

Леонардо Кассуто.

Профессоръ Университета въ Ливорно.

ОБЩАЯ КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.

(Учебникъ для біологовъ, врачей и студентовъ).

Переводъ съ разрѣшенія автора

Б. В. БЫЗОВА.

Съ предисловіемъ профессора горнаго института Императрицы Екатерины II, приватъ-доцента императорскаго с.-петербургскаго университета.

П. П. фонъ-Веймарна.

КНИГОИЗДАТЕЛЬСТВО „ЕСТЕСТВОИСПЫТАТЕЛЬ“.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ. 1915.

==== ТИПОГРАФИЯ ====

== „ПЕЧАТНЫЙ ТРУДЪ“ ==

СПБ., ПРАЧЕШНЫЙ ПЕР., 4.

ПРЕДИСЛОВІЕ

КЪ РУССКОМУ ИЗДАНІЮ.

Ученіе о коллоидномъ состояніи матеріи въ его современномъ развитіи вноситъ такъ много въ различныя отрасли естествознанія ¹⁾, что нельзя не привѣтствовать появленія на русскомъ языкѣ столь удачно составленнаго учебника коллоидной химіи, каковымъ является лежащая передъ читателемъ книга, принадлежащая перу итальянскаго физика Леонарда Кассуто.

Быть можетъ наиболѣе нагляднымъ доказательствомъ достоинствъ этого сочиненія послужитъ тотъ фактъ, что оно уже переведено на нѣмецкій языкъ, несмотря на то, что въ Германіи имѣется около дюжины учебниковъ коллоидной химіи, приуроченныхъ для представителей различныхъ научныхъ и техническихъ специальностей.

Редакторъ „*Kolloid - Zeitschrift*“ Вольфгангъ Оствальдъ очень удачно охарактеризовалъ эту книгу, сказавъ про нее ²⁾: „Das Buch ist mit einer ganz bemerkenswerten Objektivität, grosser Klarheit und Sachkenntnis geschrieben“.

Дѣйствительно, только при превосходномъ знаніи предмета возможно такое удачное сочетаніе сжатости и ясности изложенія, какимъ отличается настоящее сочиненіе Л. Кассуто.

На основаніи сказаннаго, я могъ лишь одобрить рѣшеніе энергичнаго книгоиздательства „Естествоиспы-

¹⁾ П. П. фонъ-Веймарнъ. Значеніе коллоидной химіи для различныхъ отраслей естествознанія. СПб. 1911.

²⁾ Вольфгангъ-Оствальдъ. *Kolloid Zeitschrift*. Bd. XIII. 77. 1913.

татель“ обогатить русскую коллоидно-химическую литературу новымъ прекрасно составленнымъ учебникомъ.

Переводъ сдѣланъ коллоидо-химикомъ Б. В. Бызовымъ, съ успѣхомъ научно работающимъ въ одной изъ интереснѣйшихъ областей прикладной коллоидной химіи — химіи каучука; имя переводчика, такимъ образомъ, должно гарантировать научную правильность перевода, который я, поэтому, и не считалъ необходимымъ редактировать.

Въ заключеніе отъ всей души пожелаю, чтобы эта книга вдохновила какъ можно больше представителей русскаго учащагося юношества къ работѣ по коллоидной химіи — этой молодой еще науки, полной заманчивыхъ и важныхъ для всего естествознанія проблемъ.

Проф. П. П. фонъ-ВЕЙМАРНЪ.

С.-Петербургъ,
23 Мая 1914 г.

ПРЕДИСЛОВІЕ

къ итальянскому изданію.

Элементарныя свѣдѣнія о коллоидахъ, входящія въ курсъ общей химіи недостаточны для желающаго глубже познакомиться съ этой областью, такъ какъ послѣдняя заключаетъ въ себѣ громадное количество опытныхъ данныхъ.

Въ самомъ дѣлѣ, достаточно предположить, что многія изъ наблюдаемыхъ явленій присущи одному единственному веществу и часто даже только при данныхъ условіяхъ. Часто же—когда изъ какой-нибудь группы явленій и возможно кажется вывести общее правило или установить точное понятіе—на сцену появляются многочисленныя исключенія, которыя, не поддаваясь удовлетворительному объясненію, приводятъ изслѣдователя въ великое смущеніе.

Различныя теоріи не всегда оказываютъ необходимую помощь, во многихъ случаяхъ онѣ не устраняютъ запутанность, но увеличиваютъ ее: съ одной стороны находятся упорные защитники физическихъ теорій, съ другой борцы за химическія; и въ доказательство правоты своихъ воззрѣній каждый приводитъ многочисленныя экспериментальныя факты и логически безупречныя разсужденія.

Но, несмотря на это, между предлагаемыми теоріями возникаютъ такія различія, такія противорѣчія, что становится невозможнымъ допустить ихъ объединеніе.

Мы встрѣчаемся съ разногласіемъ и неувѣренностью даже въ принципиальныхъ опредѣленіяхъ. Что такое коллоиды? Отвѣтъ: Лучше отказаться отъ опредѣленія ихъ.

Кромѣ того трудно рѣшить, принять ли воззрѣнія, рассматривающія коллоидныя системы какъ однофазныя, или остановиться на ученіи, приписывающемъ имъ многофазный характеръ. Но съ другой стороны, что слѣдуетъ понимать

подъ фазой? И въ этомъ случаѣ ведется горячій споръ и мы еще очень далеки отъ согласнаго рѣшенія его.

Такая запутанность неудивительна; гигантское количество экспериментальныхъ данныхъ объясняется чрезвычайно поднявшимся за послѣднιά двадцать лѣтъ интересомъ къ коллоидамъ, а также усовершенствованіемъ современныхъ измѣрительныхъ приборовъ и богатымъ матеріаломъ для изслѣдованій. Что касается теоріи, то царящая въ нихъ неувѣренность оправдывается тѣмъ обстоятельствомъ, что онѣ стоятъ въ тѣсномъ отношеніи къ деликатному вопросу о строеніи матеріи, проблемѣ, составляющей заслугу ученыхъ прошлаго столѣтія, и рѣшеніе которой будетъ однимъ изъ величайшихъ завоеваній человѣческаго ума.

Поэтому я еще разъ повторяю, нѣтъ повода къ удивленію и разочарованію; соединенные труды ученыхъ различныхъ направленій и областей—пока, можетъ быть, причина современной неувѣренности—служатъ залогомъ будущаго успѣха; но нельзя отрицать, конечно, что въ настоящее время изученіе коллоидовъ для начинающаго представляетъ большія затрудненія.

Мнѣ кажется поэтому не бесполезнымъ предложить небольшую книгу, которая дала бы возможность плодотворнаго и не слишкомъ затруднительнаго изученія оригинальныхъ трудовъ и главнѣйшихъ сочиненій въ области коллоидовъ; между послѣдними главное мѣсто занимаютъ книги В. Оствальда, „Основы коллоидной химіи“, и А. Мюллера „Общая химія коллоидовъ“, къ которымъ я часто обращался; значеніе первой заключается въ оригинальной систематикѣ явленій, второй—въ точномъ и полномъ изложеніи фактовъ.

Главная цѣль, которой я задался, это описать присущія коллоидамъ общія явленія; намѣренно умалчивая о тѣхъ, которыя носятъ слишкомъ спеціальній характеръ, я стремился давать опредѣленія какъ можно общѣе, оставляя при различіи мнѣній открытымъ вопросъ о правотѣ одного или другого и при описаніи фактовъ избѣгая такой формы рѣчи, которая давала бы поводъ отдавать преимущество одной теоріи передъ другой. Когда, по мѣрѣ изложенія, для большей ясности, я разберу различныя наблюденія одного и того же явленія, свои собственныя и чужія критическія

замѣчанія, а также необходимые выводы, то двѣ послѣднія главы я посвящу краткому разбору и критикѣ опредѣленій и гипотезъ, причемъ сообщу и свои собственные взгляды.

Я никогда не забывалъ о трудностяхъ, съ которыми сопряжена такая работа и которыя возникаютъ при сочиненіяхъ, которыя, какъ и настоящее, должны быть одновременно синтетическими, критическими и популярными, и я сомнѣваюсь, чтобы мнѣ удалось преодолѣть эти затрудненія. Благая цѣль, руководившая мною, да послужитъ мнѣ оправданіемъ; пусть другіе осуществятъ ее болѣе достойнымъ образомъ.

Октябрь 1911.

Л. Кассуто.

ГЛАВА I.

В в е д е н і е.

1. Т. Грэмъ, (*Lieb. Ann.* 77, 36; 129. (1851) изслѣдуя диффузію различныхъ растворовъ черезъ животныя перепонки, послѣ многочисленныхъ опытовъ нашель, что скорость диффузіи въ зависимости отъ раствореннаго вещества колеблется въ очень широкихъ предѣлахъ при чемъ, однако, эта скорость не стоитъ въ какой-нибудь тѣсной и опредѣленной зависимости отъ химическаго состава взятыхъ веществъ.

Пытаясь связать способность къ диффузіи съ какимъ либо другимъ общимъ свойствомъ, Грэмъ замѣтилъ, что она больше всего у тѣхъ веществъ, которыя могутъ быть выдѣлены изъ растворовъ въ кристаллическомъ видѣ (соли), и наоборотъ меньше всего у такихъ, которыя находятся обычно въ аморфномъ состояніи (альбуминъ, камедь и т. д.). Поэтому онъ назвалъ первыя кристаллоидами, послѣднія коллоидами, и для того чтобы отличать растворы ихъ другъ отъ друга, онъ назвалъ растворы коллоидовъ золями и смотря по природѣ растворителя различалъ гидрозоль, алкогользоль, эфирозоль и т. д. (*Phil. Trans. Roy. Soc.* 1861).

