

УДК 547.97 : 541.6

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРАСИТЕЛЕЙ С ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

М. В. Савостьянова

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1233
2. Высокомолекулярные вещества, обнаруживающие эффект изменения окраски красителя («метахромазия»)	1234
3. Спектральные свойства некоторых органических красителей в растворенном, адсорбированном и твердом состояниях	1234
4. Спектральные данные по взаимодействию красителей и высокомолекулярных веществ с противоположно заряженными ионами	1250
5. О природе поглощающих центров, возникающих при взаимодействии красителей и высокомолекулярных веществ с противоположно заряженными ионами	1254
6. Условия образования комплексов — «высокомолекулярное вещество — краситель»	1257
7. Физико-химические свойства комплексов «высокомолекулярное вещество — краситель» с противоположно заряженными ионами	1260
8. Прочие случаи взаимодействия красителей и высокомолекулярных веществ	1262

1. ВВЕДЕНИЕ

В практически важной проблеме взаимодействия высокомолекулярных веществ (ВМВ) со сложными молекулами органических красителей, лежащей в основе крашения животных и растительных тканей, мы встречаемся с сочетаниями различных типов ВМВ и красителей — как ионогенных, так и неионогенных; в каждом отдельном случае следует ожидать своего механизма взаимодействия и своего типа связи.

В последнее время все большее внимание уделяется одному специальному вопросу этой проблемы — взаимодействию *ионов* ВМВ и красителей, при электростатическом типе связи. С этим вплотную сталкиваются при практической работе в различных областях химии. Так, в фотографической химии с ним имеют дело при оптической сенсibilизации фотографических эмульсий; в гистохимии — при дифференциации тканей методом их окрашивания, наконец, в химии поверхностно-активных веществ (ПАВ) — при их идентификации методом красителей.

Оказывается, что во всех случаях мы имеем дело с одним и тем же явлением: изменением спектра поглощения (а также интенсивности флуоресценции) красителя, обуславливающим изменение окраски объекта (в гистохимии это явление получило название «метахромазия», см. обзоры¹⁻⁴), что делает особенно плодотворным применение спектрального метода исследования.

В каждой из упомянутых областей использование этого метода привело к определенным успехам, но при практической работе все же возникают затруднения, свидетельствующие о недостаточном изучении вопроса. В ряде случаев результаты в разных областях дополняют друг друга; детальное их сопоставление должно содействовать дальнейшему развитию исследований. Цель настоящего обзора, в котором все полученные результаты рассматриваются с единой точки зрения, и заклю-

чается в изложении современного положения вопроса о взаимодействии ионогенных ВМВ и красителей в указанных областях.

Основное условие образования новых полос поглощения при взаимодействии ионов ВМВ и красителя — противоположность зарядов ионов. Данные по взаимодействию анионных красителей с катионными ВМВ немногочисленны; наиболее изучено сочетание катионных красителей с ВМВ анионного характера; основные закономерности получены именно с ними.

Прежде чем переходить к изложению материала об изменении спектров красителей при их взаимодействии с ВМВ, мы должны вкратце напомнить свойства наиболее типичных ВМВ (в литературе по метахромазии они носят название «хромотропы»), а также спектральные свойства применяемых красителей.

2. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ОБНАРУЖИВАЮЩИЕ ЭФФЕКТ ИЗМЕНЕНИЯ ОКРАСКИ КРАСИТЕЛЯ («МЕТАХРОМАЗИИ»)

По данным многочисленных исследований (см.³), кроме собственно высокомолекулярных веществ с высоким молекулярным весом, эффективны также вещества с низким молекулярным весом, но способные ассоциироваться в мицеллы высокого молекулярного веса.

К хромотропам первого типа относятся высокомолекулярные электролиты^{5, 6} разного происхождения; среди веществ анионного характера исследованы полиэлектролиты животного⁷ (гепарин*, сульфат хондроитина, гиалуронат, нуклеиновые кислоты) и растительного (агар-агар⁸, альгинаты) происхождения; неорганические (силикаты, полифосфаты) и, наконец, синтетические (сульфат хитина, карбоксиметилцеллюлоза, полиакрилаты). Эти ВМВ содержат сотни ионогенных групп в одной молекуле. Наиболее эффективны отрицательно заряженные группы: SO_4^- (агар), SO_3^- (гепарин), PO_3^- (нуклеиновые кислоты), COO^- (хондроитин сульфат, гиалуроновая кислота), CH_3COO^- (карбоксиметилцеллюлоза). В большинстве случаев они имеют структуру линейных полиионов с периодически повторяющимися элементарными звеньями. Белки относятся к амфотерным электролитам^{7, 9, 10}. Из анионных групп наибольшее значение имеют карбоксильные; в качестве катионных групп указываются остатки основных аминокислот (аргинин, лизин и гистидин¹¹).

К хромотропам второго типа относятся анионные и катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ)¹²: мыла и моющие вещества (детергенты) как природные³, так и, главным образом, синтетические, с длинными углеводородными цепями ($\text{C}_8\text{—C}_{20}$), на одном конце которых содержатся ионогенные группы (у анионных веществ SO_3^- , OSO_3^- , OPO_3^- , COO^- и в качестве компенсирующих ионов — ионы Na^+)¹³. К ПАВ относятся и так называемые краскообразующие компоненты — обязательные составные части каждого из элементарных слоев многослойных цветных фотоматериалов (см. напр.¹⁴).

3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В РАСТВОРЕННОМ, АДОРБИРОВАННОМ И ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Набор красителей, обнаруживающих эффект метахромазии, ограничен водорастворимыми солеобразными красителями, красящие ионы которых заряжены положительно (основные красители) или отрицательно (кислотные красители).

* Гепарин — вещество, образующееся в печени; понижает свертываемость крови.

К основным красителям, исследованным в сочетании с ВМВ, относятся красители разных классов: тиазиновые, оксазиновые, азиновые, трифенилметановые, ксантеновые, акридиновые (см. табл. 2, А), наконец, полиметиновые, применяемые при оптической сенсibilизации фотографических слоев. Число исследованных кислотных красителей невелико (некоторые азокрасители и ксантеновые красители флуоресценционного ряда) (см. табл. 2, Б).

Многочисленными исследованиями последнего времени установлено, что солеобразные красители в водном растворе могут быть в различном состоянии: в виде отдельных ионов («мономер») и в более крупных ионных агрегатах. В первом приближении предполагается, что в растворе существует механическая смесь различных образований, находящихся в состоянии подвижного равновесия.

Каждое из этих агрегатных состояний характеризуется своей полосой поглощения в видимой области спектра; при нарушении равновесия вследствие той или другой причины (важнейшие из них — температура и концентрация) происходит перераспределение состояний и соответственное изменение формы кривой¹⁵⁻²⁴ (рис. 1). Пересечение всех кривых в одной точке указывает на наличие только двух и только фаз красителя (на рис. 1 — при $21\,000\text{ см}^{-1}$).

В некоторых случаях (акридиновый оранжевый²¹⁻²⁵, полиметиновые красители^{26, 27}) эта картина при повышении концентрации или понижении температуры изменяется (рис. 2 в статье²², нижние кривые рис. 1), что указывает на появление новых фаз. Полосы поглощения, соответствующие трем фазам, особенно отчетливо видны в спектре некоторых полиметиновых красителей (рис. 2). В соответствии с терминологией Шеппарда²⁸, эти полосы и соответствующие им агрегатные состояния обозначаются буквами α , β и γ ; полосы β и γ приписываются ассоциированным фазам красителя.

Наличие семейства кривых при разных температурах позволяет определить энергию ассоциации^{17, 21, 27, 29-31}; по серии кривых для разных концентраций красителя, с применением закона действующих масс (фор-

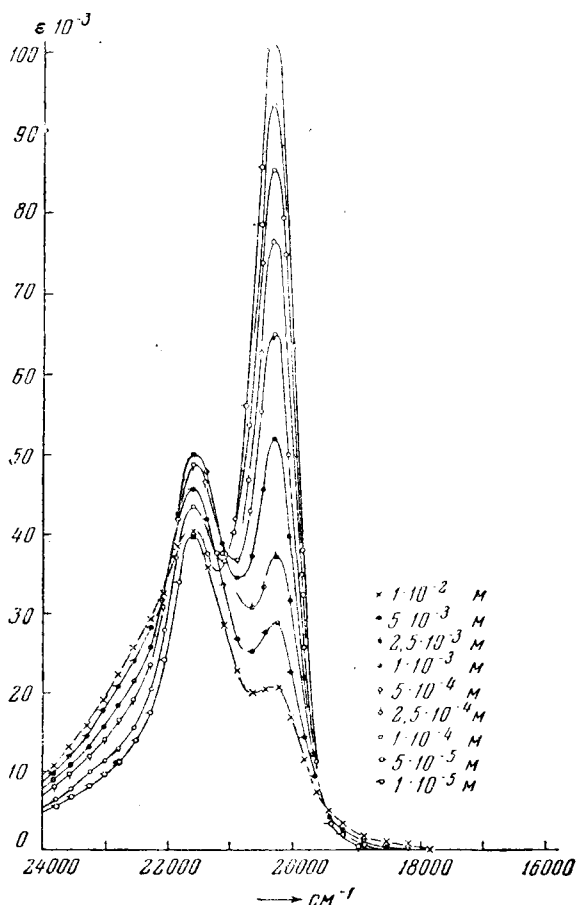


Рис. 1. Кривые поглощения эфирно-спиртовых растворов акридинового оранжевого при -183° и разных концентрациях красителя (по²²).

мула разведения Оствальда), можно определить «порядок ассоциации» n . Для центров β получаем $n \sim 2$ ^{22, 26, 29}, что указывает на его димерную природу; полоса α соответствует мономерным ионам. Полосы γ обусловлены более крупными ассоциатами.

Иногда в серии кривых наблюдается и вторая общая точка пересечения (на рис. 1 при $22\,000\text{ см}^{-1}$), что указывает на однородность центров третьей фазы. В соответствии с представлением Шейбе^{26, 33-40} о димере как основной «строительной единице» в ассоциатах, третья фаза в указанных случаях приписывается тетрамерам²¹⁻²³. Отсутствие второй точки пересечения (что часто и наблюдается) указывает на наличие еще более сложных ассоциатов.

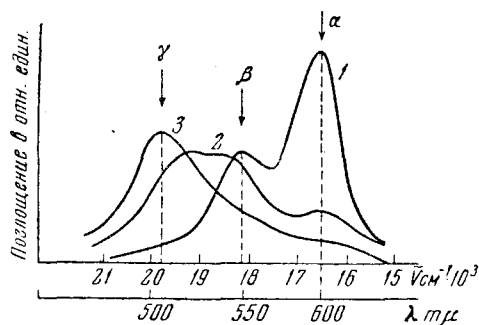


Рис. 2. Кривые поглощения водных растворов пинацианолхлорида при разных концентрациях (M): 1 — $3,2 \cdot 10^{-6}$, 2 — $1,2 \cdot 10^{-4}$, 3 — $1,8 \cdot 10^{-3}$ (по²⁶).

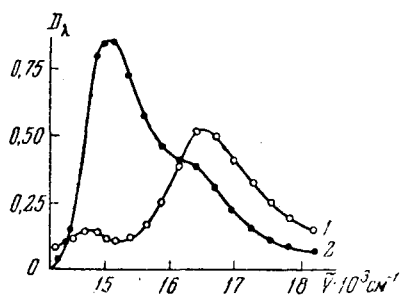


Рис. 3. Кривые оптической плотности (при толщине слоя 10 мм) димерной (1) и мономерной (2) форм метиленового голубого в водных растворах при 25° (по¹⁷).

Зная n , можно из той же системы кривых получить для каждого данного случая значения константы равновесия (доля массы красителя, находящегося в ассоциированном состоянии), а также кривые поглощения мономера, димера и более крупных ассоциатов в чистом виде^{17, 25, 41-43}.

Оказывается, что кривые поглощения мономера и димера имеют по два максимума (см. рис. 3), а кривые тетрамера — три.

Побочный максимум на кривой мономера, обычно наблюдаемый в спектре красителя в органических растворителях (у полиметиновых красителей отмечается два таких максимума, см. например²⁶), приписывается³² колебательным переходам, сопутствующим главному электронному переходу $0 \rightarrow 0$ (полоса α). Усилением этих вторичных колебаний ($0 \rightarrow 1, 0 \rightarrow 2$) в димерах или высших ассоциатах и объясняли^{21, 22, 25, 32, 33} преобладание в спектре водных растворов соответствующих максимумов. В последнее время выдвинута другая точка зрения, по которой⁴³⁻⁴⁶ при сближении двух мономерных ионов возбужденное состояние распадается симметрично на два, соответственно с более высокой и более низкой энергией, чем основное; им и соответствуют два максимума на кривой димера.

Квантово-механические соображения, основанные на теории молекулярных кристаллов, приводят к выводу⁴⁷⁻⁴⁹, что возможные переходы между уровнями основным и расщепившимся возбужденным определяются геометрическим расположением плоскостей молекул по отношению к «оси роста» ассоциата. Теория предусматривает наличие двух

полос для димера только в том случае, когда плоскости молекул расположены наподобие «карточного домика». Если плоскости молекул параллельны, то для двух крайних случаев, когда они перпендикулярны и параллельны «оси роста», из двух возможных электронных переходов разрешен только один, дающий коротковолновую полосу в первом случае и длинноволновую во втором.

В табл. 1 для некоторых красителей приведены положения максимумов мономера (α_1 и α_2) и димера (β_1 и β_2), а также соотношения интенсивностей максимумов β_1 и β_2 ; тот факт, что эти последние различны для красителей различных групп, указывает, в соответствии со сказанным выше, на различную геометрическую структуру димеров.

ТАБЛИЦА 1

Краситель	$\lambda_{\text{макс}}, \text{ м}\mu$				Отношение интенсив. β_1 и β_2	Примечание
	β_1	α_2	α_1	β_2		
1. Метиленовый голубой ^{17, 18}	605	610	665	678	1 : 0,3	
2. Тионин ⁴¹	545	—	596	625	1 : 0,2	
3. Акридиновый оранжевый ^{22, 25}	465	464	495	500	1 : 0,3	При —183° в спиртовом растворе ²²
4. Пиридо-цианиновый краситель ⁴⁷	457	457	495	510	1 : 0,2	При 77°K в смеси изопропилового спирта и изопентана
5. Родамин В ⁴⁸	524	—	554	559	1 : 0,7	
6. Флуоресцеин ⁴³	472	—	496	505	1 : 1	Для красителей № 6 и 7 димеризация становится заметной лишь при концентрациях 10^{-2} M ⁴³
42	472	—	492	512	1 : 0,	
7. Эозин ⁴³	495	—	517	522	1 : 0,9	
8. Хлорофилл <i>a</i> ^{49, 50}	648	—	665	682	1 : 2,1	При комнатной температуре в этаноле

Для ряда красителей наличие ассоциации ионов доказано и непосредственными^{51, 52} физико-химическими методами *. Так, для полиметиленового красителя псевдоцианинового ряда⁵⁴ для n получены значения 3—6. В подобных случаях в спектре водного раствора красителя, даже при малой концентрации, преобладает полоса γ ; полоса α появляется лишь при нагревании раствора³²⁰.

Бинарная ассоциация возможна также и между разнородными ионами красителей^{55, 56}; спектральные данные показывают⁵⁵, что активность связывания двух красителей друг с другом тем больше, чем больше склонность каждого из них к однородной димеризации. Исследование влияния растворителя, температуры и времени хранения растворов показывает, что свойства разнородных комплексов аналогичны свойствам обычных «однородных» димеров.

Наряду с избирательным светопоглощением, существенной оптической характеристикой растворов ряда красителей является их люминесценция. Этим свойством обладают далеко не все сложные органические молекулы; из перечисленных выше групп красителей, обнаружива-

* У некоторых азо-красителей (конго, бензонурпурин), растворы которых относят к коллоидным электролитам¹³, порядок ассоциации, установленный физико-химическими методами, доходит до нескольких сотен^{51, 53}.

ющих явление метакромазии, люминесцируют (при комнатной температуре) лишь ксантоновые и акридиновые красители.

Особенностью люминесценции сложных молекул является существование так называемой зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции (закон Левшина)^{15, 16}; для водных растворов красителей, способных к ассоциации (речь идет о мономерах). Димеры и высшие ассоциаты (β и γ) в большинстве случаев не люминесцируют^{25, 57};

этим в значительной мере и обуславливается тушение флуоресценции при повышении концентрации раствора красителя^{15, 57-61}.

При большой концентрации (10^{-2} M) в спектре поглощения водных растворов некоторых катионных красителей полиметинового ряда в длинноволновой (по отношению к полосе α) области спектра наблюдается еще одна полоса поглощения (кривая 3, рис. 4), очень узкая (в 6 раз уже полосы α). В соответствии с терминологией Шепарда²⁸, принятой также и в советской литературе, будем говорить о полосе J^* и соответственно образованиях « J ».

Характерная особенность этих образований — способность к люминесценции; максимум люминесценции по положению в спектре почти совпадает с максимумом поглощения^{**}. В настоящее время на основании работ Шейбе и его сотрудников^{26, 33-40}, принимается, что указанные своеобразные явления обуславливаются высокоагрегированными полимерными нитевидными образованиями *ионов* красителя^{***}; наличие этих образований приводит к резкому изменению физико-химических свойств раствора (в частности, повышению вязкости до желатинирования).

