

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО ОБЪЕМА ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В ЗОЛЕ ЖЕЛАТИНЫ

Б. В. Эршлер

Все сведения, имеющиеся у нас об общем объеме дисперсной фазы в лиофильных золях, основаны, главным образом, на измерении вязкости коллоидного раствора. Вязкость лиофильных коллоидов, однако, зависит не только от общего объема частиц, и поэтому измерение ее не может дать достаточно верного представления об этой величине. Это положение еще более усугубляется тем обстоятельством, что мы не имеем в сущности другого пути для проверки данных, полученных по измерению вязкости*. Так как измерение общего объема дисперсной фазы в лиофильных золях дает нам ценные сведения о толщине водных оболочек и, следовательно, расширяет наши знания о строении мицелл, то определение этого объема при помощи способа, основанного не на измерении вязкости, должно представлять некоторый интерес.

В настоящей работе я попытался произвести такое измерение при помощи способа, который исключает по крайней мере влияние формы частиц и структуры раствора. Принцип способа состоит в следующем: если мы имеем в коллоидном растворе молекулы кристаллоида, то присутствие коллоидных частичек должно сказываться на осмотическом давлении этих молекул: коллоидные частицы, занимая в растворе известную часть пространства, тем самым уменьшают тот объем, который имеется для движения молекул кристаллоида, и, следовательно, как бы повышают его концентрацию. Если такой коллоидный раствор привести в соприкосновение с чистым растворителем через непроницаемую для коллоида мембрану, то начнется диффузия кристаллоида в растворитель. Эта диффузия будет идти до тех пор, пока осмотическое давление молекул кристаллоида по обе стороны мембраны не станет одинаковым. Измерив в этот момент концентрации кристаллоида в обеих жидкостях, мы должны обнаружить, что несмотря на наступившее равновесие эти концентрации не равны; концентрация кристаллоида в растворителе должна оказаться выше его концентрации в растворе коллоида. Эта разность концентраций, вызванная присутствием коллоидных частичек, занимающих известный объем, и может послужить для измерения объема частиц. Такой метод определения общего объема дисперсной фазы был впервые предложен Полани. Однако в его работе получались весьма колеблющиеся цифры вследствие того, что не было учтено влияние адсорбции и эффекта Доннана. После Полани появилось лишь небольшое количество работ, в которых определяли общий объем дисперсной фазы этим методом, хотя аналогич-

* Критику этих данных см., например, Песков, Физико-химические основы коллоидной науки, Госхимтехиздат, 1932 г.

ные по идее приемы неоднократно применялись для определения веса воды, связанной коллоидом. Поэтому нам казалось интересным более точно выяснить пригодность этого метода для определения общего объема дисперсной фазы, учесть при этом влияние адсорбции и эффекта Доннана* и по возможности устранить эти эффекты. Для количественной зависимости между разностью концентраций и объемом частиц Полани принимает, что от общего объема коллоидного раствора отнимается объем частичек, и оставшийся объем свободен для движения молекул кристаллоида. Называя часть пространства, занятую коллоидными частицами, через α , концентрацию кристаллоида в коллоидном растворе к моменту равновесия через C_k , концентрацию его в растворителе через C_p , мы должны иметь на основе этого представления следующую формулу:

$$\frac{C_k}{1-\alpha} = C_p.$$

Физический смысл этой формулы заключается в том, что мы начинаем различать „истинную концентрацию“ кристаллоида, т. е. количество кристаллоида в единице „свободного объема“ и аналитически определяемую „видимую“, т. е. количество кристаллоида в единице объема коллоидного раствора. Мы считаем, что в момент равновесия „истинные концентрации“ кристаллоида в обеих жидкостях равны, но „видимая“ концентрация в коллоидном растворе должна быть ниже, чем в растворителе. Объясняется это тем, что, отмеряя для анализа единицу объема коллоидного раствора, мы фактически берем не единицу „свободного объема“, а только $1 - \alpha$.