Кромѣ того Грэмъ установилъ, что коллоиды, помимо слабой способности къ диффузіи, отличаются отъ кристаллоидовъ и въ другихъ существенныхъ отношеніяхъ. Главнѣйшими изъ нихъ Грэмъ считалъ очень высокій молекулярный вѣсъ, преобладаніе коллоидовъ въ органическихъ соединеніяхъ, а кристаллоидовъ среди неорганическихъ веществъ, а также и легкость, съ которой коллоиды отдѣляются отъ растворителя при прибавленіи небольшихъ количествъ электролитовъ и при относительно слабыхъ измѣненіяхъ температуры или концентраціи, причѣмъ всегда образуются желатинозные осадки, названные имъ гелями.

Все это побудило Грэма разсматривать кристаллоиды и коллоиды, какъ два совершенно противоположныя другъ другу состоянія матеріи: „Всякое физическое и химическое свойство въ каждомъ изъ этихъ двухъ классовъ особеннымъ образомъ видоизмѣнено. Они являются различными мірами матеріи...“. „Различіе между этими обоими видами матеріи такое же, какъ и между матеріаломъ минераловъ и организованныхъ массъ...“, „Существованіе коллоидовъ состоитъ въ постоянномъ измѣненіи“. „Коллоидная форма представляетъ собой динамическое, кристаллическая—статическое состояніе“.

Послѣ Т. Грэма (1855—1891) экспериментаторамъ удалось получить коллоидные растворы многихъ органическихъ и неорганическихъ соединений, а вполсѣдствіи даже и многихъ металловъ. Достаточно указать на полученные Е. Гримо синтетическимъ путемъ коллоиды органическихъ и неорганическихъ соединений; на открытіе Шульце, Райтомъ, Простомъ, Винсингеромъ коллоидныхъ сѣрнистыхъ металловъ, на полученіе коллоидной сѣры, золота и серебра (Кэри-Ли, Пранжъ, Мутманъ, Шнейдеръ) на изслѣдованіе коллоидныхъ водныхъ окисей (гидрозоли желѣза, хрома, алюминія и т. д. Грэмъ, Гримо, фанъ-Беммеленъ, Шнейдеръ) и т. д.

Эти открытія привели къ заключенію, что было заблужденіемъ говорить о кристаллоидахъ и коллоидахъ, какъ о двухъ, рѣзко отличимыхъ группахъ веществъ, а потому правильнѣе было бы различать кристаллическое и коллоидное состояніе матеріи, которое въ зависимости отъ условій можетъ проявляться у одного и того же вещества.

2. Изученіе коллоидовъ получило сильный толчекъ впередъ благодаря двумъ серіямъ основныхъ работъ, появившихся почти одновременно, съ одной стороны Баруса и Шнейдера, съ другой—Линдера и Пиктона.

Барусъ и Шнейдеръ на основаніи многочисленныхъ опытовъ доказали замѣчательную аналогію въ свойствахъ коллоидныхъ растворовъ съ простыми мутями очень мелкихъ порошковъ; съ другой стороны Линдеръ и Пиктонъ изъ результатовъ тщательныхъ изслѣдованій вывели заключеніе о существованіи переходныхъ формъ отъ коллоидныхъ растворовъ къ кристаллоиднымъ.

Это обстоятельство дало поводъ къ возникновенію двухъ

теорій, изъ которыхъ одна, защищаемая преимущественно физиками, утверждаетъ тождество коллоидныхъ растворовъ съ суспензіями, тогда какъ другая, поддерживаемая главнымъ образомъ химиками, видитъ въ коллоидныхъ растворахъ ничто иное, какъ обыкновенные растворы высокомолекулярныхъ веществъ.

Горячая борьба, завязавшаяся между этими двумя теоріями и не оконченная еще по сіе время, послужила могущественнымъ толчкомъ къ разработкѣ вопроса о коллоидахъ и принесла плодотворные результаты.

Критическій анализъ обѣихъ теорій невозможенъ безъ предварительнаго знакомства съ важнѣйшими свойствами коллоидныхъ растворовъ, при чемъ необходимо сразу же установить нѣкоторыя понятія, которыми мы часто будемъ пользоваться.

3. Будемъ-ли мы разсматривать простую суспензію, или коллоидный растворъ, или, наконецъ, обыкновенный растворъ (кристаллоида) во всѣхъ случаяхъ они окажутся состоящими изъ двухъ существенныхъ составныхъ частей: изъ жидкости, которую мы назовемъ дисперсіонной средой, и распределеннымъ въ ней веществомъ, которому мы дадимъ названіе дисперсной части. Дисперсіонную среду и дисперсную часть въ совокупности условимся называть дисперсной системой.

Эти опредѣленія въ томъ видѣ, въ которомъ они являются здѣсь, не содержатъ никакой гипотезы о природѣ отношеній, существующихъ между жидкостью и находящимся въ ней веществомъ, а также не высказываются какимъ-либо образомъ относительно однородности или неоднородности коллоидныхъ растворовъ.

Согласно В. Оствальду подъ степенью дисперсности дисперсной системы будемъ понимать отношеніе:

$$D = \frac{S}{V}$$

полной поверхности дисперсной части къ ея объему.

Это отношеніе выражается числомъ, которое увеличивается съ уменьшеніемъ отдѣльныхъ дисперсныхъ частицъ, т.-е. становится тѣмъ больше, чѣмъ больше раздробляется дисперсная часть.

Впослѣдствіи мы дадимъ рациональную классификацію дисперсныхъ системъ, пока же раздѣлимъ ихъ на простыя суспензіи, коллоидные растворы и обыкновенные растворы, при чемъ для коллоидныхъ растворовъ будемъ придержи- ваться тѣхъ свойствъ, которыя имъ приписывалъ Т. Грэмъ.

ГЛАВА II.

Оптическія свойства дисперсных системъ.

МИКРОСКОПИЧЕСКІЯ СВОЙСТВА.

4. Въ каждой дисперсной системѣ вообще какъ дисперсіонная среда, такъ и дисперсныя частицы будутъ обладать различными оптическими свойствами (цвѣтъ, показатель преломленія и т. д), вслѣдствіе чего вся такая система будетъ оптически неоднородной. Однако ясно, что установить эту неоднородность будетъ тѣмъ труднѣе, чѣмъ выше степень дисперсности, такъ какъ съ повышеніемъ послѣдней фізіологически воспринимаемая различія по понятнымъ причинамъ становятся все меньше и меньше.

Какъ бы то ни было, оптическую неоднородность не слишкомъ высоко дисперсныхъ системъ легко обнаружить по непрозрачности и мутному виду, которымъ они обладаютъ, особенно будучи поражены интенсивнымъ пучкомъ свѣта. Это явленіе было наблюдено впервые М. Фарадеемъ [Phil. Mag. (4) 14, 401, 512 (1857)] у коллоиднаго раствора золота и впослѣдствіи подтверждено опытами Линдера и Пиктона [J. Chem. Soc. 67, 63. (1895)] на гидрозоляхъ сѣрнистыхъ мышьяка и сурьмы, Бредигомъ [Anorganische Fermente (Leipzig, 1901. 27)] на коллоидномъ золотѣ, а также многими другими учеными. Можно наблюдать, что степень мутности увеличивается не только съ увеличеніемъ величины частицъ, но, какъ показалъ Р. Жигмонди (Zur Erkenntnis d. Kolloide (Leipzig 1905) 123), также соотвѣтственно различію между показателями преломленія частицъ и дисперсіонной среды.

У многихъ дисперсныхъ системъ возникаетъ явленіе опалесценціи т.-е. онѣ оказываются окрашенными различно

въ отраженномъ или проходящемъ свѣтѣ. Нужно помнить, что почти всѣ коллоидные растворы, даже если они кажутся совершенно прозрачными, обладаютъ этимъ свойствомъ по меньшей мѣрѣ въ толстыхъ слояхъ при чемъ отличие отъ истинныхъ флуоресцирующихъ растворовъ заключается въ томъ, что въ этихъ послѣднихъ разсѣянный свѣтъ не поляризуется, тогда какъ въ дисперсныхъ системахъ, какъ мы скоро увидимъ, свѣтъ оказывается частью прямолинейно поляризованнымъ, а именно въ плоскости перпендикулярной къ плоскости, проходящей черезъ направленія падающаго и отброшеннаго лучей (т. наз. плоскость уклоненія).

МИКРОСКОПИЧЕСКІЯ СВОЙСТВА.

5. Можно было бы предположить, что оптическая неоднородность дисперсныхъ системъ во многихъ случаяхъ можетъ быть обнаружена при помощи микроскопа, но, какъ мы увидимъ далѣе, по вычисленіямъ Гельмгольца и Аббе

невозможно видѣть частицы, діаметръ которыхъ меньше $\frac{\lambda}{2}$,

гдѣ λ есть длина волны взятаго монохроматичнаго свѣта. Такъ какъ большинство коллоидныхъ растворовъ состоитъ изъ частицъ, размѣры которыхъ лежатъ ниже границы микроскопической видимости, то легко понять, что вопросъ объ опредѣленіи оптической неоднородности этимъ путемъ до изобрѣтенія ультрамикроскопа оставался открытымъ.

Благодаря ультрамикроскопу, которымъ мы обязаны Зидентопфу и Жигмонди, упомянутые ученые прямымъ наблюденіемъ могли убѣдиться въ оптической неоднородности многихъ дисперсныхъ системъ, считаеваемыхъ прежде ими самими однородными.

ТИНДАЛЕВСКІЙ ФЕНОМЕНЪ.