Отдельные ионы в этом агрегате, по Шейбе, расположены в правильном порядке (пакеты типа колоды карт); взаимодействие между облаками π -электронов отдельных параллельно расположенных ионов приводит к созданию нового облака единого для всей системы. Минимальное число ионов в таком «упорядоченном агрегате» при комнатной температуре — десятки и сотни, при -183° — около 3⁴⁰. Аналогично случаю разнородной димеризации и здесь при смешении двух

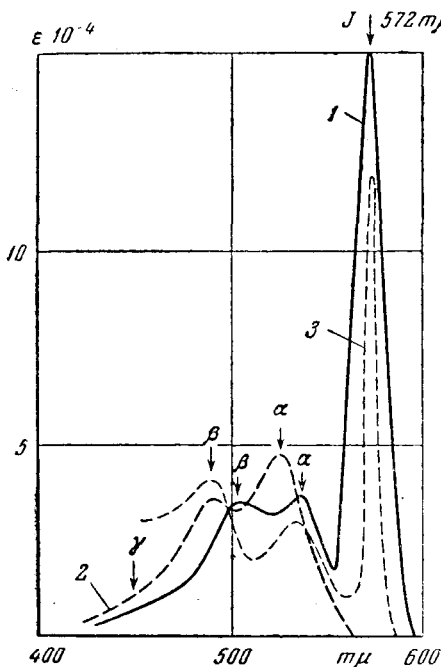


Рис. 4. Кривые поглощения псевдоцианина (иодид): 1 — в присутствии гепарина, $C_{кр} = 5 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{геп} = 10$ IE, мл в 0,16 M $\sim 0,95\%$ физиологического раствора NaCl (по¹²⁶); 2 — $C_{кр} = 5 \cdot 10^{-4}$ M без гепарина (по¹²⁶); 3 — $C_{кр} = 1,05 \cdot 10^{-2}$ M в относительных единицах (по²⁷)

* Эта полоса была обнаружена в водном растворе псевдоцианина почти одновременно Джелли^{62, 63}, в чью честь (Jelley) она и названа, и Шейбе, и затем подробно изучена последним и его сотрудниками^{26, 33-40}.

** Наряду с этой полосой «резонансного» излучения отмечается^{27, 35, 57, 64, 65} появление еще одной, более слабой полосы люминесценции, смещенной относительно первой в длинноволновую сторону на ~ 40 мμ.

*** Джелли^{62, 63}, напротив, приписывал их электронным переходам отдельных недиссоциированных нитевидных молекул.

красителей поглощение не аддитивно, возникает новая полоса J , свойства которой оказываются промежуточными между свойствами полос отдельных составляющих смеси^{26, 34}. Это показывает, что ионы того и другого красителя встраиваются в полимерное образование попеременно, так, как это имеет место в смешанных кристаллах.

Эффект лучше всего выражен в группе псевдоцианиновых красителей; полосы J в этой группе наиболее узкие (4—7 $m\mu$) и интенсивные, положение их колеблется в пределах от 574 до 604 $m\mu$ ³⁸. У полиметиновых красителей других групп (карбо- и тиацианиновые) полосы шире (~15 $m\mu$) и менее интенсивны. У красителей других типов наличие подобной полосы (полуширина 6 $m\mu$) отмечено только у родамина В⁴³, в пересыщенном водном растворе. Различия в положениях максимумов при переходе от красителя к красителю связываются с величиной межплоскостных расстояний в полимеризате вдоль его оси; изменение аниона красителя на положении максимума не сказывается³⁸, что подтверждает указанную выше точку зрения о полимеризации *ионов* красителя. При повышении температуры полосы J смещаются в сторону длинных волн и несколько расширяются^{34, 40} (о влиянии пониженных температур см.⁶⁵). К некоторым другим особенностям полос J , свидетельствующим о сложности состояния J , мы вернемся ниже, в связи со свойствами адсорбированного и твердого состояния полиметиновых красителей, когда эти особенности выявлены сильнее.

Ассоциация ионов красителя в димеры и другие образования (в том числе J) значительно облегчается в присутствии электролитов, что установлено как физико-химическими⁵¹, так и спектральными методами^{15, 21, 54, 57}. Так, добавление к водному раствору метиленового голубого при $C = 1,10^{-4}$ г/мл соли (0,3 М NaCl) эквивалентно повышению концентрации красителя до 2,5 г/мл¹⁸. При еще большем содержании (до 1,5 М) и той же концентрации красителя наблюдается сдвиг максимума поглощения в сторону коротких волн и исчезновение общей точки пересечения, что свидетельствует о появлении высших ассоциатов.

Степень ассоциации понижается¹⁸ при введении в водный раствор красителя органических соединений; наиболее сильное действие оказывают пиридин и хинолин.

Указанные выше явления ассоциации наиболее сильно выражены в водных растворах. В ряде работ^{28, 38, 39, 65} указывалось, что наличие воды является необходимым условием для возможности ассоциации, однако последние исследования показывают, что она может наблюдаться и в неводных средах³⁰⁶, различна лишь область концентраций красителя. Так, родамин димеризуется в воде в области с $\sim 10^{-4}$ — 10^{-3} М, в глицерине $\sim 10^{-2}$ М, в этаноле $\sim 10^{-1}$ М. При меньших концентрациях в спиртовых растворах этот эффект наблюдается при сильном охлаждении (образование полос J у псевдоцианина⁴⁰ и димеров у акридинового оранжевого²² и пиридо-цианинового красителя⁴⁷ при -183°).

Исключительное влияние воды приписывалось высокому значению диэлектрической постоянной^{21, 22, 27, 40}. В последнее время показано, однако, что в процессе агрегации ионов красителя величину диэлектрической постоянной нельзя считать определяющим фактором. Действительно способность к ассоциации красителей в простых, а также и в смешанных^{19, 66, 67} растворителях может быть весьма различной даже когда физико-химические свойства (в частности диэлектрическая постоянная) растворителей одинаковы; определяющее значение имеет химическая природа растворителя. Далее, ассоциация как однородных, так и разнородных ионов, такого же типа, как и в водных растворах, наблюдается и в некоторых малополярных средах^{41, 61} (смешанные раствори-

тели, например диоксан+метанол), несмотря на их низкую диэлектрическую постоянную)*.

Приведенные факты могут быть объяснены существованием межмолекулярной водородной связи^{52, 67}. При наличии в молекуле красителя групп OH и NH такая связь (по⁶⁷) осуществляется непосредственно между его молекулами; в их отсутствие она может возникнуть через посредство молекул воды. Если строение молекул красителя и растворителя таково, что водородная связь образуется преимущественно между ними, ассоциация молекул красителя друг с другом затруднена.

Из всего изложенного (см. также³⁰⁴) ясно, что в явлениях ассоциации всех типов строение молекул красителя играет существенную роль как в смысле возможности образования водородной связи, так и с геометрической^{69, 70} точки зрения: действительно, многократно указывалось^{28, 32, 36, 54, 69, 71-74}, что плоскостная структура молекул красителя — основное условие полимеризации. Количественное подтверждение существенной роли стереорасположения частей молекулы получено²⁷ путем изучения способности к ассоциации (оцениваемой по константе ассоциации и энергии связи агрегатов) группы цианиновых красителей.

При физической адсорбции красителя⁷⁵⁻⁷⁷, способного давать в водном растворе полимерные образования, в спектре адсорбата обнаруживаются соответствующие максимумы⁷⁸⁻⁸¹. На соотношение количества разных образований, помимо растворителя, значительно влияют физико-химические свойства поверхности адсорбента**. Иногда при адсорбции появляются новые максимумы (для метиленового голубого при 715 $m\mu$)^{83, 84, 305-307}.

Максимумы поглощения красителей при адсорбции смещены по сравнению с их положением в растворе в коротковолновую или в длинноволновую части спектра. Величина смещения колеблется от 0 до 50 $m\mu$. При адсорбции на галоидных солях серебра заметные различия величины смещения могут наблюдаться и в одном классе красителей^{85, 86}. (Это относится также и к красителям, образующимся при проявлении цветных фотографических материалов⁸⁷).

Многое из сказанного относится также и к образованиям J. При адсорбции красителей полиметинового типа на слюде, кварце и других веществах (микрорекристаллы галоидного серебра в фотографической эмульсии), на поверхности которых имеются отрицательно заряженные свободные группы, максимумы J появляются, как правило, при меньшей концентрации³⁷, чем в воде (10^{-4} M); они смещены³⁸ по сравнению с положением максимумов в водном растворе и, кроме того, шире их и слабее. Ряд деталей в строении центров J (взаимное расположение ионов, наклон плоскостей ионов относительно оси полимеризата и др.) установлен Шейбе и сотрудниками³³⁻⁴⁰ именно на основании опытов по адсорбции (а также при ориентации красителя в потоке концентрированного водного раствора). В частности, установлено, что колебания электрического вектора при поглощении и люминесценции в полосе J происходят вдоль оси полимеризата. Этот вывод подтвержден в рабо-

* Изменение спектра красителя (перераспределение интенсивности максимумов) при изменении состава бинарной смеси имеет место и у некоторых несоеобразных красителей (например, красители порфинового ряда, в водно-ацетоновых смесях), их также приписывают⁶⁸ ассоциации молекул этих красителей.

** Это дает очень тонкий метод для исследования поверхности адсорбентов; практически он уже давно применяется для анализа и классификации глин⁸²⁻⁸⁴. При адсорбции на глинах таких красителей, как метиленовый голубой, глины разного происхождения дают заметные изменения оттенка, что обусловлено различной интенсивностью мономерных и димерных полос в их спектре.

те⁶⁵, а также последними данными⁸⁸, полученными путем измерения поляризационных спектров растянутых пленок поливинилового спирта, окрашенных псевдоцианиновым красителем.

При адсорбции сложных органических веществ их люминесцентная способность сохраняется. Данные по спектральному распределению флуоресценции красителей в адсорбированном состоянии⁸⁹⁻⁹¹ указывают на наличие смещения по сравнению со спектром люминесценции в растворе, как в ту, так и в другую сторону⁸⁹.

Исследование спектров поглощения твердых (полупрозрачных) слоев красителей на разных подложках показало⁹²⁻⁹⁵, что они зависят от условий нанесения слоя. В общих чертах они соответствуют спектрам концентрированных растворов (в особенности, это относится к слоям, возогнанным и промеренным в вакуумных условиях). Иногда можно достаточно четко проследить полосы α и β ; наряду с ними возникают полосы, характерные для кристаллического состояния⁹⁶⁻⁹⁸, а также полосы, обусловленные, по-видимому, взаимодействием с подложкой.

Тонкие слои полиметиновых, в частности псевдоцианиновых красителей, обнаруживают также наличие центров J , и притом в ряде модификаций. Полосы поглощения этих центров, как и в случае адсорбции, шире и слабее, чем в растворах; резонансная люминесценция не наблюдается. Наряду с полимерным (ионным) состоянием, здесь, в зависимости от условий опыта (наличие воды), может наблюдаться и выпадение кристаллов красителя*. В слоях, полученных выпариванием концентрированных растворов, наблюдается^{65, 71} появление новой полосы типа J , но более слабой и расположенной по соседству с полосой α ; колебания электрического вектора происходят в плоскости, перпендикулярной оси полимеризата. Эта полоса приписывается⁶⁵ волокнам, состоящим из параллельно расположенных и связанных между собой нитевидных образований J . Другим примером сложности состояния J является наличие дублетной структуры полосы поглощения, обнаруженной у нескольких псевдоцианиновых красителей в твердых слоях³⁸ (в растворе две полосы, отстоящие друг от друга на 10 $m\mu$, были обнаружены лишь у одного из этих красителей)^{38, 39}.

Еще более сложная картина наблюдается при спектральном исследовании одного и того же слоя³⁸ одного из упомянутых красителей: положение максимума полосы меняется в разных точках слоя на 3 $m\mu$, сначала (по мере высыхания слоя) появляется более коротковолновая полоса, которая затем скачком меняет свое положение, становясь при этом более широкой. В этом эффекте сказывается влияние аниона красителя, что указывает на возможность его встройки в полимерное образование (по электростатическим соображениям в твердом слое участие анионов необходимо).

Двойная полоса (с расстоянием между составляющими в 15 $m\mu$) обнаружена также⁹⁹ в спектре диффузного отражения полиметиновых (карбоцианиновых) красителей, адсорбированных на зернах галоидного серебра в фотографической эмульсии.

Органические красители в разных состояниях обладают резко выраженными фотохимическими свойствами (см. 77, 100-104).

Превращения световой энергии, имеющие место при освещении красителей в адсорбированном состоянии, находят широкое применение

* По-видимому, появление полосы J при «вымораживании» водного раствора, наблюдаемое⁶⁵ при температурах до -195° , должно быть приписано или выпадению красителя в твердом состоянии, или его адсорбции на кристалликах льда.

при сенсibilизации и десенсibilизации фотографических эмульсионных слоев (например 14, 77, 105–113).

В фотографических слоях относительные активности красителей в различных состояниях могут изменяться в широких пределах, что обусловлено упомянутым выше различным соотношением количества образований того или другого типа, в зависимости от физико-химических условий на поверхности галлоидного серебра.

Характерная особенность растворов, содержащих ассоциированные ионы,— их устойчивость; даже при высокой степени ассоциации выпадения в осадок не происходит. В этом отношении такие растворы отличаются от растворов, содержащих ассоциаты из *нейтральных молекул*; в этом последнем случае мы имеем дело с коллоидным раствором красителя, в котором взвешены частицы с «фазовой поверхностью раздела»*; с течением времени такие частицы из раствора выпадают.

Оптические свойства коллоидных растворов сильно поглощающих веществ (металлы, красители) характеризуются избирательным поглощением, и, при достаточной величине частиц,— избирательным рассеянием. Спектральный ход поглощения и рассеяния может быть рассчитан по формулам оптики коллоидных растворов Рэлея — Ми^{116–118}. Напомним основные положения: а) интенсивность как поглощения, так и рассеяния зависит от величины частиц; в частности, при достаточно мелких частицах рассеяние отсутствует, и раствор является оптически пустым; б) положение максимумов поглощения и рассеяния, их полуширина, интенсивность, а также характер зависимости от величины частиц, всецело определяются спектральным ходом и абсолютной величиной оптических постоянных** вещества в массивном (твердом) состоянии. В частности, зависимость положения максимумов от величины частиц может быть выражена в большей или меньшей степени***. Когда n повышается при переходе к более длинным волнам, что и имеет место для большинства металлов, при увеличении размеров частиц максимум смещается в сторону длинных волн. При обратном ходе дисперсии твердого слоя возможно, что увеличение размеров частиц вызовет смещение максимума в сторону коротких волн.

Оптические свойства красителей в твердом (массивном) состоянии отличаются тем, что абсолютные значения показателя преломления твердого слоя имеют тот же порядок, что и значения показателя поглощения κ , соответственно этому^{116, 118}, по законам оптики коллоидных растворов, положение полос ориентировочно совпадает с положением максимума κ . В ряде случаев положение этого последнего приблизительно совпадает с положением максимума поглощения в истинном растворе; тогда можно говорить, что λ_m истинного (α) и коллоидного

* Такие растворы (к ним относятся и так называемые кубозоли^{114, 115}) имеют совсем иную природу, чем упомянутые выше коллоидные электролиты (конго и др.)^{5, 13} с большими заряженными мицеллами.

** В настоящее время известны значения оптических постоянных лишь очень небольшого числа красителей¹¹⁹. В частности, отсутствуют данные по оксазиновым и тиазиновым красителям, так как твердые слои этих красителей на воздухе весьма быстро превращаются в коллоидные рассеивающие; определение оптических постоянных (по методу Кравца¹²⁰ и др.) возможно лишь для зеркально отражающих слоев.

*** Так, для коллоидных растворов Na (в NaCl) смещение $\Delta\lambda_m$ очень велико¹¹⁶: $\Delta\lambda_m \sim 20m\mu$ при изменении диаметра частиц $2r$ от «0» («мельчайшие» частицы, когда $2r/\lambda \rightarrow 0$) до $20 m\mu$; для Si или Au оно, напротив, мало — кривая поглощения практически не изменяется при изменении размеров от «мельчайших» до $2r \sim 60m\mu$ ¹¹⁷. Фукусим¹¹⁸ занимает в этом отношении промежуточное положение: λ_m не изменяется при изменении частиц от «мельчайших» до частиц с $2r \sim 20m\mu$.

