

Молекулярные силы и валентность в процессах физико-химических и биологических.

Е. В. Ильин.

Общепризнанной модели молекулярных взаимодействий в настоящее время не существует.

Между тем с силой молекулярной аттракции (притяжения) мы встречаемся в целом ряде вопросов молекулярной физики и химии, и выяснение относящихся сюда вопросов, кроме самодовлеющего значения, является чрезвычайно важным для современной биологии и физиологии ¹⁾, стремящихся сложные жизненные процессы свести к элементарным физико-химическим явлениям. Несомненно, что к этим вопросам тесно примыкает и электронная теория строения атома, которая, благодаря последним работам Резерфорда, получила блестящее подтверждение.

1. Электрическое и магнитное поле атома. Валентность — число переферических электронов. Двойной электрический слой и его действие.

Атом обладает электрическим и магнитным полями, при чем характер этих полей обуславливается распределением электронов на их орбитах. Естественно, что при таких условиях валентность атома, определяемая числом электронов на внешней орбите (номер соответствующей группы в периодической системе Менделеева), должна играть роль в молекулярных притяжениях. Косселю ²⁾ удалось показать, что химическое сродство объясняется исключительно этими внешними электронами. Поля сил, создаваемые внутренними (не валентными) электронами, повидному, не участвуют в межмолекулярных взаимодействиях. Этим и обуславливается периодичность целого ряда свойств атомов.

Сюда же нужно отнести те законности, которые наблюдаются на границе двух сред, в частности, на поверхности металла. На поверхности раздела двух сред имеется двойной электрический слой ³⁾. Если поверхность металлическая, то внутренняя

¹⁾ Bechhold. Die Kolloide in Biologie u. Medizin. Dresden u. Leipzig. 1920.

Zsigmondy. Kolloidchemie.

Loeb. Dynamik der Lebenserscheinungen. 1905.

М. Фишер. Введение в коллоидную физиологию. Перевод Эпштейна под ред. Кольцова. Москва. 1913.

Лазарев. Ионная теория возбуждения. Москва. 1916.

Ильин. Зависимость набухания животных и растительных тканей от температуры. Изв. Физич. Института при Моск. Науч. И-те, т. 1, вып. V—VI, стр. 224.

²⁾ Kossel, Ann. d. Phys. 49 p. 229 (1916).

³⁾ Smith. Phil. Mag. June 1915; Millikan, Phys. Rev. March. 1916.

сторона этого слоя положительна, внешняя — отрицательна. Поэтому-то при термоионном и фотоэлектрическом эффектах для вылета электрона нужно затратить энергию $V \cdot e$, где e — заряд электрона, а V — задерживающий внутренний потенциал.

Если допустить, что двойной электрический слой обуславливается периферическими (валентными) электронами, принадлежащими пограничным, поверхностным атомам металла, то задерживающий потенциал V пропорционален числу валентных электронов k , т.е. пропорционален валентности ¹⁾. Это предположение подтверждается тем фактом, что щелочные металлы ($k=1$) наиболее фотоэлектричны и электроположительны.

Очевидно, что магнитное поле, даваемое внешними валентными электронами, зависит от валентности k так же, как и электрическое. И поэтому в тех случаях, когда силу молекулярной аттракции F нельзя свести только на одно действие электрического поля, все-таки F пропорциональна k . В предположении тех взаимодействий между молекулами, о которых говорят Лебедев и кн. Голицын (пондеромоторные силы между молекулами-вибраторами), валентность должна сказываться в том же направлении ²⁾.

2. Адсорпция. Валентность и молекулярное притяжение. Коагуляция коллоидов. Ряды Hofmeister'a. Антагонизм ионов при коагуляции.

Молекулярные притяжения проявляются в целом ряде процессов, связанных с адсорпцией. При адсорпции газ или раствор под влиянием силы молекулярной аттракции F , исходящей от молекул адсорбента, располагается приблизительно так же, как атмосферный воздух над поверхностью земли ³⁾. Закон распределения подобен известной барометрической формуле Лапласа, при чем значение F , а следовательно и валентности k войдет в показатель. Вот теоретические основания для влияния валентности на адсорпцию.

С адсорпцией тесно связан целый ряд молекулярных процессов ⁴⁾: влияние растворенных газов и солей на поверхностное натяжение, капиллярные явления, процессы коагуляции.