6. Кромѣ микроскопическаго изслѣдованія мы имѣемъ въ своемъ распоряженіи еще болѣе чувствительные методы обнаруженія оптической неоднородности дисперсныхъ системъ.

Уже Физо (Pogg. Ann. 116. 478. (1862) наблюдалъ, что освѣщенныя щели могутъ быть видимы даже тогда, когда

ихъ ширина меньше $\frac{\lambda}{2}$; немного позже Тиндаль установилъ, (Camb. Phil. Soc. Proc. 2. 136 (1869); Proc. Roy. Soc. Lond, 17. 223 (1869); Proc. Roy. Inst. 6. 365. (1871), что при прохожденіи сквозь мутную систему, кажущуюся однородной даже подъ микроскопомъ, яркаго пучка свѣта, наблюдается разсѣянное свѣщеніе, показывающее путь луча въ этой системѣ. Свѣтъ пронизывающій систему, становится, частью поляризованнымъ, причемъ поляризація всего значительнѣе въ плоскости перпендикулярной къ направленію распростра-ненія луча.

Этотъ такъ называемый Тиндалевскій феноменъ чрезвычайно интересенъ; условія, при которыхъ онъ отчетливо виденъ, зависятъ не столько отъ разности показателей преломленія дисперсионной среды и дисперсныхъ частичекъ, сколько отъ интенсивности пучка свѣта.

Однако не только мутныя системы показываютъ феноменъ Тиндаля; Пиктонъ и Линдеръ (J. Chem, Soc. 61. 148 1892) наблюдали его у всѣхъ зольей сѣрнистыхъ металловъ, у коллоидныхъ растворовъ гидратовъ окисей желѣза и алюминія, кремнекислоты, крахмала, клѣтчатки и многихъ другихъ веществъ, Бредигъ (Z. angew. Chm. 951 (1898) (Anorg. Fern. (Leipzig. 1901, 27) доказалъ его появленіе у зольей металловъ.

Теорія этого явленія вскорѣ послѣ наблюденія Тиндаля дана была лордомъ Рэлеемъ (Phil. Mag. (4) 41. 270. 447 (1871); когда пучекъ естественнаго свѣта падаетъ въ оптически однородную дисперсионную среду, въ которой суспендированы сферическія частицы очень малыхъ размѣровъ по отношенію къ длинѣ свѣтовой волны, то онъ поляризуется въ плоскости, перпендикулярной къ направленію луча. Мы уже знаемъ, что опытъ подтвердилъ эту теорію, къ этому нужно еще прибавить, что, по разсужденію Соре (Arch. de Sciences, Genève 20. 429 (1888), поляризація будетъ полной лишь въ томъ случаѣ, когда свѣтъ будетъ отброшенъ одинъ единственный разъ, вслѣдствіе многократнаго послѣдовательнаго отбрасыванія отъ другихъ частицъ происходитъ только частичная поляризація.

7. Для того чтобы съ увѣренностью возможно было пользоваться методомъ Тиндаля для рѣшенія вопроса, пред-

ставляетъ ли данная жидкость дисперсную систему или нѣтъ, и приблизительнаго опредѣленія этимъ путемъ степени дисперсности, необходимо было установить, можно ли обнаружить феноменъ Тиндаля, и въ какой степени, не столько у растворовъ кристаллоидовъ, сколько у дисперсионныхъ средъ, не содержащихъ никакихъ дисперсныхъ частичекъ.

Опыты Спринга (Bull. Acad. Roy. Belg. (3). 37. 174 (1898) съ несомнѣнною показали, что всѣ жидкости, какъ бы онѣ ни были тщательно очищены перегонкой и фильтрованіемъ, никогда не бываютъ оптически пустыми, если не принимать нѣкоторыхъ предосторожностей, давая всегда находящимся въ нихъ мельчайшимъ частицамъ возможность осѣсть на дно, и прекращая всякій доступъ воздуха (т.е. помѣщая жидкость въ вполне наполненные герметически закрытые сосуды). Спрингъ поступалъ такимъ образомъ, что въ жидкостяхъ образовывалъ осадки, которые увлекали на дно всѣ взвѣшенные частички.

Продолженіе опытовъ Спринга (Bull. Acad. Roy. Belg. (3) 37. 300 (1899), показало, что растворы солей щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ оптически пусты, чего не наблюдается у нейтральныхъ растворовъ солей алюминія, хрома, желѣза, мѣди, ртути и свинца. Причину этого послѣдняго обстоятельства нужно искать въ гидролизъ растворовъ и образованіи гидрозолей получающихся при этомъ водныхъ окисей, что и подтверждается тѣмъ фактомъ, что при прибавленіи малѣйшихъ количествъ кислоты оптическая неоднородность исчезаетъ.

Лобри де Брейнь и Вольфъ (Rec. Franc. Chim. Pays. Bas. 23. 155. (1904)) наблюдали феноменъ Тиндаля также у растворовъ крахмала и тростниковаго сахара; важно замѣтить, что и въ данномъ случаѣ не исключена возможность химическаго дѣйствія воды.

Во всякомъ случаѣ изъ этихъ изслѣдованій вытекаетъ, что не только дисперсныя системы, т. е. механическія мути и коллоидные растворы но также и другія жидкости разсѣиваютъ и поляризуютъ свѣтъ, и что необходимо принимать особыя предосторожности, чтобы получать ихъ въ оптически пустомъ видѣ.

8. Поэтому нельзя съ увѣренностью утверждать, что

обнаруженная при помощи феномена Тиндаля оптическая неоднородность можетъ служить критеріемъ отличія коллоидныхъ растворовъ отъ кристаллоидныхъ, на самомъ дѣлѣ нѣкоторые ученые, между ними Д. Коноваловъ (Ann., Phys. (4) 10. 360; 12 1160 (1903) приписываютъ оптическую неоднородность гидрозолей, показываемую феноменомъ Тиндаля, постоянному присутствію въ растворахъ мельчайшихъ пылинкокъ.

ГЛАВА III.

Ультрамикроскопъ.

ГРАНИЦА МИКРОСКОПИЧЕСКОЙ ВИДИМОСТИ.

9. Если разсматривать въ микроскопѣ двѣ очень близкихъ части одного и того же предмета или два очень сближенныхъ тѣльца, то опытъ показываетъ, что невозможно увидѣть ихъ отчетливыхъ изображеній, если разстояніе между ними не превосходитъ опредѣленной величины. Это предѣльное разстояніе опредѣляетъ способность разложенія микроскопа и легко понять, что при разсматриваніи мелкихъ предметовъ эта способность разложенія микроскопа гораздо важнѣе его увеличенія.

Здѣсь не мѣсто входить въ описаніе того, какимъ образомъ Гельмгольцъ, Лордъ Рэлей и Аббе, основываясь на явленіяхъ диффракціи, опредѣлили способность разложенія оптическихъ инструментовъ вообще и какъ они, исходя изъ различныхъ точекъ зрѣнія, пришли къ одинаковымъ выводамъ. Мы напомнимъ только, что, если обозначить черезъ d разстояніе между двумя точками разсматриваемаго предмета (или двумя очень сближенными тѣльцами) черезъ λ длину волны освѣщающаго объектъ свѣта, черезъ a числовую апертуру объектива и наконецъ черезъ φ уголъ, подъ которымъ виденъ радіусъ того же объектива изъ объекта, находящагося на оптической оси, то обѣ эти точки будутъ видны отдѣльно, если выполнено слѣдующее условіе:

$$d \geq \frac{\lambda}{2a}, \text{ гдѣ } a = n \sin \varphi.$$

Въ воздухѣ, для котораго $n = 1$, апертура не можетъ

быть больше единицы, тогда, если мы хотимъ достигъ меньшихъ значеній для d , нужно увеличить a , для чего необходимо помѣстить разсматриваемый предметъ въ среду, обладающую большимъ показателемъ преломленія.

Но при пользованіи этимъ приспособленіемъ (иммерзійная система), а также лучшими изъ существующихъ объективовъ, апертура a можетъ едва превысить величину 1,6. Съ цѣлью же еще большаго увеличенія способности разложенія, нужно уменьшить λ .

По этому поводу мы хотѣли бы замѣтить, что уже Амичи и Кастакане убѣдились въ преимуществѣ синяго и фіолетоваго свѣта, но легко понять, что имъ не удалось достигъ особо благоприятныхъ результатовъ, такъ какъ длина волны даже фіолетоваго свѣта не особенно отличается отъ средней длины волны видимой части спектра; такимъ образомъ оказалось невозможнымъ получить значенія d меньшія $1/6000$ миллиметра.

Заслуга Келера (*Phys Zeitschr.* 5. 666. (1905), научнаго сотрудника фирмы Цейсса, состоитъ въ томъ, что онъ предложилъ пользоваться для этой цѣли ультра-фіолетовыми лучами, при чемъ необходимо было замѣнить обыкновенное стекло для чечевиць, предметныхъ стеколъ и т. д. кварцемъ, флуоресцирующимъ урановымъ стекломъ, или специальнымъ іенскимъ стекломъ для ультра-фіолетовыхъ лучей. Для разсматриванія черезъ флуоресцирующій окуляръ, источникомъ свѣта Келеру служилъ магній, а для фотографическихъ методовъ кадмій; этимъ способомъ удалось достигъ такого результата, который былъ бы полученъ при дневномъ свѣтѣ и объективѣ съ двойной апертурой.

Другими словами этимъ путемъ возможно различить форму и детали предметовъ вдвое меньшихъ чѣмъ тѣ, которые различимы въ видимыхъ лучахъ, однако экспериментальныя трудности, и нѣкоторыя техническія неудобства, которыя мы здѣсь опустимъ, помѣшали широкому распространенію этого метода.