ТАБЛИЦА 2

Положения максимумов поглощения красителей в присутствии высокомолекулярных веществ*

А. Катионные красители+анионные ВМВ

Вещество	$\lambda_{\text{макс.}} \text{ м}\mu$		
	короткие вол-ны	длинные волны	α'
1	2	3	4

Тиазиновые красители

I. Тионин (№ 1036); $\lambda_{\alpha}=596 \text{ м}\mu$, $\lambda_{\beta}=545 \text{ м}\mu$ ^{42,188}

Нуклеиновая кислота ¹⁵⁸	—	—	610
ДНК ^{a189,190}	—	—	605, 619
РНК ^{b190}	—	—	617
Муцин	535	—	—
LNaS ^{b146}	510	635—645	602
Na сульфат целлюлозы ¹⁹³	495	—	—
	510—535	635—645	$\alpha'-\alpha=6-23$

II. Метиленовый голубой (№ 1038); $\lambda_{\alpha}=665 \text{ м}\mu$, $\lambda_{\beta}=605 \text{ м}\mu$ ^{17,18}, $\lambda_{\text{колл}}=545-580 \text{ м}\mu$ ¹²¹

Нуклеиновые кислоты ¹³⁰	—	—	670
ChSO ₄ ^{162,251}	570	—	—
Агар-агар ¹⁹¹	562±3	—	—
¹⁶⁰	560	—	—
¹	~565	—	—
Полиакрилат ¹⁹²	585	—	—
Полиакрил. кислота ¹⁹²	590	—	—
Navin ^d	573	—	—
SPVA—Na ^e } ¹⁹²	567	—	—
PVSK ^ж	550—560	—	—
LNaS ^{b146}	(510?)	~750	665
	560	—	—
Желатин 2221 } ¹⁹¹	~565	—	—
Желатин 12350 }	~570	—	—
Na сульфат целлюлозы ¹⁹³	565	—	—
	550	~750	$\alpha'-\alpha=0-5$
	590	—	—

III. Азур А (№ 1039); $\lambda_{\alpha}=620 \text{ м}\mu$, $\lambda_{\beta}=590 \text{ м}\mu$

РНК ^{b162}	—	—	640
Гепарин ^{129, 142, 162}	525, 525, 530	—	—
ChSO ₄ ^{129, 162}	540, 550	—	—
Хрящевая ткань ^{3 127, 128, 129}	545, 550	—	—
Гиалуроновая кислота ¹²⁹	(510), 550	—	—
Рисовый крахмал ¹²⁹	(500)	—	—
Мукоидный слой ^{и 127}	550	—	—
Пектинат (Na соль) ¹⁶²	545	—	—
Метафосфат ¹⁶²	530	—	—
TPBS ^к } ¹⁶²	(510)	—	—
KSCN }	520	—	—
Na сульфат целлюлозы ¹⁹³	513	—	—
	510—550	—	$\alpha'-\alpha=20$

* Номера в скобках соответствуют таблицам Шульца, 7 изд. Буквенные индексы пояснены на стр. 1249.

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

1	2	3	4
IV. Метилгеновый зеленый (№ 1040); $\lambda_{\alpha}=655$ мμ, $\lambda_{\beta}=605$ мμ			
PVSK ^ж } ¹⁴⁶ LNaS ^в }	~550	—	658
	~530	~720	655
	530, 550	~720	$\alpha'-\alpha=0-3$

Также: Тиазиновые и оксазиновые красители + биологические коллоиды^{131, 132, 183} + неорганические полимеры^{194, 195}; Азур А + КJ¹⁸²

V. Толуидиновый голубой (№ 1041); $\lambda_{\alpha}=630$ мμ; $\lambda_{\beta}=600$ ¹⁹¹ мμ¹⁹¹, $\lambda_{\text{колл}} 540-560$ мμ¹²²

Нуклеинов. кислота ^{158, 163}	580	—	640, 648
ДНК ^а ^{124, 164}	558, 560	—	640
РНК ^б ^{124, 196}	—	—	640
¹⁹⁶	589	—	650
Гепарин ^{197, 198}	530, 520	—	—
ChSO ^г ^{196, 199}	545, 550	—	—
Агар-агар ¹⁹¹	537±2	—	—
¹	540	—	—
¹⁰⁰	540	—	—
Каррагинин ^л ¹⁹⁶	540	—	—
Хрящевая ткань ^з ¹⁹⁹	555	—	—
Пектин. кислота } Араб. кислота } Альгин. кислота }	555 565 555	— — —	— — —
Амилоид ¹⁹⁹	560	—	—
Силикат ²⁰⁰	540	—	—
Na ₂ O 3, 3SiO ₂ ^{156, 157}	535, 560	—	—
Na ₂ O Si ₂ O ₃ } ¹⁹¹	558±1	—	—
Na ₂ SiO ₃ }	556±1	—	—
Гексаметафосфат ¹³⁰	520	—	—
Карбоксиметилцелл. ¹⁹¹	550±1	—	—
¹⁵³	550	—	—
Полиакрилат } ¹⁹² Полиакр. кислота }	555 570	— —	— —
NaVin ^д	555	—	—
SPVA ^е	540	—	—
PVSK ^ж	(490) 540	660 —	— —
Гуммиарабик ¹⁹⁶	560	—	630
Аэрозоль ^{22, 158}	(500)	700	635
LNaS ^в ¹⁴⁶	(490) 578	700 670	635 638
¹⁶³	570	—	630
Олеат Na ^{158, 163}	540	—	—
Аргинин. сода ^м ¹⁴¹	560	—	—
Желатин 2221 } ⁹⁰ Желатин 12350 }	575 (486-500)	— 676	— 635-640
Додецил-сульф. Na + спирты ³¹²	520-575	—	$\alpha'-\alpha=20$

Оксазиновые красители

VI. Капри синий (№ 991) $\lambda_{\alpha}=660$ мμ, $\lambda_{\beta}=610$ мμ¹⁸⁰

Нуклеинов. кислота ¹⁸⁰	—	—	657
	—	—	$\alpha'-\alpha=15$

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

1	2	3	4
VII. Нильский синий (№ 1029); $\lambda_{\alpha}=650 \text{ м}\mu$, $\lambda_{\beta}=600 \text{ м}\mu^{157}$			
Na_2O 3,33 SiO_2^{157}	570	—	—
Na сульфат целлюлозы ¹⁹³	560	—	—
	560—570	—	—
Азиовые красители			
VIII. Феносафранин (№ 958) $\beta_{\alpha}=523^{190}$			
Нуклеинов. кислота ¹⁶⁰	500	—	540
ДНК ^a } ¹⁹⁰	?	—	544
РНК ^b }	?	—	542
Деполнм. ДНК ¹⁹⁰	—	—	(523)
	—	—	$\alpha'-\alpha=17-21$
IX. Сафранин (№ 967); $\lambda_{\alpha}=520 \text{ м}\mu^{190}$			
ДНК ^a } ¹⁹⁰	?	—	541
РНК ^b }	?	—	543
Na_2O 3,3 SiO_2^{156}	510	—	—
	~510	—	$\alpha'-\alpha=21-23$
Трифенилметановые красители			
X. Фуксин основн. (№ 780); $\lambda_{\alpha}=543 \text{ м}\mu$, $\lambda_{\beta}=480 \text{ м}\mu^{160}$, $\lambda_{\text{колл}} \sim 500 \text{ м}\mu^{118}$			
Нуклеинов. кислота } ¹⁶⁰	—	—	560
Агар-агар }	485	—	—
	—	—	$\alpha'-\alpha=17$
XI. Розанилин гидрохлорид (№ 779, 780); $\lambda_{\alpha}=545 \text{ м}\mu$, $\lambda_{\beta}=475 \text{ м}\mu^{152}$			
ДНК ^a ¹⁵²	470	590	560
	470	—	$\alpha'-\alpha=15$
XII. Кристаллич. фиол. (№ 785); $\lambda_{\alpha}=590 \text{ м}\mu$, $\lambda_{\beta}=540 \text{ м}\mu^{160}$			
Нуклеинов. кислота ¹⁶⁰	—	—	600
Гепарин ¹⁶⁹	510	—	—
$\text{ChSO}_4^{201,251}$	510	—	—
Агар-агар ¹⁶⁰	510	—	—
Хрящевая ткань ¹⁹⁹	512	—	—
Альбумин бычьей крови, денатурир. } ¹³⁴	—	—	610
То же, естеств.	—	—	600
Na_2O 3,33 SiO_2^{157}	510	—	—
	510—512	—	$\alpha'-\alpha=10-20$
Ксантеновые красители			
XIII. Пиронин G (№ 853); $\lambda_{\alpha}=545 \text{ м}\mu$, $\lambda_{\beta}=510 \text{ м}\mu$			
PVSK ^{ж 130, 143, 151}	465	600	545
LNaS ^{B 146}	450	—	550
LNaS ^{B 158}	—	—	560
	450—465	600	$\alpha'-\alpha=0-15$

Также: трифенилметановые красители + ПАВ²⁰², + нукл. к-ты²⁰³; пиронин + нукл. к-ты^{208,205}

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

1	2	3	4
XIV. Родамин 6 G (№ 864); $\lambda_a = 527$ мμ, $\lambda_p = 500$ мμ ⁵⁷			
ДНК ^a } ¹⁹⁰	—	—	533
РНК ^b }	—	—	536
Альгинат Na ¹⁶¹	485	—	—
PVSK ^ж ¹⁵⁰	490	560	527
LNaS ^B ¹⁴⁹	~504	565	535
Октил-сульф. калия ¹⁴⁹	—	570	532
Полиметакрил. кислота ¹⁴⁴	510	—	527
	495—510	560—570	$\alpha' - \alpha = 0 - 10$
Акридиновые красители			
XV. Акридиновый желтый (№ 901); $\lambda_a = 440 - 445$ мμ ¹⁸⁵			
LNaS ^B ¹⁴⁹	< 350	490	455
ДНК ^a ¹⁸⁵	325—330	—	455—460
	350	490	$\alpha' - \alpha = 20$
XVI. Акридиновый оранжевый (№ 902); $\lambda_a = 495$, $\lambda_p = 465$ мμ ¹²⁵ , $\lambda_y \sim 445$ ²⁵			
ДНК ^a ^{166, 205, 206 309}	—	—	507
185, 207	465	—	502
310	—	—	504
308, 313	464	—	504
314	464	—	—
РНК ^b ³¹⁸	464	—	504
166, 207	—	—	506
Гепарин ^{166, 207}	450	—	502
125	452	—	—
Поли C ^H ¹³³	435	—	—
Поли U ^O { ¹⁶⁶	440, 450	—	498
Поли P ^П {	455	—	492
Поли A ¹¹³	464	—	—
	435—465	—	$\alpha' - \alpha = 3 - 11$
XVII. Трипафлавин (№ 906); $\lambda_a = 450$ мμ, $\lambda_p = 432$ мμ			
PVSK ^ж ^{146, 147}	432?	~500	—
LNaS ^B ^{144, 146}	440	~500	460
Силикагель ¹⁸⁶	—	—	460
	440	500	$\alpha' - \alpha = 10$
XVIII. 3,6-Диамино-10-метилакридин Cl; $\lambda_a = 450$ мμ ¹⁸⁵			
ДНК ^a ¹⁹⁰	—	—	470
185	430	—	465—470
РНК ^b ¹⁹⁰	—	—	468
	430	—	$\alpha' - \alpha = 15 - 20$
XIX. 3-Амино-7-диметиламиноакридин; $\lambda_a = 500$ мμ			
ДНК ^a } ¹⁹⁰	—	—	550
РНК ^b }	—	—	550
	—	—	$\alpha' - \alpha = 50$
XX. 2,8-Диаминоакридин сульфат (профлавин); $\lambda_a = 445$ мμ ¹⁸⁵			
ДНК ^a ²⁰⁸	—	—	462
185	425	—	460
РНК ^b ²⁰⁸	—	—	462
	425	—	$\alpha' - \alpha = 15 - 77$

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
Полиметиновые красители					
XXI. 3,1'-Диэтил-5,6-диметил-8'-хлортия-4'-хинокарбоцианиниодид; $\lambda_{\alpha}=645$ мμ, $\lambda_{\beta}=580$ мμ, $\lambda_{\gamma}=550-560$ мμ ¹⁹¹ (спирто-водный раствор)					
Агар-агар } ¹⁹¹	540	—	—	—	—
Желатин 2221 }	542	~700	—	—	—
XXII. 1,1'-Диэтил-2,2'-хиноцианинхлорид (иодид); $\lambda_{\alpha}=524$ мμ, $\lambda_{\beta}=490$ мμ, $\lambda_{\gamma}=454$ мμ, $\lambda_J=572^{126}/574^{26}$ мμ, $\lambda_{\text{колл}}=400^{27}$ мμ					
Гепарин } ¹²⁶	400	566—572	538	508	—
ChSO ₄ ^r }	?	572	524	488	—
Гиалуроновая кислота }	400?	575	524	490	454
PaSNa ^p }	—	572	538	508	—
	400?	566—572	$\alpha'-\alpha$ 0—14	$\beta'-\beta$ 0—18	$\gamma-\gamma$ 0
XXIII. Краситель					
3-Н-3'-этил-4-кето-5-[(3"-этилбензтиазаoliniлиден-2")-изопропилиден] тиазолинотиаци- ниниодид; $\lambda_{\alpha}=600$ мμ ¹⁷³ , $\lambda_{\beta}=550$ мμ ¹⁷³ , $\lambda_J=650$ мμ ¹⁷³					
Желатин 2221 } ¹⁷³	470?	~650	600	~560	—
Желатин 12350 }	500	~650	?	~550	—
	470—500	650	$\alpha'-\alpha$ 0	$\beta'-\beta$ 0—10	—
XXIV. Пинацинолхлорид (1,1'-диэтил-2,2'-карбоцианинхлорид); $\lambda_{\alpha}=600^{26}$ (610) ¹³⁶ мμ, $\lambda_{\beta}=545^{26}$ (550 ²⁰⁹ , 552) ¹³⁵ мμ; $\lambda_{\gamma}=510^{26}$ (522 ²⁰⁹ , ~530) мμ, $\lambda_{\text{колл}}\sim 480^{29}$ мμ, $\lambda_J=635^{27}$ мμ					
Нуклеинов. кислота ¹⁵⁹	—	—	610	—	—
Гепарин ¹⁶⁰	~490	640	—	—	—
Агар-агар ¹⁵⁹	480	~640	—	—	—
Силикаты ^{154, 155}	478—498	~640—640	—	—	—
TPBS ^{K 162}	~490	~650	—	—	~519
LNaS ^{B 154, 155, 167}	480, 185	—	615 610	570 562	—
LKS ^B } ¹³⁶	480	—	615	570	—
Олеат К }	467	—	620	575	~537
Миристат К }	480	—	613	570	—
Октаноат К }	489	—	607	563	—
Нонаноат К }	490	—	604	561	—
Желатин ²⁰⁹	~480	~630	(590)	(545)	—
Желатин ^{40, 211}	~490	—	?	~575	—
	467—498	630—650	$\alpha'-\alpha$ 4—15	$\beta'-\beta$ 15—30	$\gamma'-\gamma$ 9
XXV. 3,3'-Диэтил-4,5-4', 5'-добензооксакарбоцианин-р-толусульфонат; $\lambda_{\alpha}=545$ мμ ¹⁹¹ , $\lambda_{\beta}=500$ мμ ¹⁹¹ , $\lambda_{\gamma}\sim 480$ мμ (водно-ацетонитрильный раствор)					
Агар-агар } ¹⁹¹	455	—	—	—	—
Карбоксиметилцеллюлоза }	450	—	—	—	—
Желатин 2221 }	455	—	~550	~540	—
Желатин 12350 }	460	—	545	500	—
	450—460	—	0—5	0—10	—

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
XXVI. Пинахром синий (6,6'-дизтокси-1,1'-диэтил-2,2'-карбоцианинбромид); $\lambda_{\alpha}=615 \text{ м}\mu^{191}$, $\lambda_{\beta}=560 \text{ м}\mu^{191}$, $\lambda_{\gamma}=525 \text{ м}\mu^{191}$ (спирто-водный раствор)					
Агар-агар	$^{191} 503 \pm 0,5$	—	—	—	—
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$508 \pm 0,5$	~ 650	—	—	—
Na_2SiO_3	$513 \pm 0,5$	~ 650	—	—	—
Карбоксиметилцеллюлоза	$498 \pm 0,5$	660—670 700	$\sim 610-615$	—	—
Желатин 2221	$513 \pm 0,5$	670—680	~ 635	~ 560	~ 540
Желатин 12350	$507 \pm 0,5$	670—680	$\sim 635-640$	~ 560	$\sim 535-540$
	498—513	650—680	$\alpha'-\alpha$ -5 ± 25	$\beta'-\beta=0$	$\gamma'-\gamma=$ $=10-15$

XXVII. 3,3-Диэтилтиакарбоцианинхлорид; $\lambda_{\alpha}=550 \text{ м}\mu^{209}$, $(548)^{212}$ $\lambda_{\beta}=505 \text{ м}\mu^{209}$,
 $(515)^{212}$, $\lambda_{\gamma}=475 \text{ м}\mu^{211}$ (?)

