сухой листок нитроклетчатки не окрашивается заметным образом раствором карамели: не набухнув в воде, он оказывается для воды непроницаемым и поэтому действует только его внешняя поверхность. Возьмем наоборот, перепонку из нитроклетчатки, пропитанную водой, приготовленную, как ультрафильтр; в том же растворе карамели она примет темно-коричневую



окраску. Между тем это все та же нитроклетчатка; но здесь она приняла пористое строение, которое позволяет ей быть проницаемой для жидкости и предоставлять ей поверхность соприкосновения в тысячи раз большую. Точно так же, по Жигмонди, высушенный гель кремнезема очень сильно и очень прочно окрашивается фуксином и малахитовой зеленью, в то время как кристалл кварца не окрашивается. Это объясняется тем, что этот высушенный студень, несмотря на то, что он прозрачен, как стекло, и иногда также тверд, на самом деле пронизан множеством канальцев, диаметр которых, по видимому, равен приблизительно 5 м.-микр., при чем их общий объем может быть равен половине всего объема.

**Главные причины адсорбции.** Внутренняя природа явления адсорбции еще мало известна. Когда говорят, что она происходит на поверхности, этим еще ничего не объясняют, но только констатируют факт. Одни видят в адсорбции явление химическое, другие — чисто физическое. Но спор здесь идет только о словах: те, кто пытаются установить различия такого порядка, очень затруднились бы, еслиб их просили точно выяснить разницу между физическими и химическими явлениями вообще. Сущность заключается не в обсуждении того, какое слово правильное, а в том, чтобы найти теорию, дающую возможность предусматривать явления; такой теории мы еще не имеем.

Это в большой степени объясняется тем, что нет достаточного количества хороших опытов, т. е. опытов, в которых было бы точно известно, с чем имеешь дело. Большинство экспериментаторов употребляли в качестве адсорбирующих тел вещества, плохо изученные: или естественные продукты, как шерсть или шелк, состав которых нам совершенно неизвестен, или искусственные продукты, как животный уголь, который представляет из себя смесь угля с значительным количеством

минеральной золы. Особенно много опытов произведено с кровяным углем, получающимся при прокаливании крови в закрытом сосуде; этот уголь, даже промытый кислотами, содержит еще несколько процентов минеральных веществ (фосфора, кальция и т. п.). Совершенно нельзя утверждать, что эти вещества не играют роли в адсорбции; обратное гораздо более вероятно. Однако, большинство авторов не приводят содержания золы в продукте, которым они пользовались; многие даже ограничиваются тем, что упоминают о том, что они работали с чистейшим препаратом от Мерка или Кальбаума, что является совершенно недостаточным для определения.

Таким образом основная причина адсорбции остается невыясненной, и законы, ею управляющие, если таковые существуют, неизвестны. Но все случаи адсорбции обладают некоторыми общими особенностями, и сводка их приводит к определенному числу практических правил. Уже из этих правил можно вывести многое такое, чем в настоящий момент мы можем удовлетвориться.

Во-первых, адсорбция—предельна. Возьмем 1 грамм животного угля и взболтаем его с 100 куб. см. раствора красителя концентрации в  $\frac{1}{100}$ . Мы скоро увидим уменьшение окраски и уменьшение количества растворенного вещества вследствие поглощения его углем. Уменьшение все усиливается, но постепенно все медленнее, концентрация все падает, но до определенного предела. Когда этот предел будет достигнут (на что требуется, смотря по обстоятельствам, от нескольких минут до нескольких часов), концентрация больше меняться не будет, и мы добьемся состояния равновесия.

Предел адсорбции не зависит от концентрации раствора, ибо, если мы введем в раствор второй грамм угля, концентрация еще уменьшится; в этом отноше-

ний нет минимума, ниже которого адсорбция прекращается. Но это в то же время и не род насыщения угля: прибавив второй дециграмм красителя, мы через некоторое время увидим, что некоторая часть этого второго дециграмма адсорбирована в добавление к первому. В действительности, играют роль оба фактора равновесия: во 1-х, количество красителя, фиксированного на угле в каждой единице его массы (что можно было бы обозначить, как концентрацию красителя в угле), и, во 2-х, количество красителя, оставшегося свободным в жидкости (или концентрация красителя в растворителе).

Равновесие не может установиться, если между этими двумя концентрациями не будет существовать соотношения, зависящего одновременно и от адсорбирующего вещества и от адсорбируемого. Если, после того как это равновесие установилось, нарушить его, прибавив одно из составляющих эту систему веществ (красителя, угля или растворителя), последняя видоизменяется, и концентрации изменяются до тех пор, пока не установится новое равновесие.

С другой стороны, если в двух различных опытах достигают, в конце концов равновесия в растворе при одной и той же концентрации, можно утверждать, что в адсорбирующем веществе концентрации также одинаковы, каковы бы ни были его массы в том и другом опыте. Пусть будет  $m$  — масса адсорбирующего вещества,  $x$  — масса красителя (или любого адсорбируемого вещества), которого он удерживает. Одним из факторов равновесия является отношение  $\frac{x}{m}$ , выражающее концентрацию адсорбируемого вещества в адсорбирующем. Другим фактором равновесия является концентрация  $C$  оставшегося свободного красящего вещества. Таким образом, в каждом отдельном случае необходимо изучить соотношение между  $\frac{x}{m}$  и  $C$ .

Если бы тут имело место простое растворение, эти две величины были бы пропорциональны; чтобы удвоить концентрацию в угле, надо было бы удвоить также и концентрацию в жидкости так же, как для того, чтобы удвоить концентрацию растворенного в воде газа (например, кислорода), надо удвоить давление, являющееся в этом случае аналогом концентрации (закон Генри). Но в данном случае этот закон не только неприменим, но мы от него чрезвычайно далеки. Это ясно видно из следующей таблицы, представляющей, по Appleyard'у и Walker'у, адсорбцию пикриновой кислоты углем. Числа первого столбца—указывают вес в граммах адсорбированной пикриновой кислоты на 1 килограмм шелка; числа второго столбца—концентрацию раствора в граммах на литр при равновесии. Наконец, числа третьего столбца дают отношение этих чисел, которое должно было бы быть постоянным, если бы можно было применить закон Генри.

$\frac{x}{m}$	C.	R.
13	0,064	200
17	0,12	140
27	0,59	46
37	0,98	38
44	1,98	22
54	2,94	18
64	5,00	13
75	7,00	11

Отношение R изменяется в отношении 20 : 1 ; следовательно, явление стоит далеко от простого растворения. Тоже повторяется и в других случаях; изменяются только пределы колебаний величины R. Во многих случаях они еще больше, нежели в вышеприведенном. Эти числа, сами по себе, нам мало дают; но, видоизменив

их некоторым образом, мы лучше пойдем, в чем заключается адсорбция.

Предположим, что в сосуд, содержащий 100 грамм воды и 1 грамм шелка, мы вносим понемногу пикриновую кислоту порциями в 1 миллиграмм. От каждой из этих последовательных порций одна часть будет адсорбирована, а другая останется свободной. Расчет части адсорбированной в виде функции от номера порции по порядку дает следующие цифры:

№	Адсорбировано в %.
1	99,5
2	96
3	92
15	51
43	25
140	12
700	4

Видно, как величины падают от начала к концу. Первые порции адсорбированы сполна, следующие частично, последние почти вовсе не адсорбированы. Это общее явление при адсорбции. В отдельных случаях цифры, конечно, изменяются, общий же ход явления остается такой же. Адсорбция пропорционально гораздо более велика для следов растворенного вещества, нежели для больших количеств.

Мы можем представить то же свойство несколько иначе. Возьмем по 100 к. с. различных растворов пикриновой кислоты различных концентраций  $C$ , прибавим в каждый по 1 грамму шелка и посмотрим, что произойдет, когда установится равновесие. В каждом растворе концентрация уменьшится вследствие адсорбции и будет

равна  $p$  ‰ своей начальной величины. Для разных величин  $C$  в миллиграммах мы получим следующую таблицу:

$C$	$p$ ‰
1 . . . . .	0,5
3 . . . . .	4
15 . . . . .	28
45 . . . . .	59
135 . . . . .	74
700 . . . . .	90

Сильнее всего падает концентрация в наиболее разведенных растворах. Против ожидания, именно, они обесцвечиваются, в то время как более крепкие растворы с виду почти не изменяются. Это свойство является характерным.

Очень простой опыт может служить иллюстрацией этого свойства. Взболтаем в 1 или 2-х литрах теплой дистиллированной воды несколько клочков белого шелка, затем прибавим каплю раствора малахитовой зелени с концентрацией в  $\frac{1}{1000}$ . Жидкость при этом нисколько не окрасится; однако, спустя несколько часов, нити шелка окажутся окрашенными в зеленый цвет. Следовательно, они сумели адсорбировать окрашенное вещество из столь разведенного раствора, что оно в нем не было даже видно. Этот опыт показывает, с какой энергией протекает адсорбция при незначительных следах вещества.

Мы можем исследовать эти цифровые данные еще с другой точки зрения. После того, — как шелк присоединил к себе окрашивающее вещество, как его у него отнять? Повидимому, по крайней мере теоретически, это можно сделать отмыванием, так как, если погружать шелк без конца в чистую воду, последняя у него отнимет каждый раз некоторую часть адсорбированного

вещества. Вся суть в том, чтобы знать, сколько понадобится воды, и вот тут-то и бывают большие различия. Если бы имело место растворение, а не адсорбция, т. е. если бы концентрация красителя в волокне и его концентрация в жидкости были бы пропорциональны, обесцветить его было бы делом очень легкими. Предположим, например, что концентрация в волокне в 10 раз больше, чем в жидкости; чтобы отнять у 100 гр. волокна  $\frac{9}{10}$  всего окрашивающего вещества, достаточно было бы трех последовательных промываний с 1 литром воды каждое, т. е. всего с 3 литрами воды. Мы найдем пример такого легкого отмывания в фотографии. Отмывая желатину от двуххромовокислых солей, можно заметить, что эти соли, не окрашивающие желатину, отмываются очень быстро. Точно так же отмывается и гипосульфит.

Перейдем теперь к случаям адсорбции и вернемся к примеру шелка и пикриновой кислоты. Чтобы отнять у 100 гр. шелка, присоединивших 5 грамм пикриновой кислоты,  $\frac{9}{10}$  всего количества этой кислоты, понадобится, теоретически, не 3, а около 60-ти промываний. Процедура трудная, но все же возможная. Мы скажем, что пикриновая кислота красит шелк, но окраска непрочна и не противостоит воде. В фотографии мы найдем пример и для подобного случая: эозин, пропитывающий некоторые ортохроматические пластинки, слабо окрашивает желатину. Окраска совершенно исчезает при промывании, но гораздо медленнее, чем гипосульфит и бихромат.

Перейдем теперь к прочным краскам, какова, например, малахитовая зелень. Описанный выше опыт показывает, что для обесцвечивания шелка, окрашенного малахитовой зеленью, понадобится громадный объем воды, даже трудно поддающийся вычислению. Можно уменьшить яркость окраски, но чтобы ее совершенно удалить, понадобится несколько тысяч промываний с большим количеством воды каждый раз. Обратный процесс, за-

ключающийся в обесцвечивании раствора последовательным прибавлением небольших количеств шелка, наоборот, очень легок.

Сделаем сводку того, что мы узнали. Мы признали характерными для адсорбции следующие свойства, которые, по существу, представляют различные выражения одного и того же факта:

1. Если внести в присутствии адсорбирующего тела последовательные порции адсорбируемого тела, первые порции удерживаются гораздо энергичнее, нежели последующие.

2. Если к растворам адсорбируемого тела прибавить определенное количество адсорбирующего тела, разведенные растворы теряют пропорционально больше.

3. Раз присоединившись к адсорбирующему телу, адсорбируемое вещество очень трудно отделяется промыванием.

4. Концентрация в адсорбирующем теле меняется гораздо медленнее, чем концентрация в жидкости, при чем разница тем больше, чем сильнее адсорбция. Это следует непосредственно из опыта: вернувшись к таблице, резюмирующей опыты Appleyard'a и Walker'a, мы можем видеть, что концентрация пикриновой кислоты в шелке изменяется в пределе от 1 до 5, тогда как в жидкости она меняется от 1 до 100.

Смотря по обстоятельствам, мы будем ссылаться на одно из этих четырех выражений. Мы будем помнить также, что адсорбция зависит от свойств вещества и что она тем сильнее, чем больше поверхность соприкосновения.

**Формула адсорбции.** Было предложено много формул для выражения хода адсорбции. Для нас лучшей является самая простая. Если  $C_1$  будет выражать кон-



центрацию в адсорбирующем теле,  $C_2$ —концентрацию в жидкости, эту формулу можно написать так:

$$C_1 = k C_2^m,$$

где  $m$  есть число всегда меньшее единицы. Чисто математическим путем из этой формулы можно вывести выше приведенные четыре выражения.

Два коэффициента  $k$  и  $m$  играют в этой формуле различную роль. Первый есть фактор количественный: если он увеличится вдвое, количество адсорбированного вещества во всяком случае увеличится тоже вдвое.

Коэффициент  $m$  имеет другое значение; предположим сперва, что он равен единице, тогда две концентрации  $C_1$  и  $C_2$  окажутся во всяком случае пропорциональны одна другой, и наблюдаемое явление будет простым растворением. При  $m=0,37$  мы получим цифры Arpleyard'a и Walker'a; как раз эти то цифры и привели нас к выводу вышеприведенных четырех выражений. Мы можем сказать, что, чем меньше величина  $m$ , тем вернее эти выражения, другими словами. тем дальше явление отстоит от простого растворения, Это показывает следующая таблица, вычисленная для различных  $m$  при определенном  $C_2$ .

$C_2$	Значения $m$				
	1.	0,6	0,3	0,1	0,0
	$C_1$				
0,000001	0,00005	0,01	0,8	13	43,7
0,0001	0,005	0,2	3	20	45,7
0,001	0,05	0,8	6	25	46,8
0,01	0,5	3,2	13	32	47,9
0,1	5	12,5	25	40	49,0
1	50	50	50	50	50
10	500	200	100	63	51,3
100	5000	780	200	79	52,5
R	100000000	780000	250	6	1,20

Обратим внимание на числа последней строки (отношение  $R$ ). Каждый столбец дает величины  $C$  (концентрация в адсорбирующем теле), для возрастающих величин —  $C_2$  (концентрация в жидкости). Колебания значения  $C_1$  очень велики, так как крайние величины относятся между собой, как 1 к 100.000.000.  $R$  обозначает отношение соответствующих крайних значений  $C_1$ .

Случай  $m=1$ , как мы видели, отвечает растворению:  $C_2$  всегда пропорционально  $C_1$ , концентрация в адсорбирующем теле изменяется в том же направлении, как и в жидкости и  $R$  также равно 10000000. Для  $m=0,6$   $R$  равно всего 78000; для  $m=0,3$   $R$  упало до 250, т. е. в то время как концентрация в жидкости меняется от 1 до 100000000, концентрация в адсорбирующем теле изменится всего в отношении 1:250. Для  $m=0,1$  она меняется всего в пределах 1:6 и, наконец для  $m=0,01$  (которая никогда не найдена на опыте, но о которой мы будем говорить немного дальше) это отношение равно 1,2, т. е. концентрация в адсорбирующем теле практически не зависит от концентрации в жидкости. Эта независимость почти достигнута для  $m=0,1$ ; в то время как концентрация в жидкости меняется от 1 до 1000, в адсорбирующем веществе она меняется лишь от 1 до 2. Если числа каждого столбца выразить кривой, откладывая  $C_2$  за оси абсцисс, а  $C_1$  на оси ординат, мы увидели бы, что случай  $m=1$  соответствует прямой; все уменьшающиеся величины  $m$  отвечают кривым, все более удаляющимися по форме от прямой. Величина коэффициента  $m$  определяет прежде всего форму кривой адсорбции, роль совершенно отличная от роли коэффициента  $k$ , который лишь увеличивает все ординаты.

Роль показателя  $m$  может выявиться для нас еще в несколько ином виде. Посмотрим, что происходит в очень разбавленных растворах (первая строка таблицы). При  $m=1$  адсорбция очень слаба; при уменьшении  $m$

она быстро возрастает. Величина  $m$  определяет, таким образом, способность адсорбирующего тела действовать на самые разведенные растворы (шелк и малахитовая зелень). Эта способность тела тем больше (и соответственно этому краска тем прочнее), чем  $m$  меньше. Мы можем, следовательно, сказать, что  $m$  — есть коэффициент прочности адсорбции. В этом отношении опять роль  $k$  совершенно иная; правда, при увеличении  $k$  вдвое количество адсорбированной краски увеличится тоже вдвое, но и количество, теряемое при каждом промывании, тоже будет двойное, так что преимущество будет небольшое. В целях экономии и удобства, очевидно, малые значения  $m$  гораздо благоприятнее, нежели большие значения  $k$ .

На практике, величина  $m$  обыкновенно колеблется от 0,1 до 0,6. Вот несколько примеров, данных разными авторами:

Шерсть и метиленовая синь . . . . .	0,1
Шелк и пикриновая кислота . . . . .	0,37
Шелк и малахитовая зелень . . . . .	0,1
Хлопчатая бумага и бензасурин . . . . .	0,53
Кремнезем и метиленовая синь . . . . .	0,2
Шерсть и танин . . . . .	0,61
Кровяной уголь и уксусная кислота . . . . .	0,42
"    "    и бензойная кислота . . . . .	0,34
Иодистое серебро и азотнокислое серебро . . . . .	0,20
Кровяной уголь (I) и тростниковый сахар . . . . .	0,11
Кровяной уголь (II) и тростниковый сахар . . . . .	0,07

Два последних числа, взятые у одного и того же экспериментатора, показывают, что для различных препаратов одного и того же адсорбирующего тела, действующих на один и тот же раствор, значения коэффициента  $m$  могут быть весьма различные. Поэтому, не следует придавать особого значения вышеприведенным величинам; они были найдены при опытах, которые было бы невозможно повторить в точности.

Значение имеет только порядок величин  $m$ . Точные цифровые значения будут найдены, когда опыты будут производиться над веществами более точно изученными, <sup>1)</sup> чем приведенные в вышепомещенной таблице.

**Насыщение.** Впрочем, существует вторая причина для сомнений в точности значений коэффициента  $m$ . Приведенная нами простая формула

$$C_1 = k C_2^m$$

в общем хорошо выражает часть кривой адсорбции, но имеются многочисленные случаи, где она только эту часть и выражает, на ряду с другими равнозначущимися формулами, несколько более сложными, которые были предложены вместо нее. Вполне возможно, что  $m$  не есть настоящая константа, а зависит, в действительности, от  $C_2$ . В некоторых случаях это заметно по появлению насыщения адсорбирующего тела. Это насыщение не предусматривается формулой. Пока  $C_2$  увеличивается,  $C_1$  должно расти, и пропорциональное увеличение  $C_1$  (или дифференциал его логарифма) должно быть в одном и том же отношении к пропорциональному увеличению  $C_2$ . На деле бывает не всегда так; может случиться, что в определенной точке увеличение концентрации в адсорбирующем теле станет незначительным <sup>2)</sup> или нулевым.

Это показывает следующий пример, взятый у R. Macg'a и относящийся к адсорбции альбумина порошкообразным углекислым свинцом:

1) Недостаточно, чтобы вещества были вполне определенные с химической стороны; они должны быть определенные и с физической (размер частиц, их поверхность).

2) Может случиться даже, что она станет уменьшаться, но изучение этого случая завело бы нас слишком далеко.

$C_2$	$C_1$	
	Найд.	Выч.
7	113	93
69	174	181
140	227	222
227	259	255
321	284	282
416	303	304
667	290	349
892	305	379

Вычисленные величины ( $m = 0,29$ ) хорошо выражают ход явления от  $C_2 = 69$  до  $C_2 = 416$ ; но дальше найденные на опыте величины остаются постоянными, в то время как вычисленные отдаляются от них все дальше.

Для значения  $C_2 = 416$  углекислый свинец оказывается насыщенным; можно предположить, например, что вся его поверхность покрыта слоем альбумина, так что с этого момента дальнейшая адсорбция продолжаться не может. Аналогичное насыщение наблюдалось тем же автором для довольно большого числа случаев; оно наблюдалось также при действии угля на коллоидный гидрат окиси железа.

Но число известных случаев слишком мало для того, чтобы можно было решить, не являются ли они только исключениями. Во всяком случае, следует заметить, что даже, если это насыщение и существует, его легко можно не заметить. В самом деле, порошки и адсорбирующие вещества всех родов, которые обычно употребляются, составлены из частей, которые не все обладают одинаковыми свойствами и представляют не меньшие различия между собою, чем два различных препарата одного и того же вещества. Для всех этих частей концентрация жидкости, отвечающая насыщению, может быть неодинаковой. Следовательно, когда эта

концентрация постепенно увеличивается, различные части адсорбирующего вещества насыщаются одна за другой и отчетливость явления совершенно исчезает.

**Адсорбция и химическая реакция.** Сущность явлений адсорбции и крашения подвергается еще сильным обсуждениям. Одни видят в ней химическую реакцию, другие чисто физическое явление. Так как в корне различия между химическими и физическими явлениями не лежит ничего определенного, нет особой причины становиться особенно на ту или иную сторону. Можно заметить, что в некоторых случаях невозможно предполагать химическую реакцию: например, вещество, растворенное в воде и способное уменьшать ее поверхностное натяжение (например, мыло), концентрируется на поверхности, т.-е. оно, значит, адсорбируется тем, что находится по другую сторону поверхности, что может быть или воздухом или пустотой. Нельзя говорить о химической реакции между мылом и пустотой; объяснения следует искать в физике, и теория, проверенная опытом, действительно, оказывается чисто термодинамической.

Наоборот, нет никакого сомнения в том, что химические реакции имеют место, например, при крашении шерсти, так как в растворе находят потом элементы, входящие в состав шерсти. Вполне возможно, что подобные реакции протекают и в других, очень многочисленных случаях и, что главной причиной того, что они неизвестны, является то, что их не пытались выявить.

Далее можно показать, что отнесение явлений адсорбции в ту или иную категорию в большей степени зависит от величины коэффициента  $m$ , важное значение которого мы уже отметили. Например, разложение углекислого бария серной кислотой численно

можно представить, как случай адсорбции с очень малым коэффициентом  $m$ , например, меньшим 0,01.

Диссоциация углекислого кальция, с другой стороны, можно рассматривать, как случай адсорбции, соответствующий очень большому коэффициенту  $m$ , который тут больше 100.

## Глава VII.

### Коллоиды и адсорбция. Применение адсорбции в химии коллоидов.

В предшествующей главе мы изучали адсорбцию, как таковую, и о коллоидах в ней почти не было и речи. Однако, мы не уклонялись от нашего предмета, потому что одним из условий адсорбции — является как мы видели, сильно измельченное состояние материи, что часто бывает идентично с коллоидным состоянием и всегда очень близко к нему.

Теперь мы займемся в адсорбции тем, что касается главным образом коллоидов.

Наше внимание уже несколько раз было привлечено тем фактом, что гидрогели или желатинозные осадки содержат очень часто примеси, отделить которые очень трудно. Этот факт мог бы быть предусмотрен, как следствие из факта адсорбции. Действительно, гидрогель представляет из себя ни что иное, как твердое тело, чрезвычайно измельченное, мицеллярного строения, а следовательно, он находится в наилучших условиях для того, чтобы проявлять значительную адсорбирующую силу. Единственное ограничение, которое надо иметь в виду, связано с природой веществ, которые могли бы быть адсорбированы; если это минеральные соли, как это часто бывает, то адсорбция, несмотря на то, что может оказаться очень слабой, вследствие того, что эти соли, при

**Примеси  
в гидрогелях.**



всех иных равных условиях, очень слабо адсорбируются, как мы уже видели в предыдущей главе. Но, с другой стороны, могут оказать влияние специфические свойства вещества; никакого вывода а priori сделать нельзя.

Так, при количественном определении железа в виде окиси осаждением хлорного железа щелочью и прокаливанием полученного гидрата, можно, без особых неудобств, производить осаждение в присутствии солей калия или натрия, которые заметно не адсорбируются, или в присутствии хлористоводородных и бромистоводородных солей; но в присутствии сернокислых и, особенно, фосфорнокислых солей получаются неверные результаты, так как остатки этих кислот, наоборот, сильно задерживаются.

При образовании гидрогеля в жидкости, содержащей органические вещества, он увлекает, обыкновенно, довольно большое количество этих последних, и очищение, иначе, как прокаливанием, невозможно. Так, платиновая чернь, восстановленная из хлорной платины формалином, выделяет углекислоту при нагревании, как бы она ни была очищена. Серебро, восстановленное лимоннокислым железом, или еще лучше, альбуминоидными веществами (лизальбунатами), удерживает в себе органические вещества, от которых его невозможно избавить, так как при прокаливании оно тотчас теряет коллоидные свойства. Во всех этих случаях приходится ограничиваться употреблением по возможности лучше очищенных продуктов.

Не следует забывать в этих случаях, что желатинозный осадок или гидрогель, каким бы то ни было образом полученный, не является непременно чистым химическим веществом, т.е. веществом, имеющим определенную формулу, даже в том случае, когда он очень долго промывался и по внешнему своему виду отмыт до конца. Это очень важный момент для аналитической или биологи-

ческой химии, так как продукты биологических процессов часто представляют собой гидрогели.

Тот факт, что промывные воды больше ничего не содержат, сам по себе не имеет значения и не может считаться доказательством того, что все примеси отмыты.

До сих пор мы изучали адсорбцию в твердых телах: угле или иных способных быть измельченными в порошок телах, в волокнах тканей. Мы видели, что общей особенностью этих веществ и причиной их адсорбирующей способности была их сильно развитая поверхность. Но эта же самая особенность принадлежит и мицеллам, находящимся во взвешенном состоянии в жидкости в виде гидрозоля; они обладают в этом состоянии еще большею поверхностью, так как каждая из них свободна со всех сторон. Следовательно, адсорбция должна иметь место и в этих условиях; опыт показывает, что так оно и есть. Число изученных случаев невелико, так как исследование в этих условиях еще много труднее; при порошках для отделения двух частей исследуемой жидкости достаточно было простой декантации, в то время как здесь, для отделения мицелл от интермицеллярной жидкости, необходимо фильтрование через коллоидный фильтр.

Простой случай представляет собой адсорбция иода крахмалом. Известно, что иод, имеющий в спиртовом растворе (иодная настойка) красно-коричневый цвет, дает с крахмальным клейстером интенсивно синюю окраску. Отчетливость этой окраски заставляет считать иод лучшим реактивом на крахмал и, особенно, крахмал на иод. Образующееся при этом синее вещество, часто называемое и одистым крахмалом, не есть истинное химическое соединение, потому что оно содержит переменные количества иода, которые оно довольно легко отдает, регенерируя крахмал. Оно ведет себя

скорее, как продукт адсорбции. Причина синей окраски неизвестна, но она не является следствием образования нового химического соединения; она встречается также при действии иода на многие органические соединения весьма различного строения и даже при действии на полуторную окись лантана, тело чисто минеральное и неспособное к соединению с иодом.

Крахмальный клейстер, жидкий (приготовленный, например, при 130°) и достаточно разведенный, при прибавлении нескольких капель иодной настойки принимает темно-синюю окраску.

Если его в этом состоянии профильтровать сквозь очень плотный коллодиевый фильтр, чтобы задержать мицеллы, проходящая сквозь фильтр интермицеллярная жидкость будет совершенно бесцветна и не будет содержать ни иодистого крахмала, ни свободного иода. Повторим опыт, прибавляя все большие количества иода: вначале, впродолжение некоторого времени, фильтрат будет оставаться бесцветным, показывая, что мицеллы сполна адсорбируют весь иод. Затем фильтрат принимает все усиливающуюся желтую окраску; мы дойдем до области, где начинается насыщение, и каждая новая прилитая порция иода распределяется между мицеллами и интермицеллярной жидкостью. Это в точности то же явление, которое мы наблюдали с порошкообразным адсорбирующим веществом и, следовательно, нет основания сомневаться, что правила адсорбции, выведенные из изучения этих порошков, применимы также и к мицеллам гидрозолей. Приходится сожалеть, что с этими последними не сделано большого числа наблюдений, так как всегда представляет интерес работать со строго определенными веществами; как бы трудны ни были методы изучения мицелл, мы всегда можем узнать, из чего они построены, тогда как в настоящее время в наших руках нет никаких средств

для определения строения таких сложных тел, как кровяной уголь и шерсть.