Осаждение коллоидных растворов под действием растворенных солей разной валентности было тщательно изучено еще в 1895 г. Линдером и Пиктоном ⁵⁾.

Явление это должно лежать в основе объяснения таких часто встречающихся в биологии и физиологии процессов, как свертывание, про-

¹⁾ См., например, Френкель. Об электрическом двойном слое на поверхности твердых и жидких тел. Ж. Р. Ф.-Х. О. часть физическая 49, 100 (1918) и 50,5 (1918).

²⁾ Лебедев. Собрание сочинений, стр. 56. Пондеромоторное действие поля на резонаторы.

³⁾ Eucken. Ber. d. deutsch. phys. Ges. 1914, Heft 7, p. 345.

⁴⁾ См., например, литературу у Freundlich Kapillarchemie, 1909, p. 529.

⁵⁾ Linder a. Pickton, Journ. Chem. Soc. 67 (1899), p. 63.

цессы раздражения, утомления и пр. ¹⁾, при которых происходит осаждение белкового раствора выделяющимися ионами.

Если считать гранулы коллоидального раствора заряженными отрицательно ²⁾, то приливание электролитов вводит в раствор положительно заряженные ионы, которые вследствие простого кулоновского притяжения адсорбируются гранулами коллоида; создаются крупные комплексы, не способные уже держаться в силу броуновского движения во взвешенном состоянии—начинается осаждение.

Эта точка зрения противоположна теории Hardy. Там вследствие нейтрализации гранула приобретает минимальную сферическую поверхность, теряет способность подобно аэроплану парить в растворителе, начинает падать, и получается осадок (комплекс гранул). Здесь наоборот: сначала коагуляция, потом падение. Против Hardy говорит то обстоятельство, что коллоидальный раствор золота отлично коагулируется электролитами, а между тем гранула его твердая и поверхности своей не меняет. Если же имеется жидкая гранула, то она сначала имеет сферическую форму, так что снятие ее заряда противоположно заряженным ионам поверхности ее не уменьшит. Да кроме того нужно думать, что заряд гранулы—особого рода; он, повидимому, вызывается двойным электрическим слоем на границе двух сред, вещества гранулы и растворителя ³⁾. То обстоятельство, что среда—не совершенный диэлектрик, тоже нужно принять в расчет.

Если брать одновалентные соли (соли Na, K), двухвалентные (Mg, Ca), трехвалентные (Al), то соответствующие ионы несут один, два, три заряда, и естественно, при допущении одинаковой степени диссоциации, одинаковая концентрация электролитов разной валентности должна вызвать разное действие: на Al сидит три заряда, и поэтому этот ион коагулирует сильнее, чем Na, на котором сидит только один заряд.

Можно показать ⁴⁾, что если сила адсорбционного притяжения пропорциональна валентности C , то при прочих равных условиях количество адсорбированного вещества C_{∞} (сорбционная емкость)

$$C_{\infty} = \frac{c_0}{k} \left(\frac{a^k}{e - \beta} \right)$$

где k —валентность, а c_0 , a и β —постоянные. Ясно, что для получения одинакового начального эффекта коагуляции (чувствительность коагуляции) от 1, 2, 3-валентных ионов нужно брать их концентрации не просто в обратном отношении 3:2:1, а в значительно большем: 100:20:1 (Linder a. Pickton). Такие отношения должны были бы по-

¹⁾ Freundlich Kapillarchemie, p. 468.

Лазарев. Ионная теория возбуждения, стр. 54.

²⁾ Кассуто. Общая коллоидная химия. Спб. 1905, стр. 57.

Spring Bull. Ac. Roy. Belg (3) 38, 483 (1900).

³⁾ Smoluchowski. Zs. für phys. Ch. 92 (1917), p. 129.

⁴⁾ Из неопубликованной работы автора: Ионная теория коагуляции коллоидов.