Как ни просты на первый взгляд эти соображения, однако они далеко не самоочевидны и в некоторых случаях, пожалуй, неверны. Достаточно вспомнить, что по ван-дер-Ваальсу молекулы газа, занимая некоторый объем в пространстве, влияют на давление газа таким образом, как будто бы они занимают учетверенный объем. Следовательно, можно думать, что этот метод должен давать не истинный объем частичек, а некоторый фиктивный больший объем. Отношение этого фиктивного объема частиц к их истинному объему можно найти, пользуясь известным ходом рассуждений ван-дер-Ваальса. Если обозначить радиус частицы через R , радиус молекулы через r , общий объем частиц в единице объема раствора через w , а тот фиктивный объем, который эти частицы как бы отнимают от раствора, — через v , то это отношение будет равно:

$$\frac{v}{w} = \frac{R+3r}{R}.$$

Из этой формулы видно, что отношение $\frac{v}{w}$ можно принять равным единице лишь в том случае когда радиус коллоидной частицы достаточно велик по сравнению с радиусом молекулы кристаллоида. Когда же размеры частицы близки к размерам молекулы, то фиктивный объем, находимый из опыта, может в несколько раз превосходить истинный объем частиц. Обычно возможность такого факта игнорируют (например в работах Гортнера), но экспериментально его отсутствие не было доказано. В нашей работе принимается, что R достаточно велик по сравнению с r и, следовательно, что $\frac{v}{w} = 1$.

* Эффект Доннана можно было бы устранить, выбрав для работы кристаллоид не электролит, например сахарозу, что также пробовал Полани. Однако в этом случае адсорбция кристаллоида на белке, повидимому, особенно велика, и для объема получаются весьма низкие цифры. Об этом говорят и данные Вебера, который показал, что в случае, например, глюкозы нужно применять очень высокие концентрации (выше 15%) для того, чтобы сделать незаметным влияние адсорбции. Поэтому мы выбирали для нашей работы кристаллоид электролит.

При определении общего объема дисперсной фазы по этому методу необходимо, как уже указывалось, учесть влияние адсорбции и эффекта Доннана:

1) Адсорбция кристаллоида на коллоидных частичках понижает разность концентраций кристаллоида. При достаточно сильной адсорбции мы можем получить видимую концентрацию даже выше истинной, что исключает возможность измерения „занятого объема“. Но даже если „видимая концентрация“ и меньше „истинной“, то мы не можем считать, что адсорбция отсутствует и что, следовательно, получаемая нами разность правильно отражает влияние занятого объема.

2) Если кристаллоид — электролит, и мы определяем только концентрацию одного из его ионов (как это имеет место в настоящей работе), то „истинные концентрации“ этого иона по обе стороны мембраны в момент равновесия не должны быть равны благодаря существованию равновесия Доннана. Если определять концентрацию аниона, причем коллоид является по своему химическому характеру кислотой (условия, принятые в настоящей работе), то концентрация аниона в растворителе должна быть выше его „истинной концентрации“ в коллоидном растворе. Таким образом, равновесие Доннана действует (в этих специфических условиях) в сторону повышения разности концентраций обеих жидкостей. Следовательно, даже в том случае, когда концентрация аниона в растворителе окажется выше его концентрации в растворе коллоида, мы не можем считать, что эта разность целиком вызвана влиянием „занятого объема“.

Экспериментальная часть

Кристаллоидом служит KJO_3 . Коллоид — золь желатины. Мембраны сделаны из фильтровальной бумаги, пропитанной коллодием. Гильза готовится таким образом, что в склеенный (при помощи коллодия) из фильтровальной бумаги цилиндр наливается коллодий и затем при вращении в течение некоторого времени выливается обратно. Гильза наклеивается на короткую стеклянную трубку, имеющую диаметр гильзы, высушивается в течение 15—20 минут и затем погружается в воду.