Вы признали адсорбцию, производимую **Равновесие в гидрозоях.** очень измельченными веществами, явлением вполне общим; всякое вещество этого типа адсорбирует всякое растворимое вещество в количествах, крайне колеблющихся от одного случая к другому, как в отношении всего того, что связано с коэффициентом  $k$ , так и с показателем  $m$ . То же должно быть справедливо и по отношению к гидрозоям; следовательно, мы можем предвидеть, что ничто не может быть растворено в интермицеллярной жидкости без того, чтобы мицеллы тотчас не присоединили к себе соответствующую им долю. Точно так же, как в случаях, изученных в предыдущей главе, каждый раз при этом устанавливается равновесие между концентрациями адсорбированного вещества, с одной стороны, в мицеллах и с другой — в интермицеллярной жидкости.

Из этого следует, что интермицеллярная жидкость может быть чистой водой (в строгом смысле слова) только при условии, что мицелла не содержит никакой растворимой составной части. Действительно, если мицелла заключает в себе некоторое количество молекул растворимого вещества, часть этих молекул перейдет в интермицеллярную жидкость, так как не может быть равновесия, если концентрация этого вещества в жидкости определено равно нулю. Итак, если вследствие каких либо обстоятельств, определить которые мы не можем, в мицеллах какого нибудь гидрозоля имеются растворимые вещества, эти вещества должны находиться также и интермицеллярной жидкости, в равновесии с тем количеством их, что содержится в мицеллах.

Вспомним теперь, что мы были принуждены признать в каждой мицелле существование активной части, образующей лишь незначительную (с точки зрения весовых количеств) часть ее массы, но игра-

ющей наиболее важную роль во всех превращениях коллоида. В сернистом мышьяке (приготовленном при действии  $H_2S$  на  $As_2O_3$ ) активной частью был  $H_2S$ ; в гидрате окиси железа ( $Fe_2Cl_6 + H_2O$ ) это было  $Fe_2Cl_6$ ; в железистосинеродистой меди ( $Fe(CN)_6K_4 + CuSO_4$ ) это был  $Fe(CN)_6K_4$ . Во всех этих трех случаях активная часть представляет из себя вещество, растворимое в воде; и можно показать, что так должно быть всегда, когда гидрозоль устойчив. Итак, мицеллы всегда содержат растворимое вещество, откуда следует, на основании всего того, что изложено выше, что интермицеллярная жидкость всегда содержит в растворе часть того вещества, которое является активной частью мицеллы. Следовательно, интермицеллярная жидкость никогда не бывает чистой водой, несмотря на то, что на практике ее можно принять за таковую, если количества содержащихся в ней солей становятся крайне малыми.

Все это легко проверить фильтрованием. Интермицеллярная жидкость, извлеченная из гидрозоля железистосинеродистой меди, содержит железистосинеродистый калий; интермицеллярная жидкость гидрозоля окиси железа содержит хлорное железо.<sup>1)</sup> Существование равновесия доказывается следующим образом: фильтруют 100 куб. см. гидрозоля и определяют количественно хлор в фильтрате. Затем разбавляют новые 100 куб. см. гидрозоля 100 куб. сантиметрами воды и фильтруют; определяют количество хлора снова. При этом находят, что 200 куб. см. второго фильтрата содержат более хлора, нежели 100 куб. см. первого; следовательно, при разведении водой, часть хлора отошла

<sup>1)</sup> В этом случае имеется усложнение: в очень разбавленном растворе хлорное железо сполна гидролизировано на гидрат и хлористоводородную кислоту. Первый остается связанным с мицеллой, а вторая остается свободной. Это усложнение ничего не меняет в объяснении фактов.

от мицелл и перешла в жидкость, как это легко было предвидеть по известным условиям равновесия. Если, наоборот, к 100 куб. см. гидрозоля прибавить хлорного железа, количественное определение хлора после фильтрования показало бы, что часть соли прикрепилась к мицелле.

Если, таким образом, интермицеллярная жидкость, при всех условиях, является соевым раствором, то в общем он представляет собой раствор очень разбавленный и, часто только на основании последовательных рассуждений, можно предполагать в нем присутствие солей. Действительно, активная часть мицеллы составляет ее очень малую часть, т. е. ее концентрация очень мала. Следовательно, она, должна быть мала и в жидкости; но невозможно, чтобы ее не было вовсе и, поэтому, изучение гидрозоля нельзя признать полным, пока мы в нем не нашли присутствие активной части и ее не охарактеризовали.

**Роль адсорбции в биологии.** Адсорбция играет важную роль в биологии и терапии вследствие того, что большая часть тканей имеет коллоидное или мицеллярное строение. Рамки этого труда не позволяют изучить эту роль подробно; она очевидна в значительном числе процессов, особенно в иммунитете. Все, что мы сможем сделать, это рассмотреть факты с общей точки зрения, и обратить внимание на то, каковы будут следствия применения того или другого из тех четырех выражений, что сводят воедино правила адсорбции. Эти выражения общи, они применимы ко всем случаям; следовательно, они вполне пригодны для того, чтобы дать общую картину вопроса.

Не входя в подробности, мы можем сказать, что хорошее состояние организма требует, чтобы отдельные части этого организма находились во вполне определенных условиях. Мицеллы, образующие мускульное волокно или клетки желез или нервные волокна, долж-

ны находиться в определенном состоянии, при чем под этим словом следует понимать совокупность многочисленных условий, определяющих мицеллу. Насколько каждое из этих условий может отклоняться от нормального своего значения, мы не знаем: например, мы не имеем понятия о тех изменениях в организме, которые произошли бы, если все его мицеллы, не изменяя своей природы, стали вдвое меньше. Но чувствительность высших организмов к некоторым, даже чисто физическим влияниям, какова, например, температура, заставляет думать, что даже слабые изменения этих условий могут иметь последствием серьезные изменения, даже в том случае, если они касались одной только части всего организма.

Эти изменения могут, в частности, иметь своей причиной одну адсорбцию, в случае, если, по каким либо причинам, в организм вошло постороннее вещество; и законы адсорбции таковы, что даже очень малое количество введенного вещества может оказать действие. Это может произойти в том случае, если определенные мицеллы организма обладают исключительной способностью адсорбции по отношению к этому веществу.

Формулируя более определенно, будем понимать под этим следующее: если все мицеллы организма адсорбируют введенное вещество, каждая следуя закону, выражаемому определенным коэффициентом  $k$  и показателем  $m$ , то те, для которых  $m$  окажется наименьшим, адсорбируют почти все введенное вещество целиком, даже в том случае, если они по своему весу составляют лишь незначительную часть организма.

Возьмем пример в цифрах. Представим себе организм весом в 100 килограмм, в который мы вводим 0,15 гр. активного вещества. Предположим, что этот организм содержит:

89	кгр.	воды.		
10	"	мицелл,	для которых	$\kappa=50, m=1$
1	"	"	"	$\kappa=50, m=0,6$
0,1	"	"	"	$\kappa=50, m=0,3$
0,01	"	"	"	$\kappa=50, m=0,1$

По окончании адсорбции, распределение действующего вещества будет следующее:

В воде . . . . .	0,01	миллигр.	или	0,01%
" 10 кгр. . . . .	0,05	"	"	0,04%
" 1 " . . . . .	2,5	"	"	1,6%
" 100 грам . . . .	40	"	"	25%
" 10 " . . . . .	70	"	"	70%

Таким образом, 10-гр. особого сорта мицелл, представляя только 0,001 всей общей массы, удержат 70% всего введенного вещества. Этот пример, конечно, чисто теоретический, но он отвечает таким величинам показателя степени  $m$ , которые наблюдались на опыте, и, следовательно, он отвечает таким случаям, которые могут встречаться. Вещество, адсорбированное отдельным видом мицелл, может оказаться в достаточном количестве ( $\frac{1}{100}$  по весу), чтобы глубоко нарушить их функции; мы видим, следовательно, что известные нам законы адсорбции без труда объясняют нам, на основании специфических сил сродства, существование которых нам уже известно (крашение нам его открывает), почему некоторые яды, введенные в организм в какой нибудь его точке, оказываются сконцентрированными в определенных клетках.

Из этого не следует, конечно, что все яды действуют подобным образом, так как ничто не дает нам права делать подобное утверждение. По этому поводу заметим только, что величина показателя  $m$  опреде-



ляет также и скорость, с какой этот яд может быть удален кровообращением. Чтобы сделать это более ясным, мы возьмем достаточно характерный пример, который позволит нам применить предшествующие сведения, именно: отравление окисью углерода.

Действие окиси углерода заключается в том, что она соединяется с гемоглобином крови и, так как полученное соединение неспособно адсорбировать кислород воздуха, физиологическая функция крови оказывается нарушенной. Гемоглобин с присоединенной окисью углерода способен, согласно Hoppe-Seylér'y, кристаллизоваться так же, как и обыкновенный гемоглобин; он способен к диссоциации, но отсутствие определенной упругости диссоциации заставляет думать, что в действительности он представляет собой сложное тело, полученное в результате адсорбции, при чем адсорбирующим телом является гемоглобин в коллоидальном состоянии. Измерения, сделанные в этом направлении, дают для величины коэффициента  $m$ , соответствующего этой адсорбции, числа близкие к 0,2, что хорошо совпадает с ярко выраженным избирательным ходом процесса.

По Gréhan't'y, изменение крови уже ясно заметно (уменьшение функции на 3%), когда вдыхаемый воздух содержит  $\frac{1}{10000}$  окиси углерода. Последняя прежде, чем начать действовать, должна раствориться в плазме крови. Окись углерода—газ, очень мало растворимый (20 куб. см. на литр при 760 м.м.), так что при соприкосновении с таким загрязненным окисью углерода воздухом плазма может получить только 2 куб. миллим. или 0,002 гр. окиси углерода на литр. Этого крайнего разведения (две миллиардных доли на литр) уже достаточно, чтобы гемоглобин мог адсорбировать ощутимое количество. Мы узнаем в этом первую особенность, зависящую от малой величины показателя  $m$ ; т. е. адсорбцию при малейших следах адсорбируемого ве-

щества. Когда равновесие установилось, концентрация окиси углерода в гемоглобине в десять миллионов <sup>1)</sup> раз больше, чем в плазме.

Величина  $m$  объясняет также, почему очень малые количества окиси углерода, вдыхаемые в течение долгого времени, могут повести к роковому исходу или, по меньшей мере, к очень тяжелому состоянию. Хотя опубликованные по этому поводу цифры плохо сходятся, можно принять, чтоб установить хотя бы порядок величин, что, например, собак  $\frac{1}{500}$  окиси углерода в воздухе довольно быстро приводит к смерти;  $\frac{1}{3}$  гемоглобина теряет при этом способность переносить кислород. Предположим, что содержание окиси углерода падает до  $\frac{1}{500}$  скорость, с которой он будет адсорбироваться уменьшится в десять раз, но предельная концентрация в гемоглобине уменьшится гораздо меньше (меньше, чем вполовину). Мы будем иметь, если можно так выразиться, случаи в два раза менее серьезные и лишь по истечении периода времени, в пять раз более продолжительного; при  $\frac{1}{50000}$  окиси углерода случаи будут в три раза менее серьезные, а потребуется время в тридцать раз более продолжительное. Хотя, конечно, довольно затруднительно определить, что представляет собой случай в три раза менее серьезный, чем смерть, все же можно предположить что он состоит в довольно чувствительном недомогании; это недомогание обуславливается бесконечным накоплением малейших следов окиси углерода, и эта, именно, малая величина коэффициента  $m$  делает возможным такое накопление. Если организм не обладает особой

---

<sup>1)</sup> Это число является минимальным, так как для таких слабых концентраций равновесие устанавливается очень медленно и вследствие этого опыт дает слишком малые числа.

способностью видоизменять так или иначе окись углерода, мы можем предвидеть, что может сказаться содержание ее даже в 1 миллионную (серьезность случая  $\frac{1}{5}$ ; время в 40 раз большее). А что может гарантировать, что воздух городов и домов не содержит 1 миллионной доли окиси углерода?

Опасность этого газа заключается не только в его способности присоединяться к гемоглобину; она состоит также в том, что гемоглобин есть единственное вещество организма, к которому он может присоединиться путем адсорбции с такой малой величиной показателя *m*. Если бы он адсорбировался также другими тканями, особенно такими, которые, как мускульная ткань, составляют важную по весу часть тела, он был бы гораздо менее активен, так как на гемоглобин приходилась бы очень малая часть и организм мог бы выдерживать без вреда воздух с большей концентрацией окиси углерода.

Мы можем предвидеть также, что вещество, которое можно было бы вспырынуть в вены без вреда для здоровья и которое обладало бы адсорбирующей способностью по отношению к окиси углерода равной или большей, чем гемоглобин, такое вещество было бы прекрасным средством при отравлении окисью углерода. Действительно, под двойным действием такого вещества и кислорода воздуха, окись углерода была бы быстро изъята из красных кровяных шариков, и функция дыхания стала бы нормальной. Мы не знаем таких веществ, и поиски их ведутся наугад, потому что правила, которые могли бы определить в каждом случае силу адсорбции, нам неизвестны; поэтому, они еще, наверное, долго не будут открыты. Возможно, что они уже открыты для аналогичных случаев отравления; не невозможно, что некоторые лекарственные средства, силу

действия которых мы знаем, действуют в этом смысле. Здесь мы можем лишь указать на эту возможность.

**Сатурнизм.** Окись углерода не единственный минеральный яд, действие которого приписывается избирательной адсорбции. Известно достаточное количество случаев отравления вследствие повторного введения в организм или продолжительной адсорбции через кожу солей свинца или ртути. В этих случаях вводимые в организм каждый день количества также очень малы и проявляется лишь их суммарное действие; все это заставляет тем более предполагать тут адсорбцию, что соли тяжелых металлов вообще легко адсорбируются. Вот рассказ об одном случае отравления ртутью.

„В 1810 г. английский корабль *The Triumph* принял на борт большое количество ртути. Металл разлился из содержавших его мехов и бочек и распространился по судну. По прошествии трех недель 200 человек были поражены слюнотечением, изъязвлением слизистой оболочки рта и языка, сопровождаемыми местными параличами и расстройством кишечника. Все без исключения животные, бывшие на борту, погибли при тех же явлениях“.

Упругость паров ртути при температуре в  $15^{\circ}$  всего 0,001 миллим., и один куб. метр воздуха, насыщенный ртутными парами при этой температуре заключает в себе 10 миллигр. ртутных паров; человек, живущий весь день в этой атмосфере, вдохнет, следовательно, около 1 децигр. ртути. На практике насыщение далеко не достигнуто, так как часть ртутных паров выдыхается и, кроме того, пребывание в испорченной атмосфере не непрерывно; таким образом, количество поглощенной за день ртути не превышает, может быть, 1 сантиграмма. Это количество представляет только десятую часть того, что может вызвать отравление сразу; следовательно, для того, чтобы яд мог ока-

зять действие, надо, чтобы он накапливался в организме день за днем. В этом случае также очень возможно, что ничтожные следы, вроде тех, которые имеются в обычном лабораторном воздухе, могут иметь со временем вредное действие. От времени до времени их следует удалять совершенно; и продолжительность вакаций должна быть обратно пропорциональна величине коэффициента *m*.

**Змеиный яд.** Очень любопытные факты, опубликованные недавно Delezenne'ом, повидимому, тоже относятся к адсорбции. Делезени нашел в яде змей довольно значительное количество цинка, и при том тем большее, чем сильнее яд. Высушенный яд кобры содержит цинка, например, от 5 до 6 тысячных своего веса, что составляет 15% всего количества минеральных веществ, содержащихся в яде. Этот цинк происходит, повидимому, из тел животных, которыми питается змея. Но ткани этих животных в среднем содержат не больше 0,2 на 1000 цинка, количество в тридцать раз меньшее, чем найденное в яде. Эти животные, в свою очередь, главным образом, травоядные; в растениях содержание цинка обычно ниже 0,1 на 1000, т. е. равно половине того, что его содержится в животных.

Наконец, растения сами живут за счет почвы; исключением цинконосных пород, почва содержит обычно мало цинка, и имеется, конечно, не мало районов, где содержание этого металла еще ниже, чем 0,1 на 1000 (250 гр. на куб. метр). Из этого следует, что обилие цинка в яде кобры есть результат четверного накопления: сперва в растениях, затем в животных, затем в теле змеи и, наконец, в яде. Это накопление можно было бы приписать образованию нерастворимых соединений; но, так как во всяком случае эти соединения имели бы коллоидную структуру, было бы, может быть, правильнее, представить себе явления, как случай избирательной адсорбции, при чем коллоиды

яда играют здесь, в последней стадии, роль наиболее энергичного адсорбирующего вещества, т. е. имеющего наименьший коэффициент  $m$ .

**Адсорбция в растительном мире.** Изучение растений открывает также большое число более или менее ясных случаев адсорбции (скопление иода, серебра в некоторых морских водорослях); некоторые из этих случаев могли быть изучены подробно.

Во время опытов, предпринятых для изучения некоторых водорослей, какова, например, *Elodea canadensis*, Devaux заметил в некоторых случаях быструю гибель этих растений, гибель, которую он под конец был вынужден приписать присутствию некоторого количества свинца в воде, служившей для опытов. Это количество, хотя крайне незначительное (от 2 до 3 десятых миллиграмма в литре), было достаточно, чтобы убить растение в несколько дней, хотя воду часто меняли. Прямой опыт показал Дево, что при этой малой концентрации свинец был полностью поглощен свежими растениями, содержащимися в чистой воде, при соприкосновении всего в продолжение минуты. Определение металла в отдельных частях отравленного растения показал, что он главным образом поглощается корнями.<sup>1)</sup>

Эти последние после месячного пребывания в воде, содержащей свинец, могут чернеть под действием сероводорода, тем самым показывая, что концентрация свинца в них уже заметная. В этом случае с *Elodea* мы опять узнаем главные особенности адсорбции: поглощение самых незначительных следов, явление накопления при постоянном притоке новых молекул, концентрация вещества в определенных местах вне соответствия с концентрацией среды. Аналогичные факты наблюдались при замещении свинца медью; но Дево,

<sup>1)</sup> За исключением молодых и, действительно, живых окончаний корней.

поглощение последнего металла происходит в воде, которая содержит его не больше миллиграмма на куб. метр.

**Замещения.** Выше мы видели, что вещество, будучи очень энергично адсорбировано, ни может быть отделено промыванием, как долго его ни отмывать. Замечательно, что обыкновенно оно может быть удалено путем замещения, т. е. заменой связанных атомов другими, обладающими сходными свойствами. Например, из других опытов Дево следует, что срезы растительных тканей могут адсорбировать атомы металлов (Li, K, Ca, Cu, Fe и т. д.), которые они удерживают очень прочно. Пусть ткань, погруженная в раствор сернокислого кальция, поглотит кальций; мы не сможем отделить его продолжительным промыванием, но мы сумеем отделить его, промывая ткань раствором соли калия; калий станет на место кальция, который таким образом будет удален замещением.

В случаях, когда подобное замещение возможно (а это общий случай), имеет место глубокая аналогия между адсорбцией и обычной химической реакцией. Действительно, все происходит так, как если бы существовало неспособное к гидролизу соединение адсорбирующей части с адсорбируемым металлом; это соединение не может быть разрушено промыванием (т. е. гидролизом), но оно может быть изменено реакцией обменного разложения с солью другого металла.

Очень интересный случай подобного замещения мы имеем в соединениях, известных в промышленности под названием пермутитов. Это сложные, нерастворимые в воде силикаты, довольно близкие к природным цеолитам, которые, будучи помещены в воду, содержащую известь, поглощают из этой воды кальций, выделяя в воду щелочные металлы, что в значительной мере улучшает качество воды. Вследствие этой реакции (которую можно рассматривать как адсорбцию) пермутит поглощает

все больше кальция, и, наконец, делается неспособным исполнять свое назначение. Его регенерируют, промывая относительно крепкими растворами щелочных солей, замещающими в свою очередь кальций и восстанавливающими исходный пермутит. Можно сказать почти наверное, что все нерастворимые силикаты в большей или меньшей степени являются пермутитами: теоретическая точка зрения здесь совсем иная, нежели промышленная.

**Адсорбция  
коллоидов.**

Мицеллы гидрозолей исполняют роль не только адсорбирующих тел; они могут быть сами адсорбированы другими мицеллами, или гидрогелями, или коллоидами, находящимися в твердом состоянии, каковы, например, волокна тканей, или даже какими угодно твердыми телами, как стекло или фарфор.

Так, например, очень большое количество мицелл адсорбируется животным углем (уголь, полученный прокаливанием костей); в этом случае адсорбция всегда сопровождается чисто химическим действием; его приписывают примесям угля, содержащим довольно значительный процент солей кальция. Гуминовые коллоидальные вещества так же, как мельчайшая взвешенная глина, адсорбируются желатинозным глиноземом, и эта способность издавна применяется для очистки мутных вод; прибавляя к воде небольшое количество алюминиевых квасцов, осаждают раствором углекислого кальция желатинозный гидрат алюминия, который увлекает растворенные мицеллярные или суспензированные вещества. Адсорбирующие свойства глинозема, вследствие его амфотерного характера, очень общи; в частности, он легко красится и образует с большинством красящих веществ лаки, употребляющиеся при крашении и представляющие из себя продукты адсорбции. Значение глинозема в крашении в качестве протравы также основано на его способности к адсорбции.



Полированная поверхность стекла красится коллоидальным раствором берлинской лазури (железистосинеродистое железо) или железистосинеродистой меди, но в этих случаях в виду того, что поверхность соприкосновения очень мала, окраска тоже очень слабая.

Краска, известная в керамике и стеклянном производстве под названием Кассиева пурпура, представляет из себя, как показал Debrau, а позже Zsigmondi, не что иное, как коллоидальное золото, адсорбированное гидроксидом окиси олова.

Наконец, в качестве последнего примера, я приведу специальные красители для хлопчатой бумаги, употребляемые в настоящее время, из которых первым, по времени открытия, является красное Конго. Эти красящие вещества являются коллоидами и обладают способностью поглощаться хлопчатобумажным волокном без предварительной протравы. Избирательная способность в этом случае проявляется очень ярко, так как другие красители имеют к хлопчатой бумаге очень слабое сродство, и в то же время они сильно окрашивают другие ткани, например, шерсть или шелк, протравленные или нет, безразлично.

**Мыла.** С адсорбцией мы встречаемся и в свойствах мыла. С точки зрения химической, это щелочные соли жирных кислот с большой цепью; с точки зрения практики, это вещества, растворы которых имеют способность особенно хорошо отделять приставшую к тканям пыль. Соотношение между свойствами и химическим строением мыла на первый взгляд незаметно; поэтому объяснение свойств мыла могло быть дано только недавно, после работ W. Spring'a и Reychler'a.

Очистка, производимая намыливанием, является двойкой: химической и механической. Мы не будем здесь касаться химической стороны.

Мыльные щелоки, представляющие из себя щелоч-

ные растворы, отнимают от тканей все загрязняющие их вещества, растворимые в воде или в щелочах. Что касается жирных пятен, не заключающих в себе (за исключением глицерина) веществ, растворимых в воде, в обычном смысле слова, то по отношению к ним объяснение не так просто.

Недостаточно сослаться, как это часто делают, на эмульгирующее действие щелока, так как это действие может проявиться только после того, как жир отстал от ткани и перешел в жидкость; а именно, причина такого перехода и не ясна. Для того, чтобы ее найти, а также чтобы объяснить, почему в других случаях (например, если тесто из воды и свинцовых белил месить с маслом) удаляется вода, а не масло, нам пришлось бы призвать на помощь причины сродства, стоящие совершенно вне химии коллоидов и поэтому нас здесь не интересующие.

Остается очистка физическим путем. Дело в том, что ткань, пропитанная тонкой пылью или сажой, или салом, может быть выполоскана в воде и не отдавать ей ничего, в то время как она тотчас очищается в мыльной воде.

Способность, которой обладают ткани и, в более общем случае, волокна тканей, удерживать пыль, есть характерный случай адсорбции. Частицы, взвешенные в воде, захватываются этими волокнами; таким же образом бумага окрашивается, например, тушью. Окраска, в зависимости от обстоятельств, более или менее прочна, как и при обычном крашении: она подчиняется тем же правилам, из которых самое важное заключается в том, что ее невозможно отмыть. Действие же мыла является действием замещения, которое совершенно аналогично замещению, изученному нами выше, и это действие соединено с вторичной адсорбцией. Растворы мыла на самом деле являются гидрозолями, мицеллы которых представляют из себя щелочные соли жирных

кислот. Гранула этого гидрозоля смещает с волокна загрязняющую ее частицу пыли или сажи, и освобожденная таким образом частица адсорбируется другой мыльной мицеллой, которая ее удерживает, нейтрализует и делает неспособной снова прикрепиться к ткани.

Сохранение  
реакции  
среды.

Опыт показывает, что многие биохимические реакции, например, действие ферментов, находятся в зависимости от щелочной или кислотной реакции среды и могут свободно протекать только при вполне определенной величине кислотности этой среды. Это видно из следующей таблицы, относящейся к гидролизу сахарозы посредством сахаразы дрожжей (Fernbach).

Кислотность.	Активность сахарозы.
0,0	45
0,00017	52
0,00034	60
0,00085	114
0,0017	130
0,0034	133
0,0085	130
0,017	124

Максимум с точностью до 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> устанавливается тут для  $\frac{1}{300}$  нормального раствора. Для других ферментов абсолютная величина концентрации другая, но чувствительность остается величиной того же порядка, а иногда большей величиной. Эта чувствительность встречается в более сложных случаях, особенно при росте микробов; известно, что работы Sørensen'a открыли в этом направлении самым блестящим образом целую новую главу в биологической химии.

Организмы подвержены необходимости иметь дело с жидкостями с весьма разнообразной реакцией; так пища, например, может быть и кислой и щелочной. Следовательно, необходимо, чтобы они располагали регулирующим аппаратом, который бы уничтожал или, по меньшей мере, смягчал, неудобства, связанные с неизбежными отступлениями от нормы. Эта регулирующая роль приписывается главным образом фосфатам; так как фосфорная кислота является кислотой слабой, то ее соли могут быть прибавлены к довольно значительным количествам сильных кислот, без большого изменения реакции раствора. Но эта роль может принадлежать также и коллоидам организма, так как многие из них могут энергично адсорбировать щелочи и кислоты.

Вспомним, что при малых количествах адсорбируемое вещество может адсорбироваться почти нацело: мы увидим, что, вводя небольшое количество кислоты в среду, способную адсорбировать ионы  $H$ , например, в жидкость, которая, подобно крови, находится в более или менее тесном соприкосновении со всеми клетками организма, — эта кислота тотчас же будет фиксирована, т.-е. реакция среды очень мало изменится. Следовательно, можно думать о регулирующей роли коллоидов организма по отношению к общей реакции среды; само собой разумеется, что эта фиксация кислоты некоторыми клетками не проходит без некоторого ослабления их функции так же, как адсорбция гемоглобином окиси углерода практически, в конце-концов, приводит к его разрушению.

---

## Глава VIII.

### Осмотическое давление.

#### Равновесие в растворах.

В некоторых старых руководствах по физике можно найти описание прибора, который, если его возможно было бы построить, по мнению его изобретателя, осуществил бы вечное движение.



Рис. 7.