НАБЛЮДЕНІЕ МИКРОСКОПИЧЕСКИ УЖЕ НЕ ВИДИМЫХЪ ЧАСТИЦЪ.

10. Стремясь къ изслѣдованію мельчайшихъ едва уловимыхъ подъ микроскопомъ величинъ, мы представляли себѣ

объектъ состоящимъ изъ двухъ точекъ или, говоря общѣе, мы принимали двѣ независимыя, находящіяся въ какой нибудь средѣ, точки.

Теперь этотъ случай уже не представляетъ собой фиктивного примѣра, но строго отвѣчаетъ тому, когда въ дисперсионной средѣ распределены дисперсныя частицы. Такъ какъ, какъ мы уже видѣли, граница способности разложенія микроскопа лежитъ около $\frac{1}{6000}$ миллиметра, то частицы, находящіяся другъ отъ друга на меньшемъ разстояніи, не будутъ давать отдѣльныхъ изображеній. Точно также частица, величина которой меньше $\frac{1}{6000}$ миллим., не будетъ видна, т.-е. будетъ невозможно подъ микроскопомъ опредѣлить ея форму и ея детали. И въ такой дисперсной системѣ, дисперсная часть которой состоитъ изъ частичекъ, меньшихъ чѣмъ наименьшая микроскопически разложимая величина, окажется невозможнымъ убѣдиться въ существованіи такихъ мелкихъ частицъ.

Но, какъ мы констатируемъ существованіе звѣзды, свѣтъ которой достаточенъ, чтобы раздражить зрительный органъ, несмотря на то что дальность разстоянія, отдѣляющаго насъ отъ этой звѣзды, и не позволяетъ намъ видѣть ея контуры и характерныя подробности, такъ можемъ мы убѣдиться глазами и въ существованіи тѣлецъ, размѣры которыхъ меньше $\frac{1}{6000}$ милл. Другими словами микроскопически невидимая частица, можетъ быть воспринята глазомъ, если только интенсивность исходящаго отъ нея свѣта достаточно велика; такимъ образомъ если мы упростимъ задачу въ томъ смыслѣ, что ограничимся установленіемъ существованія въ дисперсионной средѣ дисперсныхъ частицъ микроскопически уже невидимыхъ, (ультрамикроскопическихъ частицъ), то мы окажемся въ состояніи рѣшить ее.

ПРИНЦИПЪ УЛЬТРАМИКРОСКОПИЧЕСКАГО НАБЛЮДЕНІЯ.

11. Непрозрачный предметъ, будучи ярко освѣщенъ, уклоняетъ свѣтъ по всѣмъ направленіямъ и ведетъ себя почти какъ источникъ свѣта; этимъ объясняется извѣстное явленіе, заключающееся въ томъ, что мельчайшія пылинки въ воздухѣ, находясь въ области солнечнаго луча, падающаго въ темную комнату, становятся видимыми. Если мы захотимъ видѣть

эти частицы, то окажется недостаточнымъ освѣтить ихъ солнечнымъ лучемъ, необходимо чтобы онѣ находились въ опредѣленномъ положеніи къ глазу. Въ то время какъ при микроскопическомъ наблюденіи освѣщеніе располагается такимъ образомъ, чтобы въ глазъ попадали только тѣ лучи, которые не попали на разсматриваемый предметъ, такъ что послѣдній кажется темнымъ на свѣтломъ фонѣ, въ данномъ случаѣ дѣло обстоитъ наоборотъ; здѣсь видимы только тѣ лучи, которые падаютъ на пылинки и отбрасываются къ намъ если мы находимся сбоку, такъ что каждая пылинка блеститъ на темномъ фонѣ.

Это явленіе по существу ничто иное какъ феноменъ Тиндаля, которымъ мы занимались при обсужденіи оптической неоднородности дисперсныхъ системъ, и именно этимъ феноменомъ воспользовались Зидентопфъ и Жигмонди (*Zignde's Ann. 10. 1. (1903)*) для ультрамикроскопическаго изслѣдованія такихъ системъ.

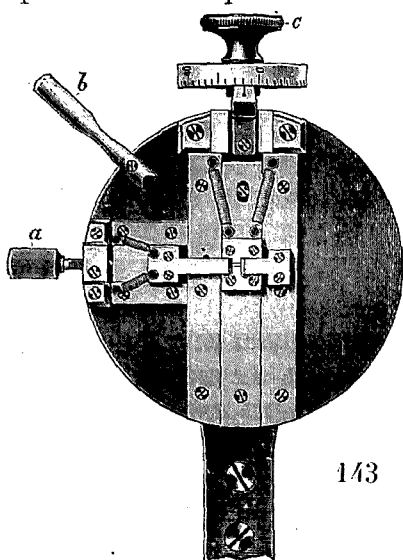
Для практическаго примѣненія этого принципа необходимо во первыхъ очень интенсивный источникъ свѣта, такъ такъ количество его, посылаемое диффракціей отъ каждой частицы будетъ очень малымъ; далѣе необходимо исключить всякій посторонній свѣтъ, что достигается тѣмъ, что пучекъ лучей источника свѣта проходитъ сквозь особую оптическую систему; наконецъ полезно освѣщать только малое количество частицъ, чтобы освѣтить ихъ лучше и избѣжать путаницы въ полѣ зрѣнія.

СИСТЕМА ЗИДЕНТОПФА и ЖИГМОНДИ.

12. Всѣ эти условія выполнены въ устроенномъ фирмой Цейссъ (*C. Zeiss Jena, 1904*), по указаніямъ Зидентопфа и Жигмонди ультрамикроскопѣ, конструкція котораго заключается въ слѣдующемъ.

Проекціонная линза отбрасываетъ реальное изображеніе источника свѣта на вертикальную поверхность узкой щели, оба измѣренія которой могутъ быть точно установлены при помощи двухъ микрометрическихъ винтовъ (фиг. 1). Лучи, проходящіе сквозь щель, собираются при помощи линзы, дающей вчетверо меньшее изображеніе щели; это изобра-

жевіе уменьшается еще дальше, до $\frac{1}{9}$ этой величины, посредствомъ микроскопическаго объектива.



Фиг. 1.

143

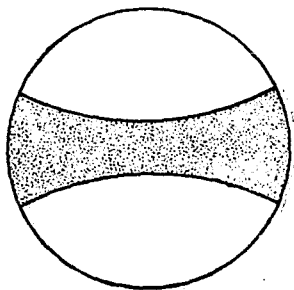
Это окончательное изображение щели, въ 36 разъ меньшее, чѣмъ сама щель, падаетъ на ось наблюдательнаго микроскопа, при чемъ оно проникаетъ въ твердый или жидкій испытуемый препаратъ.

Легко понять важное значеніе этой щели, потому что если бы ея не было или она существовала бы въ не совершенной формѣ, то освѣщались бы также многіе слои испытуемаго препарата, находящіеся выше и ниже той поверхности, на которую точно установленъ объективъ микроскопа; изображенія этихъ

слоевъ затуманивали бы поле зрѣнія и не давали бы возможность рѣзко видѣть изображеніе того слоя, на который установленъ объективъ.

Въ полѣ зрѣнія микроскопа появляется двойной конусъ (фиг. 2), самое узкое мѣсто котораго отвѣчаетъ изображенію длины щели, а глубина соотвѣтствуетъ ширинѣ ея; приборъ устанавливается такимъ образомъ, чтобы минимальная ширина равнялась приблизительно 3 μ , а глубина 1.5 μ .

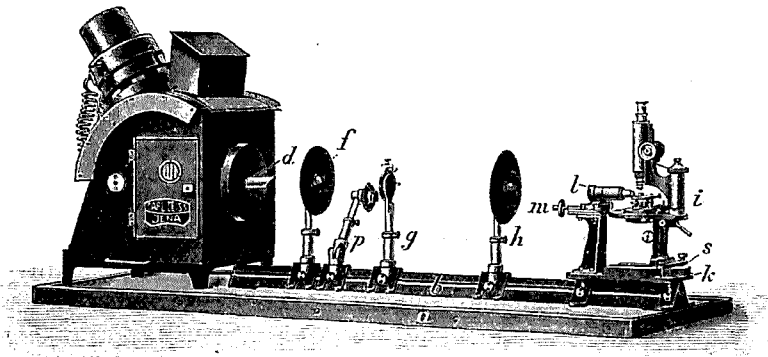
Лучшимъ источникомъ свѣта, дающимъ наилучшіе результаты, служитъ, конечно, солнце; но вмѣсто него можно пользоваться и дуговымъ фонаремъ, устанавливаемымъ на оптической скамейкѣ (фиг. 3).



Фиг. 2.

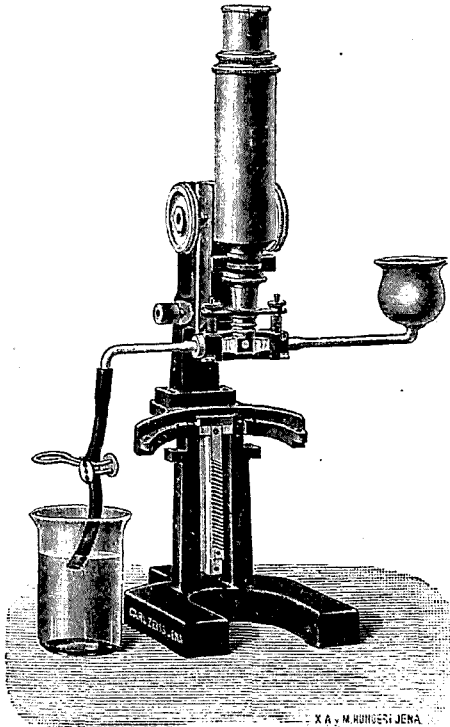
Для испытанія жидкостей Цейссъ устроилъ маленькій сосудъ прямоугольнаго сѣченія (фиг. 4), снабженный окнами изъ кварца и отшлифованными плоско и параллельно, че-

резь который проходит пучекъ свѣта, освѣщающій предметъ и идущій въ микроскопъ.