Предварительными опытами было установлено, что при разности концентрации KJO_3 в 1—2% выравнивание концентраций этого электролита по обе стороны описанной выше мембраны вполне заканчивается за 24 часа, а иногда и гораздо скорее (в зависимости от индивидуальных свойств гильзы). Затем была проведена серия опытов по определению величины $\frac{C_p - C_k}{C_p} \cdot 100$ * по следующему образцу: эрленмейеровская колбочка на 50 см^3 наполнялась раствором, содержащим желатину и KJO_3 в известных концентрациях (концентрация желатины 0,96 г на 100 см^3 раствора, концентрация KJO_3 0,006 М). Внутри бумажно-коллоидной гильзы наливался раствор (около 5 см^3), содержащий только KJO_3 тоже 0,006 М. Гильза вставлялась в колбочку. На стеклянную трубку, к которой была прикреплена гильза, одевался каучук, плотно входивший в горлышко колбы и предохранявший

* Если бы отсутствовали перечисленные выше причины (адсорбция, эффект Доннана), то эта величина представляла бы собой объем, занятый желатиной в 100 см^3 раствора. В дальнейшем будем писать для сокращения вместо $\frac{C_p - C_k}{C_p} \cdot 100$ букву v .

таким образом ее содержимое от испарения. Стеклянная трубка в свою очередь закрывалась каучуковой пробкой. Наблюдалось изменение концентрации KJO_3 в гильзе и к моменту равновесия определяли концентрацию KJO_3 в обеих жидкостях. В виде образца привожу опыт № 1.

Опыт № 1

Концентр. $KJO_3 = 0,006$ М. Концентр. желатины 0,96 г в 100 см³ раствора

Время	$v = \frac{C_p - C_k}{C_p} \cdot 100$	Концентрация KJO_3 в желатиновом растворе C_k^*	Концентрация KJO_3 в водном растворе C_p^*
0		9,047 } 9,040 } 9,040 }	9,097 } 9,097 } 9,100 }
6 час.	2,88		9,312
8 "	3,07		9,329
32 "	2,32	9,107**	9,323
40 "	2,28	9,108	9,320

Опускаю остальные опыты, которые также показали, что величина v в начале опыта, как и следует ожидать, растет и достигает некоторого максимума, но затем падает. Цифры получились неустойчивыми и в различных опытах различными.

Это объяснялось просто тем, что желатина сама постепенно проникает через мембрану и тем самым понижает величину v . Проникание желатины было констатировано прямой пробой (таннином), причем было установлено, что за 7—8 часов через мембрану проходит несколько процентов желатины (концентрация желатины в наружной жидкости принимается за 100%).

Опыт № 11

Время	C_k	C_p	v
* 0	9,207	—	—
	9,207	—	—
3 час.		9,524 жел. ***	3,33
18 "	9,209	9,569 ж. следы	3,76
42 "	9,233	9,567 ж. +	3,59

Опыт № 12

Время	C_k	C_p	v
0	—	—	—
3 час.	9,197	9,494 жел. —	3,14
18 "	9,177	9,538 ж. следы	3,78
42 "	9,176	9,497 ж. + +	3,39

40 см³ раствора желатины (3 г желатины и 250 см³ раствора) диализировались в коллоидном мешочке в течение трех дней. Затем жидкость была перенесена в мерную

* Концентрации C_k и C_p условно выражаются количеством куб. сантиметров гипосульфита, идущего на титрование некоторого определенного объема жидкости (различного в разных опытах).

** Мы видим, что C_k не остается постоянным и не понижается, как это следовало ожидать, но также повышается. Это вызывается тем, что титр весьма разбавленного гипосульфита, которым мы пользовались, уменьшается со временем. Последнее не влияет на наши результаты, так как нас не интересует абсолютное значение C_p и C_k , а лишь отношение этих величин.

*** При титровании делается проба на желатину.

колбу, к ней добавлено $1,3 \text{ см}^3$ раствора KJO_3 ($0,233 \text{ M}$) и смесь доведена водой до объема 50 см^3 . В гильзу наливался водный раствор KJO_3 , концентрация которого тоже равнялась $0,00605 \text{ M}$.

Устранение этого побочного обстоятельства путем приготовления более плотных мембран оказалось неприемлемым, так как это сильно замедляло диффузию KJO_3 и очень удлиняло работу. Я предположил, что в первую очередь через мембрану проходят более мелкие частички. Таким образом, если продиализировать раствор желатины в течение некоторого времени, то белки, проходящие через мембрану, удалятся, и оставшаяся жидкость должна дать постоянную величину v .