Возьмем U - образную трубку (рис. 7); в одну ее ветвь нальем чистой воды, в другую какой-либо водный раствор с большей плотностью, чем вода, например, водный раствор глицерина. Для того, чтобы жидкости не смешивались, разделим их перегородкой, которая пусть обладает следующими свойствами: пусть она будет проницаема для воды, непроницаема для глицерина. Найдем теперь условия равновесия.

Естественно предположить (а так, именно, и думали в то время, когда был изобретен этот прибор), что равновесие будет достигнуто, когда гидростатическое равновесие будет равно с обеих сторон перегородки; т.е. когда высота столбов жидкостей в двух разветвлениях трубки будет обратно пропорциональна их плотностям. Так как чистая вода

легче, уровень с ее стороны (А) будет выше, чем на противоположной стороне (В). По тогда вечное движение осуществлено: действительно, если открыть кран на уровне среднем между А и В, вода перельется в глицерин и смешается с ним, нарушая гидростатическое равновесие. Для его восстановления понадобится, чтобы вода снова перешла сквозь диафрагму из В в А; эта вода, дойдя до уровня крана, снова перельется в В и т. д. Движение будет продолжаться вечно.

Ошибка этого рассуждения долго оставалась незамеченной; даже те, которые не желали допускать возможности вечного движения, должны были признать, что они не могут ее найти. Можно было говорить, что перегородка с требуемыми свойствами не может существовать; действительно, в то время ни одной такой перегородки не знали. Но этот пробел был заполнен Pfeffer'ом в 1877 г.; очевидно, ошибка была не в этом.

Опыт показал, что условия равновесия не таковы, как их предполагали. Мы принимали, что это равновесие является чисто гидростатическим; в действительности же, гидростатика здесь ни при чем. Вместо того, чтобы подниматься уровню воды, являющейся тут менее плотной жидкостью, поднимается, наоборот, всегда уровень раствора; следовательно, посредством крана, воду из одного колена трубки в другое перевести нельзя и опыт в предложенной форме неосуществим.

Если измерить гидростатическое давление в момент равновесия с одной и другой стороны полупроницаемой перегородки (т.-е. проницаемой для воды и непроницаемой для растворенной соли), то оказывается, что давление со стороны раствора всегда больше, чем со стороны чистой воды. Разница этих давлений носит название осмотического давления раствора по сравнению с чистой водой. Существование этого осмотического давления обнаруживается многими способами:

Первый опыт.—Возьмем опять нашу U-образную трубку с полупроницаемой перегородкой (фиг. 7); нальем в колено А чистой воды, в колено В раствора до того же уровня.

Предположим, для простоты, что плотность этого раствора будет равна плотности воды: мы имеем на это право, так как влияние плотности обыкновенно незначительно.

Хотя гидростатическое давление одинаково, равновесия не будет: вода должна перейти из А в В сквозь перегородку и уровень повысится в В и понизится в А, пока разница не будет равна осмотическому давлению раствора В по сравнению с чистой водой.

Второй опыт.—Вольем раствор в В, не наливая воды в А. В зависимости от высоты столба жидкости в В возможны два случая:

или высота столба жидкости меньше осмотического давления, и тогда ни одной капля воды не пройдет сквозь перегородку;

или высота столба будет больше осмотического давления, и вода перейдет из В в А до уровня, при котором установится осмотическое равновесие.

Третий опыт.—Сделаем из полупроницаемой перегородки, которую мы предполагаем гибкой, мешочек, нальем в него раствор и, завязав, опустим в чистую воду. Равновесие не может установиться, пока давление внутри мешочка больше, чем снаружи. Следовательно, в мешочек будет переходить вода, пока его стенки не натянутся, как у резинового шара. Избыток давления, выразившийся в механическом натяжении, и уравновесит в этом случае осмотическое давление.

Четвертый опыт (обратный третьему).—Мешочек наполнен водой и погружен в раствор. Равновесие невозможно; мешочек должен совершенно опустеть.

Все, что нам придется изучать в дальнейшем, сведется всегда к тому или другому из этих четырех опытов.

Абсолютная  
величина  
осмотическо-  
го давления.

Разберем сначала случай не ионизированных, т.-е. не проводящих тока растворов. Величина осмотического давления  $P$  выражается формулой:

$$P = K \frac{C}{M},$$

в которой:

$K$ —числовой коэффициент, не зависящий от природы растворенного вещества;

$C$ —концентрация, т.-е. число граммов вещества, растворенного в 1 литре раствора;

$M$ —молекулярный вес растворенного вещества.

Коэффициент  $K$  пропорционален абсолютной температуре; для комнатной температуры его значение в килограммах на квадратный сантиметр или в атмосферах близок к 24. Значит, если  $C = M$ , т.-е. если число граммов, растворенных в литре, равно молекулярному весу (грамм-молекула на литр), мы имеем просто

$$P = 24.$$

Все растворы, содержащие одну грамм-молекулу на литр, оказывают осмотическое давление в 24 атмосферы.<sup>1)</sup> Растворы в  $\frac{1}{10}$  грамм-молекулы, оказывают давление в 10 раз меньшее (2,4 атм., или около 24 метров воды) и т. д. Все эти числа довольно велики; если бы измерить осмотическое давление было легко (чего, к сожалению, на самом деле нет), этим способом можно было бы изучать крайние разведенные растворы, потому что жидкость, полученная, например, вливанием капли спирта в литр воды, должна иметь легко измеримое давление в 7 см.

Перейдем теперь к ионизированным или проводящим ток растворам. Мы уже упоминали об их

<sup>1)</sup> В первом приближении, что для наших целей достаточно.



свойствах (стр. 91) при изучении электропроводности гидрозолей. Здесь достаточно вспомнить, что, в то время как молекулы неионизированных соединений остаются в растворе целыми, ионизированные молекулы разделяются на куски, или ионы, заряженные электричеством. Последствия этого разрыва, с точки зрения электропроводности, были разобраны выше; с точки зрения осмотического давления, он проявляется в увеличении осмотического давления пропорционально количеству образовавшихся ионов. Пусть в случае, если соль не ионизирует, давление будет равно  $P$ ; если, при ионизации, каждая молекула даст 2, 3, 4, 5, . . . ионов, давление станет равным 2, 3, 4, 5  $P$ .

Таким образом, раствор в  $\frac{1}{100}$  грамм-молекулы  $\text{NaCl}$  на литр (2 иона,  $\text{Na}$  и  $\text{Cl}$ ) имеет осмотическое давление

$$24 \times \frac{1}{100} \times 2 = 0,48 \text{ атм.}$$

Раствор  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  в  $\frac{1}{100}$  грамм-мол. (5 ионов,  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  и четыре иона  $\text{K}$ ) имеет, при полной ионизации, осмотическое давление

$$24 \times \frac{1}{100} \times 5 = 1,20 \text{ атм.}$$

**Осмотическое давление коллоидов.** Посмотрим теперь, как будут вести себя гидрозолы с точки зрения осмотического давления, и начнем с описания экспериментального способа измерения этого давления.

Измерение осмотического давления вообще возможно лишь тогда, когда имеется в распоряжении строго полупроницаемая перегородка, т.е. проницаемая для воды и непроницаемая для растворенного вещества.

В случае гидрозольная задача несколько осложняется: интермицеллярная жидкость не есть чистая вода, она сама по себе есть раствор, так что надо принимать во

внимание два осмотических давления: осмотическое давление гидрозольа по отношению к чистой воде и осмотическое давление по отношению к интермицеллярной жидкости. Для первого понадобилось бы иметь перегородку, непроницаемую для веществ, растворенных в интермицеллярной жидкости, что чрезвычайно трудно. Для второго достаточно, чтобы стенка была непроницаема для мицелл; для этого вполне подходит коллодий, и опыт поставить очень легко. Поэтому, во всем последующем изложении, мы будем иметь в виду осмотическое давление гидрозольа по отношению к его интермицеллярной жидкости. Кроме того, на практике эта жидкость содержит так мало растворенного вещества, что часто ее можно принять за чистую воду.

Для того, чтобы измерить осмотическое давление гидрозольа достаточно поместить этот гидрозоль в мешочек

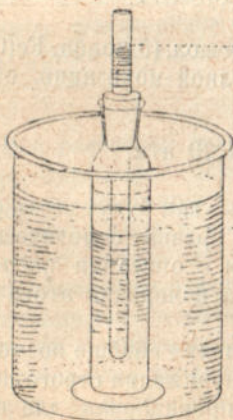


Рис. 8.

чек из коллодия, прикрепленный к стеклянной трубке; для этого подходит трубка с диаметром от 10 до 15 мм. Заранее, путем фильтрования, готовят некоторое количество интермицеллярной жидкости, которая, конечно, должна быть совершенно свободна от мицелл, и в эту жидкость погружают мешочек (рис. 8); наконец, все ставят в термостат. Постепенно уровень гидрозольа повышается и достигает определенной, вполне устойчивой границы. В этот момент разница уровней жидкости внутри и снаружи трубки как раз дает меру осмотического давления.

трубки как раз дает меру осмотического давления.

Если можно а priori предусмотреть, что это осмотическое давление будет велико, можно произвести на свободную поверхность гидрозоль определенное давление воздуха, которое затем складывают с наблюдаемой разницей уровней. Каждое измерение требует, по меньшей мере, несколько часов вследствие медленного прохода воды сквозь коллоиды.

Чтобы ускорить дело, можно уменьшить диаметр трубки, доводя его вплоть до размеров капилляра, или же варьировать давление воздуха, пока не удастся найти две очень близкие величины—одну, соответствующую поднятию жидкости, а другую ее опусканию. В этом виде метод был применен Sørensen'ом, и с его результатами мы познакомимся в главе, посвященной альбумину.

Существование у гидрозолей собственного осмотического давления отрицалось, но теперь оно вполне доказано, и бесполезно возвращаться к этому спору, отошедшему в область прошлого.

#### Результаты опытов.

А priori можно было ожидать, что это давление при всех обстоятельствах окажется очень слабым. Действительно, формула, определяющая осмотическое давление (стр. 168), содержит в знаменателе молекулярный вес растворенного вещества  $M$ . Мы видели, что гидрозоль ведут себя, при всех обстоятельствах, как растворы тел с очень большим молекулярным весом (особенно с точки зрения криоскопии); следовательно, если  $M$  очень велико, осмотическое давление не должно быть очень большим, в сравнении с тем, какое наблюдается у кристаллоидных растворов (несколько десятков и даже сотен атмосфер). Из этого не следует, что оно должно быть неизмеримо мало, так как постоянный коэффициент  $K$  своей величиной является противовесом  $M$ . И действительно, осмотические давления выше 1 атмосферы были найдены для очень тонких гидрозолей (вольфра-

мовая кислота, гумми-арабик), а давления в несколько метров воды являются обычными. Как и следовало ожидать, цифры чрезвычайно меняются от одного коллоида к другому, или даже от одного препарата к другому для одного и того же коллоида в тех случаях, когда в них различны размеры мицелл. Гидрозоли с большими мицеллами (железистосинеродистая медь, сернистый мышьяк) обыкновенно не могут развить давления больше нескольких сантиметров воды. Наиболее интересным моментом являются тут изменения в зависимости от концентрации. Для кристаллоидов давление просто пропорционально концентрации.

Эта пропорциональность, в сущности, строго соблюдается для очень разбавленных растворов; она лишь приблизительно даже для концентрированных растворов, например, для раствора сахара, содержащего 300 грамм на литр. С некоторым приближением применяют закон пропорциональности к так называемым нормальным растворам, содержащим грамм-молекулу в 1 литре, а также к растворам порядка концентрации в 100 грамм растворенного вещества на 1 литр.

В коллоидных растворах соотношения не так просты. Есть случаи, где пропорциональность остается в силе (красное Конго), но подобные случаи немногочисленны. Чаще осмотическое давление увеличивается быстрее, чем концентрация. Вот, например, цифры, относящиеся к гидрозолу гидрата тория:  $P$  — осмотическое давление в сантиметрах воды,  $c$  — концентрация в ‰ сухого остатка. Цифры третьей строки дают отношение  $\frac{P}{C}$ , которое для кристаллоида было бы постоянным:

$C$	. . . . .	0,56	0,97	1,75	2,7	4,0
$P$	. . . . .	1,3	4,7	11,5	24	43
$\frac{P}{C}$	. . . . .	2,3	4,8	6,5	9	10,7

Отношение  $\frac{P}{c}$  быстро увеличивается с концентрацией.

Следующий ряд цифр относится к раствору нитро-клетчатки в ацетоне; единицы те же:

C	. 1,116	0,365	0,833	1,88	4,62	10,63	14,1
P	. . 0,62	2,68	8,0	25,4	105	502	963
$\frac{P}{c}$	. . 5,3	7,0	9,6	13,5	22,7	47,2	68,3

Отношение  $\frac{P}{c}$  вместо того, чтобы быть постоянным, меняется от 1 до 13.

В исключительных случаях, может оказаться, что давление возрастает медленнее, чем концентрация. Подобный случай был замечен Sørensen'ом с раствором альбумина. Из всего этого видно, что явления тут далеко не так просты, как в случае кристаллоидов; здесь снова сложная структура коллоидов дает себя знать в сложности их свойств.

Если выразиться, как это является удобным, об этих свойствах на обычном языке (на языке, на каком говорят о кристаллоидах), мы скажем, что молекулярный вес коллоида может быть независимым от концентрации, может возрастать с концентрацией или убывать с концентрацией. Одно и то же вещество, как альбумин, может, в зависимости от условий, вести себя тремя различными способами; к счастью, имеются только три возможных способа.

Можно предугадать, что теория, которая должна дать отчет обо всех этих фактах, не должна быть проста. К тому же она еще пока далеко не полна: следовательно, имеется достаточно оснований, чтобы не обсуждать ее здесь в подробностях. Но, наоборот, совер-

шенно необходимо указать ее основы, равным образом указать некоторые ее результаты, которые должны быть известны для понимания дальнейшего.

**Теория осмотических явлений в гидрозолях.**

После всего того, что мы видели, мицелла со всех точек зрения представляется нам в виде группы из одного большого комплексного иона (гранулы) и определенного количества обыкновенных ионов (свободных ионов), которые его сопровождают.

С другой стороны, ионизированная молекула, разделившаяся на  $N$  ионов, оказывает, как мы видели, осмотическое давление в  $N$  раз большее, чем неионизированная молекула.

Следует ожидать, что то же будет и с мицеллой; если она состоит из гранулы и  $N$  свободных ионов, она окажет такое же осмотическое давление, как  $N + 1$  неионизированных молекул, при чем гранула ведет себя здесь, как обыкновенный ион.

Следовательно, если мы обладаем средствами определить число мицелл на единицу объема и число ионов, образуемых каждой мицеллой, произведение этих двух чисел непосредственно даст нам осмотическое давление, потому что мы знаем, что  $6,3 \cdot 10^{23}$  неионизированных молекул (число Авогадро) в литре производят давление в 24 атмосферы. Все сводится, таким образом, к определению числа мицелл и числа ионов, отвечающих каждой мицелле. Эти определения возможно осуществить, по крайней мере, приблизительно, при помощи электрических измерений, и можно надеяться получить приблизительно величину того, что мы могли бы назвать теоретическим осмотическим давлением. Эта величина была бы равна наблюдаемому давлению, если бы теория была бы совершенна и если бы в опытах не было ошибок.

На деле она всегда больше, как это видно из следующей таблицы, которая дает отношение наблюдаемого давления к вычисленной величине:

Вольфрамовая кислота . . . . .	0,78
Гидрат тория . . . . .	0,65
Гумми-арабик . . . . .	0,61—0,53
Гидрат железа . . . . .	0,67—0,45
Берлинская лазурь . . . . .	0,38
Железистосинеродистая медь . . . . .	0,09

Для четырех первых растворов, у которых мицеллы являются наименьшими (от 1 м.-микр. до 4 м.-микр в диаметре), совпадение удовлетворительно. Можно даже сказать, приняв во внимание все те трудности, с которыми приходится иметь дело, что теория подтверждается замечательным образом, в особенности, если иметь в виду то, что другие предложенные теории не только не опираются на какой-либо проверке, но даже не устанавливают никакой связи между электрическими свойствами и осмотическим давлением коллоидов, и если также считаться с тем, что даже для кристаллоидов, изучение которых гораздо проще, подобного рода проверка часто дает ничуть не лучшие результаты, хотя теории, на которых они основаны, являются общепринятыми.<sup>1)</sup> Совпадение гораздо хуже для коллоидов с большими мицеллами (берлинская лазурь и особенно железистосинеродистая медь). Причину надо искать как в величине мицелл, так и в том факте, что для этих гидрозолей интермицеллярная жидкость содержит еще заметное количество солей.

<sup>1)</sup> Для сентинормального раствора сернистого магния ионизация, вычисленная при помощи криоскопии, равна 0,44, тогда как, вычисленная по электропроводности, она равна 0,83 т. е. почти в два раза больше.

Не будем больше останавливаться на этих затруднениях и из всего сказанного запомним, что осмотическое давление гидрозольа зависит от электролитической диссоциации мицеллы. Интерес этого утверждения заключается в том, что оно делает для нас возможным изучение различных вариаций осмотического давления. Это изучение является делом фундаментальной важности и дает ключ к познанию многих химических и физиологических явлений.

Этот вес нельзя выразить иначе, как мы это и делали (стр. 100), как только отношением веса мицеллы к весу атома водорода. Если мицелла не была бы ионизирована, измерение осмотического давления гидрозольа непосредственно давало бы этот молекулярный вес; надо было бы просто применить выше приведенную формулу

$$P = K \frac{c}{W}.$$

Но так как, в действительности, каждая мицелла распадается на  $N$  частей, то формула принимает такой вид:

$$P = nK \frac{c}{W},$$

и нельзя узнать  $W$ , если неизвестно  $n$ , совершенно так же, как это имеет место в случае обычных электролитов. Чтобы найти  $W$ , нужны другие, более сложные эксперименты <sup>1)</sup>.

Таким образом, одно осмотическое давление (или

<sup>1)</sup> Число  $n$  меняется с разбавлением; полученный обычным путем молекулярный вес зависел бы от степени разбавления, что, конечно, является абсурдом.



криоскопия и тонометрия, которые, как известно, равнозначущи) не дает возможности определить молекулярный вес.

Это правильно даже в том случае, когда осмотическое давление оказалось бы пропорциональным концентрации. В самом деле, с теоретической точки зрения, пропорциональность означает только, что ионизация не зависит от разбавления: чтобы можно было приложить обычную формулу осмотического давления, ионизация не только должна быть постоянна, но непременно должна быть равна нулю, что противоречит факту электропроводности гидрозольей. Однако цифра, которая получается так, как это делается в случае раствора сахара, т. е. при помощи обычной формулы, выражающей зависимость между молекулярным весом и осмотическим давлением, имеет все же некоторое значение. Легко видеть, что она представляет собой низший предел настоящего молекулярного веса, определяемого так, как было указано выше. Она может дать, следовательно, лишь неполное представление и может лишь приблизительно установить только порядок искомой величины.

**Максимальное осмотическое давление.** Мы уже видели (стр. 60), что гидрозольи могут быть сконцентрированы при помощи фильтрования. Чтобы фильтрование не вызвало изменения гидрозоля, надо соблюдать ряд предосторожностей, и, в особенности, давление, под которым фильтруют, не должно быть слишком велико. Для всех гидрозольей есть предел, который нельзя преступать.

Другими словами, для каждого гидрозоля существует максимальное осмотическое давление, совместимое с жидким состоянием системы. Пока фильтрование ведут при более низком давлении, чем это последнее, можно концентрировать гидрозоль без всякого изменения его состояния; следовательно, сконцентрированный продукт может тотчас же обратно сме-

шиваться с водой или с полученной фильтрованием интермицеллярной жидкостью. Этому максимальному давлению соответствует максимальная концентрация так как обе эти величины зависят одна от другой.

Приближению к этой максимальной концентрации, предшествует внезапное и чрезвычайно быстрое возрастание вязкости.<sup>1)</sup> Это возрастание тем внезапнее, чем более однообразны между собой по своим размерам данные мицеллы. Вот, например, как изменяется вязкость гидрозоля казеина, в зависимости от концентрации:

Концентрация . . . . .	0	2,2	4,3	6,0	7,1	9,4
Вязкость . . . . .	1	1,8	3,4	6,1	8,5	23,7

Как видно, вязкость, увеличение которой при концентрации от 0 до 8 шло медленно, вдруг чрезвычайно увеличивается по мере приближения к максимальной концентрации, которая здесь приблизительно равна 10<sup>0</sup>/о; как только эта концентрация достигнута, коллоид принимает форму гидрогеля, что указывает на то, что твердость его стала значительна. Можно подумать, и такое объяснение удастся любителям простых теорий, что затвердевание является следствием взаимного соприкосновения мицелл. Ведь мицеллы представляют собою твердые частицы и, если концентрация становится достаточно большой, они занимают весь предоставленный им объем; получается масса, аналогичная по своей консистенции мокрому песку.

Но это предположение не подтверждается фактами, так как, если продолжать увеличивать давление на гидрогель, заключенный в фильтре, можно убедиться, что он продолжает выделять жидкость и сохраняет при этом равновесие осмотического давления. Для каждой величины давления, выделение жидкости

<sup>1)</sup> И, вероятно, также твердости, но это не изучено.

продолжается до известного момента, затем оно прекращается и начинается снова только, если снова увеличивать давление. Выделяющаяся жидкость все время представляет собою одну и ту же интермицеллярную жидкость без заметных изменений.

Значит, жидкость не потому затвердела, что она силою заполнилась мицеллами.

Чтобы понять то, что здесь происходит, достаточно найти соответствующее свойство у кристаллоидов.

Максимальное осмотическое давление и насыщение.

Явление, обнаруживающее существование максимального осмотического давления тем яснее, чем мельче мицеллы. Так как доказательством от противного мы принуждены были признать непрерывность перехода от обычных молекул к мелким мицеллам, то спросим себя: какие свойства кристаллоидов соответствуют максимальной концентрации и максимальному осмотическому давлению коллоида?

Из предыдущего ясно, что максимальная концентрация соответствует полному насыщению, а максимальное осмотическое давление — осмотическому давлению насыщенного раствора.

Точно так же, как гидрозоль, раствор не может быть сконцентрирован больше определенного предела без того, чтобы заключающиеся в нем соли не стали кристаллизоваться. Этот предел определяется равновесием двух противоположных сил: сродством растворителя к растворенному телу и сродством этого последнего к самому себе, т. е. его сцеплением.

Первую силу можно себе представить, как силу притяжения молекул растворителя к молекулам кристалла, а вторую, как взаимное притяжение молекул самого кристалла.

Эти притяжения еще не поддаются вычислениям, хотя за последнее время сделаны большие успехи в их

изучении. Нам пока достаточно знать, что такие притяжения существуют. Мы должны их найти в наших гидрозолях, где их существование должно проявиться подобно тому, как оно проявляется в обычных растворах.

Максимальная концентрация гидрозоля нам представляется, как равновесие между сцеплением мицелл, приводящим к их взаимному соединению, и силой притяжения между ними и растворителем, которая приводит к их рассеянию. Таким образом мы можем понятие о растворимости распространить и на коллоиды; до сих пор его относили только к кристаллоидам. Если, с экспериментальной точки зрения, растворимость коллоида не имеет ясной границы, то в большинстве случаев это зависит от неодинаковой величины мицелл гидрозоля. В самом деле, каждому размеру мицелл соответствует определенная растворимость; а потому, смесь разных по величине мицелл, не может дать ясного предела растворимости. Очевидно, этот случай представляет собою аналогию с телами, которые, как, например, парафин, состоят из ряда близких изомеров, а потому не имеют определенной растворимости.

Во всяком случае образование геля представляется нам аналогичным кристаллизации. Это является не простым умозаключением, а точным представлением, основанным на фактах. Прежде всего, нет никакого сомнения, что многие гели кристаллически. Микроскопическое исследование гелей мыла и желатинны показало, что они образуют, хотя, правда, в достаточной степени несовершенные, но все же кристаллические формы. Чаще всего в этих гелях обнаруживается присутствие очень тонких иголочек, часто лучеобразных, почти всегда собранных пучками. Если мы признаем общность такой структуры, то придем к замечательно простому представлению об имеющихся фактах. В самом деле,

сплетение кристаллических иголок может образовать связанную массу с очень малой плотностью.

Опыты M. Carles и E. Duclaux уже давно показали, что, если заставить кристаллизаться в определенных условиях с прибавлением сернистого аммония, очень слабый раствор сернистого хинина, мы получим настолько сцепившуюся массу, что она не выливается при перевертывании пробирки, хотя спутанные кристаллы сернистого хинина составляют только несколько тысячных долей общего объема. Полученная таким образом масса представляет собою подобие гидрогеля. Можно показать, что она будет тем прочнее, чем тоньше кристаллы.

Понятый таким образом гидрогель, должен представлять собою мягкую связную массу, проницаемую для воды (ультрафильтрация) и выделяющую воду под давлением; при сушке она не должна терять своей пористости. Подобное заключение подтверждено было опытами Zsigmondy над студенистым кремнеземом. Этот кремнезем образует очень рыхлый гидрогель; дающий при высушивании настолько твердую массу, что она царапает стекло и может быть принятой за плотную. Однако, наоборот, эта масса настолько пориста, что жадно поглощает значительные количества воды, растрескиваясь при этом на мелкие куски. Она вся пронизана канальцами, достаточно крупными для того, чтобы вбирать в себя не только молекулы воды, но и более крупные молекулы фуксина. Диаметр этих канальцев равен нескольким миллионным миллиметра.

Давно доказанный на опыте факт, что упругость пара гидрозоля ниже упругости пара чистой воды, находит себе объяснение в действии капиллярных сил, проявляющихся в этой пористой массе. Ограничимся указанием, что явления, обнаруживающиеся при сушении гидрозолей, послужили предметом значительного числа работ, между которыми надо назвать работы

голландского химика Van-Bemmelen'a и работы Zsigmondi и его сотрудников. Ничтожной величиной пор объясняется, почему, и при том без того, чтобы тут имело место какое-либо химическое соединение, некоторые гидрогели, например, кремнезем, могут быть совершенно обезвожены только при красном калении.

**Максимальное осмотическое давление и устойчивость.** — Главный интерес понятия о максимальном осмотическом давлении заключается в том обстоятельстве, что это давление дает меру устойчивости коллоида. Соотношение между этими величинами, как мы увидим дальше, неизбежно вытекает из теоретических соображений, и в то же оно является результатом опыта, который обнаруживает его самыми разнообразными методами.

Мы видели прежде всего, что некоторые гидрозоли могут быть выпарены и снова растворены без каких либо изменений, тогда как другие будучи приведены в твердое состояние (выпариванием или фильтрованием под слишком большим давлением), уже больше не растворяются. Опыт показывает, что первые (гумми-арабик, вольфрамовая кислота, нитроцеллюлоза, красное Конго, желатина и т. д.) имеют значительное максимальное осмотическое давление, в несколько метров водяного столба. Другие, наоборот (сернистые соединения тяжелых металлов, коллоидные металлы, железисто-синеродистые соединения), имеют гораздо меньшее максимальное осмотическое давление, не превышающее нескольких сантиметров водяного столба.

Мы видели, что диализ уменьшает устойчивость гидрозоля, каким бы образом эта последняя не определялась. Он уменьшает, в то же время, и максимальное осмотическое давление.

Так, гидрозоль окиси железа, дававший осмотическое давление более 3 метров водяного столба, по мере

удаления из него хлора, путем диализа постепенно обнаруживал осмотическое давление в 290 см., 225 см., 140 см., 160 см., 34 см., 10 см.

Мы видели также, что некоторые гидрозолы коагулировали при действии малых количеств нейтральных солей, не оказывавших химического воздействия, каков, например, хлористый натр; тогда как другие не поддавались и концентрированным растворам этой же соли. У первых было слабое максимальное осмотическое давление, у вторых очень сильное.