Фиг. 3.

Этотъ сосудъ прикрѣпляется пружинной скобой къ объективу микроскопа, какъ показано на рисункѣ; этимъ



Фиг. 4.

путемъ закрѣпляется его положеніе относительно трубы

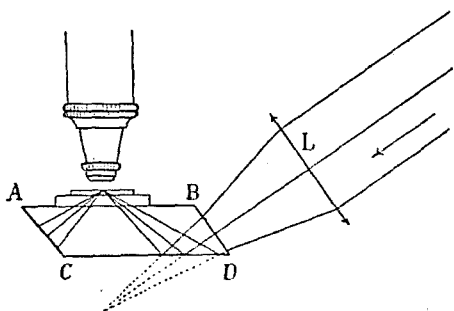
микроскопа. Установка освѣщенного слоя происходитъ такимъ образомъ легче, скорѣе и точнѣе.

Неоспоримое преимущество этого приспособленія заключается въ томъ, что оно позволяетъ пользоваться иммерзионными объективами.

СИСТЕМА А. КОТТОНА и Г. МУТОНА.

13. Повторяя опыты Зидентопфа и Жигмонди, Коттонъ и Мутонъ (C. R. Acad. Sc. 136, 1657 (1903); Rev. Gen. de Sc. 14, 1184 (1903); Les Ultramicroscopes et les objets ultram. (Paris, 1906), совершенно другимъ путемъ осуществили условия ультрамикроскопической видимости и изобрѣли аппаратъ, основанный на слѣдующемъ принципѣ.

Массивный кусокъ стекла въ формѣ косога параллелоипеда (фиг. 5) толщины приблизительно въ 1 ст. кладется на столикъ микроскопа, и одна изъ косыхъ сторонъ *BD* освѣщается пучкомъ параллельныхъ лучей, собираемыхъ линзой *L*. Этотъ пучекъ, преломляясь на поверхности



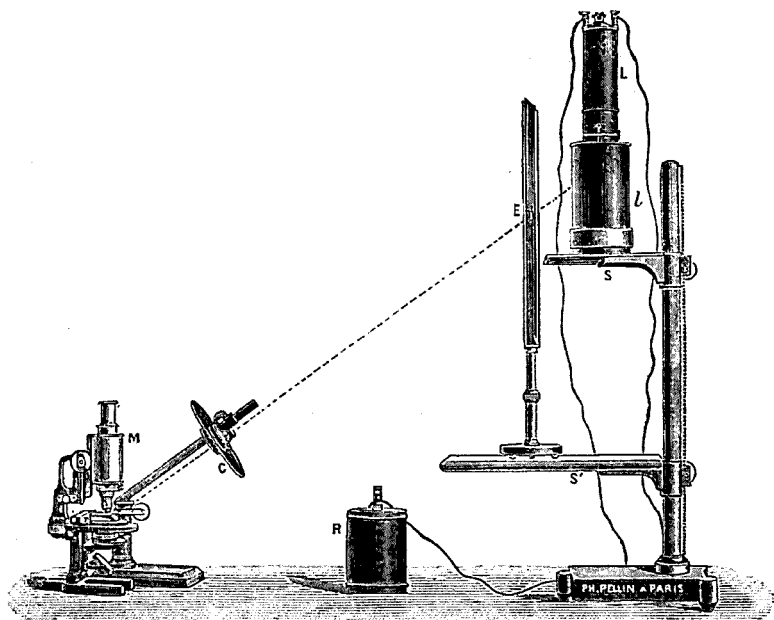
Фиг. 5.

падения, подвергается полному внутреннему отраженію; поэтому онъ проходитъ черезъ предметное стекло (лежащее на каплѣ жидкости одинаковаго показателя преломленія со стекломъ призмы) и испытуемый объектъ, послѣ чего снова претерпѣваетъ полное внутреннее отраженіе отъ поверх-

ности покровнаго стеклышка. Изображеніе источника свѣта помѣщается такимъ образомъ на оптической оси микроскопа, а въ объективъ попадаетъ только отброшенный ультрамикроскопическими частицами свѣтъ, въ то время, какъ падающій поглощается чернымъ слоемъ, помѣщеннымъ на плоскости *AC*, противоположной той, черезъ которую свѣтъ вступаетъ въ параллелоипедъ.

Все расположеніе прибора (изготавлиаемаго фирмой Pellin въ Парижѣ), изображено на фиг. 6. *L* — маленькая дуговая лампа отъ 2 до 3 амперъ, сила свѣта которой равна

свѣту лампы, питаемой въ 10 разъ болѣе сильнымъ токомъ; (для ультрамикроскопическихъ наблюдений, существенно важно не количество свѣта, а сама сила свѣта источника); *e* — фонарь, передняя стѣнка котораго снабжена вертикальной щелью, *E* — экранъ съ отверстіемъ и, наконецъ, *C*, ахро-



Фиг. 6.

матическая линза съ большимъ фокуснымъ разстояніемъ. Эта линза концентрируетъ падающіе лучи на лежащую подь угломъ въ 51° переднюю плоскость находящагося на столикъ микроскопа параллелепипеда. Для работъ можно пользоваться любымъ микроскопомъ, но необходимо, чтобы онъ снабженъ былъ слабымъ объективомъ и сильнымъ окуляромъ.

Отсюда видно, что за отсутствіемъ солнечнаго свѣта, при такомъ расположеніи можно пользоваться очень простымъ приспособленіемъ для освѣщенія, что техника опытовъ почти не отличается отъ обычной микроскопической

и, наконецъ, что большая часть аппаратуры во всякое время можетъ быть подъ рукою въ каждой научной лабораторіи.

ПАРАБОЛОИДЪ-КОНДЕНЗОРЪ.

14. Переходя къ нѣкоторымъ введеннымъ Зидентопфомъ видоизмѣненіямъ первоначальнаго прибора, упомянемъ объ упрощенномъ устройствѣ, оказавшемся чрезвычайно полезнымъ для многочисленныхъ физическихъ, химическихъ и бактериологическихъ изслѣдованій.

Эта система представляетъ собою ничто иное, какъ видоизмѣненіе тѣхъ методовъ освѣщенія въ темномъ полѣ, которые уже давно примѣняются въ микроскопѣ для разсмотрѣнія мелкихъ объектовъ, не видимыхъ при проходящемъ свѣтѣ.

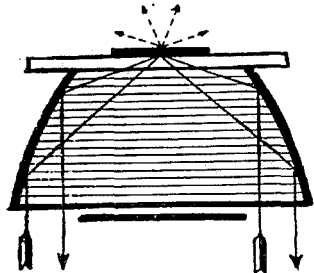
Для микроскопическихъ наблюденій въ темномъ полѣ зрѣнія необходима, какъ извѣстно, центральная діафрагма въ объективѣ или конденсорѣ; но послѣ того какъ Зидентопфъ показалъ (*Zeitsch. f. wiss. Mikr.* 26. 391. (1909) что діафрагмы, помѣщенные въ объективѣ, понижаютъ способность разложенія микроскопа, а также вслѣдствіе неизбежныхъ диффракціонныхъ колець и полосокъ увеличиваютъ количество вреднаго свѣта, въ послѣдніе годы стали употребляться центральныя діафрагмы только въ конденсорѣ, тѣмъ болѣе что онѣ даютъ возможность также увеличить интенсивность свѣта въ фокусѣ замѣной преломляющихъ поверхностей отражающими.

Не перечисляя отдѣльно различныхъ типовъ кондензоровъ, какіе употребляются нынѣ при микроскопическихъ работахъ, упомянемъ только о старомъ параболическомъ конденсорѣ Венэма (*Trans. Micr. Soc. Lond.* IV 55. 1856) заново сконструированномъ фирмой Цейссъ съ предложеннымъ Зидентопфомъ усовершенствованіемъ.

Этотъ аппаратъ, прикрѣпляющійся къ штативу микроскопа на мѣстѣ кондензора Аббе, состоитъ изъ куска стекла параболическаго сѣченія (фиг. 7), нижняя поверхность котораго въ центральной части снабжена неподвижной непрозрачной діафрагмой. Свѣтъ, идущій отъ плоскаго зеркала микроскопа, можетъ поступать въ конденсоръ лишь въ области круговаго пояса; внутри кондензора свѣтъ отражается отъ

параболическихъ поверхностей его, проходитъ затѣмъ черезъ помѣщенную между верхней поверхностью кондензора и предметнымъ стекломъ каплю иммерзiонной жидкости и собирается въ фокусѣ параболоида, помѣщающемся на верхней поверхности покровнаго стеклышка.

Такъ какъ между покровнымъ стеклышкомъ и объективомъ находится воздухъ, то отъ этой поверхности свѣтовые лучи отражаются внутрь; такимъ образомъ получается темное поле, тогда какъ находящiяся въ препаратѣ частицы освѣщаются отраженными лучами. На нашемъ рисункѣ пунктиромъ обозначены пути отброшенныхъ лучей.



Фиг. 7.

Ясно, что и эта система въ извѣстныхъ границахъ даетъ аналогичные результаты, какъ и собственно ультрамикроскопъ, выгодно отличаясь отъ него, вмѣстѣ съ аппаратомъ Котона и Мутона, дешевизной и простотой.