лучиться всегда, если бы прочие условия кроме валентности были одинаковыми. Но а priori уже несомненно, что масса иона, его действие на растворитель (образование оболочки-шубы из молекул растворителя около иона)¹⁾, изменяющее подвижность иона, наконец, изменение внутреннего трения различны для разных электролитов. Все это должно искажать явление до неузнаваемости²⁾. И действительно, для одновалентных катионов (+) минимальная осаждающая концентрация у Schulze колеблется между 185,4 ($LiCl$) и 8,4 (Tl_2SO_4), у Linder a. Pickton 124,4 (Li_2SO_4) и 1,6 (Tl_2SO_4); у Freundlich 240 и 0,1. Для двухвалентных катионов у Schulze 3,2 ($MgSO_4$) и 1,1 ($MgCl_2$); у Linder a. Pickton 2,1 ($MgSO_4$) и 0,2 ($PbCl_2$); у Freundlich 0,8 ($MgSO_4$) и 0,6 ($SrCl_2$). Для трехвалентных катионов: у Schulze 0,3 ($CrCl_3$) и 0,06 ($KFe(SO_4)_3$); у Linder a. Pickton 0,2 ($4Fe_2(SO_4)_3$) и 0,04 ($KAl(SO_4)_2$).

Мы видим на этих цифрах, что только общая тенденция, даваемая теоретическим законом, выполняется.

Если мы вернемся к явлениям классической адсорпции, то и здесь тоже наблюдается только общая тенденция следования сорбционной емкости C_∞ за валентностью³⁾. Как результат работы Rona и Michaelis⁴⁾ в смысле адсорпции катионы располагаются в ряд Hofmeister'a:



В процессах коагуляции коллоидальных растворов наблюдается еще одно своеобразное явление, отмеченное Лёбом сперва для процессов биологических. Именно, Лёб показал, что изменением концентрации определенного электролита можно вызвать раздражение⁵⁾. Если же действовать одновременно двумя раздельно активными электролитами, то они ведут себя антагонистически, как бы противодействуя друг другу, и при определенных отношениях концентраций эффект действия равен нулю. Такие соли Лёб назвал антагонистами.

Оказывается, что явление антагонизма наблюдается и для коагуляции коллоидальных растворов, напр., золота⁶⁾.

Дать вполне детализированную теорию антагонизма сейчас не представляется возможным, но, повидимому, суть дела здесь в конкуренции между притяжением гранул и осаждающих ионов и взаимодействием антагонистов друг с другом или с другими элементами раствора.

3. Явления микроскопические и макроскопические. Статистика. Средние величины. Общее уравнение кинетики ста-

¹⁾ По Jons'у оболочка может состоять из 500 и более молекул растворителя. Jons. Physikalische Chemie; Lewis. Zt. phys. Ch. 52 (1905) p. 224.

²⁾ Wo. Ostwald Koll.-ZS, Januar, 1920, B. 26, p. 28.

³⁾ Шилов и Лепинь. Адсорпция электролитов и молекулярные силы, Москва, 1919.

⁴⁾ Rona u. Michaelis, Biochem. ZS, 94 (1919), p. 240.

⁵⁾ Loeb. Chemische Entwicklungserregung des tierischen Eies, 1919.

⁶⁾ См. литературы у Neuschlosz, Pflüger's Archiv 181, (1920), p. 20.

стистических процессов. Отрицательный температурный коэффициент сорпционных явлений.

Мы выяснили значение валентности для процессов, связанных с адсорпцией. Но если бы действовала одна сила молекулярной аттракции, то весь газ должен был бы адсорбироваться.

Между тем всегда поглощается определенная доля. Все дело в возмущающем влиянии теплового движения, под действием которого и устанавливается то распределение по Лапласу, о котором сказано раньше. Адсорпция с этой точки зрения представляет такое же явление, как и диффузия. Она — явление статистическое. Мы наблюдаем макроскопические средние величины, складывшиеся из элементарных микроскопических величин, значения которых распределяются по законам теории вероятностей, статистики.

Если мы имеем газ или раствор, то концентрацию его (т.е. число частиц в 1 см.³) принято считать величиной постоянной¹⁾. Строго говоря, это не так. Если мысленно выделить достаточно малый объем газа, то так как молекулы находятся в непрерывном беспорядочном движении, одни из молекул входят в мысленно выделенный нами объем, другие — выходят из него. Число молекул в данном объеме n не остается постоянным. Как показал Смыслуховский

$$W = \frac{n^a e^{-an}}{n!}$$

где W — повторяемость для данного числа молекул n , а n — среднее из всех наблюдаемых n . И это было подтверждено работами Сведберга и Ильина на аналогичных физических системах (коллоидный раствор и эмульсия)²⁾.