Можно также заметить, что гидрозолы, имеющие склонность к осаждению или к концентрации в нижних слоях жидкости, обладают низким осмотическим давлением. Как бы мы ни определяли устойчивость, она всегда связана с максимальным осмотическим давлением; это последнее представляет собою только понятие, с которым нам уже пришлось много раз встречаться, но оно имеет то преимущество, что может быть выражено числом.

**Устойчивые и неустойчивые коллоиды.** На устойчивости коллоидов старались построить их классификацию. Едва ли надо указывать, что такая классификация была иллюзией. Слово „устойчивый“, выражает только свойство определенного коллоида, находящегося в данном сосуде. Оно не характеризует какого-либо сорта коллоидов потому, что, например, в серии гидратов железа есть и очень устойчивые и неустойчивые золи.

Слова „устойчивый“ и „неустойчивый“ могут только употребляться подобно словам „большой и малый“, „легкий и тяжелый“, только в видах общего определения. Некоторые опыты надо производить с устойчивыми, другие с неустойчивыми гидрозольями подобно тому, как, если нам нужна наковальня мы ее берем тяжелую, а если нам нужен пуховик, мы его берем легкий, но строить на этом признаке естественную классификацию столь же

бесполезно, как классифицировать зоологические породы по росту, помещая в один класс животных одной величины.

Старались также разделить коллоиды на гидрофильные и гидрофобные, или на суспензии и эмульсии, но и эта классификация не приносит никакой пользы. Время подумать о классификации коллоидов наступит только тогда, когда для этого мы будем обладать основаниями, покоящимися на чем-либо ином, а не на их одном только внешнем виде.

**Устойчивость и величина мицелл.** В общем случае устойчивость, измеряемая по максимальному осмотическому давлению, для одного и того же коллоида тем больше, чем мельче его мицеллы. Но это верно только по отношению к гидрозолем одного и того же вещества, например, к гидрозолем гидрата окиси железа.

Для различных коллоидов разница может быть очень значительная, если ионизация мицелл различна. Наиболее замечательный случай представляют собой гидрозолы золота. Среди них есть такие, у которых частички чрезвычайно малы, а между тем они показывают максимальное осмотическое давление всего в несколько дециметров водяного столба. Эти частички, как мы видели, кристалличны и, во всяком случае, плотны. Их активная часть и ионизация должны быть очень малы или же их сцепление очень велико. Мы еще не можем сделать выбора между этими двумя предположениями, потому что почти не имеется соответствующих экспериментальных данных. Изучение металлических гидрозолей затруднительно из-за их неустойчивости; но при хорошей технике можно будет его довершить.

**Факторы, изменяющие устойчивость.**

Так как устойчивость коллоида находится в связи с осмотическим давлением, то все факторы, понижающие это последнее, уменьшают и устойчивость. В свою



очередь, осмотическое давление связано с числом мицелл и с их ионизацией.

Число мицелл мало изменчиво, даже когда превращения коллоида значительны. По Sven Odén'у, если заставить гидрозоль серы коагулировать, прибавляя хлористого натра, и снова растворить коаголит в том же объеме дистиллированной воды, то мы, в пределах ошибки опыта, найдем то же число частичек, что и до коагуляции. Следовательно, все зависит от ионизации мицелл. Если мы предположим, что можем изменять ионизацию от действительного ее значения до нуля, то при этом одновременно должна будет уменьшаться устойчивость коллоида от некоторой величины до минимума, который может быть достаточно мал для того, чтобы могла происходить коагуляция под действием самых разнообразных сил, роль которых мы разберем ниже.

Таким, именно, образом надо толковать опыты Burton'a, показывающие, что при прибавлении все возрастающих количеств некоторых веществ, устойчивость коллоида уменьшается и достигает минимума в изо-электрическом пункте, т.е. в такой точке, где мицеллы не передвигаются в электрическом поле. А раз они не передвигаются, то, следовательно, в этом пункте они не ионизированы. Таким простым образом объясняется минимальная устойчивость коллоида в этом пункте. Факты, установленные Burton'ом, не только не приводят к какому-либо основному закону, как это утверждали, но являются только частным случаем приложения одного более общего закона.

Надо настаивать на таком объяснении по следующим соображениям: коллоидная химия загромождена рядом законов, что характерно для всякой науки, находящейся еще в зачаточном состоянии. Главная заслуга предлагаемой здесь мицеллярной теории состоит в том, что она собрала эти законы и выяснила их общее

происхождение. Эта теория, может быть, неполная, приблизительная, даже в некоторых пунктах ошибочная, но все же единственно только она дала общий план науке о коллоидах. Все до сих пор найденные законы укладываются в нее, находя свое настоящее значение.

Факторы, изменяющие ионизацию мицеллы, многочисленны. Они могут быть просто физические: ионизация может изменяться с температурой, уменьшаться (общий случай) или увеличиваться (случай желатины). Она может изменяться от прибавления какого-либо вещества, даже не электролита. Например, прибавление алкоголя или ацетона, в общем, уменьшает ионизацию точно так же, как в случае растворов электролитов. Хотя и не имеется соответствующих измерений, можно все же предполагать, что уменьшение ионизации будет тем сильнее, чем слабее ионизирующая способность прибавляемой к гидрозолю жидкости. Поэтому ацетон будет обладать более сильной способностью осаждать, чем алкоголь, который, в свою очередь, будет активнее глицерина. Другая причина, могущая изменять ионизацию, это присутствие в интермицеллярной жидкости ионов того же характера, что и свободные ионы мицеллы. Когда две соли, имеющие одинаковые ионы, одновременно растворены в одной жидкости, присутствие одной соли уменьшает ионизацию и растворимость другой.

Нет оснований думать, что в случае коллоидов дело обстоит иначе. Например, ионизация гидрозоля железа, имеющего свободный внешний ион хлора, уменьшается от прибавления щелочного хлорида.

Вспомним, что мы определили понятие о растворимости коллоида так же, как в случае кристаллоида. Следовательно, те же факторы должны влиять в обоих случаях, и произведение растворимости должно существовать как для тех, так и для других.

Наконец, главная роль должна быть приписана

изменениям химического характера, ареною которых может служить активная часть мицеллы, в частности, замещением свободных ионов мицеллы другими атомами из реагирующих тел. Важное значение таких замещений мы уже отметили в начале этого труда по отношению к коагуляции. Явления адсорбции, происходящие на поверхности мицеллы, также могут иметь большое значение, потому что они изменяют поверхность мицелл, что неизбежно влечет за собою изменение ионизации. Нам здесь не важно знать, имеют ли эти явления адсорбции физическую или химическую природу, уменьшаются ли они при замещениях или двойных разложениях или нет. Мы можем только констатировать, как достоверное, независимо от каких-либо гипотез, что прибавление какого-либо вещества к гидрозолю вызывает, вследствие адсорбции этого вещества на поверхности мицелл, изменение их поверхности, а, следовательно, изменение ионизации и осмотического давления. Это изменение может быть мало или велико. Из предыдущего можно предвидеть, что при некоторых веществах оно будет очень велико.

Иными словами, мы можем сказать, что, в общем, осмотическое давление и устойчивость гидрозоля очень чувствительны к изменениям в химическом составе интермицеллярной жидкости и гидрозоля. Это характерно только для коллоидов, так как осмотическое давление, например, соляного раствора только слабо меняется от присутствия даже значительного количества другой соли.

**Исследование специфически действующих веществ.** По отношению к определенному гидрозолю мы можем распределить все химические соединения в три класса: вещества, которые увеличивают устойчивость гидрозоля; вещества, которые в малых количествах не оказывают никакого заметного действия, и вещества, кото-

рые и в малых количествах заставляют гидрозоль коагулировать.

1) Стабилизирующие вещества. Из предидущего вытекает, что стабилизирующими будут те вещества, которые входят в состав активной части мицеллы или близкие к ним по своей химической функции. Так, гидрозоль гидрата железа можно стабилизировать слабым раствором хлорного железа, бромистым или азотнокислым железом или же хлористым хромом, свойства которого очень близки к хлористому железу.

Напомним только, что стабилизация этими телами объясняется просто увеличением активной массы мицелл. Их надо употреблять в очень малых количествах, так как в больших они вызывают коагуляцию, как и любые другие соли.

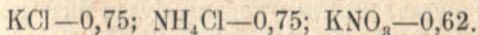
2) Вещества, не действующие в малых количествах. Это обычно щелочные соли одноосновных кислот и органические соединения, неспособные ионизировать в водном растворе. Все эти вещества, взятые в больших количествах, вызывают коагуляцию механическим путем, зависящую от действия массы, о которой речь будет впереди. Вещества, принадлежащие к этому классу, не специфичны.

3) Специфические вещества, вызывающие коагуляцию. Эти вещества уже в малых количествах вызывают коагуляцию; мы видели много таких примеров.

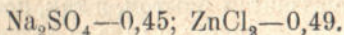
Каждому коллоиду свойственны особые такие специфические коагуляторы, что неудивительно, если принять во внимание все разнообразие химических функций коллоидов. Нет такого общего закона, который мог бы дать возможность находить такие специфические ве-

щества, но все же некоторые факты дают на этот счет указания, которые полезно знать, хотя и не следует придавать им слишком большого значения. Одно из таких указаний относится к валентности осаждающих солей. В случае, когда вещество, вызывающее коагуляцию, представляет собою ионизированную металлическую соль, его ионы могут быть одно-, двух-, трех- и четырехвалентные. Известно, что, в общем, соли с polyvalentными ионами гораздо менее ионизируют, чем соли с monovalentными ионами. Это, например, показывает следующая таблица, дающая степень ионизации некоторых солей в нормальном растворе:

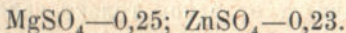
Одновалентные ионы:



Одно- и двухвалентные ионы:



Двухвалентные ионы:



Так как мицелла представляет собою соль с большим многовалентным ионом (гранула), то ее ионизация будет тем слабее, чем большей валентности будут ее свободные ионы. И если, вследствие адсорбции или химического перемещения, одновалентные свободные ионы мицеллы заместятся многовалентными ионами, надо ожидать уменьшения осмотического давления и устойчивости по двум причинам: во-первых, потому что при ослаблении ионизации ослабеет, уменьшится и осмотическое давление, так как оно пропорционально числу ионов; во-вторых, при замещении двух или трех одновалент-

ных ионов одним, двух или трехвалентным, число ионов уменьшится, что повлечет за собою новое уменьшение осмотического давления, так как электрический заряд иона несколько не влияет на его осмотическую роль. Оба эффекта соединятся. Представим себе, например, мицеллу коллоидного соединения из гидрата окиси железа с хлорным железом состава  $B\text{Cl}_{13}$ , где В—гранула, нейтрализованная двенадцатью свободными ионами хлора. Осмотическое давление, пропорциональное общему числу ионов, будет равно 13. Заменим Cl на  $\text{SO}_4$  и предположим, что ионизация уменьшится на одну треть: из шести ионов  $\text{SO}_4$ , необходимых для замещения 12 Cl, только два останутся свободными и тогда осмотическое давление упадет до 3, т. е. станет меньше  $\frac{1}{4}$  первоначального. Поэтому можно предвидеть, что, в общем, соли с многовалентными ионами будут оказывать более сильное осаждающее действие, чем одновалентные и разница будет тем значительнее, чем выше валентность.

Это подтверждается опытом, и так, несомненно, надо толковать закон, которому в начале изучения коллоидов придавали большую общность. Согласно этому так называемому закону, способность данного иона вызывать осаждение зависит от одной только валентности, т. е. все ионы одной валентности имеют почти одинаковую способность вызывать осаждение, и эта способность гораздо больше для двухвалентных, чем для одновалентных и еще больше для трехвалентных ионов.

Без сомнения, как общее указание, но не как закон, это правило должно быть сохранено, так как оно выражает общий смысл этих явлений. Вот, например, несколько таблиц, показывающих способность вызывать коагуляцию для некоторых солей по отношению к различным гидрозолям, то-есть, обратные величины минимальных количеств, необходимых для того, чтобы вызвать коагуляцию при определенных условиях.

## Сернистый мышьяк.

Положительные ионы:

Одновалентные.	Двухвалентные.	Трехвалентные.
NaCl . . . . . 14	MgSO <sub>4</sub> . . . . . 90	AlCl <sub>3</sub> . . . . . 780
KNO <sub>3</sub> . . . . . 14	CaCl <sub>2</sub> . . . . . 110	Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . 780
HCl . . . . . 23	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . 104	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> . . . . 750
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . . 11		

Гидрат окиси железа.

Отрицательные ионы:

Одновалентные.

Соляная кислота . . . . .	18
Азотная кислота . . . . .	20
Хлористый натр . . . . .	20
Хлористый барий . . . . .	6

Двух- и трехвалентные.

Серная кислота . . . . .	10.000
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	32.000
Щавелевая кислота . . . . .	10.000
Лимонная кислота . . . . .	40.000
MgSO <sub>4</sub> . . . . .	40.000

Железистосинеродистая медь.

Положительные ионы:

Одновалентные.

Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	10
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . . . . .	15

## Двухвалентные.

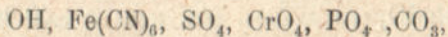
$BaCl_2$	120
$BaBr_2$	100
$MgSO_4$	120
$Pb(NO_3)_2$	120

## Трехвалентные.

Сернокислый алюминий	800
Сернокислый хром	500

Если рассматривать числа только этих трех таблиц, то покажется, что правило вполне подтверждается. Но приходится считаться с весьма многочисленными исключениями. Например, в случае сернистого мышьяка соли тяжелых металлов проявляют сильное осаждающее действие, даже если они одновалентны, и их действие почти не зависит от валентности. С другой стороны, способность четырехвалентного тория вызывать коагуляцию не больше, чем у трехвалентного цера или алюминия.

В случае железистосинеродистой меди одновалентные соли серебра, двухвалентные—меди, трехвалентные—железа проявляют почти равную способность осаживать. То же мы видим и в случае гидрата окиси железа для ионов:



валентностями: 1, 4, 2, 2, 3 и 2.

С 1

Правило валентностей должно, таким образом, рассматриваться только, как общее указание, требующее, всяком случае, проверки. Кроме того, тот факт, что коагуляция во многих случаях происходит в результате двойного разложения, показывает, что в этих случаях двойные валентности не имеет значения.

вли



Знак иона,  
вызывающего  
осаждение.

В трех вышеприведенных таблицах соли расположены то по валентности металлического, то по валентности кислотного иона. И в самом деле, в каждом отдельном случае роль обоих образующих соль ионов очень различна: обычно только один из них принимается в расчет. Мы это легко поймем, если вспомним строение мицеллы. Ведь мицелла представляет собою молекулу электролитически диссоциированной соли. Свободные ионы могут быть того или иного знака, а гранула всегда противоположного знака. Так как видимо движение только гранулы (стр. 94), то ее движением, под влиянием тока, определяется знак коллоида. Например, электроотрицательным коллоидом будет тот, гранула которого движется к положительному полюсу, а внешние ионы — к отрицательному.

Когда происходит замещение этих внешних ионов они могут быть замещены только ионами того же знака: металл — металлом, кислота — кислотой. И, стало быть, в осаждающей соли нужен ион того же знака, как и свободные ионы мицеллы, т.-е. противоположный знаку коллоида, по крайней мере, в первом приближении.

Например, в коллоидном электроположительном комплексе из гидрата окиси железа с хлорным железом свободными ионами являются ионы хлора. В осаждающей соли ионами, которые имеют тут значение, являются ионы того же знака, т.-е. электроотрицательные, и так будет во всех случаях. Поэтому можно вывести следующее правило (правило Hardy):

Ионы, обладающие коагулирующей способностью, имеют знак, обратный знаку коллоида.

Так как, с другой стороны, это те же ионы, которые удерживаются осевшим коллоидом, то это пра-

вило равносильно нижеследующему правилу, предложенному Billiter'ом:

Ионы, удержанные или адсорбированные коагулировавшим коллоидом, имеют знак, обратный знаку коллоида.

Хотя правила Hardy и Billiter'a являются гораздо более общими, чем правила, касающиеся валентности, все же они не имеют какого-либо особого приложения. Прежде всего, когда производится коагуляция действием малоактивной соли, например, такой, как NaCl, невозможно узнать, какой из ионов вызывает коагуляцию: Na или Cl; также нельзя определить, какой ион адсорбируется, так как обычно адсорбируются оба иона.

Затем, особенно в классе альбуминоидов, есть коллоиды, имеющие одновременно оба знака; со свойствами таких коллоидов мы сейчас познакомимся. Очевидно, ни одно из этих правил не приложимо к таким коллоидам. Поэтому на правила Hardy и Billiter'a надо смотреть только, как на приблизительные. В эпоху, когда они были высказаны (1900—1903 г.), эти правила вполне подтверждались и представляли собою определенный успех, но теперь, когда они являются только следствием более общей идеи, они должны быть оставлены.

Жаль, что многие химики, и особенно биологи, продолжают рассматривать правило Hardy, как правило общее и верное, выражающее окончательную истину.

Это, конечно, зависит от обнаруживающейся при всех обстоятельствах склонности человеческого ума предпочитать простые и поверхностные объяснения таким, которые требуют размышлений, и упорно придерживаться формул, даже если они уже больше ничего не выражают.

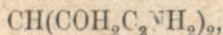
Некоторые коллоиды, называемые амфотерными, смотря по обстоятельствам, могут иметь тот или иной знак. Точнее:

Амфотерные  
коллоиды.

некоторые гранулы, смотря по реакции жидкости, в которой они находятся, могут двигаться к тому или иному полюсу. Здесь надо подчеркнуть слово гранула, так как то же выражение со словом мицелла не имело бы смысла. Определенная мицелла имеет определенное электрическое значение, но можно, исходя из некоторых гранул, составить мицеллы различных знаков, с полным изменением или частичной модификацией активной части, если присоединить к этим гранулам свободные ионы различных знаков. Например, повидимому (хотя не хватает точных экспериментальных данных), гранула гидрата железа может соединяться как с ионами хлора, образуя электроположительный коллоид, так и с ионами К или Na, образуя электроотрицательный коллоид.

В одном случае мицелла будет:  $[n\text{Fe}(\text{OH})_3\text{Fe}]\text{Cl}_3$ , в другом:  $[n\text{Fe}(\text{OH})_3\text{FeO}_3]\text{K}_3$ ; первая представляет собою хлорид, вторая — соль соответствующей кислоты железа.

Особенно часто амфотерные коллоиды встречаются между альбуминоидами, которые, в зависимости от кислотной или щелочной реакции среды, могут быть того или другого знака. Причина этого свойства не вполне выяснена, но ее можно понять, сравнивая амфотерную мицеллу с органической молекулой, имеющей две функции: кислотную и щелочную. Это сравнение тем естественнее, что между телами, обладающими такими двумя функциями, как раз находятся аминокислоты, образующие основу амфотерной молекулы альбуминоидов. Возьмем простейший пример: гликоколл  $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}_2\text{NH}_2$  имеет и кислотную и основную функцию, т.-е. он столь же легко дает гликоколлат меди



как и нитрат гликоколла  $\text{CO}_2\text{HCH}_2\text{NH}_3\text{NO}_3$ , и этим же свойством, в большей или меньшей степени, обладают его высшие гомологи

Представим себе гранулу, составленную скоплением молекул гликоколла так же, как гранула сернистого мышьяка составлена из молекул  $As_2S_3$ . Если такая гранула помещена в чистую дистиллированную воду, содержащую равное число ионов H и OH, то понятно, что ее суммарный электрический заряд будет равен нулю, т.-е. не будет избытка ионов одного знака, так как нет никаких оснований к тому, чтобы свободными ионами мицеллы явились скорее ионы H, чем ионы OH, или наоборот. Если и будут свободные ионы, то в одинаковом количестве обоих родов: мицелла будет нейтральна и не станет передвигаться при действии тока.

Поместим теперь эту мицеллу в кислую жидкость, например, в разбавленную соляную кислоту. По отношению к этой кислоте мицелла будет вести себя как основание, т.-е. ядро станет поглощать ионы H, а ионы Cl будут освобождаться (так же, как  $NH_3$  в растворе, в присутствии HCl, поглощает H, давая ион  $NH_4$  и оставляя свободным Cl). Коллоид станет электроположительным. В щелочном растворе, под влиянием того же воздействия, только в обратном направлении, он станет электроотрицательным. Другими словами, в присутствии кислоты гранула получит свойства металлического иона, тогда как в присутствии основания, она получит свойства кислоты. Таким образом, она будет амфотерной.

Для простоты, мы приняли, что в совершенно чистой дистиллированной воде достигается полная нейтральность мицеллы. Это предположение не является необходимым. Оно означает, что кислотная и основная функция гранулы имеют равную силу. На практике не всегда бывает так, и мы наблюдаем нейтральность и в слабо щелочном и в слабо кислом растворе. Это можно обнаружить, продолжая очищение диализом: вместо того, чтобы быть нейтральной, мицелла под конец получит определенный заряд. Таким образом, по Bottazzi,

альбумин кровяной сыворотки, подвергнутый полному диализу, электроотрицателен, так же, как и желатина и многие протеины.

Абсолютная нейтральность, если таковая действительно и встречается, во всяком случае, исключительна, вопреки очень распространенному мнению, обязанному своим возникновением чрезвычайной общности результатов, полученных при изучении суспензий и электризации через контакт.

Число амфотерных коллоидов достаточно велико и кроме протеинов, которые дают в этом отношении наиболее интересные примеры, и которых свойства мы изучим в главах, посвященных альбумину и желатине. Можно принять, что всякое нерастворимое в воде вещество, в достаточно измельченном виде и без определенной химической валентности, если его суспензировать в воде, может дать амфотерный гидрозоль вследствие адсорбции на его поверхности очень малых количеств ионов Н или ОН, обычно находящихся в воде. Таков, например, случай кремнезема и глинозема, которые, смотря по обстоятельствам, бывают кислотами или основаниями. Свойства этих гидрозолей, конечно, очень изменяются в зависимости от щелочности или кислотности интермицеллярной среды, т.-е. в зависимости от относительных количеств ионов Н и ОН в среде. Они будут особенно чувствительны к кислотам и основаниям. Так как число подобных гидрозолей довольно велико, то понятно заблуждение экспериментаторов, признававших специфическое действие ионов Н и ОН на все гидрозолы и на этой идее построивших замысловатые теории. Действие это—чистейшее воображение, и ионы Н и ОН действуют на солеобразные коллоиды (таковые, как например, железистосинеродистая медь или сернистый мышьяк), точно так же, как и другие одновалентные ионы К или Na. Пало совершенно отвергнуть мысль, что ионы воды, по отношению к коллоидам, вообще,

имеют действие, в основе отличное от действия других одновалентных ионов.

Чтобы покончить с амфотерными коллоидами, надо еще указать, что они особенно чувствительны к действию температуры, как и следовало ожидать. В самом деле, повышение температуры значительно повышает ионизацию воды и, следовательно, концентрацию ионов Н и ОН.

Увеличение одинаково для обоих ионов и не имело бы влияния, если бы мицелла была строго нейтральна при всех температурах. Но она не нейтральна и даже может в известный момент переменить знак. Поэтому понятно, почему устойчивость амфотерных коллоидов очень меняется в зависимости от температуры, чего в общем не наблюдается в случае синтетических коллоидов определенного знака.

Мы установили, что коагуляция происходит вследствие уменьшения осмотического давления, но мы не видели, каков тот механизм, благодаря которому это уменьшение может повлечь за собою переход гидрозоль в гидрогель, т.-е. превращение системы независимых друг от друга мицелл, подобных молекулам газа, в твердую систему.

Этот вопрос не вполне разрешен, несмотря на его большую важность и несмотря на то, что для его разрешения было предложено много теорий.

Одна из этих теорий приписывала коагуляцию уменьшению поверхности мицелл. А между тем ясно, что это уменьшение (к тому же гораздо меньшее, чем это кажется с первого взгляда) может быть только следствием, а не причиной.

Нельзя также в этом вопросе сослаться на вариации в электризации через контакт. Никогда не удавалось объяснить, каким образом уменьшение двойного слоя, окружающего мицеллу (предполагая, что такой

слой, действительно, существует), может, сам по себе заставить эту мицеллу соединиться с другими.

Шаг вперед в этом отношении был сделан Смолуховским, роль которого в теории броуновского движения известна. Коагуляция происходит вследствие притяжения, появляющегося между гранулами, когда они очень сближены. Это притяжение приписывается электростатическим силам или, по мнению других, механическим, образующимся вследствие ударов молекул жидкости о гранулы.

Теория Смолуховского имеет ту заслугу, что приводит к формуле, которая в некоторых изученных случаях оказалась в согласии с опытом. К несчастью, проверка такой формулы не может рассматриваться, как проверка гипотезы, на которой она основана: многие гипотезы приводят к такой же или подобным формулам.

Все эти теории имеют один общий недостаток: они совсем оставляют в стороне то, что должно рассматриваться, как главное.

Опыт показывает, что, если постепенно прибавлять к гидрозолу соль, вызывающую коагуляцию, явление коагуляции не происходит вдруг, без приготовления: ему предшествует уменьшение осмотического давления гидрозоля, и оно совершается только, когда осмотическое давление становится равным нулю.

Коагуляция представляет собою явную прерывность, которая соответствует некоторой точке кривой, изображающей ход изменений осмотического давления.

Это нас поощряет искать объяснение со стороны осмотических явлений. Можно представить себе дело следующим образом.

Возьмем третью форму опыта, с помощью которого доказывалось существование осмотического давления (стр. 164). Поместим гидрозоль в маленький полупроницаемый мешочек, погруженный в чистую воду. Вследствие существования осмотического давле-

ния в гидрозоль, мешочек впитывает воду и вздувается.

Что произошло бы, если бы мешочек был погружен в соляной раствор, неспособный проникать сквозь стенки? Очевидно, если осмотическое давление этого раствора ниже давления гидрозоля, мешочек вздуется. Если, наоборот, оно выше, мешочек опорожнится и гидрозоль станет концентрироваться. Он перейдет в твердое состояние гидрогеля, т.-е. будет коагулировать, если внешнее осмотическое давление будет выше максимального осмотического давления гидрозоля. Итак, мы видим, что в этих условиях простые осмотические явления могут привести к коагуляции гидрозоля. К тому же не понадобится очень концентрированных растворов, чтобы достигнуть этих результатов, так как многие гидрозоли, как мы это видели, имеют максимальное осмотическое давление в несколько десятых атмосферы, что составляет осмотическое давление сентинормального соляного раствора.

Что же произойдет теперь, если соль, растворенная в воде, куда погружен мешочек, может проникать сквозь его поры? Можно показать, что вследствие величины гранул, занимающих много места и отнимающих его у молекул соли, осмотическое давление жидкости внутри мешочка (мицеллы + производящая коагуляцию соль) будет ниже осмотического давления внешней жидкости (одна только соль, вызывающая коагуляцию). Другими словами, присутствие мицелл в этой жидкости, вместо того, чтобы увеличивать осмотическое давление, уменьшает его, как только концентрация осаждающей соли станет достаточно велика. Мешочек должен будет опорожняться и будет происходить коагуляция. В первом приближении можно принять, что явление коагуляции произойдет, когда мицелла образует меньше ионов, чем сколько их находится в том же объеме коагулирующего раствора. Возьмем пример: пусть мы имеем гидрозоль,



мицеллы которого имеют 1 м.-микр. в диаметре; предположим, что число свободных ионов равно 5; вся совокупность мицеллы представляет собою шесть ионов и занимает объем в  $10^{21}$  куб. см. Если предположить, что ионизация не изменяется от прибавления коагулирующей соли, то коагуляция должна произойти тогда, когда мы прибавим достаточно соли, чтобы в том же объеме было 6 ионов или 3 молекулы, если это солью является хлористый натр. При этом, в кубическом сантиметре будет содержаться  $3 \cdot 10^{21}$  молекул соли, а в литре  $3 \cdot 10^{24}$  или приблизительно 5 грамм-молекул, т.-е. коагуляция произойдет в насыщенном растворе. Этот случай почти такой же, какой имеет место при наименее диализированных гидратах окиси железа.