КАРДИОИДЪ.—УЛЬТРАМИКРОСКОПЪ.

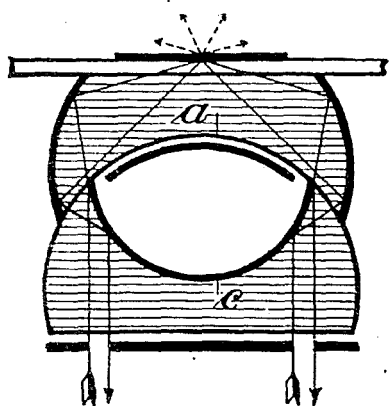
15. Г. Зидентопфъ, специалистъ по изслѣдованiямъ этого рода, недавно предложилъ упрощенную, но особенно выгодную систему для обнаруженiя ультрамикроскопическихъ частицъ, которая основана на замѣчательномъ, открытомъ этимъ ученымъ, свойствѣ кардиоида (*Zeit. f. wiss. Mikr.* 26. 391. (1909).

Г. Зидентопфъ нашелъ, что пучекъ параллельныхъ свѣтовыхъ лучей, отраженныхъ отъ подходящей сферической поверхности на вогнутую поверхность кардиоида, послѣ повторнаго отраженiя отъ послѣдней, соединяется въ одной точкѣ на вершинѣ кардиоида.

По этой теорiи Зидентопфа (*Verhandl. d. deutsch. phys. Ges.* 12. 6 (1910)) Цейссъ построилъ кардиоидный кондензоръ, замѣнивъ трудно изготовляемую кардиоидную поверхность шаровыми, при чемъ оптическiя различiя обѣихъ поверхностей были сдѣланы настолько малыми, что оказывались въ предѣлахъ допустимыхъ при конструкции ошибокъ. Такимъ образомъ получился кондензоръ, который, будучи помѣ-

щенъ на мѣсто кондензора Аббе, точно также даетъ возможность наблюденія въ темномъ полѣ.

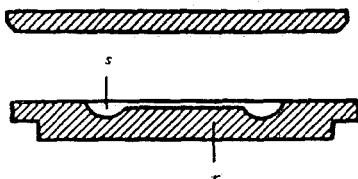
Свѣтовые лучи отъ гелиостата, собранные при помощи линзы, поступаютъ въ кардионный кондензоръ, проходя черезъ діафрагму съ кольцообразнымъ отверстіемъ. Эти лучи падаютъ на выпуклую шаровую поверхность и отражаются на другую выпуклую (фиг. 8), которая въ свою очередь со-



Фиг. 8.

бираетъ ихъ на изслѣдуемомъ препаратѣ. Обыкновенно между верхней поверхностью кондензора и предметнымъ стеклышкомъ долженъ находиться тонкій слой иммерзійной жидкости; на верхней поверхности покровнаго стеклышка происходитъ полное внутреннее отраженіе, потому что, такъ какъ числовая апертура выходящихъ изъ кондензора лучей больше 1, то если сверху находится воздухъ, ни одинъ лучъ не можетъ выйти наружу. Такъ какъ, съ другой стороны, освѣщеніе производится лучами большой апертуры, то яркость становится значительной—условіе весьма важное для ультрамикроскопін.

Для изслѣдованія коллоидныхъ растворовъ Зидентопфъ заказалъ особую камеру, предназначенную для испытываемой жидкости и аналогичную той, которой пользуются для счета кровяныхъ шариковъ. Эта камера отливается изъ кварца и состоитъ изъ покровнаго и предметнаго стеклышекъ (фиг. 9).

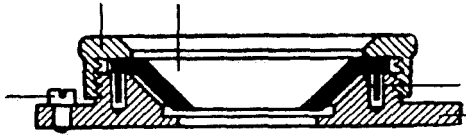


Фиг. 9.

при чемъ въ послѣднемъ имѣется центральный выступъ лежащій приблизительно на 2 микрона ниже верхней по-

верхности и окруженный кольцеобразнымъ желобкомъ *s*; этимъ путемъ капля испытуемой жидкости принимаетъ опредѣленную толщину, потому что избытокъ вытекаетъ въ желобокъ.

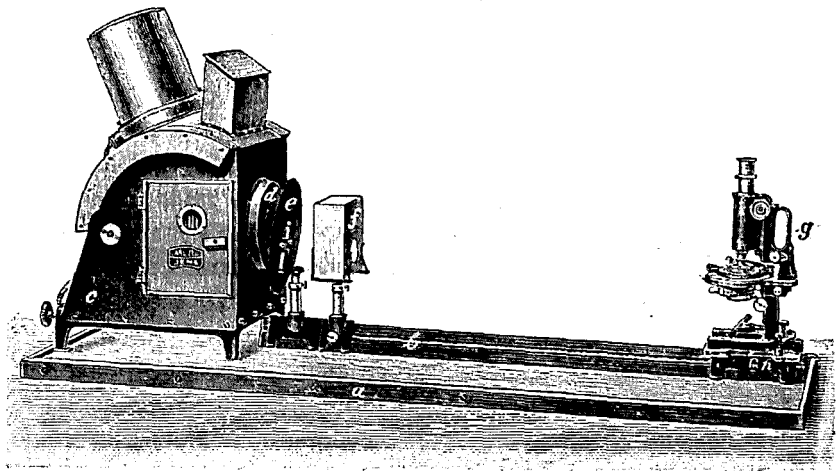
Кардионный кондензоръ, камера съ особымъ футляромъ (фиг. 10), анахроматическій объективъ съ диафрагмой



Фиг. 10.

для уменьшенія числовой апертуры, а также и нѣкоторыя другія принадлежности составляютъ вмѣстѣ приспособленіе для ультрамикроскопическихъ изслѣдованій, называемое Цейссомъ кардионнымъ ультрамикроскопомъ.

Нужно замѣтить, что этотъ же аппаратъ съ небольшимъ



Фиг. 11.

видоизмѣненіемъ можетъ служить для наблюденій въ ультрафиолетовомъ свѣтѣ.

Для этого достаточно, какъ это и сдѣлалъ К. Цейссъ, чтобы стекло всѣхъ оптическихъ частей аппарата было замѣнено кварцемъ; само собою разумѣется, что и самъ кардионный кондензоръ долженъ состоять изъ кварца, кромѣ

того и зеркало у штатива микроскопа должно быть замѣнено кварцевой призмой съ полнымъ внутреннимъ отраженіемъ. Однако сила освѣщенія въ этомъ аппаратѣ настолько велика, что для большинства опытовъ становится излишнимъ пользоваться ультрафіолетовыми лучами.

Этотъ ультрамикроскопъ (фиг. 11) оказалъ громадныя услуги новѣйшимъ ультрамикроскопическимъ изслѣдованіямъ и простота обращенія съ нимъ, а также и то обстоятельство, что каждый хорошій лабораторный микроскопъ можетъ быть превращенъ въ ультрамикроскопъ посредствомъ прикрѣпленія къ нему кардіоиднаго кондензора, вселяетъ надежду, что онъ принесетъ еще бѣльшую пользу.

СРАВНЕНІЕ РАЗЛИЧНЫХЪ АППАРАТОВЪ.

16. Сравненіе разныхъ типовъ ультрамикроскопическихъ системъ и аппаратовъ между собою очень трудно, такъ какъ пришлось бы поочередно всѣмъ изслѣдовать одинъ и тотъ же препаратъ; съ другой стороны каждый аппаратъ обладаетъ особыми качествами, дѣлающими его удобнымъ для специальныхъ случаевъ.

Какъ бы то ни было, при изученіи дисперсныхъ системъ щелевой ультрамикроскопъ Зидентофа и Жигмонди всего болѣе удобенъ для изслѣдованія твердыхъ коллоидовъ, окрашенныхъ стеколъ и кристалловъ а также многихъ гелей. Какъ уже было сказано, это единственный ультрамикроскопическій аппаратъ, допускающій употребленіе иммерзионныхъ объективовъ.

Упрощенная система Коттона и Мутона и аналогичная ей, предложенная О. Скарпа, почти вышли изъ употребленія, такъ какъ несимметричное освѣщеніе ведетъ къ еще болѣе несимметричному распредѣленію отброшеннаго свѣта, причѣмъ наиболѣе интенсивные лучи приблизительно одинаково направлены съ пучкомъ, служащимъ для освѣщенія.

Это неудобство встрѣчается кромѣ того и въ первоначальномъ аппаратѣ Зидентофа и Жигмонди, но другія особенныя и цѣнныя преимущества ихъ изобрѣтенія заставляютъ предпочитать его другимъ системамъ особенно при изслѣдованіи твердыхъ коллоидовъ.

Существенныя упрощенія нужно видѣть въ пораболоид-

номъ и кардіондномъ ультрамикроскопѣ. Здѣсь оси освѣщающаго и уклоненнаго пучковъ лучей совпадаютъ, чѣмъ, какъ мы уже упоминали, достигается большая интенсивность освѣщенія и выполняется главное условіе ультрамикроскопическаго наблюденія. Особенно замѣчательными и полезными преимуществами обладаетъ кардіондный кондензоръ, потому что, хотя оптическія свойства кардіоида и аналогичны свойствамъ фокуса параболоида, но они превосходятъ послѣднія, такъ какъ сферо-кардіонныя зеркала во всѣхъ поясахъ имѣютъ постоянное фокусное разстояніе. Свѣтосила такой системы вслѣдствіе этого въ двадцать разъ больше чѣмъ у первоначальнаго щелевого ультрамикроскопа Зидентопфа и Жигмонди, такъ что она особенно удобна для наблюденія броуновскаго движенія, для изученія формы и окраски ультрамикроскопическихъ частицъ металловъ, а также для изслѣдованія микроскопическихъ реакцій и свѣтовыхъ явленій въ коллоидныхъ и кристаллоидныхъ растворахъ.