Если в газ вводим уголь, т.е. адсорбирующее (поглощающее) тело, то на каждую молекулу начинает действовать сила притяжения от адсорбирующей поверхности угля F и распределение по формуле

$$W = \frac{n^a e^{-an}}{n!}$$

должно нарушиться. Под влиянием силы F все направленные движения молекул перестают быть равновероятными. Направление к адсорбирующей поверхности будет преобладать над другим, концентрации у поверхности адсорбента начнет увеличиваться. Если бы не было теплового движения молекул, вследствие которого каждая молекула обладает собственной скоростью V , то по истечении некоторого времени все молекулы прилегли бы к углю. Но благодаря тепловому движению молекулы имеют скорости V , распределяющиеся по закону

¹⁾ Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, Leipzig, 1904, p. 620.

Ильин, Ж. Р. Ф.-Х. О. ч. физ., 1911, 4; и 1912, 8.

Ильин, о Броуновском движении. Природа, 1914, 1.

²⁾ Svedberg, Zs. phys. Ch. 73 (1910), p. 547 и Existenz der Moleküle.

Ильин, Ж. Р. Ф.-Х. О. ч. физ. 4 (1911) и Zs. phys. Ch. 82 (1913), p. 592.

Максвелла по всевозможным направлениям, и поэтому движение молекулы складывается из скорости по направлению F и максвелловской скорости V . Если V велика и имеет направление, обратное F , то молекула, несмотря на притяжение адсорбентом, не прилипнет к стенке. Поэтому макроскопически наблюдаемое возрастание количества адсорбированных молекул dc со временем dt складывается из притока под влиянием притяжения свободными молекулярными связями N и оттока, вызываемого тепловым движением:

$$dc = \alpha \cdot N \cdot dt - \beta c \cdot dt \dots \dots \dots (I),$$

где α и β — постоянные.

Если это уравнение проинтегрировать, то получим соотношение между концентрацией в адсорбенте c и временем t , показывающее, как меняется адсорпция со временем t :

$$c = C_{\infty} \left[1 - e^{-(\alpha + \beta)t} \right] \dots \dots \dots (II)$$

C_{∞} есть сорпционная емкость (maximum поглощения). Второй член в формуле (I) $\beta \cdot c \cdot dt$ и представляет обратный ток, вызываемый тепловым движением и пропорциональный концентрации c ¹⁾.

Интересно отметить, что уравнения I и II имеют более широкое значение. Можно, повидимому, высказать общую теорему для кинетики процессов статистических и квази-статистических, заключающуюся в том, что к ним всегда приложимы в первом приближении уравнения I и II²⁾. Для зависимости C_{∞} от температуры могут быть выведены соотношения, исходя из изложенного уже представления об отрицательном значении температуры для адсорпции. Превосходное согласие теоретических формул с экспериментом говорит в пользу правильности основ данной теории поглощения. Объяснение экспериментально наблюдаемого отрицательного температурного коэффициента при поглощении животными и растительными тканями говорит в пользу сорпционной теории этих явлений (Fischer) против диффузионной теории Бючли³⁾.

В биологии много процессов, отрицательный коэффициент которых может быть объяснен с подобной же точки зрения. Eisenberg и Volk⁴⁾ указывают, что изотерма поглощения агглютинина тифозными бактериями имеет ясное адсорпционное течение.

1) Ильин, к теории сорпционных явлений. Изв. Физ. И-та Моск. Н. И-та, т. I, в. V—VI, p. 219.

2) См., например, Ильин, к кинетике коллоидных и эмульсионных процессов, ibid., p. 218.

3) Ильин, Зависимость набухания животных и растительных тканей от температуры. Изв. Физ. И-та Моск. Науч. И-та, Москва, 1921 г. I вып. V—VI, стр. 224.

4) Eisenberg u Volk, Zs. für Hygiene 40 (1902), p. 155.

То же самое по работам Biltz и Madsen можно сказать о связывании токсинов антитоксинами ¹⁾.