Для мицеллы с диаметром в десять раз большим, содержащей то же число свободных ионов, количество нужной для осаждения соли будет равно только тысячной доле указанного выше количества или 2 дециграммам на литр. Отсюда видно, с какой быстротой уменьшаются числа при увеличении самой мицеллы.

Такое представление о явлении коагуляции является в настоящее время единственным, которое объясняет огромное влияние величины мицеллы на устойчивость коллоида, и которое объясняет также влияние ионизации мицеллы и равным образом объясняет тот факт, что неэлектролиты имеют обычно меньшую способность вызывать коагуляцию, чем электролиты, хотя эта способность не равна нулю, как это часто думают. Однако, не надо видеть в этом что-либо, кроме зачатка более полной теории, которую еще никто не выставил. Для этого не хватает необходимых экспериментальных данных: неизвестно, зависит ли уменьшение осмотического давления в период, предшествующий коагуляции, от постепенного скопления мицелл, или же (по крайней мере, в начале) от уменьшения их ионизации.

**Коллоиды  
и кристал-  
лоиды.**

Из предшествующего видно, насколько теория коллоидов приближается к теории обычных растворов. На каждой странице нами руководят те же предвзятые мысли, и мы повсюду стараемся свести признаки, наблюдаемые у коллоидов, к аналогичным признакам у кристаллоидов. У коллоидов мы устанавливаем осмотическое давление, молекулярный вес, электропроводность, ионизацию, растворимость, насыщение совершенно так же, как если бы дело шло о растворе хлористого натра.

С абсолютной точки зрения, такой образ действия не может считаться удовлетворительным, так как нам неизвестна природа сил, действующих в растворе, вследствие чего мы не имеем возможности возвести теорию коллоидов на степень более совершенной доктрины, выраженной в определенной форме, каковой является математическая форма.

Нет, однако, сомнения, что очень интересно было бы во всяком случае привести эту теорию к более простому виду. А так как состав обычных растворов проще, их теория также проще; материал экспериментальных данных, собранных относительно них гораздо значительнее, и их систематика более разработана, то наш образ действия может быть оправдан. Что же касается теорий, стремящихся в настоящее время окончательно объяснить коллоиды, исходя исключительно из свойств атомов, то их надо считать преждевременными уже потому, что они не могут объяснить и более простых случаев.

**Структура  
естественных  
гелей.** Словом гель мы обозначили коллоид, приведенный в твердое состояние, т.-е. получивший определенную твердость. Застывший раствор желатины, простокваша или самопроизвольно коагулировавший гидрозоль кремнезема, представляют собою гели.

Гели желатины и кремнезема очень похожи по внешнему виду, но их свойства различны. Коагулиро-

вавший кремнезем при высушивании превращается в твердую массу, не переходящую при прибавлении воды в первоначальный гидрозоль или гидрогель потому, что она не разбухает в воде. Мы скажем, что гидрогель кремнезема необратим. Наоборот, гель желатины может быть выпарен и совершенно высушен, не теряя способности разбухать в воде и растворяться при нагревании. Это обратимый гель.

Разбухание желатины и подобных ей веществ в воде и соляных растворах послужило предметом значительного числа работ, не выяснявших, однако, вполне данного вопроса. Повидимому, темнота, царящая в этой главе коллоидной химии, зависит от слишком простого представления о строении естественных гелей, как растительных, так и животных.

Мы приписали необратимым гелям строение из сплетенных кристаллических иголочек, удерживающих вследствие капиллярности значительное количество воды.

Предположим, что эти иголочки совершенно неразтворимы; тогда такой гель будет необратимым. Совсем как в случае сжатой металлической пены, которая по прекращении давления, по тем же причинам, не принимает своего первоначального объема.

Если принять, что эластические силы, стремящиеся вернуть массе ее первоначальный объем, сохраняются при изменении геля, то силы сцепления, проявляющиеся при сближении атомов, гораздо сильнее их и препятствуют возвращению к первоначальному состоянию.

Предположим теперь, что внутренние ячейки, образованные переплетением иголочек, заключают в себе какое-либо растворимое в воде вещество, крупные молекулы которого не могут проникать сквозь стенки ячеек. В этом случае гель может быть обратимым. Если, после высушивания, его погрузить в воду, вода растворит заключенное в ячейках вещество и оно начнет оказывать на стенки осмотическое давление, стре-

мящееся их раздвинуть. Поэтому вся масса набухнет, и набухание будет тем сильнее, чем больше осмотическое давление. Поглощенная при этом вода станет разбавлять первоначальный раствор, тем самым уменьшая его осмотическое давление, т.-е. чем дальше продвинется процесс, тем слабее станет стремление к набуханию. Иначе говоря, сущность необратимого геля в том, что он образован двумя веществами: растворителем и веществом А, образующим микрокристаллы. Обратимый же гель состоит из трех веществ: растворителя, микрокристаллов А (образующих петли сетки) и растворимого вещества В (кристаллоид или коллоид), заключенного между кристаллами А.

Вариации в набухании сводятся, по крайней мере, в первом приближении, к изменениям осмотического давления вещества В.

Существование вещества В не просто предположение, но действительный факт, так как во многих случаях это вещество удалось выделить.

Повидимому, можно принять, как общее правило, что в естественных гелях А и В представляют собою одно и то же вещество, только у В мельче мицеллы. По крайней мере это, действительно так для нитроцеллюлозы, каучука и желатины.

**Пептизация.** Под названием пептизация разумеют вторичное растворение геля или коллоидного осадка. Например, осажденная железисто-синеродистая медь может быть пептизирована, т.-е. снова растворена при действии слабого раствора железистосинеродистого калия. Глобулин пептизируется слабым раствором хлористого натра.

Пептизация аналогична вторичному растворению соли; это явление обратное коагуляции. Соль, пептизирующая коллоид, является солью его стабилизирующей: ее главное действие заключается в восстановлении мицеллярной ионизации и осмотического давления.

В настоящее время трудно еще что-либо прибавить к этому объяснению, оно автоматически пополнится, когда мы узнаем, как происходит то, что, например, сахар или соль растворяется в воде.

Однако, не надо смешивать пептизацию с такими случаями растворения, при которых наблюдается химическое или физическое изменение вещества. Например, желудочный сок не пептизирует варенного белка, но действует на него химически точно так же, как горячая вода под давлением не пептизирует крахмала, но производит глубокое изменение его мицелл.

Слово пептизация должно относиться только к случаям, когда мицеллы остаются неизменными или, точнее говоря, когда гранула сохраняет и образующее ее вещество и свою величину.

## Г л а в а IX.

### Коллоиды в живых организмах.

Еще в начале этого нашего очерка мы видели, что живые организмы, животные и растения—состоят из коллоидов. Можно идти дальше и утверждать, что истинно живые ткани почти все без исключения коллоидальны. Но в них нередко встречаются и кристаллоиды: кровь содержит хлористый натр, моча—мочевину, молоко—лактозу, муравьи выделяют муравьиную кислоту, плоды содержат сахар и т. д.; и все они или, по крайней мере, некоторые из них, приносят какую-либо пользу, но в разных организмах эти кристаллоиды очень различны по качеству и количеству, что заставляет предполагать, что они являются побочными продуктами. В коллоидах же, образующих животные ткани, перепонки, протоплазму, ядра и т. д., наоборот, мы встречаем поразительное единообразие от одного конца лестницы живых организмов до другого. Чтобы найти причины такого различия, спросим себя: нет ли в свойствах коллоидов каких-либо особенностей, приспособляющих их к выполнению возложенной на них роли?

Вопрос можно рассматривать с двух точек зрения: с химической и с физической. С физической точки зрения коллоиды имеют два важных свойства, связанных с их мицеллярной структурой: с одной стороны—их гибкость, с другой—проницаемость для воды и растворенных в ней веществ, по крайней мере, когда их молекулы не слишком велики.

С биологической точки зрения наибольший интерес представляет проницаемость. Важность этого свойства и различных его вариаций бесполезно выяснять на примерах. Примем, что она общеизвестна и спросим только: чему следует приписать это свойство, раз мы его обнаруживаем в организмах или тканях бесспорно мицеллярного строения?

Животные и растительные перепонки представляют собою гели, в большей или меньшей степени набухшие от воды и, следовательно, в большей и меньшей степени водонепроницаемые: можно приблизительно судить об их водонепроницаемости по содержанию в них воды, за исключением, конечно, случаев, когда они обладают особыми специфическими свойствами. Сама протоплазма образует гель особенно сложного строения, ибо в ее состав входят многие вещества и они не просто перемешаны между собою, а расположены в определенном порядке.

Как мы видели, гель, прежде всего, представляет собою сетку, но ясно, что одна эта сетка сама по себе не может объяснить нам свойств перепонки. Сетка пропускает сквозь себя все, безразлично, тела, величина которых меньше ее петель, не проявляя никакой специфичности. Правда, вследствие дегидратации она может сужать или расширять свои петли но при этом она опять-таки не проявляет никакой специфичности, и надо объяснить, отчего эта дегидратация происходит. Нет разницы между живой и мертвой сеткой, но существует основное различие между живой и мертвой перепонкой.

Вот тут то мы встречаемся с третьей составной частью геля, растворимой частью, которую мы назвали В. В этом случае В представляет собою коллоид-протеин, образующий гидрозоль, и состояние набухания перепонки, как мы видели, зависит от изменения осмотического давления этого гидрозоля. Давление может быть чрез-

вычайно изменчивым от некоторого максимума до нуля, в зависимости от того, погружена ли перепонка в раствор вещества стабилизирующего, индифферентного или коагулирующего данный гидрозоль. Действие вещества является специфичным, так как оно зависит от природы вещества В. Вследствие этого, набухание и проницаемость перепонки будут специфическими ее свойствами. Понятая таким образом перепонка не представляет собой простую сетку, но сетку, петли которой сжимаются и разжимаются под действием, если можно так выразиться, автоматического механизма, и механизм этот очень тонкий и ломкий. В присутствии некоторых ядов вещество В претерпевает различные изменения. Например, необратимую коагуляцию. Отсюда становится понятным, каким образом перепонка может быть больной, может быть живой или мертвой. Заметим по этому поводу, что специфические коагуляторы, чаще всего, если не всегда, очень сильно адсорбируются мицеллами, благодаря чему, коагулируя, перепонка защищает соседние клеточки от действия того же самого яда.

Понятно, что все вышеизложенное только схема, требующая еще долгого развития, прежде чем ее можно будет рассматривать, как теорию. В действии перепонки интересна не только та сторона его, которую можно было бы назвать химической, осмотические свойства зависят также и от электрических сил, роль коих при этом является капитальной. Вопросы электрического осмоса известны биологам. Новый путь в этом направлении был открыт работами Р. Girard'a.

Мицеллярное осмотическое давление. Мицеллярное осмотическое давление является не только в свойствах мембран, но играет важную роль в функциях тканей вообще. К сожалению, по этому вопросу почти нет экспериментальных данных, так как исследования в этой области наталкиваются на большие затруднения.



Мы приписали существование осмотического давления действию активной части мицеллы. Уже одно это название подсказывает мысль, что активность мицелл, а следовательно, и заключающей их ткани, связана с существованием осмотического давления и с его величиной. Живая ткань состоит из мицелл, имеющих сильное осмотическое давление. В мертвой ткани это давление ничтожно и, уже вследствие одной этой причины, она теряет способность набухать в воде. Конечно, нельзя сравнивать без разбора две ткани совершенно различных функций и строений; нельзя, например, сравнивать осмотическое давление мозга и мускулов, но сравнение одной и той же ткани в разные возрасты — вполне возможно.

По всей вероятности, мы не удаляемся от истины, принимая, что, в общем, молодые ткани имеют более сильное осмотическое давление, чем старые. Рост организмов, повидимому, является следствием деятельности очень активных мицелл, сильно ионизированных и обладающих значительным осмотическим давлением. Мертвые ткани, наоборот, состоят из коагулировавшихся, затвердевших, собравшихся группами и дегидратированных мицелл, растворимость которых равна нулю. Между двумя этими градациями, конечно, заключаются все промежуточные случаи.

По этому старение ткани находится в зависимости от уменьшения активной части мицелл или от уменьшения их ионизации. Эти обе гипотезы отличаются одна от другой и приводят к двум различным причинам старости.

Уменьшение активной части может зависеть от изменения химической природы ядра или гранулы мицеллы. Оно может зависеть также от кристаллизации ядра. Мы видели, что многие коллоиды неустойчивы. Их атомы не сгруппировались в окончательном порядке, но расположились наспех в каком-то временном провизорном

порядке, который весьма медленно развивается, постепенно принимая окончательное строение.

Такая причина внутреннего старения является неизбежной: в самом деле, если гранула не несет в себе самой неизвестной нам силы к возрождению, то перерождение мицелл, а следовательно, тканей и, наконец, всего организма становится естественной необходимостью.

Уменьшение ионизации мицеллы, наоборот, зависит от внешних причин, ибо оно вызывается действием специфических коагуляторов, которые мы можем назвать ядами, и которые способны вызвать необратимые превращения мицелл, равносильные их перерождению. Этот взгляд по существу идентичен с теорией Мечникова, рассматривающей старость, как результат продолжительной интоксикации. Общей причиной интоксикации является адсорбция мицеллами всех вредных веществ, которые циркулируют в организме, и которых он не может достаточно быстро удалить. В результате такой адсорбции должно уменьшиться осмотическое давление.

С точки зрения коллоидной химии все вопросы, касающиеся старости, сводятся к одному вопросу, который, конечно, еще не может быть в настоящее время нами разрешен: возобновляются ли непрерывно мицеллы в организме или же они остаются всегда неизменными?

Как мы видели, мицелла или, по крайней мере, ее гранула представляет вполне определенное и ограниченное физическое тело. Вопрос, какова продолжительность жизни мицеллы, не является абсурдным. Наоборот, было бы абсурдом вести споры по этому вопросу, так как мы можем по этому поводу высказывать только одни гипотезы.

В общем, надо сказать, что вопрос о мицеллярном осмотическом давлении, несмотря на весь интерес, который он представляет для физиологии и медицины, еще

недостаточно изучен, вероятно, вследствие отсутствия соответствующей экспериментальной техники.

Было сделано не мало попыток измерить общее осмотическое давление клеточек: достаточно назвать по этому поводу классические исследования de-Vries'a касающиеся изотонии и давшие столь ценные результаты. Позднее, эти результаты были весьма расширены, и теперь известно, что осмотическое давление клеточного сока, зачастую является весьма значительным, достигая иногда 30 атмосфер. Но такие большие числа получены только для плодов или для тканей, содержащих значительные количества кристаллоидов, и они не могут дать представления об осмотическом давлении, мицеллярном.

Одним из наиболее важных факторов здоровья организма является, без сомнения, равновесие воды между различными его органами. Каждая ткань выполняет свою функцию в присутствии определенного количества воды, и вариации в концентрации ткани, т.-е. в содержании сухого вещества при здоровом состоянии организма незначительны. Так, крайние пределы количества сухого вещества в литре человеческой крови колеблется от 200 до 240 гр., что в среднем составляет 10%.

Равновесие воды определяется осмотическим давлением различных тканей или, вернее, различных клеток. Всякая клетка, осмотическое давление которой почему-либо уменьшается, должна тотчас же терять часть воды; она сжимается, ее протоплазма сокращается, и жизнедеятельность затихает.

Если коагуляция протоплазмы обратима, т.-е. протоплазма имеет собственное высокое осмотическое давление, этот период замедленной жизни может быть прекращен обратным поглощением воды, которая вернет клеточке ее первоначальные свойства. Так бывает с молодыми весенними почками, выдерживающими

кратковременное высушивание. Если же высыхание почки зашло слишком далеко, и коагуляция стала необратимой, то в результате клеточка начнет постепенно затвердевать. Присутствие ядов, уменьшающих ионизацию мицелл, еще ускоряет такой процесс затвердевания.

Сопротивление тканей замораживанию также связано с величиной осмотического давления. Мы видели, что устойчивые коллоиды сопротивляются замерзанию, тогда как неустойчивые при этом необратимо коагулируют. Растения наших районов каждую зиму подвергаются действию температуры ниже  $0^{\circ}$ , а иногда, ниже настолько, что содержащаяся в них вода без всякого сомнения замерзает в лед, если она находится в них в виде соляного раствора, ибо в растениях нет таких растворов солей, которые могли бы не замерзнуть при холоде в  $25^{\circ}$ , какой бывает зимой в очень многих районах. Такая вода одинаково замерзнет, если она образует неустойчивый гидрозоль. Наоборот, если она образует неустойчивый гидрозоль с большим осмотическим давлением, то ее замерзание может быть не полным. Действительно, в этом случае прогрессивно действующий холод начнет концентрировать гидрозоль, вследствие образования кристаллов льда. Как известно, при замораживании разбавленных растворов с одной стороны образуется чистый лед, а с другой—более концентрированный раствор. Гидрозоль постепенно концентрируется, его осмотическое давление быстро увеличивается, вызывая (вследствие известных законов криоскопии) все большее сопротивление замерзанию. Следовательно, можно предвидеть, что, если холод будет не слишком велик, останется достаточное количество жидкой воды для обратного растворения мицелл.

Эти явления доступны опытной проверке, и опыт, действительно, подтвердил теоретические предположения. При замораживании устойчивого гидрозоля или соответ-

ствующего гидрогеля, наблюдаются две фазы: во время первой (близкой к  $0^{\circ}$ ) образуются кристаллы льда и мицеллы собираются в более концентрированную систему; а во время второй, по мере понижения температуры, происходит постепенное и очень медленное замерзание, так что кривая охлаждения не совпадает с соответствующей кривой для вполне твердой системы.

Эти же фазы мы встречаем при замораживании тканей. В этом случае замерзание сопровождается необратимыми явлениями, при которых осмотическое давление клеток настолько уменьшается, что они становятся дряблыми и легко теряют воду.

От таких необратимых изменений зависит, например, способность замороженного и оттаявшего мяса портиться скорее свежего. Поэтому замороженное мясо, если можно так выразиться, более мертво, чем просто охлажденное.

**Ферменты.** Является хорошо известным фактом, что ферменты встречаются в коллоидальном состоянии. Большая часть из них может обратимо коагулировать, не теряя своей растворимости. Однако, гораздо чаще наблюдается, что при повторной коагуляции и повторном растворении их активность частью уменьшается.

Обычная химия не дает удовлетворительных объяснений этих явлений, но они довольно легко объясняются с точки зрения коллоидной химии, хотя, правда, эти объяснения не обходятся без кое-какой гипотезы.

Как известно, существует два взгляда на сущность ферментов: одни исследователи смотрят на них как на определенные тела, вещества (теория ферментативных тел), другие же только как на свойства (теория ферментативных свойств). Первая теория наиболее ясна: ферменты представляют собою вещества, которые теоретически могут быть выделены в чистом виде, и которые в большей мере, чем всякие другие химические соеди-

нения, обладают способностью вызывать одним своим присутствием известные превращения, не принимая в них непосредственного участия.

Согласно второй теории нет ферментов, есть только ферментативные свойства, присущие исключительно некоторым телам и не присущие другим. Здесь полезно будет сделать некоторое сравнение. Известны многие флуоресцирующие вещества, которые, будучи освещены, сами начинают светиться каким-либо определенным светом. Так, например, флуоресценци светится зеленым светом. Если мы возьмем все тела, имеющие зеленую флуоресценцию, то (предполагая, что больше мы о них ничего не знаем), мы можем рискнуть сказать, что все они содержат одно и то же вещество; это будет теория флуоресценции-тела. Но можно также сказать, что зеленая флуоресценция есть свойство, присущее определенным телам, или, точнее, расположению определенных атомов в определенных телах. Флуоресценция таким образом представляет собой известную конфигурацию атомов. Это не тело, которое может быть выделено и помещено в отдельный сосуд, так как часть молекулы, вызывающая это свойство, неотделима от всей молекулы.

Таким же образом можно предположить, что ферментативные свойства являются результатом расположения определенных атомов в определенных телах, которые мы и называем ферментами. Если бы эти тела были обычными кристаллоидами-неэлектролитами, мы должны были бы признать, что разница между ферментативным телом и ферментативным свойством очень мала, так как всякое тело, способное принимать конфигурацию, дающую ему ферментативные свойства, мы были бы в праве назвать ферментативным телом. Но если дело касается электролитов, а, тем более, коллоидов, то разница становится, наоборот, очень значительной.

Например, разбавляя слабый раствор неэлектролита, мы не изменяем его свойств: 2 литра 5%-ой подсахаренной воды содержат столько же сахара, сколько и 1 литр 10%-ой. Но это уже будет неверно по отношению к электролиту, например, к уксусной кислоте, потому что ионизация в разбавленном растворе больше и количество молекул в нем не соответствует их количеству в первоначальном растворе. С экспериментальной точки зрения, разница станет ясна при изучении такой реакции, где проявляется кислотная функция уксусной кислоты (например, при инверсии сахара). Здесь уксусная кислота входит как катализатор, т.-е. как фермент, и мы увидим, что логическое рассуждение приведет нас к совершенно различным числовым законностям, будем ли мы рассматривать уксусную кислоту как определенное тело или как носителя некоторого свойства, а именно, свойства давать при ионизации ионы водорода.

Предположим теперь, что вместо уксусной кислоты, т.-е. простого электролита, мы имеем дело с коллоидом, представляющим собою, как мы это видели, сложный электролит. Разница между телом и свойством станет еще заметнее. В случае уксусной кислоты изменения ионизации были обратимы, когда же дело идет о коллоиде, они могут быть и необратимыми. Связь между телом и его свойством здесь очень тонка. Под влиянием небольших изменений температуры, реакции среды, концентрации и т. п. свойство может исчезнуть, тогда как тело явно не будет затронуто.

В самом деле, если ферментативное свойство принадлежит коллоиду, мы имеем полное основание предполагать, что оно присуще его активной части. Активная часть коллоида, составляющая некоторую долю всей его массы, может быть большей или меньшей величины так же, как и его ионизация, которая, в свою очередь, может изменяться вследствие явлений обменных перемещений. Если принять во внимание изменения, вызы-

ваемые разбавлением, большим или меньшим повышением температуры или более или менее кислой реакцией среды, то станет очевидным, что нет никакой надежды понять сущность ферментов, оставаясь на точке зрения теории ферментативных тел, тогда как для теории ферментативных свойств открывается широкое поле безконечно более богатых и плодотворных исследований.

Одно из преимуществ этой теории состоит в том, что она избавляет исследователя от бесполезной затраты сил на разрешение вопросов, в сущности не имеющих никакого смысла. Например, много писали о законах действия ферментов, влиянии разбавления, концентрации превращенных тел, температуры и т. д., а между тем, все эти вопросы совершенно не разрешены применявшимися до сих пор методами, т.-е. в них не найдено чего-либо общего.

И в самом деле, если мы обратимся опять к примеру, которым мы уже пользовались, мы в настоящее время уже не дерзнем изучать каталитическое действие кислоты (например, при инверсии сахара), не выяснивши заранее степень ионизации этой кислоты, так как электрохимическая теория показывает, что, именно, это является главным фактором. Изучая одновременные изменения каталитического действия и ионизации, мы приходим к общему закону, охватывающему все частные случаи. То же будет и по отношению к ферментам. Если и здесь дело ионизации имеет значение, то надо изучить одновременные изменения ионизации и ферментативного действия, а если дело в чем-либо ином, то надо начать с выяснения этого чего-то иного.

Теоретическое развитие знаний о коллоидах в настоящее время уже достаточно подвинулось, чтобы такое изучение ферментов могло быть немедленно предпринято, и на этом следует настаивать.



**Токсины,  
антитоксины  
и проч.**

Учение об этих телах еще более запутано, чем учение о ферментах. С точки зрения коллоидной химии их сущность еще недостаточно выяснена. Новые взгляды были недавно высказаны Maurice Nicolle'ем, который распространил на токсины, антитоксины и проч. понятия о грануле и активной части мицеллы. Несомненно, идея M. Nicolle'я вполне согласуется с общим смыслом явлений, но здесь мы можем только указать на ее появление и пожелать ей быстрого развития.

**Взаимное  
действие  
коллоидов.**

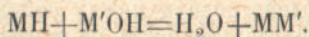
До сих пор мы рассматривали только действие обычных солей на коллоиды. Очень важно, особенно для физиологии и медицины, исследовать, что происходит, когда мы заставляем два коллоида взаимодействовать между собой. В самом деле, во многих случаях приходится прибегать к подкожным или интравенозным впрыскиваниям коллоидальных веществ (кровяная сыворотка, бактериальные культуры, органические коллоидные красители); другие невольные впрыскивания, как, например, змеиные яды, содержат также особенно активные коллоиды. Все эти вещества более или менее быстро вступают в контакт с коллоидами крови или тканей, и при этом происходят реакции, оказывающие благотворное влияние на организм или приводящие его к роковому исходу. Нет общего правила, указывающего, как будут взаимодействовать между собою два смешанные коллоиды. Иногда при этом не происходит никаких изменений, иногда же наблюдается частичное или полное осаждение.

Группируя между собою случаи одного рода, можно сделать следующие приблизительные выводы:

1) Если оба коллоида одинакового электрического знака, обычно не бывает осаждения. Легко понять причину этого: гранулы, не стягиваясь, не могут реагировать между собою, и внешние ионы, будучи одинакового

знака, не могут соединяться. Но все же понятно, что это только общее указание, потому что ничто не мешает свободным ионам одного из коллоидов вступать во взаимодействие с гранулами другого и, при такой перегруппировке, по крайней мере, один из коллоидов мог бы потерять устойчивость. Итак, осаждение при смешении коллоидов одинакового знака логически возможно, но является исключительным случаем. Так, если смешать коллоидные гидраты железа и хрома, имеющие очень близкие свойства, нет причин для коагуляции этой смеси.

2) Если оба коллоида различного электрического знака, то очень часто наблюдается осаждение, по крайней мере, при подходящих количественных соотношениях. Осаждение будет происходить всякий раз, когда свободные ионы обоих коллоидов не могут существовать одновременно; потому ли, что они нейтрализуют друг друга, или потому, что они образуют нерастворимое соединение. Например, предположим, что свободными ионами, с одной стороны, будут  $H$ , а с другой— $OH$ ; так как их совместное существование невозможно, то в смеси начнутся тотчас же перегруппировки. Формулу можно написать, как и для обычной реакции: если гранулы обозначим через  $M$  и  $M'$ , то мицеллы выразятся через  $MH$  и  $M'OH$  и всю формулу можно написать:



Гранулы, насытив одна другую, одновременно осадут.

По этой же причине гидрат железа и железистосинеродистая медь должны взаимно осажждать друг друга. И в самом деле, растворимая железистосинеродистая медь имеет особенно сильное коагулирующее действие на гидрат окиси железа.

В некоторых случаях сама интермицеллярная жидкость, которая, как мы видели, всегда содержит в рас-

творе активную часть мицелл, может иметь достаточно сильное коагулирующее действие и без вмешательства мицелл.

Во всех случаях, когда смешиваемые коллоиды известны в отдельности, возможно рассуждать о смесях, как об отдельных их компонентах, и нет ничего таинственного в наблюдаемых явлениях. Обычно, зная род и строение мицелл, можно предвидеть, что произойдет, и заранее написать формулу реакции.

Таким то образом можно дать себе отчет в замечательном явлении, которое представляют собою „зоны осаждения“. Обычно, когда два коллоида осаждают друг друга, полное осаждение наступает только при определенных количественных соотношениях. При отклонении от этого соотношения оно не полно, а при большом удалении от него оно совсем не происходит. Это показывает следующая таблица, относящаяся к смеси двух коллоидальных красок противоположного знака (азо-голубой и нейтральной красной), взятых в различных отношениях. Смешиваем равные объемы обоих растворов, из которых первый (азо-голубую) возьмем постоянной концентрации в 0,02%, а второй (нейтрально-красную) будем менять от 0,02% до 0,00125%. Знак + указывает, что осаждение происходит, а —, что оно не наблюдается.