Желатин } ²⁰⁹	?	~ 580	~ 560	505	?
Агар-агар }	?	~ 580	?	?	?
Цветной ^c компонент ^{212, 246}	?	?	570	?	?
	58	580	$\alpha'-\alpha$ 10—20		

Также: азокрасители+мукополисахариды¹⁷¹

(Кривые поглощения для ряда других полиметиновых красителей в присутствии цветных краскообразующих компонентов см.²¹²)

Б. Анионные красители+катионные ВМВ

Вещество	$\lambda_{\text{макс.}}$ короткие волны, $\text{м}\mu$
----------	--

Азокрасители

I. Метиловый оранжевый (№ 176); $\lambda_{\alpha}=507 \text{ м}\mu$ (кисл. ф.); $\lambda_{\beta}=463 \text{ м}\mu$ (щелочн. ф.)²¹³;
 $\lambda_{\text{колл}}=415-420 \text{ м}\mu$

β -Лактоглобулин ¹²³	412	
Сывороточный альбумин человеческой крови (крст.) ¹²³	433	
Октодецилтриметиламмонийхлорид ²¹³	426	
	412—433	

II. Азокраситель^T; $\lambda_{\alpha}=472 \text{ м}\mu$

Сывороточн. альбум. бычьей крови (крст.)²¹⁴ | 440 |

Ксантеновые красители

III. Флуоресцеин (уранин) (№ 880); $\lambda_{\alpha}=490 \text{ м}\mu$

Солянокислый хитозан ¹⁵¹	445	—
Солянокислый глюкозамин ¹⁵¹	~ 436	—
	435—445	—

IV. Резорцин-бензоин; $\lambda_{\alpha}=488 \text{ м}\mu$

Перхлорат-N-метилхинолиния²¹⁵ | 495 |

V. Эозин (№ 881); $\lambda_{\alpha}=515 \text{ м}\mu$

Солянокислый хитозан } ¹⁵¹	~ 480	~ 533
Солянокислый глюкозамин }	~ 480	~ 520
Перхлорат N-метилхинолиния ²¹⁵	—	~ 530
Сывороточный альбумин	—	530, 539
	~ 480	Смещ. на 5—25 $\text{м}\mu$

Также: ксантеновые (фталениновые) красители+белки; азокрасители+белки^{216—220}; +ПАВ^{136, 221}; +неорганические коллоиды²²²; ксантеновые красители+ПАВ^{177, 178, 136, 223—226}; +полиэлектролиты^{194, 196—200, 227—232}. Индигоидные красители+полиэлектролит²³³; анионные красители+катионные неорганические комплексы и биологические объекты²³⁴.

Примечание: Пояснение буквенных индексов к табл. 2:

^a ДНК—дезоксирибонуклеиновая кислота

^б РНК—рибонуклеиновая кислота

^в LNaS и ChSO₄—додецил (лаурил) сульфат Na и K (ПАВ)

^г ChSO₄—сульфат хондроитина (полиэлектролит)

^д NaVin—Na-соль сополимера винилацетата с малеиновой кислотой

^е SPVA—Na—Na-соль сульфированного поливинилового спирта

^ж PVSK—поливинилсульфат K

^з Хрящевая ткань содержит в основном ChSO₄^е и гексаурановую кислоту

^и Мукоид—животная ткань, содержащая до 95% гиалуроновой кислоты

^к TPBS—сульфонат триизопропилбензола

^л Каррагенин—вещество типа агар-агара⁸

^м Аргининовая сода (δ-гуанидино-α-аминовалерианонокислый Na)

^н Поли С—полирибозитидиловая кислота

^о Поли U—полиуридиловая кислота

^п Поли Р—полифосфатное Na стекло

^р P₂ASNa—полиэтилсульфокислый Na

^с Na-соль—N-октадецил-Na-α-нафтиламида 1-окси-4-сульфо-2-нафтойной кислоты (ПАВ)

^т Уксуснокислый (фенил-[p-(p-диметиламинобензоазо)-бензолазо]).

раствора близки между собой. Так обстоит дело с фуксином, для которого была проведена полная проверка применимости формул Рэлея—Ми¹¹⁸. Поэтому о сходстве максимумов поглощения коллоидного (будем его обозначать буквой *K*) и истинного (α) растворов можно говорить лишь постольку, поскольку последний схож с максимумом λ_d . Те же соображения относятся и к полуширине максимума поглощения. Для полиметинных красителей максимумы на кривой λ_d , а также в растворе очень узки; такой же характер имеет и максимум коллоидного раствора.

Экспериментальное получение коллоидных растворов легкорастворимых красителей сопряжено с некоторыми трудностями. Одним из приемов¹¹⁸ заключается в том, что капля истинного раствора красителя (в каком-либо органическом растворителе) вводится в растворитель, в котором этот краситель не растворяется; тогда (если первый растворитель растворяется во втором) краситель выпадает в виде коллоидных частиц с фазовой поверхностью раздела. Размеры могут быть регулируемыми соотношением количеств красителя и растворителей.

Имеются указания, что в некоторых случаях новые максимумы поглощения (несомненно, коллоидные) получались и непосредственно при большой ($\sim 10^{-1}$ M) концентрации красителя.

В табл. 2, в которой сведены положения максимумов поглощения красителей в присутствии ВМВ, для некоторых красителей помечены также длины волн λ_k в экспериментально полученных коллоидных растворах.

Для метиленового голубого (табл. 2, А, II) коллоидные растворы

получены¹²¹ по указанному выше способу*. Для толуидинового голубого (табл. 2 А, V) значения λ_K соответствуют насыщенному (20 М) раствору красителя в воде; данные получены при помощи специально разработанной линзовой кюветы¹²². Для метилоранжевого (табл. 2, Б, I) данные¹²³ получены введением красителя в органический растворитель, в котором он почти не растворяется.

4. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ КРАСИТЕЛЕЙ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ С ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫМИ ИОНАМИ

Для катионных красителей изменения спектра при введении в водный раствор красителя добавок высокомолекулярного вещества анионного характера заключаются в основном в появлении нового максимума поглощения с коротковолновой ** стороны от полос α — γ ; при повышении концентрации ВМВ возникает максимум с длинноволновой стороны.

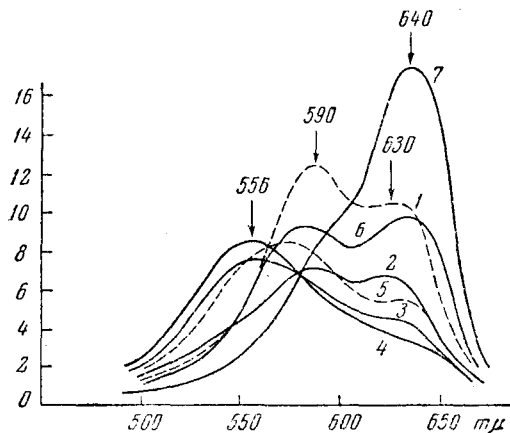


Рис. 5. Кривые поглощения водных растворов толуидинового голубого ($C_{кр} = 5 \cdot 10^{-5}$ М) в присутствии дезоксирибонуклеиновой кислоты (по¹²⁴); концентрации ДНК: 1—0; 2— $2,5 \cdot 10^{-5}$; 3— $4 \cdot 10^{-5}$; 4— $5 \cdot 10^{-5}$; 5— $2,5 \cdot 10^{-4}$; 6— $5 \cdot 10^{-4}$; 7— $2,5 \cdot 10^{-3}$ М

На рис. 5 представлена типичная картина постепенного изменения спектра красителя (в данном случае — тиазинового) при добавлении дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК)¹²⁴. Такая же картина и для других сочетаний красителей и ВМВ^{125–163}.

Как правило длинноволновый максимум значительно интенсивнее максимума α и в ряде случаев, но не всегда, сдвинут в длинноволновую сторону (в данном случае на ~ 10 мμ). Отсюда следует, что его природа иная^{130–132, 165, 166}, чем у максимума α (см. ниже стр. 1256); будем обозначать его буквой α' (см. также³⁰⁸.)

На рис. 6 приведен ход интенсивности максимумов α и коротковолнового в зависимости от концентрации ВМВ (см. также^{11, 144, 151, 161, 167–172}). Отчетливо видно, что область концентраций ВМВ, при которых коротковолновый максимум получает наибольшее развитие («оптимальная область»), соответствует области наибольшего падения максимума α .

Подобная картина получена также для полос, возникающих с коротковолновой стороны от максимумов α — γ в растворах полиметиновых красителей в присутствии желатина при постепенном изменении его концентрации¹⁷³. (В литературе по научной фотографии эти полосы носят название «полосы Н», см.^{14, 73, 173–176}.)

* При большой концентрации электролита, добавляемого в раствор красителя, иногда происходит выпадение осадка («высаливание»). В случае метиленового голубого этот осадок имеет пурпурный цвет, такой же, как и коллоидные растворы этого красителя¹²¹ ($\lambda_m \sim 545–560$ мμ), что указывает на выделение коллоидных частиц красителя. По-видимому, с таким же эффектом мы имеем дело в таблетках КВг+метил. голуб.³⁰⁸

** Иногда он возникает и с длинноволновой стороны полосы (родамин).

Аналогичная картина наблюдается в ходе изменения яркости флуоресценции люминесцирующих красителей при постепенном добавлении ВМВ (рис. 7)¹⁵⁰; он параллелен ходу изменения интенсивности полосы α ¹⁴⁴. В области полосы α' здесь также отмечается^{131, 132} заметное (приблизительно в два раза) усиление яркости флуоресценции по сравнению с областью полосы α . (О тушении люминесценции в области малых концентраций ВМВ см. также^{125, 177–183}.)

Спектральные данные по люминесценции пока ограничены лишь несколькими системами — краситель + ВМВ^{184–187, 309}. При увеличении концентрации ВМВ полоса люминесценции смещается в том же направлении, что и полоса поглощения: сначала в сторону коротких, а затем в сторону длинных волн по отношению к полосе люминесценции чистого красителя, в соответствии с правилом зеркальной симметрии; длинно-

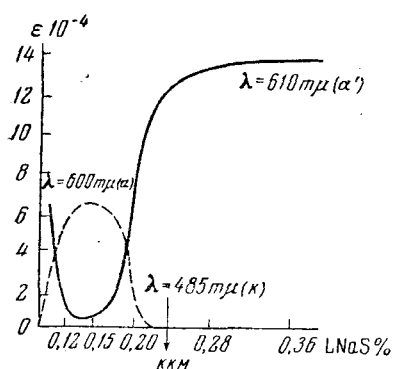


Рис. 6. Ход интенсивности максимумов $\alpha(\alpha')$ и K в зависимости от концентраций ВМВ: пинацанохлорид $C_{кр} = 1,10 \cdot 10^{-5} M + LNaS$ (по¹⁶⁶)

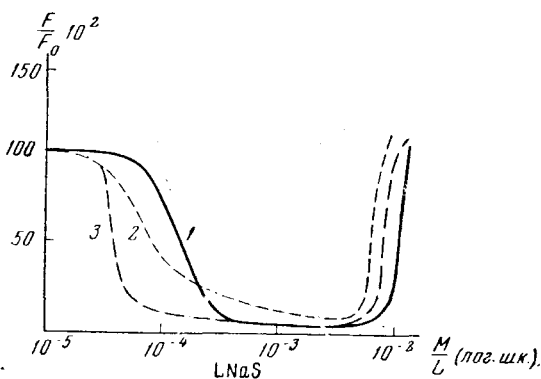


Рис. 7. Зависимость яркости люминесценции красителей от концентрации высокомолекулярного вещества (LNaS), по¹⁵⁰: 1 — родамин 6Ж, 2 — триафлавин, 3 — акридиновый желтый

волновая полоса должна быть приписана свечению центров α' , а коротковолновая — свечению соответствующих коротковолновых центров поглощения. Интенсивность свечения в указанных полосах различна: она велика для центров α и α' , и резко падает при концентрациях ВМВ, соответствующих образованию коротковолновой полосы поглощения, что позволяет судить о степени взаимодействия ВМВ и красителя³¹¹. Получены данные по степени поляризации люминесценции¹⁸⁴: при увеличении концентрации ВМВ степень поляризации сохраняется низкой (как в водном растворе красителя) до концентрации, соответствующей минимуму интенсивности люминесценции, затем она быстро растет.

Протяженность «оптимальной» области, в которой коротковолновый максимум выражен наиболее резко, а максимум люминесценции слабее всего, различна в упомянутых выше группах ВМВ. У ПАВ в сочетании с полиметиновым красителем (пинацанохл) этот интервал (оцениваемый по 0,9 значения интенсивности коротковолнового максимума) составляет доли (на рис. 6—0,3) концентрации ВМВ при максимальном развитии эффекта^{135–139, 166}; с другими красителями он несколько шире (тиазиновый¹⁴⁶ в 1,5–2 раза, пиронин¹⁴⁸ в 7 раз). У полиэлектролитов эта область при сочетании с тиазиновыми красителями и кристаллическими фиолетовыми охватывает область концентраций ВМВ, отличаю-

шихся в ~ 100 раз¹⁶⁸⁻¹⁶⁹; для полиметакриловой кислоты и родамина (по данным люминесценции¹⁸⁴) — в ~ 5 раз. Исключение в ряду этих веществ составляют нуклеиновые кислоты, у которых^{124, 170, 171} оптимальная область очень узка. Для желатина и полиметиновых красителей¹⁷³ ширина оптимальной области концентраций в $\sim 1,5$ раза превышает значение концентрации при максимальном эффекте.

Значения положения максимумов для разных сочетаний красителей и ВМВ, по литературным данным, сведены в табл. 2. Для большинства красителей наиболее подробные данные (при разных концентрациях ВМВ) получены для ПАВ, а также нуклеиновых кислот. Для полиметиновых красителей преобладают данные для ВМВ типа полиэлектролитов, в том числе желатина; другая группа ВМВ — ПАВ представлена краскообразующими компонентами цветного проявления²¹².

В табл. 2 помещены значения длин волн максимумов $\alpha(\lambda_\alpha)$, $\beta(\lambda_\beta)$, $\gamma(\lambda_\gamma)$, в водных (или спирто-водных) растворах красителей и в тех случаях, когда они имеются, значения λ для полос I и $\lambda_{\text{колл}}$ в коллоидных растворах. Значения $\lambda_{\text{макс}}$ * для коротковолнового максимума сведены в столбце 2 табл. 2, а для максимумов α' , β' , γ' — в столбцах 4, 5 и 6, нуклеиновые кислоты в смысле образования коротковолнового максимума не представляют исключения; для акридинового оранжевого совпадение его положения с положением димерного максимума может вызвать сомнение в его природе**, однако наличие его в других случаях, например, для толуидинового голубого в растворе, а также на бумажных хроматограммах²³⁵ не оставляет сомнений в принципиальной возможности его существования.

Значения $\lambda_{\text{макс}}$, полученные разными авторами, совпадают в пределах точности определения положения максимума (2—3 $m\mu$). Более подробные данные по воспроизводимости $\lambda_{\text{макс}}$ приведены в работе¹⁹¹, где каждое значение $\lambda_{\text{макс}}$ получено в результате ряда (до 10) независимых опытов; воспроизводимость составляет для метиленового голубого и толуидинового голубого 1—3, а для пинацианола, обладающего более узким максимумом, — 0,5 $m\mu$. На основании этих данных можно считать, что различия в положении максимумов для какого-либо красителя в присутствии разных ВМВ в значительной степени реальны.

Существенно, что желатин в ряду прочих ВМВ не представляет исключения; по нашим данным¹⁹¹, значения $\lambda_{\text{макс}}$ коротковолновой полосы для растворов красителей в присутствии желатина (полоса H) лежат в пределах разброса этих значений для других ВМВ. Это относится не только к полиметиновым красителям, но и к красителям других классов. Это, а также указанное выше сходство картин концентрационной зависимости для двух систем: полиметиновые красители + желатин (полоса H), и прочие сочетания красителя с ВМВ, заставляют признать тождество тех и других и говорить об их общей природе.

В ряде случаев при взаимодействии основных красителей и ВМВ наблюдается появление новой полосы поглощения в длинноволновой час-

* Приведены значения $\lambda_{\text{макс}}$, соответствующие оптимальной концентрации ВМВ, т. е. наиболее коротковолновые. Как видно из рис. 7, при других концентрациях иногда наблюдается кажущееся смещение максимума в сторону длинных волн вследствие наложения димерного максимума; если это явление все же имело место, мы отмечали значения $\lambda_{\text{макс}}$ значком \sim .

** Действительно, авторы³¹⁴ на основе адсорбционно-люминесцентных данных считают, что его природа димерная.

ти спектра за полосой α^* . В качестве примера приводим на рис. 8 ряд кривых поглощения для тионина, в присутствии ПАВ — додецил (лаурил) Na-сульфата. Здесь длинноволновый максимум ($\lambda \sim 640\text{--}650\text{ м}\mu$) возникает одновременно с коротковолновым максимумом (кривые 3 и 4) при некоторой средней («оптимальной») концентрации; при более высокой его концентрации и тот, и другой максимумы уступают место максимуму α' (кривая 6). Положения длинноволновой полосы для ряда других случаев сведены в столбце 3 табл. 2, А;

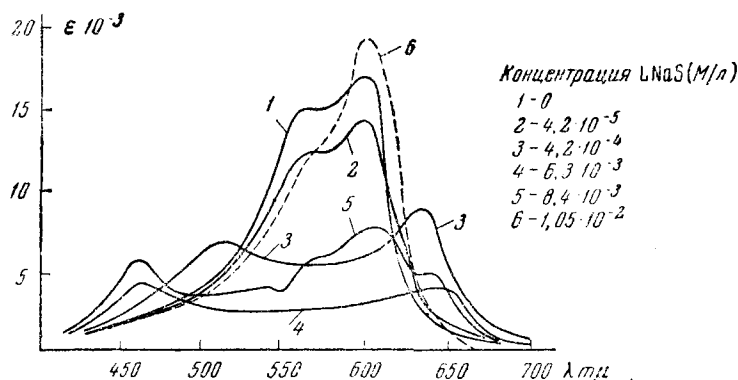


Рис. 8. Кривые поглощения водных растворов тионина ($C_{\text{кр}} = 5 \cdot 10^{-5}$) в присутствии додецил(лаурил)Na сульфата различных концентраций, при 17° (по ¹⁴⁶): 1—0, 2— $4,2 \cdot 10^{-5}$, 3— $4,2 \cdot 10^{-4}$, 4— $6,3 \cdot 10^{-3}$, 5— $8,4 \cdot 10^{-3}$, 6— $1,05 \cdot 10^{-2}$ М.