Для того чтобы сократить время, нужное для достижения равновесия, и тем самым уменьшить возможность прохождения желатины через мембрану, я в некоторых опытах брал с самого начала разность C_p и C_k близкой к конечной. Желатина вымачивалась в воде 24 часа. Концентрация желатины 1 г в 100 см^3 раствора, концентрация KJO_3 $0,006 \text{ M}$. Привожу подробную запись для трех опытов и окончательные результаты для остальных.

Опыт № 13

Время	C_k	C_p	v
3 час.		9,618 ж. следы	3,86
8 "	9,247	9,719 ж. +	4,85
21 "	9,264	9,727 ж. + +	4,76

Опыт № 14

Время	C_k	C_p	v
3 час.		9,547	3,18
8 "	9,244	9,687 ж. —	4,58
21 "	9,305	9,791 ж. +	4,96
27 "	—	9,791	4,96
35 "	—	—	—

Опыт № 15

Время	C_k	C_p	v
3 час.	—	—	—
8 "	7,257	9,591 ж. —	3,49
21 "	9,275	9,730(?) ж. +	4,68
27 "	—	9,756	4,94
35 "	9,287	9,750	4,75

№ опытов

C_k	C_p	v
16	9,149	4,85
17	9,152	5,02
18	9,148	5,20
19	9,149	5,13

Колебания величины v не превосходят 8%.

Далее, были поставлены опыты, выяснявшие, как влияет концентрация желатины на величину v . Оказалось, что величина v довольно строго пропорциональна концентрации желатины.

Равновесие Доннана и адсорбция

Поскольку желатина является в условиях нашего опыта ($P_H \approx 6,5$) сильно диссоциированной кислотой, она должна вызывать неравное распределение ионов JO_3' по обе стороны мембраны. Концентрация JO_3' снаружи должна быть ниже, чем внутри гильзы. Таким образом весь наблюдавшийся нами эффект может вызываться исключительно равновесием Доннана. Если концентрация анионов желатины, выраженная в нормальных титрах, равна $C_{\text{ж}}$, а $C_{\text{к}}$ и $C_{\text{р}}$ тоже выражены в нормальных титрах, то

$$\frac{C_{\text{ж}}}{2C_{\text{р}}} = \frac{C_{\text{р}} - C_{\text{к}}}{C_{\text{р}}}$$

(если предположить полное отсутствие адсорбции, влияния „занятого объема“ и полную диссоциацию KJO_3).

Из этой формулы видно, что если весь эффект вызван равновесием Доннана, то при постоянном $C_{\text{р}}$ величина v пропорциональна концентрации желатины, как это и имело место. Далее, если это предположение верно, то при увеличении $C_{\text{р}}$ величина v должна понижаться.

Целый ряд опытов показал, что повышение концентрации KJO_3 действительно вызывает понижение величины v . В качестве примера привожу опыт 28. Концентрация KJO_3 в этом опыте менялась от 0,00595 М до 0,1462 М.

Опыт № 28

Раствор	I	II	III	IV	V
$C_{\text{р}}$	0,00595 М	0,0112 М	0,0232 М	0,0732 М	0,1462 М
v	4,62	2,79	1,93	1,16	1,09

Эти опыты показывают, что на основе всех приведенных данных нельзя сделать никаких выводов о величине занятого частицами пространства.

Однако нельзя также ничего сказать и о том, имеет ли здесь место эффект Доннана, так как понижение v с ростом $C_{\text{р}}$ можно объяснить, например, тем, что с ростом $C_{\text{р}}$ уменьшается размер частиц (деагрегация), следовательно, растет их поверхность и адсорбция, что понижает величину v .