В третьем столбце указано, какой вид имела смесь через 24 часа:

Нейтральная красная.	Осадок.	Вид смеси.
0,02 . . . . .	+ . . . . .	красная.
0,0125 . . . . .	+ . . . . .	красная.
0,0100 . . . . .	+ . . . . .	бледно-красная.
0,0083 . . . . .	+ . . . . .	бесцветная.
0,0066 . . . . .	+ . . . . .	слабо фиолетов.

Нейт.-крас.	Осадок.	Вид смеси.
0,0055	—	фиолетовая.
0,0025	—	фиолетовая.
0,00125	—	голубая.

В этом случае отношение, при котором происходит полное осаждение равно приблизительно  $10^0/0$ . Осаждение зависит от количественной химической реакции, потому что, если даже изменить концентрации, относительные пропорции обоих коллоидов, дающие полное осаждение, не изменяются.

Азо-голубая $\frac{1}{50}$	осаждается	нейтральной красной $\frac{1}{120}$ .
" $\frac{1}{120}$	"	" $\frac{1}{300}$ .
" $\frac{1}{200}$	"	" $\frac{1}{400}$ .
" $\frac{1}{400}$	"	" $\frac{1}{800}$ .

Итак, как во всякой обычной химической реакции, требуется всегда одно и то же количество нейтральной красной краски для полного осаждения одного и того же количества азо-голубой, каково бы ни было разбавление.

Вне этой узкой зоны полного осаждения, как показывает окраска жидкости, остается избыток того или другого красителя. Реакция здесь неполная, и явление довольно сложное, так как каждый коллоид, как мы это сейчас увидим, может по отношению к другому играть роль защитного. Обычно вследствие этой же не полной реакции наблюдается уменьшение устойчивости обоих коллоидов; смесь осаждается меньшим количеством нейтральной соли, чем вначале.

Так, например, найдено, что:

Гидрат окиси железа.	Число Капель раствора крахмала.	$\text{NaNO}_3$
2 куб. см. . . .	+ 0	осаждается 34 капель.
" " " . . .	+ 1	" 30 "

Гидрат окиси железа.	Число капель раствора крахмала.		Na NO <sub>3</sub>
" " "	+ 3	осаждается	20 капель.
" " "	+ 5	"	15 "
" " "	+ 10	"	10 "

Итак, мы можем заключить из приведенных фактов, что, в общем, при смешении двух коллоидов с противоположными знаками наблюдается уменьшение устойчивости, и что устойчивость зависит от относительных количеств обоих коллоидов и может одновременно аннулировать у обоих из них. Но нет никаких оснований думать, что уменьшение устойчивости будет наблюдаться во всех случаях. Ведь, мицеллы представляют собой солеобразные молекулы, а не все соли между собой реагируют.

**Защитные коллоиды.** Особенно интересен случай, когда при соединении одного коллоида к другому защищает его от коагуляции. Такое защитное действие проявляется в случае, если один коллоид устойчив, а другой нет, и особенно резко, когда неустойчивый коллоид представляет собою металлический гидрозоль.

Этот последний случай наиболее изучен. Например, один и тот же объем коллоидального серебра в смеси с различными количествами раствора крахмала следующим образом коагулирует от прибавления раствора в 5 на 1000 азотнокислого магния;

При 0,3 капли крахмала	1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> -го	3 капли	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .
" 1 капле	" "	6 "	" "
" 3 каплях	" "	9 "	" "
" 5 "	" "	12 "	" "

Действие защитного коллоида ощутительно и при чрезвычайно малых его количествах. По Zsigmondy до-

статочно не более 0,005 mg в 10 к. с. (или 0,5 mg на литр) желатины для того, чтобы защитить гидрозоль золота от коагулирующего действия хлористого натра. С этой точки зрения существует большая разница между различными коллоидами. Для защиты гидрозоли золота, по наблюдениям того же автора, нужны следующие количества различных веществ:

Желатины или казеина	от 0,005 mg до 0,1 mg
Альбумина, гумми-арабика „	0,1 „ „ 10 „
Декстрина, крахмала „	10 „ „ 500 „

Таким образом, этот метод может в некоторых случаях служить для доказательства идентичности коллоидов (метод чисел золота Жигмонди).

К сожалению, такие числа зависят от множества приводящих обстоятельств и не имеют абсолютного значения; к тому же их теоретический смысл не вполне ясен.

Защитная роль коллоидов проявляется не только при коагуляции, производимой солями, но и вообще при обратимых процессах у коллоидов.

Таким образом коллоидальные металлы в чистом состоянии необратимы, т. е., раз высушенные, они уже не могут быть растворены, но достаточно незначительных количеств желатины или альбуминоидов, чтобы, как по отношению к высушиванию, так и к замораживанию, они стали обратимы. Этим свойством коллоидов часто пользуются при приготовлении коллоидальных лекарственных средств (металлов, металлоидных соединений серы и т. д.).

Такие лекарственные средства представляют собою очень неустойчивые гидрозоль. Они не могут быть высушены и, приходя в соприкосновение с жидкостями организма должны коагулировать. Чтобы устранить эти затруднения, к ним, обычно, прибавляют каких нибудь органических веществ (например, продукты гидролиза

альбуминоидов и т. п.), благодаря чему в настоящее время защитные коллоиды получили довольно большой терапевтический интерес.

Для объяснения защитного действия мы имеем только гипотезы, но, по всей вероятности, оно зависит от адсорбции. Большие неустойчивые мицеллы конденсируют вокруг себя более мелкие и более стабильные, и все вместе они образуют новую мицеллу больших размеров. А так как свойства мицеллы, главным образом, зависят от ее поверхности, то свойства новой мицеллы станут отличаться от свойств первоначальной и будут ближе подходить к свойствам защитного коллоида.

Опыт показывает, что, как только мы имеем достаточное количество защитного коллоида, он сообщает свой электрический знак всей совокупности мицелл. Этот факт подтверждает нашу гипотезу.

Возможно также, что защитный коллоид механически мешает мицеллам другого коллоида соединяться в достаточно крупные видимые глазом хлопья образующегося коагулированного вещества. С этой точки зрения данный вопрос приобретает важное значение для физиологии и, в частности, для пищеварения. Alexander и Bullowa обратили внимание на роль защитных коллоидов при переваривании молока. Многими физиологами признано, что свертывание молока в желудке в большой стусток задерживает его быстрое переваривание, состоящее в его обратном растворении.

Поэтому, все, что может помешать образованию стустка,—полезно. Возможно, что альбумины, содержащиеся в некоторых сортах молока в большом количестве, играют здесь роль защитных коллоидов. Таким образом, мы вынуждены искать и других коллоидных веществ, могущих играть эту же роль (гумми-арабик, растительные альбуминоиды).

Другое приложение защитных коллоидов, о котором мы можем только упомянуть вскользь, это—приготовле-

ние фотографических эмульсий. Нерастворимые осадки, образующиеся в присутствии желатины, имеют зерна, совершенно отличные от осадков, образовавшихся в чистой воде. По Svedberg<sup>у</sup>, прибавление к воде  $\frac{1}{1000}$  желатины уже заметным образом изменяет образование осадка (восстановленное золото).

Поэтому все, что относится к приготовлению и назреванию фотографических эмульсий, находится в зависимости от защитных свойств коллоида, удерживающего осадок.

Защитные коллоиды было также использованы при химическом анализе. Некоторые элементы (при количественных определениях) могут быть превращены в нерастворимые окрашенные соединения, осаждающиеся на дно или делающие жидкость непрозрачной. Если же до осаждения к этой жидкости прибавить защитного коллоида, например, желатину, то осадок остается взвешенным и прозрачность среды не нарушается, а потому становится возможным применение количественных колориметрических измерений.



## Г л а в а X.

### Техника изучения коллоидов.

Изучение минеральных или синтетических коллоидов принесло огромную пользу для установления теории коллоидов. Эти коллоиды легко могут быть анализированы, а потому на них возможно детально проследить всякие изменения, связать их физические и химические свойства с их строением и, наконец, подойти к количественным соотношениям, подтверждающим теорию. Помимо этого синтетические коллоиды мало интересны и находят мало применения.

Наоборот, органические или естественные коллоиды играют основную роль в нашей жизни. Не только физиология и медицина постоянно ссылаются на их свойства, но даже многие важные отрасли промышленности (фотография, пластические вещества, кожевенное производство, крашение) основаны на них. Поэтому общее количество исследований в области коллоидов значительно; сотни работ ежегодно посвящаются альбуминоидам, ферментам, ядам, кровяной сыворотке и т. д.

Но без желания кого бы то ни было обидеть надо однако констатировать, что результаты работ относительно невелики. Многие существенные явления, каково, например, свертывание крови или молока, изучались многократно добросовестными экспериментаторами, но никто не внес ясности в эти вопросы; противоречия не

были устранены и едва какой-нибудь принцип казался определенно установленным, как сейчас же возникали новые вопросы.

Подобная неопределенность характерна для тех отраслей науки, которые еще не нашли настоящих принципов. Спросим себя, почему, исчезнув из многих глав физики и химии, такая неопределенность еще осталась в физиологической химии? Сравнение поможет нам это понять. Когда читаешь какую-либо статью об электричестве, относящуюся к эпохе до 1850 г., то часто в условиях опытов, указывается число элементов Бунзена, служивших источником электричества. В то время говорили: „этот опыт удастся при применении 24 элементов Бунзена с большой поверхностью“. Теперь же мы говорим: „этот опыт удастся с источником тока в 10 ампер и 40 вольт“. Таким образом, мы установили важные основные начала, определяющие электрический ток, т. е. константы этого тока, тогда как раньше для его определения нам служили только приходящие обстоятельства, не имеющие прямого отношения к этим константам, а потому изменяющиеся с изменением места и времени. Теперь возможно и даже необходимо согласие между всеми физиками-электриками, тогда как раньше споры между ними были, если не правилом, то во всяком случае очень частым явлением.

Беспорядок, наблюдающийся в физиологической химии, не зависит ли от того, что там тоже мы принимаем за важные признаки то, что, на самом деле, является второстепенным, не имеющим прямого отношения к истинным константам и изменяющимся с изменением места и времени? Или, другими словами, важны ли те вопросы, которыми в настоящее время занимается физиологическая химия? Предыдущие главы подсказывают нам отрицательный ответ, что мы сейчас и подтвердим на нескольких примерах.

**Характери-  
стичность кол-  
лоидов.**

Многие естественные коллоиды имеют названия. Но одного названия недостаточно, чтобы их точно охарактеризовать. Существует не единственная одна желатина, одна целлюлоза, один крахмал, но есть несколько целлюлоз, крахмалов и желатин, значительно различающихся между собой, хотя, практически, они кажутся одинаковыми.

Для классификации надо, характеризуя их главные свойства, найти те черты, которые отличают их друг от друга; это и пытались сделать, основываясь, например, на разнице температур, при которых происходят некоторые их превращения. Различные крахмалы образуют клейстер при различной температуре, а различные желатины, смотря по тому, твердые ли они или мягкие, сгущаются в студень при более или менее низкой температуре.

К сожалению, отличительные черты, на которых основывается такая классификация, только второстепенные. Например, сгущение в студень желатины происходит при тем более низкой температуре, чем слабее раствор. К тому же эти характерные черты недостаточно чувствительны и изменяются от присутствия других веществ; и наконец, чаще всего, приходится иметь дело со смесью различных коллоидов, отчего получаются средние числа, и их объяснение совершенно случайно.

По всем этим причинам обычные приемы классификации не дают возможности охарактеризовать желатину с достаточной точностью. А между тем промышленность в силу обстоятельств становится все притязательнее, и практические требования стремятся все больше и больше слиться с теоретическими.

Если конкуренция велика, как, например, в производстве фотографических пластинок, то для фабрикантов было бы, конечно, выгодно исходить из строго

определенной желатины, а такое строгое определение может гораздо лучше дать теория, основывающаяся его на существенных признаках, а не рутинная, по необходимости придерживающаяся лишь всего второстепенного. Тоже можно сказать и о производстве искусственного шелка, для которого так важны механические качества вырабатываемых им нитей. Свойства этих нитей зависят от основного, еще недостаточно точно непредвиденные определенного, коллоидного вещества, изменения которого могут причинить производству большой ущерб.

Что же касается, в частности, естественных коллоидов, то все усилия теоретических исследований должны быть направлены на следующие пункты: надо узнать, состоит ли данный коллоид из одного или нескольких родов мицелл, выделить эти мицеллы и добиться установления их физических констант.

**Такая работа необходима, и она может быть выполнена.**

Наиболее значительный успех в изучении естественных коллоидов был достигнут Sörgensen'ом, когда он показал, что альбумин яичного белка представляет собой вполне определенное тело, имеющее физические константы, как и всякая кристаллическая соль. Это единственное подтверждение, явившееся результатом важной работы, могущей служить примером точности,<sup>1)</sup> вносит больше ясности и открывает больше возможностей, чем сотни ранее написанных статей об альбумине.

С тех пор стало несомненным, что в классе коллоидов есть тела, доступные точному определению и имеющие одни и те же свойства, каково бы ни было их происхождение, т. е. что изучение живых коллоидов может быть произведено с той же строгостью, как и минеральных солей.

<sup>1)</sup> Подробности см. в последней главе.

В первом французском издании этой книги было указано, что точная характеристика желатины (взятой как пример естественного коллоида) может быть основана на измерении осмотического давления. И в это же самое время Зёренсен установил точную характеристику альбумина яичного белка, как раз при помощи измерения осмотического давления, так что, в этом случае, теория и практика как бы сошлись в одной точке.

Отсюда следует, что измерение осмотического давления важно как с теоретической, так и с практической стороны. На практике мы имеем мало чисел, могущих охарактеризовать коллоид. Это только числа, выражающие: осмотическое давление, растворимость, электропроводность. При чем измерения электропроводности трудно доступны, так как малейшие следы примесей электролита влияют на ее величину; растворимость может быть определена с достаточной точностью только в случае, если все мицеллы строго одной величины, и к тому же ее теоретическое значение еще неясно; напротив, благодаря пленкам из коллодия, осмотическое давление стало настолько доступно измерению, что по необходимости прибегают, именно, к нему.

С теоретической точки зрения осмотическое давление является величиной, дающей нам наименее неточные данные о действительном молекулярном весе, который было бы правильнее назвать мицеллярным весом. Но мы уже видели, что эти данные об осмотическом давлении сами по себе недостаточны, чтобы дать нам точный мицеллярный вес, и они должны быть дополнены сведениями об ионизации. Если же постоянно работать в одних и тех же условиях, т. е. с одной и той же интермицелярной жидкостью, то весьма вероятно, что ионизация будет одна и та же не только для мицелл одной величины (это необходимо), но и для мицелл близких по величине, и таким образом разница

в осмотическом давлении будет параллельна разнице действительных молекулярных весов.

Мы узнаем этот вес по почти постоянному фактору, который будет одним и тем же или почти одним и тем же для всех образцов данного вещества.

Такого результата мы не могли бы достигнуть никакими другими мерами, будь то измерение растворимости или электропроводности. Итак, преимущества измерения осмотического давления очевидны. Но до сих пор они не были общепризнаны, и тщательные измерения осмотического давления естественных коллоидов производились редко и относились к смесям, которые не пытались разделить.

Укажем по этому поводу на особую важность измерения осмотического давления в производстве эфиров целлюлозы. Здесь изменения величины мицелл сказываются на вязкости раствора. Все практически знакомые с этим делом знают, как важен вопрос о вязкости, и как он затрудняет нормальный ход производства. Известно также, сколько было потрачено работы до сих пор напрасно, чтобы найти причины изменения вязкости и законы этого изменения. Обычно, не без основания, такие изменения приписывались деполимеризации (т. е. изменению мицеллярного веса) или, может быть, с меньшим основанием—гидролизу. К сожалению, без помощи теоретических оснований эти термины (деполимеризация, гидролиз) представляют собою только расплывчатые понятия, которые можно оспаривать, но они станут определенными, как только для каждого образца можно будет дать средний мицеллярный вес или же получить чистые образцы с мицеллами одной величины. Такая работа в настоящее время уже начата, но достигнутые пока результаты еще слишком малы, чтобы на них останавливаться.

**Методы анализа.** Исследования жидкостей, содержащих только кристаллоиды (какова, например, морская или минеральная вода) приводят к таблицам, подобным нижеприведенной:

	на литр.
Свободная углекислота . . . . .	1,05 гр.
Бикарбонат натрия . . . . .	5,10 "
"    "    кальция . . . . .	0,46 "
Сульфат натрия . . . . .	0,29 "
Фосфат натрия и т. д. . . . .	0,69 "

Если анализ верен, нет сомнения, что жидкость полученная синтетически путем растворения в литре дистиллированной воды различных солей в количествах, указанных в таблице, будет вполне идентична с анализированной жидкостью, т.-е. будет обладать всеми ее физическими и химическими свойствами: одинаковой плотностью, показателем преломления, вязкостью, точкой замерзания и т. д. Это настолько несомненно, что ни один аналитик не стал бы проверять анализом таким образом приготовленный раствор. Мы в праве считать разрешенной задачу о получении этой искусственной минеральной воды, потому что умеем воспроизвести ее из веществ, которые могут быть получены путями и приемами, не оставляющими сомнения в составе этих веществ.

Возьмем теперь сложную органическую жидкость, например, кровь или молоко. Для упрощения отделим от крови кровяные шарики, а от молока капельки масла. У нас останется сыворотка или серум, представляющая собою сложный гидрозоль. Анализ этого гидрозоля был много раз произведен и результаты выражались следующим образом: сыворотка есть раствор многих продуктов А, В, С..., из которых каждый характеризуется определенными свойствами альфа, бета, гамма...

Продукты А, В, С, выделены из сыворотки, но это не значит, что они в ней содержались, как таковые. Утверждать это положение без достаточных оснований равносильно построению гипотезы, которая не может быть проверена. Ведь, возможно построить машину, которая с одного конца принимала бы молоко, а с другого выбрасывала бы готовый сыр, и это не означало бы, что сыр содержался в молоке..

Чтобы иметь возможность утверждать, что А, В, С... содержались в плазме, надо доказать, что, растворяя их в определенных пропорциях в дистиллированной воде, можно снова получить эту плазму с той же плотностью, с тем же показателем преломления, с той же способностью вращать плоскость поляризации, с той же вязкостью и с тем же осмотическим давлением. Этого, обычно, никогда не делают; рассуждают так, как будто это само собою разумеется, или, если позволительно так выразиться, рассуждают по кристаллоидному вместо того, чтобы рассуждать по коллоидному. Действуя таким образом, очень нетрудно ошибиться; и между причинами ошибок очевидны две следующие:

1. Превращения коллоидов не всегда обратимы.
2. Вследствие явлений адсорбции, каждый прибавленный к плазме реагент непременно изменяет химический состав содержащихся в ней коллоидов.

Прежде чем исследовать важность этих причин ошибок, заметим, что они, может быть, не всегда проявляются. Один необратимый коллоид может быть защищен другим и таким образом избежать изменения. С другой стороны, если употребленные реагенты летучи (спирт, ацетон), может случиться, что полученные соединения удерживают их в очень слабой степени. Однако, не значит быть слишком требовательным, если запросить у химиков доказательств того, что возможные причины ошибок в данном случае не действовали,



ибо химия наука точная, которая также мало довольствуется неверными рассуждениями, как и неточными весами. Не делая этого, химик рискует извлечь из своей работы ложные или, во всяком случае, сомнительные выводы.

Допущенной ошибкой можно, конечно, пренебречь, если ведется исследование химического строения гранулы, ядра мицеллы, если задаются целью, например, извлечь из мицеллы аминокислоты, входящие в ее состав, установить ее взаимоотношение с другими протеинами различного происхождения или открыть ее происхождение путем исследования, откуда взялись образующие ее материалы. Действительно, мало вероятно, чтобы нейтральные соли или спирт, примененные для осаждения, действовали на гранулу. Они изменяют или заменяют свободные ионы мицеллы, сделают ее нерастворимой; ядро не будет затронуто, и применение метода осаждения в этом случае находит себе оправдание.

Но этого не будет, если хотят количественно определить минеральные составные части изучаемого вещества; эти минеральные соединения в большей части находятся, конечно, на поверхности мицеллы, и обработка, например, серноокислым магнием, носит такой характер, что она в состоянии глубоко изменить их природу. Уже Posternak в 1901 году показал, каким серьезным источником ошибок при количественном определении азота или серы является метод осаждения серноокислым аммонием или магнием. При этих осаждениях часть соли, несомненно, увлекается и не может быть отделена промыванием; следовательно, будет найдено больше азота и серы, и Постернак вполне основательно предполагает, что разные результаты, получавшиеся у разных химиков в анализах одних и тех же соединений, может быть, имели своей причиной подобного рода адсорбцию.

Наконец, может случиться, что во многих случаях

целью исследования явится, именно, активная часть мицеллы, т. е. ее внешние ионы, или же наиболее существенная часть исследования будет заключаться, например, в определении величины самой мицеллы. В действительности, в настоящее время подобными вопросами не интересуются, и при желании придавать им важное значение можешь рискнуть показаться в глазах многих или человеком, зарывшимся в мелочах, или маньяком. Однако, между здоровой и больной тканью, почкой, задерживающей альбумин, и почкой, его не задерживающей, сердцем, правильно работающим, и сердцем, дающим перебои, существует разница, которая зависит не только от того, что один содержит больше или меньше холина или неврина. Эти различия следует искать, главным образом, в состоянии мицелл, и когда врач захочет узнать, в чем они заключаются, чтобы отсюда вывести заключения о характере тех лекарственных средств, которые следует применить в данном случае, ему придется все свое внимание обратить, именно, на активную часть мицелл. Если существуют болезни, действие которых на протоплазму тех или других из наших клеток аналогично свертыванию крови, то ясно, что не путем гидролиза протоплазмы врач разберется в происходящих в ней изменениях; этот метод ему тут ничего не откроет. Необходимо, чтобы он исследовал активную часть мицеллы, которая этим изменением глубоко затронута. Этого он достигнет, конечно, не посредством насыщения исследуемых им жидкостей сернистым магнием, ибо первое действие, которое могла бы вызвать эта соль, будет заключаться в том, что она заместит активную часть мицеллы и в больном и здоровом органе и, таким образом, приведет к одинаковому конечному результату два вещества, между которыми существовала в корне весьма глубокое различие. Если мы пожелаем бы сравнить только что снесенное яйцо с 15-ти дневным яйцом, нам не при-

шло бы в голову начать наши исследования тем, чтоб сварить оба вкнутую.

Мы можем, следовательно, сделать заключение, что применяемые в настоящее время методы анализа естественных коллоидов (осаждение и вторичное растворение) должно применять с большой осторожностью. Чтобы подвести итог вышесказанному, мы можем заметить, что они удовлетворительны с точки зрения чистой химии, но опасны, если взглянуть со стороны действительных функций тканей и клеток, т.-е. с точки зрения физиологической.

Употребляемые в настоящее время способы раз-  
деления. деления. коллоидов также основаны на осаждениях. Ценность этих способов долгое время оспаривалась. Мы можем принять как результат опыта, что они не создают каких либо новых различий, т.-е. если они извлекают из сложного гидрозоля два вещества, в гидрозоле, действительно, существовали эти два вещества; но при этом само собою разумеется, что эти два вещества могут иметь одинаковую элементарную химическую структуру и различаться только по мицеллярному весу.

Можно ли, обратно, сказать, что, если тут имеются два вещества, они непременно будут разделены? В этом можно весьма сомневаться; коагулируя, коллоид увлекает с собой обыкновенно все, что вместе с ним взвешено в жидкости, и после всего того, что мы знаем об адсорбции, трудно представить себе, чтобы могло быть иначе. Возможно, что последовательным осаждением и вторичным растворением в некоторых случаях и можно достичь довольно полного разделения; таков, повидимому, результат опытов Sven Oden'a с гидрозолью серы, содержащей мицеллы различной величины, но сам автор говорит, что отделить очень маленькие мицеллы, адсорбированные крупными, весьма трудно, и их полное отделение сомнительно.

Кроме того, есть другая причина, почему разделение фракционированным осаждением во многих случаях не удается; два различных коллоида могут обладать одинаковой устойчивостью (стабильностью) или могут быть приведены к одинаковой устойчивости уже вследствие одного только присутствия соли, применяемой в качестве коагулятора. В этом случае, очевидно, хороших результатов добиться нельзя, разве только если другая соль или другое осаждающее вещество случайно дадут возможность произвести такое разделение. Трудность в этом случае такая же, с какой мы имели бы дело в органической химии, если мы имели бы в ней только один растворитель. Ясно, что во многих случаях разделение было бы невозможно.

**Общие правила.** Главным принципом при изучении коллоидов является тот, который предписывает всегда исследовать маточные растворы после осаждения и коагуляции. Основанием для этого служит то, что эти маточные растворы обыкновенно содержат вещества, определение которых наиболее полезно для изучения коллоида, вещества, составляющие его активную часть.

Возьмем в качестве примера железисто-синеродистую медь, приготовленную как указано на стр. 17; заставляя ее коагулировать небольшим количеством хлористого бария, увидим, что вся жидкость разобьется на красные хлопья, заключающие в себе, как нам покажется, весь коллоид полностью. Однако, это не так: анализ маточных вод покажет в них присутствие калия. Следовательно, в активной части коллоида был калий. Точно также можно было бы найти хлор в растворе гидрата окиси железа (стр. 15), и совершенно ясно, что подобные результаты представляют собой явление вполне общее. Будет ли коагуляция произведена путем нагревания, действием ли спирта или какой-либо соли,— чтобы понять, что было сделано, надо всегда исследо-

вать маточные воды. Довольно любопытно, что этот принцип, введенный Van Bemmelen'ом с 1881 г., так долго оставался в полном пренебрежении; повидимому, в настоящее время со всех сторон чувствуется необходимость к нему вернуться; без сомнения, случай, чтобы оценить всю его плодотворность, не заставит себя долго ждать.

В органических коллоидах метод анализа путем замещения является единственным, который позволяет разделить вещества, составляющие активную часть от тех, которые образуют ядро. Элементарный анализ, очевидно, ничего не может дать, так как везде, он даст углерод, азот, кислород и водород в более или менее одинаковых соотношениях.

Здесь мы сделаем сводку указаний, данных по мере изложения, относительно специальной техники, применяемой к изучению коллоидов. Напомним, что для полного изучения коллоида необходимо изучение в отдельности:

Техника изучения коллоидов.

1. Химической сущности гранулы.
2. Химической природы внешних ионов.
3. Числа этих ионов.
4. Величины мицеллы.
5. Составы интермицеллярной жидкости.

К этому изучению со всей строгостью можно подойти посредством комбинирования следующих методов.

**Диализ.** Посредством диализа быстро отделяются примеси гидрозоля (т.-е. соли, не составляющие существенной части мицеллы) и гораздо медленнее те, которые составляют активную часть мицеллы. Анализ вод после диализа приводит, по крайней мере, теоретически, к определению этой активной части; во всяком случае на основании всего того, что мы видели, он необходим. Практически этот анализ труден

вследствие большого разведения; приходится работать с большими объемами жидкости. Впрочем, в этом нет действительного затруднения, если располагаешь подходящим приспособлением для сгущения в вакууме.

**Фильтрация.** Фильтрация в тех случаях, когда оно возможно (т.-е. когда мицеллы не слишком малы), дает те же результаты, как и диализ, но имеет то преимущество, что позволяет узнавать концентрацию интермицеллярной жидкости, которая извлекается как таковая; следовательно, при случае можно следить за ходом очищения. Интермицеллярная жидкость очень разбавлена, и вследствие этого изучение ее очень затруднительно; измерение электропроводности его очень облегчает, в виду большой чувствительности этого метода. Чтобы дать пример порядка величины концентрации, с какими приходится работать, приведем случай хорошо диализованного гумми-арабика, интермицеллярная жидкость которого содержит около 1 сантиграмма сухого вещества на литр.

Как при фильтрации, так и при диализе придется сталкиваться с добавочным затруднением в виде адсорбции фильтрующей перегородкой веществ, растворенных в гидрозоле. Эта адсорбция может быть значительной, и следует работать с одной и той же перегородкой как можно дольше.