для тиазиновых, ксантовых и акридиновых красителей она обнаруживается только в присутствии ПАВ и нуклеиновых кислот. Максимум, как правило, выражен нерезко, в ряде случаев лишь в виде подъема на кривой поглощения. У полиметиновых красителей длинноволновый максимум наблюдается в присутствии ВМВ и других типов, в том числе — желатина. В некоторых случаях (псевдоцианин, кр. XXII) имеется узкая, полоса, по положению и характеру совпадающая с полосой J (рис. 5, кривая 2). (Ср. также длинноволновые полосы для карбоцианиновых красителей, возникающие в присутствии ПАВ — краскообразующих компонент ²¹²). У других полиметиновых красителей (табл. 2, А), в частности в присутствии желатина, эта полоса, по положению в спектре совпадающая с полосой J в водном растворе, имеет такой же размытый характер, как и у других красителей в присутствии ПАВ и нуклеиновых кислот.

Мы указывали выше на сложность состояния J , проявляющуюся в разнообразии спектральных кривых; есть все основания считать, что во всех рассмотренных случаях появления длинноволновой полосы мы имеем дело с одним и тем же состоянием ^{**}. В соответствии с этим длин-

* Окраску, обусловленную длинноволновыми полосами (у синих красителей — зеленоватая), в литературе приписывают «отрицательной метахромазии» ^{1, 189}, в отличие от «положительной», связанной с коротковолновым максимумом. Пятна бумажных хроматограмм ДНК, окрашенных толуидиновым голубым и азуром А ²³⁵, имеют красно-фиолетовый оттенок с периферии и зеленоватый в середине, что указывает на пространственное разделение носителей соответствующих полос поглощения в случае ДНК (для РНК наблюдается лишь зеленоватый оттенок).

** В литературе по научной фотографии длинноволновые полосы, возникающие у полиметиновых красителей в присутствии желатина, давно принято приписывать состоянию J ^{73, 74, 176, 209, 236}.

новолновые полосы, возникающие в присутствии ВМВ, будем обозначать буквой J' , в отличие от подобных полос J в растворе и при адсорбции на галлоидном серебре. Полосы J' узки и интенсивны для красителей лишь одного типа — изо- и карбоцианиновых; для всех остальных они более или менее размыты.

Продолжая аналогию с полосами поглощения, наблюдаемыми в фототомульсиях, полосы α' следует отождествить с полосами B ²⁰⁹.

5. О ПРИРОДЕ ПОГЛОЩАЮЩИХ ЦЕНТРОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КРАСИТЕЛЕЙ И ВМВ С ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫМИ ИОНАМИ

Все исследователи (напр. 2, 3, 162, 173–175) сходятся в том, что коротковолновый максимум обусловлен агрегированными образованиями красителя, появляющимися при сочетаниях катионного красителя и анионного ВМВ следующим образом^{125, 126, 152, 162, 164, 166, 195, 239, 308}: положительно заряженные ионы красителя адсорбируются на отрицательно заряженных концевых группа ВМВ. Расстояние между соседними группами обычно порядка 3–5 Å, а так как вследствие взаимной нейтрализации зарядов электростатическое отталкивание отсутствует, происходит объединение электронных уровней расположенных рядом молекул красителя, удерживаемых вместе подложкой ВМВ. Получаем нейтральные компактные частицы красителя. Но это есть не что иное, как коллоидные (с «фазовой поверхностью раздела») частицы, о которых мы говорили выше.

Сравнение коротковолновых максимумов поглощения метиленового голубого и кристаллического фиолетового в присутствии ВМВ со спектрами коллоидных растворов этих красителей показало их близость¹²¹. Совпадение λ_m для коротковолновой полосы поглощения с $\lambda_{колл}$ коллоидных растворов существует и для некоторых других красителей (табл. 2, А, красители V, X, XXII)*.

Все эти данные подтверждают высказанное только что представление о коллоидной (ср.²⁴⁰) природе указанных полос поглощения; мы будем поэтому называть их полосы K . Оно подтверждается и непосредственными наблюдениями. Так, при рассматривании в ультрамикроскоп растворов красителей в присутствии ВМВ обнаружено²⁰⁰ сильное желто-зеленое свечение; отмечается, что можно наблюдать различные изменения оттенка этого свечения, так, как это характерно, например, для коллоидных растворов золота.

С точки зрения образования коллоидных частиц следует рассматривать также некоторые спектральные явления, имеющие место при взаимодействии ВМВ с ионами металлов. Так, спектр комплекса ионов меди с имидазолом²⁴¹ ($\lambda_m = 278$ и $580\text{ м}\mu$) вполне соответствует спектру коллоидных растворов металлической меди¹¹⁷ и резко отличается от спектра ионов меди ($\lambda_m = 700\text{ м}\mu$); эти же явления характерны для поли-N-виниламидазола²⁴² ($\lambda_m \sim 630\text{ м}\mu$) и бычьего сывороточного альбумина²⁴³.

Выше (§ 3) мы говорили о возможности агрегации разнородных ионов как для димеров, так и центров J . Подобное же явление наблю-

* Напротив, в тех случаях, когда агрегаты, обуславливающие ту или иную полосу в спектре красителя, неизвестны, по совпадению $\lambda_{колл}$ с λ_m коротковолновой полосы в присутствии ВМВ можно судить об их коллоидной природе. Так обстоит со слабо-выраженной полосой при $\lambda \sim 480\text{ м}\mu$ в водном растворе красителя XXIV¹⁶³, выявляющейся при облучении раствора (вследствие заметной большей светостойкости этих образований по сравнению с образованиями $\alpha-\gamma$).

дается и при взаимодействии красителей с ВМВ: в смеси двух красителей в присутствии ВМВ получается не два, а один максимум K , со свойствами, промежуточными между свойствами этого максимума для каждого красителя в отдельности¹⁹⁶. Этот факт вполне укладывается в рамки приведенного выше представления об образовании частиц K .

Полное заполнение всех концевых групп молекулы ВМВ имеет место при определенном соотношении концентраций ВМВ и красителя. Из ряда исследований (124—129, 132, 152, 164, 168, 169, 176, 221, 235, 244) следует, что максимальный эффект наблюдается при стехиометрическом (1:1) соотношении между числом заряженных групп красителя и ВМВ; так, на одну молекулу гепарина^{125, 126}, содержащую ~ 50 концевых групп SO_3H , при оптимальных условиях приходится в среднем 50 (от 35 до 75) молекул красителя (акридиновый оранжевый, диэтилпсевдоцианин). Принимая за расстояние между концевыми группами 4 Å, получаем для размеров коллоидной частицы красителя значение $\sim 20 m\mu$.

Концентрация ВМВ, соответствующая указанному стехиометрическому соотношению, и есть упомянутая выше оптимальная концентрация образования частиц K (будем называть ее ОКК); очевидно, ее значение должно зависеть от концентрации красителя¹⁶⁷. Это видно очень отчетливо по данным¹⁸⁴, полученным по тушению люминесценции красителя при разных его концентрациях: значения ОКК для полиметакрилата при концентрациях родамина 6Ж, равных 10^{-4} , 10^{-5} и 10^{-6} М, соответственно равны 10^{-2} , 10^{-3} и $5 \cdot 10^{-4}$ М.

При данной концентрации красителя значения ОКК (практически мы всегда имеем дело с более или менее широкой областью ОКК) различны для различных ВМВ. На этом основан метод дифференциации гистологических тканей. Необходимым условием: при применении этого метода, не всегда соблюдаемым, является варьирование концентрации красителя²⁴⁵ в широких пределах, чтобы иметь возможность охватить как область ОКК, так и смежные*.

При дальнейшем увеличении концентрации ВМВ вероятность заполнения всех возможных точек адсорбции уменьшается, могут быть молекулы ВМВ, на которых адсорбированы частицы красителя из меньшего числа молекул, вплоть до трех, двух, наконец, одной. Спектр этих образований красителя, адсорбированных на ВМВ, должен отличаться от спектра ионов красителя в отсутствие ВМВ (см. выше, стр. 1250). Действительно, мы видели выше (см. столбцы 4—6 табл. 2, А), что при большой концентрации ВМВ полосы α' отличаются от полос α^{**} . По аналогии будем говорить также о полосах β' и γ' . Их легко проследить у полиметиновых красителей (см. рис. 4). Таким образом, центры α' , β' , γ' должны быть приписаны мономерным, соответственно димерным и полимерным образованиям, связанным с ВМВ (каков способ связи у центров β' и γ' , еще неясно).

* Действительно, изменения окраски или цвета люминесценции препарата при переходе от одного его участка к другому можно ожидать лишь в том случае, если соотношение концентраций красителя и ВМВ в одном участке соответствует ОКК, а в другом — области или α , или $\alpha'^{205, 206, 245}$, если в обоих участках условия соответствуют одной и той же области, изменение окраски незначительно, что может привести к неправильным выводам.

** Для ряда полиметиновых красителей при взаимодействии с краскообразующими компонентами обнаружено^{212, 246} появление, иногда наряду с длинноволновой полосой типа I , полосы, смещенной по отношению к полосе α в длинноволновую сторону на 10—15 $m\mu$ (например, табл. 2, А, краситель XXVII). Авторы приписывают эту полосу (в их обозначении k) адсорбции красителя на «коллоидных частицах» (т. е. мицеллах) компонента, что вполне соответствует приведенным выше представлениям. На этом основании эти полосы мы подводим под тип α' .

Такое же представление о природе полос поглощения мы должны принять и в случае взаимодействия анионных красителей с катионными ВМВ. И здесь коротковолновый максимум совпадает по своему положению с коллоидным (табл. 2, Б, краситель I); длинноволновый максимум, по-видимому, следует приписать полосе α' .*

При взаимодействии тиазиновых красителей и анионных ВМВ, помимо полос K и α' (β' , γ'), наблюдаются еще полосы с $\lambda_m < \lambda_K$ и с $\lambda_m > \lambda\alpha'$. Природу первых следует связать с природой так называемой «красной формы» метиленового голубого ($\lambda_m \sim 506-523 \text{ m}\mu$), обнаруженной в ряде случаев^{78, 79, 237, 238, 315, 316}. По³¹⁵, ее следует приписать изомеру красителя. Что касается вторых, которые мы обозначили J' , то они должны быть приписаны упорядоченным агрегатам *ионов* красителя, связанным с ВМВ. В этом существенное отличие природы этих полос и полос K , обусловленных агрегацией нейтральных молекул красителя. Различие природы проявляется в различии фотохимической активности этих образований: в спектрах сенсibilизации фотографических эмульсий полосы $H(K)$ часто практически не выявляются^{86, 111-113, 305} ** тогда как образования $J(J)'$ оказываются, напротив, наиболее эффективными.

Во всех рассмотренных выше случаях мы имеем дело с комплексами ВМВ — краситель. Вследствие взаимной насыщенности гидрофильных групп той и другой компоненты комплекса растворимость резко снижена, что приводит к выпадению осадка*** в случае образований как K , так и J' . В случае K осадок имеет вид пленок (агар-агар¹²¹, желатин¹⁹¹, CLSO_4^{251})³¹⁷, нитей (карбоксиметилцеллюлоза¹⁹¹, каррагинин²⁵², нуклеиновые кислоты^{217, 253}); гранул²⁵³, более или менее густо окрашенных в цвет образований K .

Комплекс не проходит через целлофановую мембрану¹⁶⁷, он был выделен путем центрифугирования, растворения осадка в спирте с последующей перекристаллизацией. Для пинацианола + LNaS получены крупные игольчатые кристаллы моноклинной системы; химический анализ показал, что как для этой, так и для других систем краситель + ВМВ состав их вполне соответствует расчетному. Для частиц K выделение окрашенного осадка наблюдается при некоторой средней относительной концентрации ВМВ и красителя^{1, 3, 125, 169, 173, 198, 200, 239, 251} (есть указания^{2, 11, 127, 171, 183}, что это имеет место при указанном выше стехиометрическом соотношении заряженных групп красителя и ВМВ). По-видимому, выпадение осадка (иногда сразу после смешения растворов ВМВ и красителя, иногда с течением времени³¹⁸⁻³²⁰) происходит вследствие слипания лишенных заряда молекул с адсорбированным на них красителем (возможно, вследствие образования водородной связи²⁵⁴); что касается отдельных окрашенных молекул ВМВ, то они могут длительное время находиться в растворе во взвешенном состоянии, проявляя себя оптически спектром поглощения с максимумом K , а также и тиндалевским конусом^{200, 239, 318}.

* Совпадение его положения с положением длинноволнового максимума димера (табл. I), по-видимому, случайно.

** Спектральная близость полос $H(K)$ и $\gamma(\gamma')$ может дать основание для их смешения. По-видимому, так обстоит дело в работах^{72, 85, 113}; малоактивные состояния, обозначенные $H \text{ II}$, очевидно, и есть состояния K , а более активные — γ .

*** Факт выпадения нерастворимого в воде осадка при взаимодействии противоположно заряженных ионов широко известен; в частности, он имеет место при смешении растворов анионных и катионных красителей²⁴⁷, а также высокомолекулярных веществ с противоположно заряженными группами (гепарин + альбумин при $\text{pH} < 4,5$ ²⁴⁸; полиэлектролиты + ПАВ²⁴⁹, см. также²⁵⁰).

6. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ВМВ — КРАСИТЕЛЬ С ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫМИ ИОНАМИ

Первое условие возможности образования комплексов ВМВ — краситель с агрегированными частицами красителя (образования K или J') — наличие молекул ВМВ с достаточно большим числом заряженных групп.

В отношении ПАВ известно^{12, 255}, что в малых концентрациях они существуют в виде отдельных ионов. При повышении концентрации наблюдаются изменения физико-химических свойств раствора (электропроводности, поверхностного натяжения, вязкости, удельного объема); эти изменения происходят скачкообразно²⁵⁵ в пределах определенных концентрационных интервалов, в промежутках между которыми указанные свойства остаются постоянными. Так, для додецилсульфата натрия отмечены²⁵⁵ изменения при концентрациях 0,005—0,007; 0,019—0,021; 0,028—0,030 и 0,05—0,07 М. Такая же картина наблюдается и у других исследованных моющих веществ^{255, 256}. Среди указанных концентрационных интервалов особенно выделяется один (для LNaS 0,028—0,030 М), в котором изменения физико-химических свойств выражены резко всего. Существование такого интервала концентраций уже давно отмечено как характерная особенность растворов ПАВ; оно приписывается образованию мицелл^{255, 257}, находящихся в термодинамическом равновесии с образующими их молекулами или ионами. Сравнительная узость этого интервала давала основание рассматривать его практически как одну концентрационную точку; это — так называемая критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) или C_k . Значения ККМ для ряда ПАВ лежат в пределах концентраций 10^{-1} — 10^{-4} М¹³. По новейшим исследованиям²⁵⁵ следует, однако, что процесс ассоциации в растворе ПАВ начинается при значительно меньших концентрациях. Последующие интервалы связываются или с дальнейшим развитием этого процесса (ступенчатая ассоциация), или с изменением характера мицелл вследствие их перестройки.

Из сказанного следует, что картина образования мицелл в растворе ПАВ еще далеко не разъяснена; это затрудняет также и рассмотрение условий образования комплекса ПАВ + краситель. Вначале предполагалось, что, так как изменение окраски раствора или тушение его флуоресценции (обусловленные выделением комплексов K) происходят в области ККМ, эти оптические явления и обусловлены мицеллообразованием.

Это представление лежит в основе получившего распространение^{135–139, 210, 258} спектрального метода определения ККМ. В этом методе отмечается концентрация ПАВ, соответствующая максимальному изменению оптических характеристик красителя, которое соответствует, как мы указывали выше, образованию комплексов ВМВ — краситель; таким образом, по существу, спектральный метод отмечает¹⁶⁷ выделение не чистых мицелл, а их комплексов с агрегированным красителем.

В какой мере эти два процесса совпадают друг с другом, еще неясно. Показано²²⁵, что значения ККМ, определенные физико-химическими методами, оказываются меньшими в присутствии красителя, т. е. что наличие красителя облегчает мицеллообразование. Значения ККМ, полученные спектральным методом, как правило, также несколько меньше^{139, 167, 259, 260}, чем при применении физико-химических методов. По-видимому, однако, выделение комплексов ПАВ + краситель, если и

предшествует выделению чистых мицелл, то не очень сильно*, так что для ориентировочного суждения о концентрации мицеллообразования оптический метод, экспериментально значительно более простой, чем большинство физико-химических, все же заслуживает внимания.