Для выяснения этих вопросов чрезвычайно удобен следующий путь. Согласно Доннану в наших условиях в момент равновесия отношение концентрации какого-нибудь аниона в наружной жидкости к его концентрации во внутренней жидкости есть величина постоянная для всех анионов. Для всех катионов такое отношение тоже постоянная величина, причем оно обратно первому отношению. (Речь идет об „истинных“ концентрациях, хотя Доннан в своих работах этого не упоминает.) Таким образом нам достаточно определить истинную концентрацию какого-либо иона в наружной и внутренней жидкостях, и мы легко сумеем ввести поправку во все данные и освободить их от влияния доннановского равновесия. Мы легко умеем определять истинную кон-

* В действительности $\frac{C_{\text{р}} - C_{\text{к}}}{C_{\text{р}}} = \frac{C_{\text{ж}}}{C_{\text{р}}} \cdot \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{р}} + C_{\text{к}}}$, но так как $C_{\text{р}}$ очень близко к $C_{\text{к}}$, то обе формулы почти тождественны.

центрацию ионов Н. Таким образом в добавление ко всем данным нужно еще точно определить концентрацию Н-ионов во внешней и наружной жидкостях и так как

$$\frac{C_p}{[C_k]_{\text{ист}}} = \frac{[H]_k}{[H]_p}, \text{ то } [C_k]_{\text{ист}} = \frac{[H]_p}{[H]_k} \cdot C_p,$$

где C_p — концентрация JO_3' в растворителе, $[C_k]_{\text{ист}}$ — истинная концентрация JO_3' в коллоидном растворе, $[H]_k$ — концентрация Н в коллоиде, $[H]_p$ — концентрация Н в растворителе.

Предполагаю пока полную диссоциацию KJO_3 . Для более точных вычислений легко ввести поправку.

Следовательно, истинная концентрация JO_3' в коллоиде равна не наружной концентрации JO_3' , а некоторой ее доле, причем определение поправки принципиально не представляет ничего трудного.

К сожалению, я не имел возможности достаточно точно определить величины R_H , особенно при более высоких концентрациях KJO_3 (нетрудно подсчитать, что определение R_H с точностью до 0,01 единицы R_H дает поправку, в которой возможная ошибка превышает измеряемую нами величину v). Однако полученные данные интересны тем, что они указывали на существование весьма заметной адсорбции.

Растворы из опыта № 28

Раствор N	R_{Hk}	R_{Hp}	$\frac{[H]_p}{[H]_k}$	C_p	C_k	$\frac{[H]_p}{[H]_k} C_p = [C_k]_{\text{ист}}$	$\text{JO}_3' = \frac{\% \text{ адсорбиров. } C_k - [C_k]_{\text{ист}}}{C_k} \cdot 100$
I	5,78	6,00	0,60	10,080	9,615	6,15	35,9
II	5,74	5,91	0,68	9,224	8,966	6,27	30,2

Таким образом весь эффект в этих опытах скорей всего был вызван равновесием Доннана, причем действие этого фактора настолько велико, что он маскирует адсорбцию.

Кроме этого я проверил наличие адсорбции еще следующим путем. R_H раствора желатины было доведено до 5,0. Таким образом был взят R_H близкий к изоэлектрическому пункту, но все же лежавший выше этой точки. Тем самым был понижен эффект Доннана, но не изменен его знак: желатина попрежнему выступает как кислота и должна повышать C_p . В этих условиях я получал $C_p < C_k$, что безусловно доказывает наличие адсорбции.

Для того чтобы устранить влияние адсорбции и равновесия Доннана на величину v , я наметил следующий путь: готовится раствор желатины в концентрированном растворе какого-либо электролита. Равновесие Доннана в этих условиях должно отпасть. Что касается адсорбции, то следует ожидать, что в присутствии больших количеств электролита большая часть адсорбционной способности частиц будет насыщена этим электролитом. Если мы добавим к такому раствору какой-либо другой электролит в ничтожной (по сравнению с первым) концентрации, то этот электролит должен будет адсорбироваться лишь в небольшой степени. Последнее легко проверить, меняя концентрацию второго электролита и наблюдая изменение величины v . Если имеет место адсорбция, то с увеличением концентрации этого электролита величина v должна меняться, так как с ростом концентрации изменяется процент адсорбируемого вещества от общего его количества, присутствующего в жидкости.

Опыт № 29.