**Измерение осмотического давления.** Осмотическое давление должно быть измеряемо по отношению к интермицеллярной жидкости, а не по отношению к чистой воде. Можно воспользоваться интермицеллярной жидкостью, полученной при предыдущем процессе; метод описан на стр. 167. Можно также обойтись без извлечения этой жидкости, а просто погрузить мешечек в очень малое количество дистиллированной воды; посредством диффузии эта вода примет в себя соли и станет идентичной с интер-

мицеллярной жидкостью, которую в данный момент можно было бы извлечь из гидрозоля.

Знание осмотического давления, конечно, не дает нам никаких указаний относительно химического строения коллоида; но это очень верное средство для отождествления коллоида. Два одинаковых коллоида должны при всяких концентрациях иметь одинаковое осмотическое давление. Это также способ для классификации; наконец, это наиболее чувствительный реактив на всякое изменение коллоида, — и лучший способ узнать, остался ли коллоид тем же после всех изменений, которые его заставили претерпеть, состоит в определении его осмотического давления.

**Электролиз.** Действие электрического тока тотчас определит, имеет ли гранула положительный или отрицательный заряд. Таким образом можно узнать, положительными ли или отрицательными являются внешние ионы мицеллы, что при известной уже активной части коллоида позволит написать формулу мицеллы следующим образом:  $(GR)R'$ , где  $G$  означает гранулу,  $R'$  — свободный ион, а  $RR'$  — активную часть. Определение  $G$  относится к области обычной аналитической химии. Если этот анализ выполнен, мицелла и все ее свойства теперь вполне определены с химической точки зрения.

Измерение электропроводности гидрозоля и скорости передвижения гранулы даст величину ионизации мицеллы, величину, из которой окольным путем можно вывести величину мицеллы. Ионизация сама дает меру тому, что можно было бы назвать способностью к превращениям или активностью мицеллы.

Это уже не химический, а физиологический фактор, который имеет большое значение, и которого роль может быть приравнена, например, к роли константы диссоциации в органических кислотах.

**Определение  
величины ми-  
целлы.**

Единственный точный способ основывается на применении ультрамикроскопа; но он неприменим к очень маленьким мицеллам.

Чтобы указать порядок величин, можно сказать, что мицеллы меньше 10 м.-микр. уже совершенно ускользают от наблюдения в ультрамикроскоп, а это как раз самые интересные.

Центрифугирование при применении правила Stokes'a позволяет определить величину мицеллы, если измерить скорость осаждения мицелл в центрифугируемой жидкости. Единственным неизвестным остается плотность мицелл, которую приходится принимать, равной плотности твердого остатка. Расчет предполагает, что мицеллы совершенно независимы одна от другой, поэтому следует работать с очень разведенными гидрозолями.

Предел применения современных центрифуг по отношению к мицеллам малых размеров лежит близ 10 м.-микр., т.-е. очень близко около предела, который мы имеем в ультрамикроскопе. Но центрифуги, повидимому, гораздо лучше поддаются усовершенствованиям, и возможно, что предел этот будет еще отодвинут дальше.

Для мицелл очень малых размеров в настоящее время нет другого точного метода, кроме непрямого метода, указанного на стр. 173. Этот метод дает приближенное значение, но тем более точное, чем мицелла меньше; следовательно, он очень удачно дополняет предыдущие. Попытки фильтрования через более или менее плотные коллоидные фильтры позволяют в некоторых случаях сравнить величину мицелл разных коллоидов, но адсорбция мицелл фильтрующей перепонкой делает эти данные слишком сомнительными, чтобы можно было на них полагаться.

Метод, дающий в некоторых случаях замечательные результаты, но который, к сожалению, не может иметь



общего применения, был указан Devaux. Он заключается в том, что по поверхности разливают у н и м и ц е л л я р н у ю пленку коллоидного вещества, т.-е. такую, в которой мицеллы образуют только один ряд. Толщина такой пленки равна диаметру мицеллы. Ее можно определить, измеряя величину пленки, которую образует определенное количество коллоида. Числа, полученные таким образом для яичного альбумина, близки к 2 м.-микр., что вполне согласуется с данными, полученными иным путем.

Метод применим к различным альбуминам, к казеину, пептону; с гумми-арабиком и желатиной он дает результаты гораздо менее точные.

Диффракция мицеллами X-лучей, применение которой мы видели при изучении строения (кристаллического или аморфного) гранулы этих мицелл, также в некоторых случаях может служить для определения размеров гранул, когда она кристаллична. Теория показывает, что отчетливость изображений при диффракции тем больше, чем больше размеры гранулы и может служить для определения ее величины. P. Scherger изучал таким способом гидрозоль золота и нашел для средней величины мицеллы цифру (около 2 м.-микр.), согласующуюся с измерениями в ультрамикроскопе. К несчастью, этот метод не может иметь общего значения; более того, его можно применять только к коллоиду, переведенному коагуляцией или выпариванием в твердое состояние.

Наконец, для полноты картины следует упомянуть, как о способах определения диаметра мицеллы, об изучении броуновского движения и измерении коэффициента диффузии. Первый способ, в действительности, применяется только к взвесям (суспензиям) и мог бы привести к ошибкам в случае коллоидов. Второй очень труден в применении вследствие крайне малых значений коэффициента диффузии.

**Методы раз-  
деления.**

Все вышесказанное относится к чистому коллоиду, к тому, что можно было бы называть чистым гидрозолем. Так как это исключительный случай, следует располагать методами разделения. Не будем возвращаться к методам дробного осаждения, которые мы уже раскритиковали. При следующих методах можно избежать подобной критики.

Дробное центрифугирование: техника метода понятна сама собой.

Фильтрация сквозь ультрафильтры различной плотности.

Дробная диффузия: диффузия может производиться просто в воде; в этом случае метод имеет общее применение, но требует особого прибора довольно сложной конструкции (Dabrowski). Иначе она может производиться через более или менее плотный студень (Lehmann), и в этом случае приходится опасаться явлений адсорбции. Дробная диффузия может сделаться очень хорошим методом разделения, когда будет придумана соответствующая практическая аппаратура.

Упомянем еще как о быстром, но дающем менее удовлетворительные результаты методе, о разделении посредством дробной адсорбции, основанном на том, что различные коллоиды не одинаково адсорбируются различными порошками. Возможно, что нельзя многого ожидать от этого метода в применении к естественным коллоидам; последние представляют из себя смесь веществ с слишком близкими свойствами, чтобы могло существовать большое различие в их адсорбции.

**Резюме.** Как можно видеть, изучение коллоидов вещь не простая; мы тут ничего не можем сделать. Коллоид представляет из себя соединение инертной материи и ионов; мудро, чтобы это сложное строение не отразилось на легкости его изучения.

Можно подумать, что забота о точности, проявлен-

ная в этой главе, является лишней, и что нет надобности в стольких усложнениях, и что, говоря попросту, автор перестарался.

Для тех, кто так думает, достаточно напомнить, что всеми успехами в области изучения коллоидов, мы обязаны химикам, заботившимся о точности, а не о быстроте работы. Когда Vemmelen изучал дегидратацию гелей, когда Picton и Linder определяли незначительные количества сероводорода, увлеченные сернистыми соединениями, и когда Jordis в 1904 г. обратил внимание на роль следов вещества, которые в то время всеми химиками признавались за загрязняющие примеси, тоже можно было сказать, что они обращали внимание на пустяки.

Однако, именно, из этих работ и им подобных выявилось понятие об активной части коллоида, понятие, которое можно понимать различно, но важность которого теперь ясна каждому. Нет количества, коим можно пренебречь, разве только если доказано, что им можно пренебречь.

Возможно, и этого следует желать, что изучение коллоидов упростится; но это не случится прежде, чем не будут открыты новые законы, которых еще ничто не позволяет предвидеть. А пока следует все же делать что-либо, что имеет ценность. На это двух способов нет, и следует, в конце концов убедиться, что изучение коллоидов только тогда будет действительно приносить плоды, когда его будут вести, как должно, а не как всего легче.

---

## Г Л А В А XI.

### Желатина и альбумин.

Теория, изложенная в предшествовавших главах и уже ранее названная нами электрохимической мицеллярной теорией, получила за последние годы замечательные экспериментальные подтверждения. Согласованность теории и опыта тем более интересна, что экспериментаторы, повидимому, не знали теории или, по меньшей мере, ею не руководились; таким образом, в самом деле, двумя разными путями, с двух сторон подошли к одному и тому же результату. Это произошло потому, что теория была дана в 1909 г., в эпоху, когда умы были наименее подготовлены к тому, чтобы принять электрохимическую точку зрения. Поэтому она прошла незамеченной или, если и была отмечена, то только в силу своей несуразности. С тех пор, как видно из последующего, мнение о ней сильно изменилось.

Мы рассмотрим здесь результаты опытных исследований Sørensen'a об альбумине и J. Loeb'a о желатине. Они имеют громадное значение в силу той ясности, которую они с помощью весьма простых средств внесли в вопросы, до той поры темные и запутанные. Это работы химиков, и чтобы понять их общее направление, достаточно дать несколько выдержек из сводок, данных самими авторами.

„Опыты, вкратце сообщаемые в этой статье, привели нас к результатам, которые находятся как будто в

противоречия с тем мнением, что коллоиды, в частности, желатина, не следуют классическим законам общей химии. Химики, работая с коллоидами, обычно не учитывают концентрацию водородных ионов в своих растворах желатинны, и не следует удивляться, что при таком промахе в их методе, они приходят к заключению, что обыкновенные законы общей и физической химии неприменимы к коллоидам... Желатина, как все протеины, есть амфотерный электролит, существующий в трех различных формах, в зависимости от концентрации в растворе водородных ионов... Хотя в этой статье мы не имеем намерения настаивать на двойном электрическом слое на поверхности коллоидов, мы все же можем сказать, что это явление не может быть ясно понято без знания чисто химических свойств коллоида". (J. Loeb, *Journal de Chimie physique*. 1920).

„Я считаю возможным утверждать, что, вообще говоря, растворы яичного белка ведут себя так же, как истинные растворы, или, точнее, как растворы амфолитов, растворы соединения очень сложного, амфотерного, сильно гидратированного...

Я буду говорить об яичном альбумине, водные растворы которого я рассматриваю, как истинные растворы во всех отношениях... Из этих результатов мы выводим заключение, что правило фаз Джиббса в такой же мере применимо к растворам яичного белка, как и к истинным растворам; если до сих пор это отказывались признавать, то причину этого следует искать в более или менее неправильной постановке опытов". (Sørensen, Доклад Французскому Химическому Об-ву, 13 мая 1921). Как видно, представления Loeb'a и Sørensen'a вполне согласуются с теорией, изложенной на предшествовавших страницах. Оба изыскивали аналогии между коллоидной и обычной химией и путем изучения этих аналогий им удалось добиться громадного прогресса.

## I. Желатина.

Желатина в наиболее высокой степени обладает характерными свойствами коллоидов. Она в строжайшей мере аморфна, даже по отношению к X-лучам: она не диффундирует сквозь пергаментную перепонку; осмотическое давление ее растворов очень слабо; она не летуча, совершенно нерастворима в неионизирующих органических растворителях; наконец, она коагулирует от прибавления незначительных количеств различных соединений (формалин, танин и пр.). Тем не менее, она образует прозрачные гидрозолы: это объясняется малыми размерами ее мицелл (около 2 м.-микр. или 3 м.-микр.), и, в особенности, малой разницей между показателями преломления мицелл и воды.

Из всех коллоидов желатина — самый загадочный, и ее свойства заставили много поработать воображение химиков. Самым любопытным ее свойством является набухание, которое наблюдается при помещении предварительно высушенной желатины в воду. Это набухание ограничено, если температура не превышает 30°. Никакое другое вещество не обладает в такой степени этим свойством, а большинство и вовсе им не обладает, потому что обычно всякое вещество или растворимо или нерастворимо: в первом случае оно исчезает в жидкости, во втором оно остается без изменения, между тем как желатина явственно изменяет состояние, в то же время не растворяется, как бы ни был велик объем воды. Попытаться объяснить эту способность известными нам аналогичными свойствами других тел казалось бы а priori безнадежной задачей; однако мы увидим, что можно к этому подойти без особых затруднений. Скажем теперь же, что тоже объяснение будет применимо и к каучуку, который так же как и желатина, представляет из себя необычайное

вещество; но так как он гораздо менее изучен, то, что мы сможем о нем сказать, будет заключать в себе слишком большую долю гипотетического, и будет лучше отложить его изучение на более позднее время.

Желатина, по Лёбу, есть амфотерный электролит. Следовательно, она состоит из амфотерных мицелл, в которых мы можем определить гранулу, активную часть и свободные ионы; эти ионы в зависимости от обстоятельств могут иметь тот или другой электрический заряд. О грануле нам здесь говорить нечего: ее изучение относится к области органической химии, определившей ее процентный состав, который выражается приблизительно формулой  $C_{10}H_{16}N_3O_4$ ; кетати сказать, эта формула нам ничего не говорит о свойствах желатины, и значение ее так ничтожно, что она даже не приведена в общем обзоре Лёба.

Гораздо больше мы вынесем из сделанного тоже по методам органической химии исследования продуктов гидролиза желатины, т. е. продуктов распада ее ядра; из этого исследования мы узнаем, что составными элементами гранулы желатины являются аминокислоты, среди коих лейцин и гликоколл. Амфотерный характер желатины, без всякого сомнения, объясняется амфотерным характером тех соединений, из которых она построена, и не будет преувеличением сказать, что этот характер мог бы быть предсказан, если бы опыт не обогнал теорию.

Мицелла желатины является, следовательно, одновременно и кислотой и основанием, и следует прибавить, что эта кислота, как и это основание, с физико-химической точки зрения, слабые, т. е. малодиссоциированные, как это и наблюдается в общем случае у всех аминокислот.

Чтобы понять, какова будет в этих условиях реакция желатины, мы можем рассматривать ее обе

функции, как независимые одна от другой, и изучать их в отдельности, что обуславливает предположение, что они одна на другую не влияют. Подобное допущение тем более возможно, что, как мы знаем функции аминокислот взаимно не насыщаются. Например, если мы хотим исследовать кислотную функцию желатинны, мы напишем ее формулу  $G-COOH$ , а формулу ее солей  $G-COOM$ , подобно тому, как мы пишем формулу уксусной кислоты и ее солей  $CH_3-COOH$  и  $CH_3-COOM$ .

В щелочном растворе, содержащем, например, едкий натр, желатина, очевидно, будет существовать в виде желатината натрия, в то время как в кислом, например, в присутствии хлористоводородной кислоты, более сильной в физико-химическом смысле, чем желатиновая кислота, кислотная функция последней будет свободной так же, как, в подобном случае, было бы и с уксусной кислотой.

Если мы теперь будем постепенно переходить от щелочного раствора к кислотному, путем медленного прибавления хлористоводородной кислоты, известные законы химического равновесия, которые мы применим в их обычной форме (нет причины их изменять потому только, что мы имеем дело с коллоидами), покажут нам, что в каждый данный момент будет существовать определенное равновесие между степенью кислотности раствора и той частью желатинны, которая будет тут находиться в виде желатината. В щелочном растворе эта часть будет равна единице, в кислом — нулю, и переход от 1 к 0 будет происходить не резко, а постепенно.

Общая теория коллоидов (теория основанная на опыте) говорит нам, что физические свойства этих веществ находятся в существенной зависимости от степени ионизации мицелл; так, например, эта степень диссоциации регулирует растворимость, осмотическое



давление, устойчивость и электропроводность. Известно, что диссоциация щелочных солей слабых кислот гораздо больше, чем свободных кислот. Значит, надо ожидать, что свойства щелочного желатината будут весьма отличны от свойств желатины в виде свободной кислоты, подобно тому, как свойства уксуснокислого натра очень отличаются от свойств уксусной кислоты.

Отсюда следует, и к этому то мы и стараемся подойти, как это ясно а priori, что прежде, чем изучать какое-либо свойство желатины, надо прежде всего постараться узнать, какая часть этой желатины превращена в желатинат. Нельзя получать результаты, которые имели бы значение, если изучать смесь, пропорциональный состав которой неизвестен и, кроме того, еще изменяется от одного препарата к другому.

Этот пропорциональный состав существенно зависит от кислотности растворов желатины, т. е. от концентрации ионов водорода или, наконец, от так называемого теперь  $\text{pH}$  раствора. Теория показывает нам, что нет никакой надежды что-либо понять в свойствах желатины, если не определять каждый раз на опыте  $\text{pH}$ , и можно надеяться, что если эти определения будут сделаны, достаточно будет расклассифицировать факты, чтобы все стало ясно само собой. Так оно и произошло на самом деле. До Лёба (если оставить в стороне работы Pauli и его школы, предвидевших важность образования солей в протеинах), наши знания касательно желатины представляли из себя запутанную массу фактов, относительно которых сами экспериментаторы расходились во мнениях. Лёб берет те же факты, почти с теми же методами, но каждый раз определяет  $\text{pH}$ , и тотчас, как мы увидим, все становится ясным. Выше мы указали, что желатина имеет две функции, кислотную и основную, и мы приступили к изучению изменений в кислотной функции. Изменения основной

функции в точности параллельны, и мы их проследим тем же способом, только изменив порядок терминов кислотный и щелочной. В щелочном растворе основная функция будет свободной, а в кислотном она дает начало соли желатины, например, хлористоводородной, которая также сильнее диссоциирована, чем свободное основание.

Легко можно видеть, что вариация вкислотной группе в кислой среде и в основной группе в щелочной среде имеют мало значения в сравнении с другими. Продолжив наше сравнение, мы скажем, что вариации в смеси уксуснокислой соли и уксусной кислоты в кислой среде уже не имеют значения, после того как количество кислоты достаточно для того, чтобы не осталось больше и следов соли уксусной кислоты. Следовательно, после того как достигнута ясная кислотная или щелочная реакция раствора желатины, мы можем направить наше внимание на одну из этих двух функций и пренебречь другой, так как их одновременное изучение необходимо только в переходной зоне.

В этой переходной зоне имеется одна очень интересная точка, отвечающая определенной концентрации водородных ионов; это изоэлектрическая точка, сущность которой иной раз еще бывает плохо понята. В щелочных растворах мицелла представляет из себя желатинат (мы оставляем без внимания основную группу), гранула которой несет заряд кислотного иона и в электрическом поле должна перемещаться к аноду, как оно на самом деле и происходит. Точно также, в кислом растворе, она должна передвигаться к катоду.

Раз существует непрерывный переход от одного состояния к другому, должна существовать такая концентрация ионов  $H$ , при которой гранула не будет перемещаться ни к аноду, ни к катоду. Эта точка действительно, существует и известна под именем изо-

электрической точки. Таким образом мы видим, что ее теоретический смысл чрезвычайно прост.

Эта точка отнюдь не совпадает, как одно время думали, с нейтральной реакцией воды, т. е. с тем состоянием воды, когда она содержит равные количества обоих ионов  $H$  и  $OH$ .

Так называемая теория электризации через соприкосновение, предполагающая это совпадение, следовательно, здесь не годится и должна, как и везде, уступить место мицеллярной теории, которая определяет зависимость изоэлектрической точки от относительной силы кислотной и основной функции мицеллы; на основании обычных законов электролитического равновесия. Например, по Лёбу, концентрация ионов водорода в интермицеллярной жидкости для желатины в изоэлектрической точке равна  $2 \cdot 10^5$ ; это явно кислый раствор, так как нейтральная вода имеет концентрацию близкую к  $10^7$ . Тем не менее, это очень слабо кислый раствор, так как его можно получить, если прибавить к нейтральной воде всего пол-капли нормальной кислоты; неудивительно, поэтому, что понадобились очень точные опыты, чтобы подметить эту разницу. Заметим, что этой незначительной разнице соответствуют вовсе не незначительные изменения в свойствах желатины; например, по Лёбу, набухание желатината калия, равное 45 при нейтральной реакции, падает до 20 в изоэлектрической точке, и осмотическое давление при тех же условиях меняется от 300 до 25.

Все эти изменения, необъяснявшиеся еще удовлетворительным образом ни одной теорией, не только объяснимы с точки зрения мицеллярной теории, но являются ее обязательными следствиями, за исключением числовых значений, которые эта теория еще не дает нам возможности вычислить а priori.

Однако, она позволяет нам сравнивать между собою некоторые из этих величин. Будучи кислотой, желатина

должна, как и другие кислоты, соединяться с эквивалентными количествами различных оснований; следовательно, одно и то же весовое количество желатины, переведенное в желатинат действием различных оснований, должно соединяться с эквивалентными количествами этих различных оснований, конечно, при условии, что условия реакции, т. е. РН, во всех растворах одинаковы. Это предсказание также оправдалось; в пределах ошибок опыта, найдено, что одинаковые количества желатины соединяются с одинаковыми молекулярными количествами Mg, Ca, Sr или Ba.

Тоже наблюдается, конечно, и при изучении солей желатины, формулы которых можно написать  $GCl$ ,  $GBr$ ,  $GNO_3$ ,  $GH_2PO_4$ , обозначая G повсюду одинаковое количество желатины, при условии одинаковой кислотности. Все это до того просто, что почти стыдно об этом говорить; но не надо забывать, что эта чудесная ясность явилась в результате многолетних усилий, и теперь еще не законченных, так что область, которую мы пробегаем так легко, в действительности, несмотря на свой внешний вид, скорее является полем битвы, чем цветущим садом.

Среди других результатов отметим еще несколько. Как мы видели, устойчивость мицеллы находится в зависимости от степени ее диссоциации. Она не равняется нулю при изоэлектрической точке; как иногда ошибочно утверждают, но минимальна в этой точке; тоже должно быть и с осмотическим давлением и с электропроводностью.

Все эти заключения подтверждаются опытом. Если, например, мы измеряем устойчивость по спиртовому числу, т. е. по количеству спирта, необходимому для того, чтобы вызвать осаждение, мы находим следующие результаты:

РН.	Спиртовое число.
5.4	80
5.2	25
4.7 (изоэлектрическая точка).	5 (около).
4.2	200 (порядка).

Устойчивость почти равна нулю в изоэлектрической точке. Вполне возможно, что в этой точке мицеллы взаимно насыщают одна другую, кислотная группа одной соединяется с основной группой другой. При этом образуется соль, похожая на ту, которая получается при соединении слабой кислоты со слабым основанием, как, например, уксуснокислый аммоний. Хотя эта гипотеза хорошо объясняет факты, в настоящее время мы можем ее рассматривать только как гипотезу.

Осмотическое давление желатинатов двухвалентных металлов (бария, магния) слабее, чем щелочных желатинатов. Это не должно нас удивлять: во-первых, соли двухвалентных металлов менее диссоциированы, чем соли одновалентных, а во-вторых, двум одновалентным ионам соответствует только один двухвалентный, оказывающий вдвое меньшее осмотическое давление, так как осмотическое давление иона не зависит от его заряда. Действительно, числа для 1% растворов желатинатов получаются следующие:

Желатинат Na	Осмот. давл.	270.
" NH <sub>4</sub>	" "	200.
" Ca	" "	140.
" Ba	" "	130.

Два первых числа с практической точки зрения идентичны так же, как и два последних, представляющих почти точно половину первых.

Эти числа истолковываются лучше, если принять, что диссоциация не меняется заметно от одного случая к другому. Тогда электропроводность должна быть одинаковой как для желатината натрия, так и бария, хотя их осмотические давления и разные; это следствие теории также было подтверждено Лёбом. Никакая теория, кроме электрохимической, не может объяснить этого явления.

Образование желатинатов или солей желатины, в зависимости от кислотности растворов, имеет еще другие последствия, в случае желатины не очень важные, но которые необходимо знать, чтобы избежать серьезных ошибок в аналогичных случаях. Если, взяв нейтральный раствор желатины, мы прибавим к нему некоторое количество кислоты, часть этой кислоты соединится с желатиной образуя соль, а остающаяся часть сообщит жидкости  $\text{PH}$  совершенно различное от того, которое было бы, если бы этого соединения не было. Следовательно, необходимо отмечать явления при  $\text{PH}$  истинном, а не  $\text{PH}$  вычисленном, просто исходя из взятого количества кислоты, так как оно совершенно иное. Например, Лёб указывает, что для того, чтобы достичь изоэлектрической точки 10 куб. см. нейтральной 1%-й желатины, надо прилить 1,8 куб. см.  $\frac{1}{100}$  нормального едкого натра.

Это количество почти в 100 раз больше того, которое понадобилось бы, если бы не было сопутствующего химического явления. Это число дает понятие об ошибке, совершаемой при предположении, что изменение концентрации  $\text{H}$  соответствует количеству кислоты или щелочи, прибавленной к жидкости. Ошибки такого же порядка часто совершались также теми, кто изучал действие малых количеств кислот или оснований на смеси, содержащие протенны, и в особенности, ферменты. Это замечание не уменьшает заслуг авторов этих опытов, которые были ими большею частью про-

деланы в эпоху, когда польза, приносимая определением РН, была ясна только физико-химикам, но оно может только увеличить признательность, которой мы обязаны тем, кому удалось ввести это определение в лаборатории органической и биологической химии. Остается пожелать, чтобы все эти факты открыли глаза тем, кто сомневается в ценности методов физической химии и кто не отводит этой науке то место, которое она заслуживает, во главе всех ветвей биологии.

Прежде чем перейти к изучению процесса набухания желатины, который нас теперь занимает, спросим себя, чем объясняется успех изящных прежде всего своей крайней простотой работ Лёба.

Ясно, что он является результатом того обстоятельства, что Лёб сумел отделаться от несчастной идеи, что изучение коллоидов не может привести к стехиометрическим соотношениям, т.-е. соотношениям пропорциональным, а также от того обстоятельства, что для определения этих соотношений он применял химические методы (с некоторыми видоизменениями, на которые в видах специального изучения коллоидов указывала теория), и применял их с предвзятой идеей о химической сущности коллоидов.

Неизбежное осуждение теорий, названных нами физическими (электризация при соприкосновении, унодобление суспензиям и т. д.) не является следствием их недостаточной точности, ибо в них имеется доля неоспоримой истины, но оно является следствием того обстоятельства, что предвзятые мысли, которые они вызывают, до сих пор не привели с собой ни ясности, ни прогресса.

**Набухание.** Приступаем теперь к выяснению набухания желатины, т.-е. ее способности впитывать воду или растворы солей до определенного предела, изменяющегося с природой и концентрацией соли и

с температурой. Это объяснение будет базироваться на таком строении гелей, какое мы установили в предыдущем изложении (стр. 201).

Мы будем считать, что гель состоит из трех частей: из нерастворимой составной части, образующей петли сетки, из растворимой составной части (кристаллоидной или коллоидной), заключенной в этой сетке и, наконец, из растворителя или раствора, который пропитывает весь гель.

В настоящем случае, мы должны отличать одно от другого два вещества, одновременно содержащиеся в смеси, называемой желатиной.

Первое образует остов студня; это оно дает ему упругость и, если бы было возможно отделить все остальное, оно осталось бы в виде скелета, имеющего структуру похожую на пробку или сердцевину бузины, но только в 10000 раз более тонкую. Об этой нерастворимой составной части мы не можем ничего особенного сказать, так как ее сущность еще не совсем выяснена, и она не была выделена в чистом виде. Возможно, что это она образует осадок, который получается, если разбавленный раствор желатины оставить на очень долгое время при температуре, немного выше ее точки расжижения. Во всяком случае, совершенно аналогичным способом удалось выделить соответствующую составную часть каучука, который относится к бензолу приблизительно так же, как желатина ведет себя по отношению к воде.

Растворимая составная часть или мицеллярная, наоборот, нам очень хорошо известна. Над ней проделал свои опыты Лёб и, следовательно, о ней у нас и будет речь.