Явления коагуляции интересны для ионной теории возбуждения, развиваемой Нернстом, Лёбом, Лазаревым ²⁾, так как они связаны процессом перехода органа из невозбужденного состояния в возбужденное. Именно этот переход сопровождается ассоциацией первичных одиночных гранул белка в многократные под действием ионов-коагуляторов. Лазарев ³⁾ считает, что уравнения кинетики коагуляции коллоидов дают кривые, аналогичные кривой возбуждения сетчатки Egnér'a и кривой сокращения мышцы под действием раздражителя, доводящего до ее белков ионы.

В пользу высказанных соображений о значении валентности и о сущности адсорпционных взаимодействий при коагуляции коллоидов говорит и целый ряд работ Loeb'a и других авторов (Neuschloss, Michaelis) о влиянии ионов на физические и химические свойства коллоидов (электропроводность, осмотическое давление, набухание, алкогольное число и т. д.) ⁴⁾.

Следует отметить последние работы Лёба о ходе диффузии электролитов и неэлектролитов (глюкоза) в зависимости от концентрации ⁵⁾. Если для неэлектролитов диффузия следует закону Fick'a, в основе которого лежит чистая статистика, и растет с увеличением концентраций, то для электролитов при малых концентрациях наблюдается несомненный эффект электростатического притяжения и отталкивания анионов и катионов, в силу чего мы вначале имеем ненормальное повышение скорости диффузии, а потом, наоборот, падение. Кривая зависимости коэффициента диффузии от концентрации проходит чрез maximum. Аналогичные соображения высказываются и Шиловым. Их же, несомненно, можно использовать для построения рациональной теории распределения растворенного вещества между различными соприкасающимися растворителями (Nernst) ⁶⁾. Возможно что электронные представления сыграют большую роль и в теории предельных и неопредельных соединений (дальтониаты и берголлиаты академика Курнакова) ⁷⁾.

¹⁾ Biltz u Madsen, Mediz.-naturwissensch. Archiv 1 (1907), p. 262.

²⁾ Nernst, Gött. Nachr. Mat.-phys. Klasse, Heft 1, p. 104 (1899).

Он же, Sitzungsber. d. Kgl. preuss. Ak. B. 1, p. 3 (1908).

Loeb. Dynamik der Lebenserscheinungen. 1905.

Лазарев. Ионная теория возбуждения, Москва. 1916.

В. Анри, Законы возбуждения ультра-фиолетовыми лучами. Архив. Физ. Наук, М., 1918, т. I, вып. 1—2.

³⁾ Лазарев. Изв. Физ. Института М. Н. И-та. 1919, т. 1, в. 1.

⁴⁾ Loeb, Zentralblatt f. Biochemie u. Biophysik. B. 22 (1920), p. 195.

Neuschloss, Pflüger's Archiv 181 (1920), p. 20.

⁵⁾ Loeb, The Journal of general Physiology. 1920.

⁶⁾ Nernst, Theoret. Chemie u. ZS. phys. Ch. 11 (1893), p. 345.

⁷⁾ Акад. Курнаков. Изв. Росс. Ак. Наук. 1914, p. 321.

Во всяком случае нельзя не указать на чрезвычайно интересные попытки Kossel (модель Резерфорда¹⁾ и Langmuir'a²⁾ (статическая, структурная модель) дать с этой точки зрения объяснение химическим взаимодействиям.

Заключение.

Несомненно, что блестящие открытия в области физики за последнее время, поставившие на твердую основу электронную теорию строения материи, позволили более определенно и более смело заглянуть в мир молекулярных взаимодействий, установить ряд количественных законов, имеющих важное значение не только для физики и химии, но и для биологии и физиологии, давших возможность и последним стать на путь строгого количественного учета. Физика обогатила биологию. Но было бы несправедливо не отметить и обратного действия. В биологии мы видим гораздо большее разнообразие явлений и состояний, и знакомство с ними наталкивает физику на новые проблемы.

Без преувеличения можно сказать, что учение о четвертом (коллоидном) состоянии в той форме и том широком направлении, в котором оно теперь развивается, было бы немислимо без толчка со стороны биологических потребностей.

Границы между отдельными дисциплинами стираются.

Сотрудничество взаимно обогащает.

¹⁾ Kossel., *ibid.*

²⁾ Langmuir, Amer. Chem. Soc. Proc. 1920.