Приготовлен раствор, содержащий в литре 1 моль NaCl , 0,006 М KJO_3 и 10 г желатины (желатина не подвергалась вымачиванию). Кроме того, приготовлен раствор,

содержащий 1 моль NaCl и 0,006 М KJO_3 в литре. Эта жидкость наливалась в гильзу. Проведено обычное определение v в двух пробах.

I			
Время	C_K	C_P	v
18 час.	8,985	9,074 ж. ++	0,995

II			
Время	C_K	C_P	v
18 час.	8,997	9,087 ж. ++	1,002

Опыт № 30

Было приготовлено четыре желатиновых раствора следующих концентраций:

I в 1 л содержит 1 М NaCl, 0,00595 М KJO_3 , 10 г желатины
 II : 1 : " : 1 : NaCl, 0,0112 : " : KJO_3 , 10 : "
 III : 1 : " : 1 : NaCl, 0,0732 : " : KJO_3 , 10 : "
 IV : 1 : " : 1 : NaCl, 0,1462 : " : KJO_3 , 10 : "

Таким образом концентрация KJO_3 в растворе IV в 24,6 раза больше, чем в растворе I. К каждому раствору приготовлен водный раствор, содержащий только NaCl и KJO_3 в тех же концентрациях, как и в соответствующем желатиновом. Далее проведены обычные измерения:

Опыт № 30

I			
Время	C_K	C_P	v
17 час.	9,059	9,167 ж. —	1,18
22 " *	9,345 9,354	9,354 9,446 ж. —	1,11

II			
Время	C_K	C_P	v
17 час.	8,882	8,954 ж. —	0,81
22 "	9,187 9,192	9,277 9,277 ж. ++	0,95

III			
Время	C_K	C_P	v
17 час.	9,044	9,147	1,13
22 "	9,327 9,334	9,437 9,437 ж. следы	1,13

IV			
Время	C_K	C_P	v
17 час.	9,025	9,102 ж. —	1,21
22 "	9,288 9,299	9,410 9,404 ж. следы	

Опыт № 31

Был приготовлен двухмольный раствор NaCl, содержащий в литре 0,0732 М KJO_3 и 10 г желатины (не подвергалась вымачиванию). Проведено определение v в двух пробах:

I			
Время	C_K	C_P	v
0	9,424	9,512	1,13
24 час. *	9,487	9,595	

II			
Время	C_K	C_P	v
0	9,322	9,374	1,22
24 час.		9,437	

* Новый раствор гипосульфита.

Опыт № 32

Взяты растворы желатины I и IV из опыта № 30. P_H этих растворов доведено до 4,00. Таким образом изменен эффект Доннана (желатина выступает как положительный ион, и следовательно, благодаря этому эффекту C_k должно быть больше C_p), затем определен v .

I

Время	C_k	C_p	v
10 час.	9,342	9,452	1,17
34 "	9,406	9,507	1,07

IV

Время	C_k	C_p	v
10 час.	—	—	—
34 "	9,547	9,657	1,14

Так как разность концентрации KJO_3 не вызывается эффектом Доннана (опыт № 32) и так как мы в пределах точности измерений не обнаруживали адсорбцию KJO_3 при изменении его концентрации в 24,6 раза, то полученные в этом случае величины представляют, повидимому, общий объем частичек желатины в 100 $см^3$ раствора. Если взять из полученных цифр среднее, то получим 1,155 $см^3$, причем величина квадратичной ошибки этой цифры $\pm 4\%$.

Рассмотрение некоторых данных, полученных по методу компенсационного диализа

Работы Рона. Рона широко использовал метод компенсационного диализа изучая распределение различных ионов в сыворотке крови между жидкостью и частицами белка (2).