Согласно нашему представлению о гелях, набухание геля следует приписать, именно, осмотическому давлению, производимому гидрозолям этого конституента, когда он снабжается достаточным количеством



воды. Заключенный в клетки, которые образуются неразстворимой частью, он не может оттуда выйти, так как отверстия, пронизывающие стенки этих клеток, достаточные по величине, чтобы пропустить воду или молекулы солей, слишком малы для гидрозоля. Следовательно, он оказывает на эти стенки давление, стремящееся их раздвинуть, и заставляющее разбухнуть всю эту систему до предела, зависящего от степени эластичности клеток.

Когда гель высыхает, гидрозоль постепенно концентрируется и затем делается твердым, одновременно с тем, как спадаются клетки и уменьшается общий объем <sup>1)</sup>.

Наоборот, в тех случаях, когда гель погружен в горячую воду, он, как показывает опыт, растворяется сполна. Возможно, что это растворение только кажущееся. Опыты Шведова показали, что упругость сохраняется; с другой стороны, получающаяся жидкость обладает чрезвычайной вязкостью.

Эти два свойства указывают, что перегородки не разрушены, они только очень расширились, и их первоначальный комплекс разбит на большое число отдельных кусков. Так как они тяжелее воды, возможно, что они отделились бы от воды при долгой декантации, что позволило бы их выделить. Терпеливый экспериментатор, возможно, мог бы попытаться поставить этот опыт, который потребовал бы, может быть, нескольких лет; до сих пор он еще недал неоспоримых

---

<sup>1)</sup> Можно было бы спросить себя, почему клетки не наполняются воздухом с сохранением своего объема; это объясняется капиллярными силами, препятствующими вхождению воздуха в очень узкие и влажные отверстия. Такое вхождение обыкновенно имеет место в тех случаях, когда гель необратим; при этом получается пористое вещество, во многих случаях расприскивающееся при соприкосновении с водой.

результатов, так как выполнялся людьми, которые черезчур торопились.

Впрочем, эти перегородки, если только они существуют в желатине, при температуре, несколько выше ее точки плавления, могут разорваться сами по себе на отдельные мицеллы, или при более высокой температуре, или при долгом кипячении. Известно, что бульон из желатины, кипевший слишком долго, в конце концов теряет способность застывать при охлаждении. Мы можем объяснить это постепенной дезинтеграцией вещества, образующего перегородки и принимающего мицеллярную форму, так что, в виду отсутствия одного из веществ, составляющих гель, этот последний уже не может более образоваться.

Подобная дезинтеграция, далеко не являющаяся свойством, присущим исключительно желатине, является общим естественным фактом, и, прилагая его в данном случае, мы лишь применяем знания, приобретенные в других совершенно подобных и гораздо лучше изученных случаях. Растворимая и нерастворимая составные части желатины одна по отношению другой представляют из себя то же, что амилопектин по отношению к амилозе в крахмале или вязкая форма нитроклетчатки или ацетоклетчатки по отношению к жидкой. Во всех этих случаях от растворимого вещества к нерастворимому переходят посредством процесса, обычно определяемого, как гидролиз, хотя роль воды тут хорошо не выяснена; в том же смысле мы можем сказать, что перегородки геля желатины могут превратиться в мицеллы посредством гидролиза. С химической точки зрения они представляют из себя более конденсированные тела.

Так как эти конденсированные тела обычно мало активны, мы можем предполагать, в первом приближении, что состояние перегородок будет зависеть только от их большей или меньшей степени растяжения

и в слабой мере от характера раствора, с ними соприкасающегося. В виду того, что набухание желатины является следствием равновесия между осмотическим давлением внутреннего гидрозольа и натяжением перегородки, наше приближение позволяет думать, что набухание зависит только от этого осмотического давления. Мы не умеем выделять внутренний гидрозоль геля, но очевидно, он не может сильно отличаться по своим свойствам от гидрозольа, получающегося в результате расплавления геля при нагревании. Для обоих изменения в их осмотическом давлении идут параллельно, т.-е. одинаковые причины (изменение кислотности, присутствие солей) будут изменять это давление в одинаковом смысле и в одинаковом размере. В результате, наши представления о строении гелей приводят нас к установлению следующего правила:

*Набухание желатины, при всех условиях, пропорционально осмотическому давлению раствора желатины при тех же условиях.*

Это в точности правило, которое можно вывести из результатов опытов Лёба. Нельзя, глядя на цифры, выражающие эти результаты, не быть пораженным параллелизмом кривых, выражающих набухание и осмотическое давление. Этот параллелизм, в частности, заставляет изучать набухание только в таких растворах, для которых РИ известно из непосредственных измерений; из работ Лёба можно уметреть, каким образом упущение этого условия привело его предшественников к заключениям и представлениям совершенно неточным.

Таким образом, мы можем считать выясненным механизм набухания желатины, а также всех ей подобных тел. Заметим, что нам еще вовсе не приходилось обращаться к так называемому набуханию при соприкосновении с водой самих мицелл. Эта мысль, что мицелла сама по себе набухает, адсорбируя воду, и те-

перь еще принята большинством исследователей, которые делают ее, можно сказать, как бы догматом своей веры, ибо они никогда не старались ее доказать. Понадобится еще несколько лет, чтобы изжить ее и чтобы равным образом позабыть мысль, приведшую к классификации коллоидов на эмульсоиды и суспенсоиды, из коих одни способны, а другие неспособны к набуханию. Эта мысль не имеет под собой никакого серьезного основания и ничего не объясняет.

В частности, совершенно невозможно понять, почему, как этого хотят некоторые, набухание мицеллы могло бы увеличить осмотическое давление в разбавленных растворах.

**Предстоящие задачи в учении о желатине.** В истории желатины остается еще несколько темных мест.

Во первых, отношение между ее двумя составными частями остается еще, как мы видим, неточно установленным. Мы прекрасно видели, что при долгом кипячении одна из них переходит в другую; в этом случае переход необратимым, является тем более, что во время этого же кипячения вторая составная часть сама превращается в пептоны.

Но нет ничего невозможного, в том что то же превращение происходит обратимым образом при менее высоких температурах, т.-е., что желатина расплавившаяся при нагревании, содержит только ту часть вещества, которая образует перегородки, в то время как другая часть находится в растворе в виде мицелл и принимает свой первоначальный вид при охлаждении. Некоторые факты заставляют думать, что такая обратимая деполимеризация существует, и что она сильнее в присутствии кислоты, чем в щелочной среде; но доказательства этому нет.

Во вторых, вполне верно, что мицеллы обычной желатины не все одинаковых размеров, и что средний размер изменяется вместе с изучаемым образцом. В на-

стоящее время мы не имеем ни малейшего понятия о том, каким образом меняются свойства с этим средним размером, и не можем предвидеть, какими, в частности, свойствами обладала бы желатина, мицеллы которой были бы все одинаковой величины. Однако, эти свойства были бы, наверное, проще, и легче привели бы к числовым соотношениям, чем желатина — смесь, единственная нам известная. Подобную простую желатину удалось бы заставить кристаллизоваться, так как неспособность коллоидов к кристаллизации, конечно, чаще всего имеет своей причиной то обстоятельство, что их мицеллы слишком отличны одна от другой, чтоб из них мог бы образоваться правильный комплекс.

### Альбумин.

Как имя Лёба связано с современными представлениями о свойствах желатины, так имя Sörensen'a неотделимо от наших знаний о другом азотосодержащем теле, еще более важном с точки зрения биологии, альбумине, история которого была так длинна и так неудачна до самых последних лет.

В то время как желатина является типом обратимых коллоидов, в альбумине до известной степени мы имеем тип необратимых коллоидов. При действии нагревания до температуры около  $70^{\circ}$  гидрозоль альбумина коагулирует и при охлаждении больше не растворяется. Это свойство, на первый взгляд столь отличное от свойств желатины, объясняется, однако, легко при применении тех же принципов.

Единственное серьезное различие заключается в строении геля. Все мицеллы альбумина одного размера, и альбумин не содержит никаких других составных частей, кроме этих мицелл.

Следовательно, по нашему представлению о гелях, он не может образовать никакого обратимого геля,

аналогичного гелю желатины. Вся масса одновременно переходит из мицеллярного состояния в состояние коагулированного геля, т.-е. составная часть растворимая переходит в составную часть нерастворимую, так как превращение практически может идти только в одном направлении: если же попытаться осуществить его в другом смысле, например, если подвергнуть действию переваривающих ферментов, мы выйдем за пределы цели и получим пептоны, представляющие из себя не только декоагулированный, но еще и гидролизованный альбумин. Природу этой необратимости альбумина мы еще не знаем.

Подобно желатине и по тем же причинам, альбумин представляет собой амфотерный коллоид, в одно и то же время кислотный и основной, и физическое его состояние существенно зависит от реакции жидкости, т. е. от концентрации ионов  $H$ . Это первый результат работы Зёренсена; однако, несмотря на всю важность факта и на его исторический приоритет, мы не станем на нем останавливаться, чтобы не повторять того, что, уже было сказано выше. Наоборот, мы рассмотрим подробнее другие результаты этой капитальной работы, выполненной с начала до конца с тщательностью и методикой, поистине удивительной.

Эти результаты можно подытожить, сказав, что отныне альбумин яичного белка является совершенно определенным веществом. Эта простая и скромная фраза заключает в себе факт, который можно назвать революционным, и который, сам по себе, вполне стоит годов работы, потраченных на его выявление.

В самом деле, альбумин есть первый коллоид, органический или неорганический, естественный или синтетический, для которого могла быть дана физическая константа. Из опытов Зёренсена следует, что осмотическое давление этого коллоида, в пределах ошибки опыта, всегда одинаковое, если исследование вести

в одинаковых условиях концентрации и кислотности, и при том одинаковое безразлично, из какого яйца мы бы ни взяли альбумин, каким бы способом ни приготовляли, и каково бы ни было время этого приготовления. Числа, полученные для 15 различных препаратов двумя экспериментаторами, которые пользовались тремя различными приборами и делали свои измерения от 15 до 180 дней после приготовления препарата, колебались всего в пределах от 45,9 до 47,8, что должно рассматривать, как прекрасное согласование, вследствие чрезвычайных трудностей опыта. Альбумин куриного яйца является, следовательно, веществом индивидуальным и определенным, подобно мочеvine и сахару. Он дает, кроме того, кристалл зующийся сульфат, содержащий кристаллизационную воду в постоянных количествах, подобно гидрату соли, и обладающий определенной растворимостью при всех обстоятельствах. Таким образом, мы должны признать, что мицеллы альбумина являются правильными постройками, составленными всегда из одинакового числа атомов, расположенных всегда в одном и том же порядке.

В этом, как мы уже говорили, заключается революционность представления.

Действительно, наука о коллоидах впродолжение долгих лет жила с мыслью, что коллоиды, по существу своему, являются соединениями неопределенными, изменяющимися, находящимися в постоянном состоянии превращения, неподдающимися никаким правилам. Несмотря на то, что мицеллярная теория всегда боролась с таким состоянием мысли, оно еще далеко не исчезло и занимает еще порядочную часть физико-химической литературы и почти всю медицинскую. Мода на коллоидные лекарственные средства служит тому доказательством; всегда кажется, что, раз какой-либо препарат коллоидален, он должен обладать высшей силой, как вообще, еще со времени происхождения всяких ре-

лигий всегда предпологалось, что вещи, которые нам непонятны, обладают всякими замечательными свойствами в большей степени, чем те, которые находятся в области наших чувств и рассудка.

Доказав нам, что один из естественных коллоидов, и один из важнейших, представляет из себя вполне определенное вещество, обладающее, подобно кристаллоиду, физическими константами, Зёренсен осудил этот туманный мистицизм; отдавая исследователей от точной техники и определенных измерений, он вредил более, чем что иное, развитию наших знаний.

Отныне будет известно, что коллоидная природа вещества не может служить извинением для остановки на полдороге при его изучении и отказа, хотя от попыток найти характеризующие его величины.

**Физические константы альбумина.** Эти константы могут быть определены только при условии, что определены кислотность или РН интермицеллярной жидкости так же, как и концентрация веществ, которое она содержит в растворе. В случае желатины мы уже разобрали влияние кислотности, вопрос же о влиянии растворенных веществ является новым. Оно, однако, не менее значительно; например, растворимость сильно изменяется, если жидкость содержит сернокислый аммоний; изменение концентрации этой соли на 1% могут повести за собой уменьшение растворимости на 20%. Из этого следует, что каждая константа должна сопровождаться указанием соответствующих ей условий: например, приходится говорить, что осмотическое давление альбумина равно 46,8 см. воды при такой концентрации альбумина, что в одном литре находится один грамм-эквивалент азота, при концентрации сернокислого аммония в 15,6% и при концентрации ионов водорода  $13.10^{-6}$ . Если все эти условия выполнены, осмотическое давление непременно будет



иметь указанную величину; явление определено, когда определены его условия.

Теперь это кажется очевидным: логический факт делается очевидным, с момента, когда он хорошо установлен, и об нем нельзя говорить, не ломясь как бы в открытую дверь.

Однако, до Зёренсена думали как раз наоборот, и искусные экспериментаторы, работая в области хорошо им известной (но не руководимые одинаковыми общими взглядами), считали доказанным, что растворимость альбумина не является величиной определенной, но изменяется в соответствии с прежним состоянием раствора. Это заключение, которое мы теперь считаем неправильным, основывалось, однако, на очень хорошо сделанных опытах, доказательством чего служит то, что, применив к ним поправку, которую он мог определить из своих собственных опытов, Зёренсен показал, что они вполне согласуются с его опытами и ведут к тем же выводам.

Итак, растворимость альбумина определена, так же, как растворимость сернокислого натрия. Тем не менее, между этими двумя веществами имеется большая видимая разница, которую нам необходимо обсудить, чтобы все стало совершенно ясным. Растворимость сернокислого натрия есть такая константа, которую можно найти во всех указателях констант. В этих указателях можно прочесть, например, что при температуре в  $20^{\circ}$  1000 грамм воды растворяют 194 гр. сернокислого натрия.

Можно быть уверенным, что химик, определивший эту константу, несколько не интересовался кислотностью или РН воды, которую он употреблял для опыта; согласованность чисел, полученных всеми экспериментаторами, работавшими, конечно, с различной водой, показывает, что влияние этой кислотности незначительно. То же самое и с влиянием малых количеств

солей; так, число, найденное в таблицах, практически может быть применено к любой воде или к любому разбавленному раствору, в которых желают растворить сернистый натрий.

Наоборот, для альбумина одно и то же число может быть применено только в условиях, строго определенных. Если количество сернистого аммония меняется от 30% до 70%, растворимость альбумина спускается в то же время от 15 до 1. Если РН 4,3 или 4,6, или 5,0, растворимость имеет величину 6 или 4, или 11. В последнем случае, однако, колебание кислотности является очень слабым, так как самая кислая из этих трех кислот жидкостей имеет кислотность всего только в  $\frac{1}{20100}$  нормальной. Растворимость альбумина увеличилась втрое в условиях, в которых растворимость сернистого натрия или многих других солей может быть не изменилась бы и на  $\frac{1}{1000}$ .

Имеем ли мы в этом действительное различие? Легко показать, что нет. Растворимость сернистого натрия не является одной и той же во всех условиях; она только очень мало меняется и, с практической точки зрения, мы имеем здесь постоянную величину. С точки же зрения теории она таковой не является, и всякое вещество, прибавленное к раствору, ее изменяет.

Незначительность изменений зависит от того, что сернистый натрий является продуктом реакции между сильной кислотой и сильным основанием, а также от того, что эта соль сильно растворима молекулярно, т. е., что насыщенный раствор заключает в литре несколько грамм-молекул, например, 3 грамм-молекулы при 30°.

Случай сернистого альбумина совершенной иной; альбумин—слабое основание, и его молекулярный вес очень велик, так что растворенное количество со-

ответствует молекулярной концентрации порядка тысячной доли грамм-молекулы.

Теоретически, только величина молекулярных концентраций имеет тут значение; сравнение между сернокислым натрием и сернокислым альбумином не может, следовательно, дать никаких хороших результатов: если мы хотим иметь, действительно, сравнимые случаи, нам надо взять вместо сернокислого натрия, соль гораздо менее растворимую, например, сернокислый хинин. Насыщенный раствор этого сульфата при 15° содержит всего 0,0016 долей молекулы на литр.

Вот, для этой соли независимость растворимости от состава растворяющей жидкости совершенно исчезает. А именно, на ее растворимость, по теперь уже старым опытам E. Duclaux, в весьма сильной степени влияет присутствие сернокислого аммония так же, как и на растворимость сернокислого альбумина.

Числа, полученные из опыта, следующие:

#### Сернокислые соли

аммония	хинина
0/0	0/0
0	2,0
0.1	1,4
0,25	1,1

Мы встречаем здесь чувствительность, аналогичную чувствительности сернокислого альбумина. Известно, как эта чувствительность выражается посредством понятия о произведении растворимости; мы не будем более останавливаться на этом вопросе, относящемся к области чистой физической химии, так как преследуемая нами здесь цель заключается просто в указании того, что эта чувствительность несколько не связана с коллоидальной природой альбумина, но

всего на всего только с его высоким молекулярным весом.

Так же обстоит дело и с чувствительностью по отношению к РН жидкости. Здесь вопрос еще более прост; мы найдем такую же чувствительность, изучая растворимость углекислого кальция в воде, в которой мы будем менять РН, растворяя в ней различные количества углекислого газа. Между чистой водой и водой, насыщенной двууглекислым кальцием, разница в абсолютной кислотности невелика, и, однако, этот насыщенный раствор содержит в 100 раз больше кальция, нежели раствор углекислого кальция в нейтральной воде. Чувствительность объясняется тем, что как в случае альбумина, так и в случае углекислого кальция, мы имеем дело со слабыми основаниями, образующими молекулярно малорастворимые соли. Все это входит в общие правила физической химии, применимой к коллоидам так же, как и к кристаллоидам: это и есть то, что требовалось доказать.

После всего пред'идущего не остается никакого сомнения в том, что целый ряд свойств протеинов зависит от изменений в том, что мы называем активной частью мицеллы.

Ядро или гранула не оказывают влияния на набухание, растворение, коагуляцию или застывание желатинины или альбумина.

Но ясно, что эта гранула тем не менее способна войти в реакцию при иных условиях, а именно, она может быть разделена на части или разрушиться вовсе. При переваривании протеиновой мицеллы, не установлено точно, принимает ли в нем участие активная часть, но известно, что ядро не остается в неприкосновенности.

Точно также, самое образование этого ядра за счет более простых составных частей, заключает в себе

возможность реакций, в которых ядро растет путем присоединения к себе атомов или уже образовавшихся молекул, быть может, вне всякого участия активной части той мицеллы, частью которой эта гранула является; эти реакции могут быть просто случаями конденсаций, какие часто наблюдаются в органической химии. Следовательно, те реакции мицеллы, которые мы могли бы назвать коллоидальными, составляют только часть ее химической или биологической истории; из из-за успехов, достигнутых в этой области, не следует забывать другой части, относящейся всецело к органической химии.

Какова в точности ширь этих двух частей, мы не знаем; и в той и в другой есть много не исследованных областей и, например, очень трудно понять, почему конденсация мицелл альбумина из более простых частиц останавливается в определенной точке, давая совершенно подобные между собой мицеллы, а не прогрессирует до бесконечности.

**Заключение.** Первое издание этой книги заканчивалось следующими строками, написанными в 1919 г.; „следует убедиться, что изучение коллоидов начнет, действительно, приносить плоды только тогда, когда оно будет делаться, как оно должно быть сделано, а не так, как его всего легче делать“.

Немедленно явились факты, подтвердившие эту точку зрения. Работы Лёба и Зёренсена, действительно, являются работами, сделанными так, как они должны были быть сделаны учеными, решившими не щадить своего труда. Их столь простые результаты были получены не просто, но ценой упорных трудов. Бесспорно, им было бы гораздо легче, по примеру коекого их их предшественников, взять какую-нибудь соль из шкапа, растворить ее в воде, окунуть туда кусок желатины и взвесить его через 24 часа; таким образом можно делать 50 опытов в день и одну статью

в неделю, доколе только еще имеются склянки в шкапах. Подобный способ работы в настоящее время находится в довольно большом почете; однако, его можно было бы заменить еще более простым и не менее действительным: а именно положить всевозможные цифры в шляпу и вытянуть на удачу.

Каким это образом случилось, что метод, в основе своей столь мало плодотворный, так часто употребляется в биологических науках, в то время как он совершенно исчез из наук более точных, как физика, и он на пути к исчезновению в чистой химии и в химии физической? Это зависит от того, что во всякую эпоху и во всякой науке существует общий уровень мысли, который очень трудно изменить, хотя бы он не соответствовал ни фактам, ни вожеланиям науки.

В физике живется ныне некоторым образом, в атмосфере точности, требующей строгих по точности определений.

Длина волны красного луча кадмия равна 6438.4696 ангстрема, в сухом воздухе, при обыкновенном давлении, при температуре  $15^{\circ}$  и в поле тяготения, равном земному полю; источником света служит трубка с парами кадмия с электродами, функционирующими при очень низком давлении. Эти условия в настоящее время считаются достаточными; если мы предположим, что в заботах о большей точности будет признано, что необходимы какие-либо другие условия, то все усилия физиков были бы направлены к их изысканию. Не так обстоит дело в вопросах, касающихся биологии; не только условия, необходимые для точного повторения опыта никогда не приводились, но самое число тех лиц, кто занимается выяснением этих условий, ничтожно мало.

Это зависит от того, что биолог живет, в действительности, несмотря на видимые противоречия, в атмосфере уныния и отчаяния. Он убежден, часто не отда-

вая себе ясного отчета и, во всяком случае, совершенно неправильно, что наблюдаемые им явления слишком сложны, чтобы возможно было довести анализ их до корня.

Напомним по этому поводу, что когда Пастер захотел изучать вопрос о самопроизвольном зарождении, один из его учителей ему сказал: „не беритесь за это; это вопрос, из которого ничего не извлечешь“.

К счастью, Пастер был не такого сорта человек, чтобы объявить себя так скоро побежденным, и упорствовал в своей идее с успехом, который нам известен. Зёренсену и Лёбу понадобилось то же мужество, чтобы приняться за вопросы, которые тоже казались вследствие тумана, которым их удалось окутать предшественникам, такими, что из них почти ничего нельзя извлечь.

Пожелаем, чтобы их примеру последовали другие, потому что остается много вопросов подобного типа и даже можно сказать, что их число все увеличивается. Чтобы привести самый простой пример, вспомним о колоссальном опытном материале, собранном по вопросу о катализе и ферментах, и о том малом удовлетворении, которое можно получить при желании взглянуть на вещи с общей точки зрения. Из 100 статей, посвященных этому вопросу, 99 гордо воздерживаются от малейшего намека на выяснение механизма действия ферментов, механизма, быть может, очень простого, анализ которого послужил бы к большому прогрессу, чем открытие двадцати новых ферментов. Это воздержание имеет своей истинной причиной не леность и не невежество, но дух пораженчества, преувеличивающий трудности и отвращающий от желания приложить усилия.

Вот почему следует неустанно повторять, что явления, по внешности самые сложные, могут оказаться по существу очень простыми. В этом общий смысл выше-

изложенного, и, если теория коллоидов, как она была здесь изложена, послужила бы к установлению хотя бы только этой истины, этого достаточно, чтобы она не была бесполезной. Она могла бы, во всяком случае, отметить коренной поворот в развитии биологии, при единственном условии, что биологи согласятся мужественно работать вглубь, а не только по поверхности, и видоизменять свои методы работы в смысле уменьшения стремления к быстрым или немедленным результатам.

К о н е ц .



# О Г Л А В Л Е Н И Е

	<i>Стр.</i>
Предисловие к русскому переводу . . . . .	I
Предисловие к первому изданию . . . . .	II
Предисловие ко второму изданию . . . . .	III

## Г Л А В А I.

### Определения Общие методы получения коллоидных растворов.

Естественные коллоиды . . . . .	6
Искусственные или синтетические коллоиды . . . . .	8
Растворители (иные, чем вода) . . . . .	11
Суспензии . . . . .	13
Приготовление коллоидальных растворов . . . . .	14
Сернистый мышьяк. Гидрат окиси железа Золото. Желе- зистосинеродистая медь . . . . .	16

## Г Л А В А II.

### Главные свойства коллоидальных растворов.

Окраска . . . . .	20
Вязкость . . . . .	21
Упругость . . . . .	23
Вкус . . . . .	24
Необратимость превращений . . . . .	24
Замерзание . . . . .	26
Клейкость . . . . .	27
Коагуляция . . . . .	27
Застывание в студень . . . . .	33
Молекулярный вес . . . . .	35

## Г Л А В А III.

### Оптические свойства. Фильтрация.

Оптическая неоднородность . . . . .	43
Ультрамикроскоп . . . . .	49

Счет частиц . . . . .	53
Фильтрация . . . . .	57
Фильтры из коллодия . . . . .	60
Принцип приготовления коллодиевых фильтров . . . . .	62
Приготовление коллодиевых фильтров . . . . .	64
Применимость ультрафильтров . . . . .	67
Методы разделения . . . . .	68

## Г Л А В А IV.

### Строение коллоидальной частицы.

Физические и химические теории . . . . .	70
Мицелла . . . . .	72
Общий состав мицеллы . . . . .	73
Роль примесей . . . . .	79
Замещение . . . . .	86
Комплексные соли кристаллоидов . . . . .	89

## Г Л А В А V.

### Коллоиды и ионная теория. Гранула

Перемещения в электрическом поле . . . . .	93
Электропроводность . . . . .	95
Вычисление электропроводности . . . . .	98
Мицелла и гранула . . . . .	99
Активная часть мицеллы и ионизация . . . . .	99
Коллоиды обоих знаков . . . . .	101
Молекулярный вес . . . . .	101
Обзор свойств гидрозолей . . . . .	101
Суспензии . . . . .	102
Классификация гидрозолей . . . . .	104
Строение гранулы . . . . .	106
Сампроизвольные превращения гидрозолей . . . . .	112
Кристаллизация коллоидов . . . . .	113
Переход от коллоидов к кристаллоидам . . . . .	116

## Г Л А В А VI.

### Адсорбция.

Поверхности соприкосновения . . . . .	119
Специфичность . . . . .	121
Крашение . . . . .	124
Главные правила адсорбции . . . . .	126
Формула адсорбции . . . . .	133

Насыщение . . . . .	137
Адсорбция и химическая реакция . . . . .	139

## Г Л А В А VII.

## Коллоиды и адсорбция.

Примеси в гидрогелях . . . . .	141
Адсорбция в гидрозольх . . . . .	143
Равновесие в гидрозольх . . . . .	145
Адсорбция в биологии . . . . .	147
Сатурнизм. Гидраргиризм . . . . .	153
Змеиный яд . . . . .	154
Адсорбция в растительном мире . . . . .	155
Адсорбция коллоидов . . . . .	157
Мыла . . . . .	158
Сохранение реакции среды . . . . .	160

## Г Л А В А VIII.

## Осмотическое давление.

Равновесие в растворах . . . . .	162
Абсолютная величина осмотического давления . . . . .	165
Осмотическое давление коллоидов . . . . .	166
Результаты опытов . . . . .	168
Теория осмотических явлений в гидрозольх . . . . .	171
Молекулярный вес мицеллы . . . . .	173
Максимальное осмотическое давление . . . . .	174
Максимальное осмотическое давление и насыщение . . . . .	176
Максимальное осмотическое давление и устойчивость . . . . .	179
Устойчивые и неустойчивые коллоиды . . . . .	180
Устойчивость и величина мицелл . . . . .	181
Факторы, изменяющие устойчивость . . . . .	181
Исследование специфически действующих веществ . . . . .	184

1. Стабилизирующие тела.
2. Тела, не действующие в малых количествах.
3. Специфические вещества, вызывающие коагуляцию.

Знак иона, вызывающего осаждение . . . . .	190
Амфотерные коллоиды . . . . .	191
Механизм коагуляции . . . . .	195
Коллоиды и кристаллоиды . . . . .	199
Структура естественных гелей . . . . .	199
Пептизация . . . . .	201