Неясен также вопрос о выделении комплексов ПАВ + краситель в других областях ступенчатой ассоциации (данные¹⁶⁷ показывают реальность такой возможности: оптимальная область выделения комплексов К соответствует второй из указанных выше критических областей концентрации для LNaS).

При выяснении указанных вопросов существенную помощь должно оказать детальное изучение спектров поглощения растворов ПАВ + краситель во всех указанных выше областях ступенчатой ассоциации; оно могло бы дать информацию о природе и структуре ассоциатов в каждой отдельной области концентрации.

В растворах ВМВ типа полиэлектролитов и при малых концентрациях образуются макромолекулы с большим числом заряженных групп; следует ожидать, что комплексы ВМВ — краситель будут выделяться и при большом разведении растворов ВМВ. Так как их спектральное проявление маскируется спектром преобладающих свободных молекул красителя, то область оптимальных концентраций со стороны меньших концентраций должна быть нерезкою, что и наблюдается в действительности. Существенное значение должна иметь структура макромолекул (в смысле типа соединения элементарных звеньев). В присутствии красителя эта структура может изменяться; электростатически нейтрализованные макромолекулы будут свертываться, как это вообще свойственно нейтральным молекулам полимеров^{192, 231, 232}. По-видимому, и для этого типа ВМВ возможны перестройки структуры при изменении концентрации (об этом свидетельствует наличие второй области выделения частиц К, см.¹⁶⁸). Так, указывается¹⁸⁴, что вытянутые молекулы полиметакриловой кислоты способны взаимодействовать между собой, образуя своеобразные агрегаты в форме молекулярных «пачек». Дальнейшее увеличение концентрации приводит к возникновению «глобул».

Существенную роль должна играть степень однородности раствора ВМВ. Действительно, практически мы всегда имеем дело со смесью макромолекул разной степени полимеризации⁶, кроме того, имеются указания на гетерогенность активных точек в молекуле ВМВ: у нуклеиновых кислот²³⁸ и у сывороточного альбумина²⁶² обнаружено по две группы таких точек, каждая из которых характеризуется своей константой связи.

Рассмотрение нарисованной выше картины образования комплексов ВМВ — краситель показывает, что существенное значение при их образовании имеет структура элементарных звеньев как ВМВ⁶, так и красителя. Действительно, для возможности объединения в единое целое ионов красителя, необходимо, чтобы они были расположены на достаточно близких расстояниях друг от друга. (Величину этого минимального расстояния для случая J определяют в 3—5 Å^{63, 73, 236}.) Поэтому пространственная структура молекулы красителя играет в процессе выделения агрегатов в присутствии ВМВ такую же существенную роль^{171, 190}.

* Неточность в определении ККМ оптическим методом создается еще и потому, что, как мы указывали выше, выделение центров К имеет место при стехиометрическом соотношении красителя и ВМВ и, следовательно, зависит от концентрации красителя^{167, 184}. (Более определенных данных следует ожидать от непосредственного оптического метода — по УФ-спектрам поглощения растворов ПАВ²⁶¹.)

^{193, 208, 264}, как и при полимеризации в растворе, о чем мы говорили выше.

Известно, что замена метильных групп красителя (при атомах азота) на этильные препятствует образованию центров $H(K)$ ¹⁷³; существенное значение имеет не только характер заместителей, но и их положение ⁸⁶.

Следующее условие касается ВМВ: необходимо, чтобы расстояние между соседними заряженными группами молекулы ВМВ соответствовало указанному минимальному расстоянию *. (иначе говоря, на поверхности молекул ВМВ должна быть некоторая минимальная плотность заряда) ^{2, 73, 162}. Некоторое влияние должна оказывать гибкость молекул ВМВ, способствующая «подгонке» расстояния между заряженными группами к требуемому расстоянию между плоскими молекулами красителя ^{165, 166}. Количественная оценка агрегационной способности дается отношением интенсивностей полос α' и K ^{165, 166, 304, 313}; этот «коэффициент упаковки» заметно зависит от молекулярной структуры полианниона.

Интенсивность эффекта (для одного и того же красителя, при постоянной его концентрации), пропорциональна общему количеству комплексов, выделившихся в единице объема ¹⁷¹, т. е. определяется общим числом заряженных групп в единице объема ^{2, 162, 194, 214} раствора ВМВ. Это число зависит от степени диссоциации ионизированных групп ВМВ, определяемой, в частности, рН раствора; оно мало при малых рН и велико при больших. Этим и объясняется, что метакромазия, как правило, не наблюдается при $pH < 3-4$ ^{1, 2, 164, 192, 194, 208, 266} (она усиливается при увеличении рН ²⁶¹). Напротив, в растворах ВМВ, имеющих сильно ионизированные группы (сульфо-четвертичный азот), влияние рН практически не сказывается ²²⁷ (у гепарина эффект наблюдается и при $pH \sim 2$ ¹⁹⁸) **.

На общее число групп оказывает влияние конфигурация молекул ВМВ; так, указывается ¹⁷³, что в более гидролизованном желатине эффект выделения центров $H(K)$ выражен сильнее и наступает при меньших концентрациях.

Степень полимеризации ВМВ не оказывает влияния на интенсивность эффекта ^{164, 194, 268}, однако, лишь начиная с некоторой минимальной степени полимеризации (для полиметафосфатов — с восемью групп PO_3 ²⁰⁶ или с $M > 3000$ ²⁶⁸). Эффект остается неизменным также при старении ВМВ ²⁶⁸ (полиметафосфат), когда часть боковых ветвей расщепляется, и при действии ультразвуковых колебаний ²⁶⁸. Зависимость интенсивности эффекта от природы групп не вполне ясна.

Число заряженных групп (плотность заряда) молекулы ВМВ (или группы молекул, образующих общую единую подложку для частицы красителя), определяет величину частицы и, следовательно (см. выше стр. 1242), положение максимума λ_K . Мы видели выше (табл. 2), что значения λ_K для одного и того же красителя в присутствии разных ВМВ могут различаться на 15—30 $m\mu$. Подсчет (в значительной степени ориентировочный) показывает, что такие различия соответствуют изменениям диаметра частицы красителя от 20 до $\sim 80-120 m\mu$, следовательно, изменениям количества заряженных групп от ~ 50 до 200—300.

* В разбавленных растворах гиалуроновой кислоты, в которых расстояние между группами SO_3 составляет 10,3 А, метакромазия, т. е. выделение частиц K , отсутствует; она появляется лишь в гелях или пленках этого вещества ¹⁶². У синтетических полинуклеотидов, у которых расстояние между фосфатными группами больше, чем у натуральных, эффект выражен слабее, чем у этих последних ²⁶⁵.

** Ионизация определяет также ¹⁸⁴ форму макромолекул в растворе, которые при низких рН свернуты, а по мере повышения степени ионизации становятся весьма асимметричными. Уменьшение рН ведет к распаду пачек и возникновению глобул. Указывается также на возможность изменения строения белка при изменении рН ^{10, 217}.

По²³⁰, плотность заряда для некоторых ВМВ типа полиэлектролитов меняется в таких же пределах (в 3—5 раз). Однако для суждения о возможности таких различий в каждом конкретном случае требуется более детальное представление о структуре и форме мицелл данного вещества (некоторые сведения см. ^{184, 269–271, 321}).

Существенная роль в этом отношении должна принадлежать методу изучения степени поляризации люминесцирующих красителей в присутствии ВМВ. Перспективно изучение взаимодействия красителей с нативными и денатурированными ВМВ^{308, 309, 313, 314}. В отношении нуклеиновых кислот имеются некоторые представления об образовании комплексов (интеркаляция³²²) соединений включения.

В разных случаях взаимодействия красителей с белками обнаружено^{272–276}, что денатурированные белки, молекулы которых развернуты, проявляют гораздо большую активность²⁷⁷, чем нативные (со свернутыми молекулами (см. также ^{180–182}), а фибриллярные белки активнее глобулярных.

Строение ВМВ должно оказывать влияние также на форму коллоидных частиц.

7. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ВМВ — КРАСИТЕЛЬ С ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫМИ ИОНАМИ

На устойчивость комплекса ВМВ — краситель могут влиять все причины, ослабляющие или усиливающие связи в комплексе.

Многочисленные опыты показывают, что при нагревании раствора ВМВ, содержащего комплексы *K*, до 60—70° ^{2, 132, 149, 152, 159, 164, 171, 192, 198, 199, 230, 266, 278, 279, 319}, а также при добавлении в него спиртов и других органических веществ ^{2, 3, 125, 126, 162, 164, 199, 230, 240, 278, 280}, максимум *K* в спектре раствора пропадает, а максимумы α и β , напротив, возрастают. Соответственно этому изменяется и флуоресценция. Эффект нагревания обратим: при остывании поглощение в области максимума *K* более или менее восстанавливается³¹⁹. Этот эффект указывает на разрыв связей, удерживающих ионы красителя и ВМВ; при этом происходит отрыв коллоидной частицы красителя. Термическая устойчивость комплексов зависит от природы ВМВ³¹⁹.

Механизм действия низкомолекулярных органических веществ на комплекс краситель — ВМВ пока неясен; очевидно, что как и в случае термического воздействия, первичный эффект заключается в нарушении связи ВМВ — краситель. Указывается, что различные ВМВ требуют различного количества спирта для разрушения центров окрашивания²⁸⁰; эффект сильнее в спирто-водных смесях²⁷⁸.

Осадки оказываются, по сравнению с растворами, очень устойчивыми как в отношении нагревания, так и действия органических растворителей. Вопрос о растворимости комплексов, выпавших в осадок*, имеет существенное значение при изучении метакромазии биологических объектов; в литературе мы имеем, однако, лишь разрозненные данные качественного характера. Так, известно, что нерастворимые в воде осадки комплексов катионных красителей и анионных ВМВ растворимы в спиртопиридиновой¹²¹ и спиртоводной смеси⁷³, хлороформе^{3, 142}, эфире¹⁴²,

* На выпадении комплексов основан метод аналитического определения как связанного красителя, так и ВМВ. При взбалтывании раствора ВМВ и красителя с петролейным эфиром комплекс выделяется на границе раздела раствора и эфира; фотометрируя раствор до и после этой операции, можно узнать количество связанного красителя²⁸¹. С другой стороны, извлекая комплекс и растворяя его в подходящем растворе, можно фотометрированием раствора узнать концентрацию ВМВ^{220, 282}.

спиртах¹⁶⁷, бензоле²²⁵; в отношении осадков комплексов анионных красителей и катионных ПАВ указывается, что хороший растворитель для ПАВ вместе с тем хорошо растворяет и комплекс²²⁰.

Существенное влияние на комплексы ВМВ — краситель оказывают соли*. При взаимодействии катионного красителя с анионным ВМВ соли в небольших концентрациях (до 10^{-1} М)¹⁶⁸ разрушают имеющиеся комплексы (см. 2, 125–127, 137, 154, 155, 162, 177, 192, 195, 208, 230, 231, 279, 283); эффект усиливается с повышением валентности^{154, 195} неорганического катиона, анион же значения не имеет²³⁰. Устойчивость комплекса в широкой мере определяется упомянутой выше поверхностной плотностью заряда ВМВ; она падает в ряду групп: сульфат, фосфат, карбоксил²³⁰. Подобное же явление отмечено для комплексов анионного красителя с катионным ВМВ при добавлении к смеси белок — краситель органических кислот.

В обоих случаях мы имеем дело с очень общим в физической химии²⁸⁴ явлением конкурентного влияния; в данном случае — ионов красителя, с одной стороны, и соли (или ароматической кислоты)²¹⁶ — с другой. Такое же явление наблюдается при введении в раствор краситель — ВМВ другого ВМВ с ионами, одноименными первому (силикат + ПАВ¹⁵⁵); полиэлектролит + ПАВ¹⁷⁷; нуклеиновая кислота + неорганический коллоид²⁸⁵, где имеет место конкуренция между ионами обоих ВМВ за ионы красителя. Этот эффект наблюдается также при добавлении белков к раствору анионных ВМВ^{2, 3, 126, 197, 228, 286}, в особенности, если белок имеет сильно основные свойства (протамин). Комплекс ВМВ — белок, очевидно, менее стоек, чем комплекс ВМВ — краситель, поэтому при действии некоторых агентов (нагревание до 90°, аскорбиновая кислота)²⁸⁶ полоса К восстанавливается**.

Дезагрегирующее действие при добавлении белка к солевым растворам некоторых красителей²⁷⁶ также должно быть сведено к конкуренции (между ионами красителя и белка) за другой ион красителя.

При низких рН образование комплексов К затруднено (стр. 1259); однако комплексы, уже выделившиеся, оказываются очень устойчивыми²²⁰ в отношении рН, так как из-за потери воды они не могут вступать во взаимодействие с Н-ионами окружения.

Образование комплекса оказывает существенное влияние на реактивную способность красителей. Так, для индикаторов фталеинового ряда прибавление белка к кислому раствору красителя восстанавливает первичную форму красителя¹⁸³; известно также²³³, что продолжительность восстановления красителей различными восстановительными системами заметно увеличивается в присутствии ВМВ; это возможно при сочетании разнородных ионов красителя и ВМВ и не наблюдается при их однородности.

Имеются данные по значительно большей светостойкости красителей^{163, 171, 182, 214} в присутствии ВМВ по сравнению с их чистыми растворами; фотохимическая стабильность комплексов зависит от природы ВМВ³¹⁹.

По-видимому^{14, 287}, депрессирующее действие краскообразующих компонент цветного проявления на степень оптической сенсibilизации^{212, 246, 324} при некоторых сочетаниях красителя и компоненты также должно быть объяснено фактом связывания красителя.

* Речь идет о простых ионных слоях; полимерные неорганические молекулы обнаруживают в присутствии красителей такой же эффект, как и органические (см. выше стр. 1244 и 1249).

** Могут быть и другие объяснения действия белка (стерическое маскирование анионных групп, образование ковалентной связи между гидроксильными группами белка и анионными группами ВМВ)³.

Большая устойчивость относится также и к «щелочному» выцветанию; обесцвечивание трифенилметановых красителей при $\text{pH} \sim 10-12$ резко снижается в присутствии анионных ПАВ и усиливается при добавлении катионных²⁰².

8. ПРОЧИЕ СЛУЧАИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ

а. *Взаимодействие между ионогенными ВМВ и органическими веществами с противоположно заряженными ионами.* Сюда относится взаимодействие катионных ПАВ (соли пиридиния) с красителем конго красный^{288, 289}, водный раствор которого содержит крупные мицеллы и относится к типу коллоидных электролитов. Полоса поглощения красителя в нейтральном растворе расположена при $\lambda \sim 500 \text{ мμ}$; при добавлении ПАВ возникает новая полоса при $460-470 \text{ мμ}$, при больших концентрациях ПАВ (250 мМ) вырисовывается максимум при 530 мμ . В определенном интервале концентраций ПАВ ($0,5-5 \text{ М}$, в зависимости от концентрации красителя) выпадает нерастворимый в воде осадок. Такой же конечный эффект наблюдается и в кислом растворе красителя: при добавлении ПАВ раствор из синего становится оранжево-красным ($\lambda_{\text{м}} = 470 \text{ мμ}$); при определенной (оптимальной) концентрации выпадает осадок. Общая картина явления вполне соответствует описанной выше; предполагается, что ионы ПАВ взаимодействуют с сульфо-группой красителя. Однако характер образовавшегося комплекса в том случае, когда оба партнера имеют мицеллярный характер, неясен (см.²⁹⁰).

Другим примером из этой области является взаимодействие сычужочного альбумина²⁹¹ с производными динитробензола (анионного типа). При сочетании альбумина с производным динитрофениламина максимум поглощения этого вещества смещается ($370-350 \text{ мμ}$).

В практике изготовления цветопередающих слоев мы встречаемся⁸⁷ с взаимодействием желатина с индоанилиновыми и азометиновыми красителями, образующимися при цветном проявлении этих фотографических материалов. Максимумы поглощения этих красителей в присутствии желатина испытывают смещения (по сравнению с раствором в спирте) до 30 мμ в ту и другую сторону; эти смещения не могут быть объяснены на основе представлений о влиянии изменения полярности среды и поляризуемости молекул красителя. В некоторых случаях при добавлении желатина появляется новый максимум с коротковолновой стороны, который естественно приписать агрегированному состоянию красителя. Все эти факты указывают на наличие взаимодействия этих красителей и желатина; знание природы возникающих при этом комплексов имеет существенное значение для рациональной разработки цветочувствительных фотографических материалов.

К этому же типу взаимодействий относится также взаимодействие между молекулами двух ВМВ с противоположно заряженными ионами. В качестве примера можно привести образование мукопротеинов — комплексов положительных групп белка и, например, гепарина или хондроитинсульфата²⁴⁸; физико-химические свойства этих комплексов (в частности, стехиометрическое соотношение $1:1$) таковы же, как и в вышеописанных случаях взаимодействия ВМВ с красителями. Отсутствие спектральных данных не позволяет, однако, судить о природе этих комплексов (изолированные α' или агрегированные К).

б. *Взаимодействие между неионными ВМВ и красителями.* Этот вопрос имеет практическое значение в отношении ПАВ, в смысле возможности применения спектрального метода для определения ККМ.