Въ силу этого для полнаго и постояннаго изученія дисперсныхъ системъ мы считаемъ щелевой и кардіонный ультрамикроскопъ превосходящими всѣ другія системы и прямо незамѣнимыми при всѣхъ родахъ такихъ работъ. Цейссъ недавно скомбинировалъ обѣ системы, и мы можемъ ожидать многого отъ новѣйшихъ изслѣдованій коллоидовъ, произведенныхъ при помощи такихъ цѣнныхъ аппаратовъ, которые, по вычисленіямъ Зидентопфа, дадутъ возможность видѣть частицы, не во много разъ превосходящія среднюю величину молекулъ.

ГЛАВА IV.

Опредѣленіе степени дисперсности.

17. Выше мы упоминали, что степень дисперсности дисперсной системы выражается отношеніемъ

$$D = \frac{S}{V}$$

т.-е. частнымъ дѣленія полной поверхности дисперсной части на ея объемъ. Такъ какъ опредѣленіе степени дисперсности имѣетъ большое значеніе, ибо она стоитъ въ извѣстномъ отношеніи ко многимъ свойствамъ коллоидныхъ системъ, то мы и займемся разсмотрѣніемъ существующихъ методовъ.

Они могутъ быть подраздѣлены на двѣ группы: на механическіе и оптическіе методы.

МЕХАНИЧЕСКІЕ МЕТОДЫ.

18. Механическій способъ опредѣленія степени дисперсности можетъ быть основанъ либо на различіи плотностей дисперсионной среды и дисперсной части, либо на возможности фильтрованія жидкостей сквозь фильтры съ порами различной величины.

Первый методъ пользуется разностью плотностей дисперсионной среды и дисперсной части и вычисляетъ отсюда размѣры каждой частицы, по которымъ можно довольно точно судить о степени дисперсности.

Если на суспендированную частицу дѣйствуетъ сила f , то эта частица будетъ двигаться съ равномерною скоростью

$$v = \frac{f}{k}$$

гдѣ k коэффициентъ тренія. Послѣ того, какъ Стоксъ показалъ, что при шарообразной формѣ частицъ радіуса r , двигающихся въ средѣ съ коэффициентомъ вязкости η

$$k = 6 \pi \eta r$$

то, принимая и въ нашемъ случаѣ сферическую форму частицъ, получимъ

$$v = \frac{f}{6 \pi \eta r} \dots \dots \dots (1).$$

Если предположить, что движеніе вызывается силой тяжести и что δ —плотность частицъ, а δ_0 —плотность дисперсионной среды, то сила, дѣйствующая на каждую частицу,

$$f = \frac{4}{3} \pi r^3 (\delta - \delta_0)$$

откуда

$$v = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 (\delta - \delta_0)}{6 \pi \eta r} \dots \dots \dots (2)$$

если $\delta > \delta_0$, то частицы осядутъ на дно и изъ скорости, съ которой онѣ будутъ падать, можно на основаніи уравненія (2) вычислить радіусъ каждой частицы, при условіи сферической формы ихъ, ибо всѣ другія, входящія въ уравненіе, величины извѣстны и измѣримы

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta v}{2(\delta - \delta_0)}} \dots \dots \dots (3)$$

Необходимо замѣтить при этомъ, что предположеніе о шарообразной формѣ частицъ, допускающее примѣненіе формулы Стокса, далеко отъ истины, тѣмъ не менѣе полученные результаты достаточны для того, чтобы дать приблизительное понятіе о степени дисперсности данной системы.

Варусъ и Шнейдеръ [Zeitsch. f. Phys. Ch. 8. 278 (1891)] первые примѣнили этотъ методъ; само собой понятно что вообще пользоваться имъ возможно только въ томъ случаѣ, когда движеніе паденія еще замѣтно, и такъ какъ коллоидные растворы сами по себѣ вовсе не осаждаются или

осаждаются крайне медленно, то названные ученые осаждали их прибавленіемъ чрезвычайно малыхъ количествъ электролитовъ.

Этимъ путемъ получаютъ очевидно слишкомъ высокія числа, такъ какъ при коагуляціи несомнѣнно происходитъ соединеніе частицъ въ большіе комплексы: Барусъ и Шнейдеръ наблюдали также, что полученные значенія были тѣмъ меньше, чѣмъ медленнѣе происходило осажденіе, иначе говоря, чѣмъ меньше было количество прибавляемаго электролита. Такимъ образомъ можно было предположить, что низшія значенія, отвѣчавшія едва уловимому движенію паденія, болѣе всего приближались къ истинному.

Расширеніе этого метода заключается въ томъ, что осажденіе производится не силой тяжести, а подъ вліяніемъ очень большой, регулируемой по желанію, центробѣжной силой. Однако еще до сихъ поръ это видоизмѣненіе не примѣнялось для количественнаго опредѣленія величины частицы, но имъ пользовались для доказательства, что дисперсныя системы, а особенно коллоидные растворы, содержатъ частицы неодинаковой величины; центрофугированіемъ можно получить различныя группы приблизительно равновеликихъ частицъ, что и использовалъ Перренъ (С. R. 146, (1908)) для полученія системъ, содержащихъ почти равныя частицы.

Высокій теоретическій и практическій интересъ заслуживаетъ тотъ фактъ, что Лобри де Брэйну и фонъ Калькару (Rec. Trav. Ch. Pays Bas 23. 218 (1904)) удалось этимъ путемъ сконцентрировать растворъ глауберовой соли до появленія мелкихъ кристалликовъ,—результатъ, который несомнѣнно открываетъ перспективу возможности экспериментальнаго опредѣленія степени дисперсности и у высоко дисперсныхъ системъ.

19. Дальнѣйшимъ методомъ опредѣленія степени дисперсности служить, какъ уже указывалось, фильтрованіе сквозь пористыя стѣнки.

Обстоятельства, вліяющія на прохожденіе дисперсныхъ частичекъ сквозь поры фильтровъ, кромѣ ихъ величины, формы и твердости, суть давленіе подъ которымъ происходитъ фильтрованіе и, понятно, размѣры поръ.

Этотъ процессъ часто осложняется и становится не-

надежнымъ, ибо порой происходятъ частичныя взаимодействія между веществомъ фильтра и дисперсными частицами, такъ какъ послѣднія легко осѣдаютъ на стѣнкахъ поръ и затрудняютъ дальнѣйшее прохожденіе. Не смотря на эти неудобства, Барусъ [Sill. Amer. Jour. (3). 48. 51. (1891)] при помощи этого метода опредѣлилъ величину частицъ коллоиднаго серебра и получилъ результаты, отвѣчающіе полученнымъ другими способами.

Новѣйшими изслѣдованіями Бехгольда (Zeit f. Electrochem. 12. 42 (1906). Koll. Zeit 2. 3. (1907) сравни Н. Bechhold. Die Kolloide in Biologie und Medizin. Dresden (1912)) методъ фильтраціи получилъ новое значеніе. Ему удалось приготовить фильтры, размѣры поръ которыхъ мѣнялись.

Для этой цѣли Бехгольдъ пропитывалъ фильтровальную бумагу коллоиднымъ растворомъ, который и коагулировалъ, избѣгая пузырьковъ воздуха. Варіируя концентрацію раствора можно измѣнять толщину и проницаемость фильтра; послѣдняя уменьшается параллельно повышенію концентраціи.

И въ этомъ случаѣ фильтрація подвергается вліянію упомянутыхъ явленій адсорбціи, въ особенности если работать съ большими количествами золей. Бехгольдъ однако заботливо удостовѣрялся при каждомъ опытѣ въ томъ, что не происходитъ или почти не происходитъ адсорбціи, чѣмъ и устранилъ возраженія противъ своего метода; лишь въ нѣкоторыхъ рѣдкихъ случаяхъ не удавалось избѣжать адсорбціи.

Существенно важно то обстоятельство, что результаты Бехгольда совпадаютъ съ полученными ультрамикроскопическимъ путемъ; кромѣ того фильтрація допускаетъ получение необходимыхъ для точныхъ изслѣдованій дисперсныхъ системъ вполне однородныхъ (равномѣрныхъ) въ отношеніи величины частицъ.

ОПТИЧЕСКІЕ МЕТОДЫ.

20. Опредѣленіе степени дисперсности дисперсныхъ системъ оптическимъ путемъ несомнѣнно наиболѣе непосредственно и точно; однако область примѣненія его до изобрѣтенія ультрамикроскопа была ограничена.

Р. Жигмонди (Zur Erkenntnis d. Kolloide (Iena 1905) 94) при помощи соответственного приспособления отдѣляетъ часть находящагося въ полѣ зрѣнія микроскопа освѣщеннаго конуса, размѣры которой могутъ быть опредѣлены окулярнымъ микрометромъ. Если объемъ этой части— v и въ немъ содержится n частицъ, то легко вычислить отсюда число α частицъ въ единицѣ объема:

$$\alpha = \frac{n}{v}$$

Когда извѣстна масса m дисперснаго вещества въ единицѣ объема системы, то масса μ каждой частицы въ отдѣльности легко вычисляется по формулѣ:

$$\mu = \frac{m}{\alpha}$$

Предполагая, что плотность δ дисперснаго вещества не измѣняется и въ состояніи измельченія, находимъ объемъ каждой частицы:

$$\frac{\mu}{\delta} = v$$

Наконецъ, если принять для простоты, что частицы имѣютъ шарообразную или кубическую форму, не трудно опредѣлить ихъ линейные размѣры.