Особенно подробно исследован Cl' . Так как обычно концентрация Cl' в водном растворе, окружающем гильзу, в момент равновесия была немного выше его общей концентрации в сыворотке, помещенной в гильзу, то автор пришел к выводу, что весь Cl' в сыворотке находится в свободном состоянии (не адсорбирован на частичках). Этот вывод нужно считать не совсем обоснованным. Мы имеем в нашей работе указание, что даже в случае, когда для JO_3 $C_p > C_k$, мы можем иметь заметную адсорбцию JO_3 на белке. Адсорбция может маскироваться эффектом Доннана. Поэтому, чтобы получить не вызывающие сомнения выводы о распределении Cl' в плазме, нужно, кроме аналитического определения концентрации Cl' в обеих жидкостях к моменту равновесия, определить также в них P_H и ввести поправку на эффект Доннана.

Интересно отметить, что изучая влияние $[H]$ плазмы на это распределение, Рона нашел, что распределение резко меняется при изменениях $[H]$. Сопоставляя его данные, получаем, что в интервале $[H]$ от 10^{-7} до $0,67 \cdot 10^{-5}$, концентрация Cl' в плазме ниже, чем в водном растворе, окружающем гильзу, а дальше до $[H]$, равного 10^{-4} , мы имеем обратное соотношение, причем избыток Cl' в плазме по сравнению с физиологическим раствором доходит до 30% от общего количества Cl' . (Определение $[H]$ производилось только в плазме, но не в наружной жидкости). Это вполне понятно, так как до $[H]$, равного 10^{-4} , белки сыворотки выступают как кислоты и, повышая по Доннану концентрацию Cl' в наружной жидкости, возможно, маскируют его адсорбцию. Ниже изoeлектрического пункта белки выступают как основания, и эффект Доннана действует в одном направлении с адсорбцией. Это еще раз говорит в пользу того, что к методу „компенсационного диализа“ необходимо добавить точное определение pH в обеих жидкостях и только в этом случае можно делать бесспорные выводы о распределении ионов между частицами и средой.

Работа Полани¹. Полани, изучая понижение электропроводности растворов электролитов в присутствии коллоида, пришел к выводу, что это понижение вызывается суммарным объемом частиц и водных муфт. На основе этого понижения он подсчитал объем, занятый 1 г казеина в водном растворе и получил цифру 1,05 $см^3$, что близко к нашей цифре 1,155 $см^3$. Далее, он, идя тем же методом „компенсационного диализа“, определяет объем, занятый частицами белка, называя этот объем „нерастворяющим пространством“. В этом случае он определяет аналитически концентрацию кристаллоида по обе стороны мембраны. При этом он получил чрезвычайно колеблющиеся цифры: от 1,5 $см^3$ до 0,53 $см^3$ на 1 г белка для одного и того же объекта. Трудно сказать, измерял ли в этом случае автор, действительно, объем, занятый частицами белка, или просто

наблюдал противоположное действие эффекта Доннана и адсорбции. Один факт говорит в пользу последнего предположения. Определение концентрации кристаллоида он производил, повидимому, по концентрации Cl^- . Определяя объем 1 г белка в сыворотке, он нашел цифру $2,1 \text{ см}^3$; когда же автор взял соляно-кислый сывороточный глобулин, то для него объем получился „отрицательный“ — $2,2 \text{ см}^3$. pH сыворотки выше изоэлектрического пункта, и поэтому в первом случае эффект Доннана действует противоположно адсорбции и, повидимому, превышает ее („положительный объем“). Во втором случае белок действует как основание, и эффект Доннана складывается с адсорбцией. Мы получаем „отрицательный объем“.

Выводы

Установлено, что при определении общего объема дисперсной фазы в золе желатины по методу, предложенному Полани, при пользовании кристаллоидом-электролитом, результаты сильно искажаются под влиянием эффекта Доннана и адсорбции. Указаны условия, при которых эти факторы могут отпасть. Экспериментально доказано отсутствие обоих факторов в этих условиях. Определен объем, занимаемый одним граммом желатины в молярном растворе NaCl .

ЛИТЕРАТУРА

1. Polanyi, Biochem. Zs., 104, 237, 1920.
2. Рона и сотрудники, Biochem. Zs., 29, 1501, 1910. 56, 416, 1913; 48, 278, 1913. 149, 393, 1924.
3. R. Gortner, Botan. Gaz., 74, 442, 1922; Trans. Rarad. Soc., 26, 678, 1930.