Опыты с некоторыми красителями в присутствии полиэтиленгликоля (ПЭГ) и лаурилэтилового спирта (ЛЭС)^{292, 293} показали отсутствие выпадения осадка, и для флуоресцирующих красителей — тушения люминесценции; на кривых поглощения нового максимума наблюдать не удастся. Изменения спектра по мере увеличения концентрации ПАВ заключаются для пинацианола в повышении интенсивности мономерного максимума (α) за счет димерного (β), со смещением этих максимумов в длинноволновую сторону.

У эритрозина имеет место только смещение максимума. На основании всех этих данных можно заключить, что, в противоположность описанным выше случаям взаимодействия красителей с противоположно заряженными ВМВ, в данном случае образования комплексов ВМВ — краситель не происходит; смещение максимумов следует приписать «эффекту растворителя».

Другие авторы^{289, 294}, исследовавшие взаимодействие как ПЭГ, так и некоторых других нейтральных веществ (поливиниловый спирт, некоторые ПАВ) с азокрасителем, говорят об образовании комплексов $mD + nS = D_m S_n$ ²⁹⁴, где D — молекула красителя, S — молекула ВМВ; $D_m S_n$ — комплекс; для ВМВ n/m стремится к $1/2$.

В ряде случаев к неионным ВМВ относят также^{182, 215, 263, 295, 296} поливинилпирролидон, растворы которого применяются в качестве искусственного заменителя плазмы крови; по другим данным^{7, 250}, однако, это вещество обладает слабо выраженными основными свойствами и должно, следовательно, взаимодействовать с анионными красителями. Это утверждение подтверждается экспериментальными данными: физико-химическими^{263, 295, 296} и оптическими (люминесценция²¹⁵) методами установлено образование комплексов ПВП с этими красителями.

в. *Взаимодействие между красителями и комплексами двух высокомолекулярных веществ.* Этот случай тройных систем имеет место при исследовании свойств комплексов ПАВ с полимерами^{297–300}, в частности солюбилизирующей способности ПАВ¹², изменяющейся при этом взаимодействии. Для этой цели применяют жирорастворимые красители; количественные данные по их солюбилизации получают спектральным методом. Отмечены изменения спектрального хода поглощения красителя, что указывает на встройку его молекул в комплекс.

г. *Взаимодействие красителей с ВМВ путем ковалентной связи.* Ковалентную связь с ВМВ дают красители нового типа (так называемые активные, пропионовые и др., см., например,³⁰¹); они получают все большее распространение в различных случаях крашения, в частности в гистохимии³⁰².

Обнаружена также ковалентная связь белка с трифенилметановыми красителями^{275, 276, 303}; здесь имеет место присоединение красителя к сульфгидрильным или аминным группам белков, в результате чего возникает новая полоса поглощения в ультрафиолетовой области спектра, близкая к полосе карбинольного основания. Белки в денатурированном состоянии оказываются более активными, чем в нативном.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Bergeron, M. Singer, J. bioph. a. bioch. cytology, **4**, 133 (1958).
2. J. W. Kelly, Protoplasmologia, Handb. der Protoplasmaforschung, Band III, Cytoplasma. D₂, The metachromatic reaction, Wien, 1956.
3. M. Schubert, D. Hamerman, J. histochem. a. cytochem., **4**, 159 (1956).
4. J. R. Baker, Principles of biological microtechnique, 1958.
5. А. Г. Пасынский, Коллоидная химия, Изд. Высшая школа, М., 1959.
6. Г. Батцер, Введение в химию высокомолекулярных соединений, ИЛ, М., 1960.

7. B. Jirgensons, *Organic Colloids*, Elsevier publ. Co, 1958.
8. А. А. Морозов, С. Н. Ставров, *Колл. ж.*, **22**, 429 (1960).
9. В. Low, в книге «Белки», ИЛ, М., 1956, т. II, стр. 6.
10. С. М. Леви, *Усп. научн. фотогр.*, **7**, 120 (1960).
11. L. M. Чапман, D. M. Greenberg, L. G. Schmidt, *J. biol. Chem.*, **12**, 707 (1927).
12. А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берг, *Поверхностно-активные вещества и моющие средства*, ИЛ, М., 1960.
13. R. G. McGill, *J. of chem. Educ.*, **27**, 312 (1950).
14. Ю. Н. Гороховский, *Спектральные исследования фотографич. процесса*, Гос. изд. Физ.-мат. лит. М., 1960.
15. В. Л. Левшин, *Фотолюминесценция жидких и твердых веществ*, ГТТИ, М.-Л., 1951.
16. Б. И. Степанов, *Люминесценция сложных молекул*, Изд. АН БССР, Минск, 1955.
17. Т. П. Кравец, Х. Л. Песькина (Арван), З. В. Жидкова, *Изв. АН СССР, Сер. физ.*, **14**, 493 (1950).
18. Х. Л. Арван, *Сб. Некоторые вопросы синтеза и применения красителей*, Госхимиздат, Л., 1956, стр. 127.
19. Х. Л. Арван, Н. Е. Зайцева, *Оптика и спектроск.*, **10**, 272 (1961).
20. D. K. Lemm, T. Vickerstaff, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 491 (1947).
21. V. Zanker, *Ztschr. Phys. Chem.*, **199**, 225 (1952).
22. V. Zanker, Там же, **200**, 250 (1952).
23. V. Zanker, M. Held, H. Rammensee, *Naturforsch.*, **15b**, 789 (1960).
24. P. Bartels, *Planta*, **44**, 341 (1954).
25. А. А. Кузнецова, Б. Я. Свешников, *Изв. АН СССР, Сер. физ.*, **20**, 433 (1956).
26. H. Ecker, *Koll. Ztschr.*, **92**, 35 (1940).
27. Л. Д. Деркачева, *Изв. АН СССР, Сер. физ.*, **20**, 410 (1956).
28. S. E. Sheppard, *Rev. mod. Phys.*, **14**, 303 (1942).
29. Л. В. Левшин, В. К. Горшков, *Оптика и спектроск.*, **10**, 759 (1961).
30. K. Zalewski, *Roczniki Chemii*, **34**, 233 (1960).
31. H. Uedaira, *Bull. Text. Res. Inst.* **1959**; *РЖБиохим.*, **1960**, № 83422.
32. S. E. Sheppard, A. H. Geddes, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 2003 (1944).
33. G. Scheibe, V. Zanker, *Acta histoch. Suppl.*, **1**, 6 (1958).
34. G. Scheibe, *Koll. Ztschr.*, **82**, 1 (1938).
35. G. Scheibe, A. Schöntag, F. Katheder, *Naturwiss.*, **27**, 499 (1939).
36. G. Scheibe, *Ztschr. Elektroch.*, **47**, 73 (1941).
37. T. Skerlak, *Koll. Ztschr.*, **95**, 265 (1941).
38. W. Hoppe, Там же, **109**, 21 (1944).
39. G. Scheibe, *Ztschr. Elektroch.*, **52**, 283 (1948).
40. H. Zimmerman, G. Scheibe, Там же, **60**, 566 (1956).
41. Х. Л. Арван, Н. Е. Зайцева, *Оптика и спектроск.*, **11**, 74 (1961).
42. J. Lavorel, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1600 (1957).
43. Th. Förster, E. König, *Ztschr. Elektroch.*, **61**, 344 (1957).
44. Th. Förster, *Naturwiss.*, **33**, 166 (1946).
45. Th. Förster, *Ang. Chem.*, **73**, 601 (1961); *Pure a. appl. Chem.*, **4**, 121 (1962).
46. S. Nikitine, *J. de chem. phys. et phys. chem. biolog.*, **50**, 407 (1953).
47. G. S. Levenson, W. T. Simpson, W. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4314 (1957).
48. E. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.*, **28**, 72 (1958).
49. S. S. Brody, M. Brody, *Bioch. a. bioph. Acta*, **54**, 495 (1961).
50. Р. В. Ефремова, *Изв. АН СССР, Сер. физ.*, **24**, 616 (1960).
51. Г. Виккерстафф, *Физ. химия крашения*, ИЛ, М., 1956.
52. F. Coats, B. Rigg, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1637 (1961).
53. H. P. Frank, *J. Coll. Sci.*, **12**, 480 (1957).
54. H. O. Dickinson, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 486 (1947).
55. Х. Л. Арван, *ДАН*, **121**, 123 (1958).
56. Л. В. Левшин, В. С. Суворов, *Оптика и спектроск.*, **6**, 678 (1958).
57. В. Л. Левшин, Е. Г. Баранова, Л. Д. Деркачева, *Термодинамика и строение растворов*, Изд. АН СССР, М., 1959.
58. В. Л. Левшин, Е. Г. Баранова, *Изв. АН СССР, Сер. физ.*, **20**, 424 (1956).
59. В. Л. Левшин, Е. Г. Баранова, *Оптика и спектроск.*, **6**, 55 (1959).
60. Е. Г. Баранова, Там же, **13**, 801 (1962).
61. Л. В. Левшин, В. Г. Бочаров, Там же, **10**, 627 (1961).
62. E. E. Jelley, *Nature*, **138**, 1009 (1936).
63. E. E. Jelley, Там же, **139**, 631 (1937).
64. E. H. Hütten, J. Pringsheim, *J. Chem. Phys.*, **13**, 121 (1945).

65. R. W. Mattoon, Там же, **12**, 268 (1944).
66. X. Л. Арван, Изв. АН СССР, Сер. физ., **20**, 443 (1956).
67. В. Г. Бочаров, Л. В. Левшин, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 590 (1963).
68. Г. П. Гуринович, Т. И. Стрелкова, Биофизика, **8**, 172 (1963).
69. L. G. S. Brooker, F. L. White, D. W. Heseltine, G. H. Keyes, S. G. Dent, S. J. V. Lare, J. Phot. Sci., **1**, 173 (1953).
70. А. И. Киприанов, Ж. Всес. хим. об-ва, **7**, 318 (1962).
71. G. Scheibe, L. Kandler, Naturwiss., **26**, 412 (1938).
72. И. И. Левкоев, Э. Б. Лифшиц, Ж. научн. фотогр., **3**, 419 (1958).
73. H. O. Dickenson, Sc. Ind. Phot., **25**, 311 (1954).
74. Э. Б. Лифшиц, Ж. научн. фотогр., **6**, 64 (1961).
75. М. М. Дубинин, Физико-хим. основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935.
76. А. Н. Теренин, Вестн. Ленингр. ун-та, **1**, 13 (1946).
77. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
78. З. В. Жидкова, Сб. Применение методов спектроскопии в промышленности продов. товаров и в сельском хоз-ве, Изд. ЛГУ, 1957, стр. 241.
79. З. В. Жидкова, Труды Комиссии по анал. химии, VIII (XI), 110 (1958).
80. З. В. Жидкова, Оптика и спектроск., **7**, 426 (1959).
81. З. В. Жидкова, Ю. М. Сусс, Ж. научн. фотогр., **3**, 25 (1958).
82. Н. Е. Веденеева, М. Ф. Викулова, Метод исследования глинистых материалов при помощи красителей, Львов, Изд. гос. ун-та, 1956.
83. Л. И. Кульчицкий, Изв. АН СССР, Сер. геологич., **1961**, 90.
84. Л. И. Кульчицкий, Колл. ж., **23**, 76 (1961).
85. И. В. Дейчмейстер, И. И. Левкоев, Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон, ДАН **93**, 1057 (1953).
86. И. И. Левкоев, Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон, Н. Н. Свешников, З. П. Сытник, Труды НИКФИ, вып. 10 (20), 55 (1957).
87. И. И. Левкоев, Б. С. Портная, И. А. Соловьева, Н. С. Спасокукоцкий, Н. Ф. Гурицына, Там же, стр. 68.
88. К. С. Ляликов, И. В. Семенченко, Ж. научн. фотогр., **5**, 161 (1960).
89. А. В. Шабля, А. В. Карякин, Оптика и спектроск., **5**, 44 (1958).
90. И. А. Жмырева, А. С. Кочемировский, ЖФХ, **35**, 1163 (1961).
91. E. Lendway, Acta Phys. Ac. Sci. Hung., **13**, 249 (1961).
92. А. Т. Вартамян, ЖФХ, **30**, 1028 (1956).
93. Л. А. Лызина, Оптика и спектроск., **5**, 528 (1958).
94. Л. А. Лызина, А. Т. Вартамян, Там же, **6**, 484 (1959).
95. С. М. Соловьев, Ж. техн. физ., **15**, 765 (1945).
96. Н. М. Меланхолин, Оптика и спектроск., **3**, 104 (1957).
97. Н. М. Меланхолин, Там же, **7**, 498 (1959).
98. Н. М. Меланхолин, Н. Славнова, Там же, **7**, 659 (1959).
99. С. В. Натансон, ДАН, **106**, 497 (1956).
100. E. Исидэ, К. Кадзэма, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **59**, 1418 (1956); **60**, 190 (1957); РЖХим., **1958**, 46041, 53035.
101. X. Л. Арван, Н. В. Иванова, ЖФХ, **35**, 1215 (1961).
102. X. Л. Арван, Г. А. Корсуновский, Ю. С. Лебедев, ДАН, **139**, 402 (1961).
103. С. М. Соловьев, Ж. общ. химии, **16**, 953 (1946).
104. С. М. Соловьев, Там же, **16**, 1416 (1946).
105. H. Socher, Fortscr. der Photogr., **3**, 113 (1944).
106. W. West, J. de Chim. Phys. et de phys. Chem. biol., **55**, 672 (1958).
107. H. Zwicky, Chimia, **15**, 300 (1961).
108. F. Dörr, G. Scheibe, Ztschr. Wiss. Phot., **55**, 133 (1961).
109. A. Schöntag, Там же, **39**, 18 (1940).
110. С. М. Соловьев, Труды НИКФИ, **1947**, № 7, 46.
111. И. И. Левкоев, Э. Б. Лифшиц, Ж. научн. фотогр., **3**, 419 (1958).
112. С. В. Натансон, Э. Ф. Климзо, Там же, **5**, 452 (1960).
113. Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон, Там же, **6**, 92 (1961).
114. Л. И. Беленький, Колл. ж., **6**, 313 (1954).
115. Л. И. Беленький, М. Е. Казанский, Б. М. Яворский, В. Д. Каменецкий, ЖФХ, **31**, 1564 (1957).
116. М. В. Савостьянова, Успехи физ. наук, **22**, 1 (1939).
117. М. В. Савостьянова, Оптика и спектроск., **6**, 469 (1958).
118. М. В. Савостьянова, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 747 (1953).
119. Н. Н. Прибыткова, Л. С. Агроскин, Оптика и спектроск., **2**, 628 (1957).
120. Т. П. Кравец, X. Л. Пескина (Арван), Н. Н. Прибыткова, Изв. АН СССР, сер. физ., **12**, 504 (1948).
121. М. В. Савостьянова, Л. Г. Мацинова, ДАН, **125**, 1294 (1959).
122. J. W. Kelly, G. Svenson, J. Phys. Chem., **62**, 1076 (1958).

123. J. M. Klotz, R. K. Burkhard, J. M. Urquart, Там же, **56**, 77 (1952).
124. R. Chayen, E. Roberts, Sc. Journ. Roy. Coll. Sci., **25**, 50 (1955).
125. W. Appel, V. Zanker, Naturforsch., **13b**, 126 (1958).
126. W. Appel, G. Scheibe, Там же, **13b**, 359 (1958).
127. E. Balazs, J. Szirmai, J. histoch. cytoch., **6**, 278 (1958).
128. E. Balazs, J. Szirmai, Там же, **6**, 416 (1958).
129. J. Szirmai, E. A. Balazs, Acta histoch. Suppl., **1**, 56 (1958).
130. R. F. Beer, мл., D. Hendley, R. F. Steiner, Nature, **182**, 242 (1958).
131. R. F. Steiner, R. F. Beers, мл., Science, **127**, 335 (1958).
132. R. F. Steiner, R. F. Beers, мл., Arch. bioch. a. bioph., **81**, 75 (1959).
133. M. M. Powers, G. Clark, M. A. Darrow, V. M. Emmel, Stain. technol., **35**, 19 (1960).
134. J. Blei, B. Carroll, Coll. sci., **15**, 209 (1960).
135. M. L. Corrin, W. D. Harkins, J. Chem. Phys., **14**, 641 (1946).
136. M. L. Corrin, W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., **69**, 679 (1947).
137. M. L. Corrin, W. D. Harkins, Там же, **69**, 683 (1947).
138. M. L. Corrin, H. B. Klevens, W. D. Harkins, J. Chem. Phys., **14**, 480 (1946).
139. H. B. Klevens, J. Phys. Chem., **51**, 1143 (1947).
140. T. Kondo, G. Maguro, J. Jap. Chem., **11**, 947 (1957); РЖХим., **1960**, 11782.
141. J. Ishizuka, J. Japan. bioch., **27**, 173 (1955); РЖБиохимия, **1957**, 13201.
142. L. Jacques, M. Bruce-Mitford, A. G. Ricker, Rev. Canad. biol., **6**, 740 (1947).
143. M. Koizumi, N. Mataga, J. Am. Chem. Soc., **76**, 614 (1954).
144. M. Koizumi, N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, **26**, 115 (1959).
145. M. Koizumi, N. Mataga, Там же, **27**, 194 (1954).
146. N. Mataga, J. Inst. polyt. Osaka, City Univ., **4C**, 189 (1953); РЖХим., **1956**, 64658.
147. N. Mataga, M. Koizumi, J. Inst. Polyt. Osaka City Univ., **3C**, 21 (1952).
148. N. Mataga, M. Koizumi, Там же, **4C**, 167 (1953).
149. N. Mataga, M. Koizumi, Там же, **4C**, 177 (1953).
150. N. Mataga, M. Koizumi, Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 197 (1954).
151. N. Mataga, M. Koizumi, Там же, **28**, 51 (1954).
152. P. D. Lawley, Bioch. a. bioph. Acta, **19**, 160 (1956).
153. P. D. Lawley, Там же, **19**, 828 (1956).
154. R. G. Merrill, R. W. Spencer, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1408 (1950).
155. R. G. Merrill, R. W. Spencer, Там же, **72**, 2894 (1950).
156. R. G. Merrill, R. W. Spencer, K. Gettes, Там же, **70**, 2460 (1948).
157. R. G. Merrill, R. W. Spencer, K. Gettes, Там же, **70**, 3683 (1948).
158. L. Michaelis, Cold Spring Harbur Symp. on quantitative biology, **12**, 131 (1947).
159. L. Michaelis, J. Phys. Coll. Chem., **54**, 1 (1950).
160. L. Michaelis, S. Granick, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1212 (1945).
161. J. Suda, Bull. Text. Res. inst., **1960**, No. 53, 41; РЖХим., **1961**, 7P22.
162. B. Sylvén, Quart. J. of micr. Sci., **95**, 327 (1954).
163. R. Vercauteren, L. Massart, Meded. Vlaamse chem. Verenig., **19**, 148 (1957).
164. N. Weissman, W. H. Carnes, P. S. Rubin, J. Fischer, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1423 (1952).
165. D. F. Bradley, G. Fesefeld, Nature, **184**, 1920 (1959).
166. D. F. Bradley, M. K. Wolf, Proc. Nat. Ac. Sci. USA, **45**, 944 (1959).
167. P. Mukerjee, K. Mysels, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2937 (1955).
168. A. Levine, M. Schubert, Там же, **74**, 91 (1952).
169. A. Levine, M. Schubert, Там же, **74**, 5702 (1952).
170. H. Kinzel, Naturforsch., **13b**, 271 (1958).
171. H. Kinzel, Photoplasma, **50**, 1 (1958).
172. K. A. Gortner, J. biol. chem., **74**, 409 (1927).
173. А. В. Борин, ДАН, **86**, 969 (1952).
174. А. В. Борин, И. А. Победоносцева, Ж. научн. fotogr., **3**, 256 (1958).
175. А. В. Борин, А. И. Залезняк, И. А. Победоносцева, Там же, **4**, 401 (1959).
176. H. W. Wood, Сб. Физическая химия фотограф. процессов, ИЛ. М., 1954, стр. 323.
177. J. E. Lovelock, J. Chem. Soc., **1951**, 115.
178. K. Ino, T. Kondo, G. Meguro, H. Ioda, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **76**, 220 (1956); РЖХим., **1957**, 57239.
179. G. Oster, Trans. Faraday Soc., **47**, 660 (1951).
180. G. Oster, H. Grimsom, Arch. of bioch., **24**, 119 (1949).

181. G. Oster, *J. de chim. phys. et ph. ch. biol.*, **48**, 217 (1951).
182. G. Oster, *J. polymer Sci.*, **16**, 235 (1955).
183. I. F. Hewitt, *Bioch. J.*, **21**, 1305 (1927).
184. М. А. Катибников, И. Н. Ермоленко, *Высокомол. соед.*, **3**, 105 (1961); **4**, 1249 (1962).
185. Ch. N. Looser, S. S. West, M. D. Schoenberg, *Anat. Rec.*, **138**, 163 (1960).
186. Sh. Kato, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 27 (1957).
187. М. В. Савостьянова, *Изв. АН СССР, Сер. физ.*, **26**, 100 (1962).
188. E. Rabinowitch, L. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 69 (1941).
189. L. Lison, W. Mutsaers, *Quart. J. of micr. Sci.*, **91**, 309 (1950).
190. F. Morthland, Cde Bruyn, W. Smith, *Experim. Cell research*, **7**, 201 (1954).
191. М. В. Савостьянова, Э. А. Агаева, *Ж. научн. фотогр.*, **8**, 249 (1963).
192. M. K. Pal, *Makr. Chem.*, **28**, 91 (1958).
193. K. B. Taylor, *Stain Techn.*, **36**, 73 (1962).
194. J. M. Viame, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 3146 (1947).
195. J. Yoshimoto, *Osaka Dougaku Igaku Zassi*, **8**, 465 (1956); *C. A.*, **51**, 8541 (1957).
196. H. L. Booy, *Acta histochemical, Suppl.*, **1**, 37 (1958).
197. J. W. Kelly, *Arch. of bioch. a. bioph.*, **55**, 130 (1955).
198. R. W. Walton, C. R. Ricketts, *Brit. J. exper. Path.*, **35**, 227 (1954).
199. W. H. Carnes, B. R. Forker, *Laboratory Investigation*, **5**, 21 (1956).
200. J. Speck, *Protoplasma*, **34**, 533 (1940).
201. M. Schubert, A. Levine, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4197 (1955).
202. E. F. J. Duynstee, E. Grünwald, *Там же*, **81**, 4540 (1959).
203. N. B. Kurnick, *J. Gener. Physiol.*, **33**, 243 (1950).
204. В. Г. Конарев, *Цитология*, **1**, 408 (1959).
205. M. K. Subramanian, S. Royan, *Current Sci.*, **29**, 186 (1960).
206. N. K. Wolf, S. B. Aronson, *J. histochem. a. cytochem.*, **9**, 22 (1961).
207. N. S. Ranadive, K. S. Korgaonkar, *Bioch. bioph. Acta*, **39**, 547 (1960).
208. A. R. Peacocke, J. V. H. Skerrett, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 261 (1956).
209. С. М. Соловьев, *Ж. общ. химии*, **16**, 405 (1946).
210. S. H. Herzfeld, *J. Phys. Chem.*, **56**, 953 (1952).
211. S. E. Sheppard, A. H. Geddes, *J. Chem. Phys.*, **13**, 63 (1945).
212. Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон, И. И. Левкоев, *ЖФХ*, **28**, 1572 (1954).
213. C. F. Hiskey, T. A. Downey, *J. Phys. Chem.*, **58**, 835 (1954).
214. F. Karush, *Там же*, **56**, 70 (1952).
215. G. Scheibe, D. Brück, *Ztschr. Elektroch.*, **54**, 403 (1950).
216. J. M. Klotz, *J. Am. chem. Soc.*, **68**, 2299 (1946).
217. J. M. Klotz, J. Ayers, *Discuss. Faraday Soc.*, **1953**, No. 13, 189.
218. J. M. Klotz, F. M. Walker, R. B. Pivan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1486 (1946).
219. J. M. Klotz, F. M. Walker, *J. Phys. Chem.*, **51**, 660 (1947).
220. H. Fraenkel-Conrat, M. Cooper, *J. biol. Chem.*, **154**, 239 (1944).
221. A. V. Few, R. H. Ottewille, *J. Coll. Sci.*, **11**, 34 (1956).
222. B. Carroll, A. W. Thomas, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1336 (1949).
223. G. Meguro, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **77**, 72 (1956); *РЖХим.*, **1958**, 18921.
224. T. Kondo, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **77**, 1281 (1956); *РЖХим.*, **1958**, 77286.
225. T. Kondo, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **78**, 1093 (1957); *РЖХим.*, **1958**, 70278.
226. E. H. Colichman, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3385 (1951).
227. H. Terayma, *The Japanese medical J.*, **2**, 137 (1949).
228. D. Hamerman, M. Shubert, *J. of gener. Physiol.*, **37**, 291 (1953).
229. A. Belanger, A. Hartnett, *J. Histochem. a. cytochem.*, **8**, 75 (1960).
230. O. Bank, H. Bungenberg de Jong, *Protoplasma*, **32**, 489 (1939).
231. M. K. Pal, S. Basu, *Makrom. Chem.*, **27**, 69 (1958).
232. S. Basu, P. Gupta, *J. Coll. Sci.*, **7**, 53 (1952).
233. J. Tyuma, *J. Nara Med. Assoc.*, **8**, 296 (1957); *РЖХим.*, **1959**, 14981.
234. Ch. Singh, *J. of Sci. a. Industr. Res.*, **18B**, 249 (1959).
235. Ch. Singh, *Там же*, **19C**, 78 (1960).
236. W. West, B. H. Carroll, D. H. Whitcomb, *J. Phys. Chem.*, **56**, 1054 (1952).
237. А. Т. Вартамян, *Ж. техн. физ.*, **20**, 847 (1950).
238. А. Т. Вартамян, *ЖФХ*, **29**, 1300 (1955).
239. H. Woohsman, *Protoplasma*, **45**, 618 (1956).
240. L. Lison, *Arch. biol.*, **46**, 599 (1935).
241. J. T. Elsall, G. Fesenfeld, D. S. Goodman, F. R. N. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3054 (1954).

242. D. H. Gold, H. P. Gregor, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1464 (1960).
243. J. M. Klotz, В книге «Белки», ИЛ., М., 1956, т. II, стр. 520.
244. N. B. Kurnick, A. E. Mirsky, *J. Gener. Physiol.*, **33**, 264 (1950).
245. D. F. Almeida, *Stain Technol.*, **35**, 129 (1960).
246. С. В. Натансон, Э. Б. Лифшиц, И. И. Левкоев, *Ж. научн. фотогр.* **1**, 174 (1956).
247. B. Wurschmitt, *Ztschr. Anal. Chem.*, **130**, 105 (1950).
248. E. Gorter, H. Manninga, *Disc. Faraday Soc.*, **1953**, No. 13, 205.
249. S. Saito, *Koll. Ztschr.*, **137**, 93 (1954).
250. Н. Ф. Баксов, В. С. Пшежецкий, В. А. Каргин, *Высокомол. соед.*, **1**, 1812 (1959).
251. M. K. Pal, M. Schubert, *J. Phys. Chem.*, **65**, 872 (1961).
252. H. D. Graham, *Food res.*, **25**, 720 (1960).
253. J. P. Ebel, S. Müller, *Experim. Cell. res.*, **15**, 21 (1958).
254. P. Bianchini, *Bull. Soc. ital. biol. experim.*, **33**, 789 (1957).
255. P. Eckwall, *Koll. Ztschr.*, **136**, 37 (1954).
256. А. Б. Таубман, С. А. Никитина, *ДАН*, **135**, 479 (1960).
257. J. W. Mac-Bain, *Coll. Sci. Boston*, 1950, 3 ed.
258. G. R. Schuck, E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1305 (1949).
259. E. Götte, Fette, Seifen, Anstr., **56**, 670 (1954).
260. A. K. Biswas, B. R. Mukerjes, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1 (1960).
261. W. D. Harkins, H. Krizek, M. L. Corrin, *J. Coll. Sci.*, **6**, 576 (1951).
262. F. Karush, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2705 (1950).
263. W. Scholtan, *Macr. Chem.*, **11**, 131 (1953).
264. R. K. Burkhardt, A. F. Moore, S. J. Louloudes, *Arch. bioch. a. bioph.*, **94**, 291 (1961).
265. A. M. Michelson, *Nature*, **182**, 1502 (1958).
266. M. H. Flax, M. H. Himes, *Physiol. Zool.*, **25**, 297 (1952).
267. J. Blauer, *J. phys. Chem.*, **65**, 1457 (1961).
268. K. Tewary, A. Krishan, *Arch. bioch. a. biophys.*, **82**, 99 (1959).
269. C. R. Singleterry, L. A. Weinberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4574 (1951).
270. G. Weber, *Biochem. J.*, **51**, 145 (1952).
271. D. J. Lawrence, Там же, **51**, 168 (1952).
272. А. Д. Браун, *Биохимия*, **13**, 409 (1948).
273. А. Д. Браун, *ДАН*, **62**, 263 (1948).
274. А. Д. Браун, Н. Л. Фельдман, *ДАН*, **68**, 757 (1949).
275. А. Д. Браун, *Биохимия*, **16**, 401 (1951).
276. А. Д. Браун, Докт. диссертация, Лен. ин-т эксперим. медицины, 1949.
277. Д. Н. Насонов. Местная реакция протоплазмы и распространяющееся возбуждение. Изд. АН СССР, М.—Л., 1959.
278. Э. Пирс, Гистохимия теор. и прикладн., ИЛ., 1956, гл. VII.
279. S. P. Damlé, P. S. Krishnan, *Arch. of bioph. a. bioph.*, **49**, 58 (1954).
280. T. Edlund, B. H. Persson, *Experientia*, **5**, 211 (1949).
281. F. C. MacIntosh, *Bioch. J.*, **35**, 776 (1941).
282. L. Rosenfeld, H. Neuhoif, A. L. Mestel, *Proc. Soc. Exptl. Biol. a. Med.*, **107**, 317 (1961).
283. S. H. Herzfeld, *J. Phys. Chem.*, **56**, 959 (1952).
284. T. H. James, W. Vanselow, Там же, **58**, 894 (1954).
285. R. Love, R. H. Liles, *H. histoch. cytoch.*, **7**, 164 (1959).
286. K. N. Udupa, J. E. Dunphy, Там же, **4**, 448 (1956).
287. Ю. Н. Гороховский, З. И. Грацианская, *Ж. научн. фотогр.* **2**, 421 (1957).
288. T. Kondo, G. Meguro, K. Ino, H. Joda, Sano, *J. Chem. Soc. Japan, Pure chem. Sect.*, **77**, 1240 (1956); *РЖХим.*, **1958**, 40650.
289. M. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 119 (1961).
290. S. Inokawa, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect.*, **59**, 898 (1956); *РЖХим.*, **1957**, 47620.
291. M. E. Garsten, H. N. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4451 (1953).
292. T. Nakagawa, K. Tori, K. Kuriyama, *J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sect.*, **77**, 1684 (1956); *РЖХим.*, **1958**, 20839.
293. T. Nakagawa, K. Tori, *Koll. Ztschr.*, **168**, 132 (1960).
294. J. Nemoto, T. Imai, *J. Chem. Soc., Jap. Industr. Chem. Sect.*, **62**, 1286 (1959); *РЖХим.*, **1900**, 67987.
295. H. P. Frank, S. Barkin, F. R. Eirich, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1375 (1957).
296. J. M. Klotz, V. H. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5169 (1960).
297. S. Saito, *Koll. Ztschr.*, **154**, 19 (1957).
298. S. Saito, Там же, **158**, 120 (1958).
299. S. Saito, Там же, **165**, 162 (1959).

300. S. Saito, Там же, **168**, 128 (1960).
301. Б. М. Богословский, Н. Г. Лаптев, Химия красителей, ИНТЛ, М., 1960.
302. В. Б. Иванов, ДАН, **137**, 419 (1961).
303. А. Д. Браун, М. В. Савостьянова, Р. И. Морозова, Изв. АН СССР, сер. физ., **14**, 536 (1950).

ДОБАВЛЕНО ПРИ КОРРЕКТУРЕ

304. R. Havemann, E. Nutsch, H. Pietsch, Ztschr. phys. Chem., **219**, 171
305. S. Dähne, Monatsber. Dtsch. Ak. Wiss., Berlin, **3**, 166 (1961).
306. S. Dähne, Zschr. wiss. Phot., **56**, 71 (1962).
307. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1148 (1960).
308. A. L. Stone, D. F. Bradley, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3627 (1961).
309. М. Д. Фадеева, Цитология, **4**, 231 (1962).
310. R. E. Boyle, S. S. Nelson, F. R. Dollish, M. I. Olsen, Arch. bioch. a. bioph., **96**, 47 (1962).
311. A. F. Harris, A. Saifer, Sh. Weintraub, Там же, **95**, 106 (1961).
312. И. Марута, Ф. Токива, J. Chem. Soc. Japan, Pure chem. Sect., **82**, 1657 (1961).
313. D. F. Bradley, M. K. Wolf, «The neurochemistry of nucleotides and aminoacids», J. Wiley, 1960, стр. 89.
314. О. Ф. Борисова, Л. А. Тумерман, Сб. тезисов докладов на II совещании по люминесценции, Минск, 1962, стр. 10.
315. S. Dähne, Zschr. f. phys. Chem., **220**, 187 (1962).
316. S. Dähne, H. Stanko, Naturwiss., **50**, 328 (1963).
317. M. K. Pal, M. Schubert, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4384 (1962).
318. М. В. Савостьянова, В. А. Чернышев, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 62 (1963).
319. М. В. Савостьянова, Э. А. Агаева, Сб. тезисов докладов на 15 совещании по спектроскопии, Минск, 1963, стр. 150.
320. М. В. Савостьянова, Э. А. Агаева, Физич. проблемы спектроскопии, т. 1, М., 1962, стр. 333.
321. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. В. Шевелева, Биофизика, **7**, 554 (1962).
322. L. S. Legman, J. mol. biol., **3**, 18 (1961).
323. Ф. Крамер, Соединения включения, ИЛ, М., 1958.
324. Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон, И. И. Левкоев, Усп. научн. фотогр., **8**, 44 (1962).

Гос. оптический ин-т
им. С. И. Вавилова