Въ случаѣ кубической формы частицъ, длина ребра куба l будетъ равна:

$$l = \sqrt[3]{\frac{\mu}{\delta}} = \sqrt[3]{\frac{m}{\alpha\delta}} = \sqrt[3]{\frac{mv}{n\delta}}$$

Такимъ путемъ удается опредѣлить размѣры частицъ, средняя линейная величина которыхъ приблизительно равна 5 μ и возможно, что усовершенствованіе современныхъ аппаратовъ еще отодвинетъ эту границу.

Нужно замѣтить, что изъ изслѣдованій Жигмонди вытекаетъ то важное обстоятельство, что у не равномѣрныхъ системъ число находящихся въ единицѣ объема частицъ не пропорціонально концентрации, а относительно больше у слабыхъ растворовъ.

Это доказываетъ, что въ каждой системѣ, кромѣ видимыхъ въ микроскопъ или въ ультрамикроскопъ частицъ, находятся еще меньшія (амикроскопическія) которыя увеличиваются и становятся видимыми только при сильныхъ разбавленіяхъ.

Отсюда слѣдуетъ, что методъ Жигмонди не строго точенъ, такъ какъ $\mu = \frac{m}{\alpha}$ слишкомъ велико и не представляетъ собой истинной массы, отдѣльной частицы.

ГЛАВА V.

Дисперсныя системы и электрическая энергія.

ЭЛЕКТРОЛИЗЪ.

21. Изслѣдованіе системъ, названныхъ Вольта „проводниками второго рода“ привело М. Фарадея къ открытію явленія электролиза; онъ показалъ, что при прохожденіи электрическаго тока черезъ проводникъ второго рода во всей системѣ происходятъ вообще измѣненія концентраціи и часто около электродовъ составъ системы измѣняется.

Для того, чтобы объяснить эти явленія и найти ихъ закономерности было сдѣлано предположеніе, что проводники второго рода представляютъ собой дисперсныя системы, содержащія частицы различнаго химическаго состава, т. н. іоны, снабженныя электрическимъ зарядомъ, величина и знакъ котораго опредѣляется природою частицъ и не зависитъ отъ дисперсіонной среды.

Когда эти частицы находятся въ электрическомъ полѣ, то онѣ двигаются въ зависимости отъ заряда въ ту или другую сторону вдоль силовыхъ линій поля и своимъ движеніемъ обуславливаютъ передачу электрическаго тока и тѣ измѣненія концентраціи и состава, которыя наблюдаются прямымъ опытомъ.

Эта теорія нашла дальнѣйшее подтвержденіе въ томъ обстоятельстве, что съ ея помощью можно было предвидѣть и объяснить новыя явленія, при чемъ очень важна была тѣсная связь между величиною и знакомъ заряда съ одной стороны и химической активностью іоновъ съ другой; послѣ

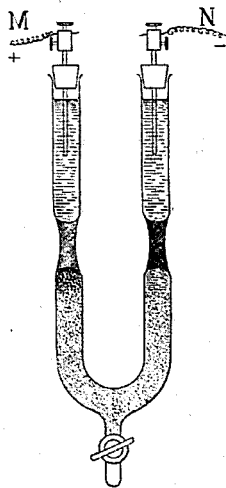
того, какъ удалось доказать перемѣщеніе іоновъ и скорость его, теорія эта была принята всемі.

Системы, въ которыхъ наблюдаются явленія электролиза, названы диссоціированными или короче электролитами, степень дисперсности ихъ, какъ слѣдствіе распада молекулы, порядка величины молекулы или меньше ея. Изъ такихъ системъ и состоятъ растворы тѣхъ веществъ, которыя Т. Грэмъ назвалъ кристаллоидами.

КАТАФОРЕЗЪ.

22. Когда сдѣлана была попытка распространить изслѣдованія отношенія къ электрическому току и на другія дисперсныя системы (суспензіи и коллоидные растворы) то пришлось натолкнуться на группу новыхъ явленій, которыя еще больше чѣмъ другія свойства отличаютъ кристаллоиды отъ коллоидовъ.

Для такихъ опытовъ берутъ всего лучше u — образную трубку (фиг. 12) оба колѣна которой въ серединѣ немного сужены, и между колѣнами находится кранъ. Суженія заполняются пробками изъ желатины, плотно прилегающими къ стѣнкамъ трубки; затѣмъ черезъ кранъ на днѣ трубки заполняютъ нижнюю часть какой-нибудь водной суспензіей, тщательно избѣгая пузырьковъ воздуха. Помѣстивъ поверхъ желатиновыхъ пробокъ чистую воду, соединяютъ электроды M N съ аккумуляторной батареей. Уже черезъ нѣсколько минутъ можно замѣтить, что суспендированныя частицы, какъ видно на рисункѣ, отдѣляются отъ находящейся вблизи катода пробки и собираются около анодной.



Черт. 12.

Этимъ путемъ обнаруживается явленіе катафореза, каковымъ названіемъ и обозначается такой переносъ частицъ суспензіи подъ вліяніемъ электрическаго тока.

Это явление было извѣстно уже Рейссу [Mem. dela Soc. des Nat. d. Moscou 2. 237 (1809)], который наблюдалъ, что частицы водной глиняной мути передвигаются въ электрическомъ полѣ по направлению къ аноду. (Du Bois Reumont, Archiv 573 (1860)). Впослѣдствіи Юргенсенъ демонстрировалъ, подъ микроскопомъ движеніе частицъ въ водныхъ суспензіяхъ кармина, крахмала и т. д. Наконецъ Квинке [Ann. d. Phys. (2) 113. 513 (1861)] нашелъ тоже самое при многочисленныхъ изслѣдованіяхъ водныхъ суспензій различныхъ веществъ напр. платины, кварца, сѣры, хлопка, крахмала, сѣмянъ ликоподія, слоновой кости и даже у пузырьковъ воздуха, кислорода, водорода, этилена и т. д. Между прочимъ онъ наблюдалъ также, что въ скипидарѣ взвѣшенная сѣра, такъ же какъ и въ водѣ, двигается къ аноду, тогда какъ другія вещества въ этой жидкости стремятся къ катоду. Этотъ результатъ подтвержденный Рейтлингеромъ и Краусомъ [Wien. Ber. II. 46. 367. (1862)] и нѣсколько позже Гольцемъ (Ann. Phys. (2) Supp. 7. 490. (1876)) имѣетъ громадное значеніе, такъ какъ показываетъ, что направленіе движенія есть не только функція природы вещества дисперсныхъ частицъ, какъ у электролитовъ, но зависитъ также отъ природы дисперсіонной среды.

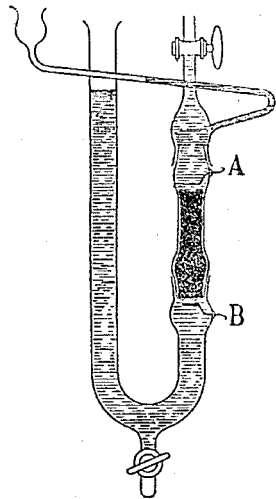
ЭЛЕКТРИЧЕСКІЙ ЭНДОСМОЗЪ.

23. Явленіе катафореза вызвало еще большій интересъ, когда выяснилась его тѣсная связь съ другимъ явленіемъ такъ называемымъ электроэндосмосомъ.

Для того чтобы дать болѣе ясное представленіе о томъ, въ чемъ собственно заключается этотъ процессъ, мы опишемъ аппаратъ Перрэна (Journ. d. Chim Phys. 2. 616 (1904)) устроенный имъ для производства этихъ опытовъ (фиг. 13). Этотъ аппаратъ состоитъ изъ *u* — образной трубки, снабженной внизу отводной трубкой съ краномъ; одно колѣно трубки состоитъ изъ нѣсколькихъ частей, соединенныхъ между собой хорошими коническими шлифами. Верхняя часть снабжена краномъ и градуированнымъ почти горизонтальнымъ капилляромъ; въ средней помѣщаются два электрода, раздѣленные пористой діафрагмой состоящей изъ измельченнаго испытуемаго вещества; этотъ порошокъ долженъ быть

предварительно хорошо промыть той жидкостью, которой пользуются при опытѣ, и освобожденъ отъ нея декантацией.

Если наполнить затѣмъ аппаратъ испытуемой слабопроводящей токъ жидкостью, тщательно избѣгая пузырьковъ воздуха, и оставить его на нѣсколько времени въ покоѣ, пока жидкость въ капиллярѣ и другомъ колѣннѣ не достигнетъ постояннаго положенія, отсчитываютъ его и развиваютъ между *A* и *B* разность потенциаловъ. Тогда въ капиллярѣ замѣтно будетъ перемѣщеніе уровня, которое указываетъ на движеніе жидкости, осмотически проходящей черезъ діафрагму подъ вліяніемъ электрическаго поля.



Фиг. 13.

Легко понять почему такое явленіе носитъ названіе электроосмоса; оно основано на свойствѣ электрическаго поля переносить жидкость сквозь поры діафрагмы, расположенной перпендикулярно къ направленію тока. Это движеніе, у водныхъ растворовъ направленное обычно отъ анода къ катоду, т.-е. въ направленіи обратномъ движенію частицъ при катафорезѣ, продолжается не безконечно долго, но останавливается, какъ легко понять, на опредѣленной разности уровней.

Это явленіе открыто Рейссомъ (l. c.) въ 1809 году одновременно съ катафорезомъ, но законы его установлены гораздо позже опытами Видемана.

ЗАКОНЫ ВИДЕМАНА.

24. Въ своихъ изслѣдованіяхъ Видеманъ (Ann. d. Phys. (2) 87, 321 (1852)) измѣрялъ количество воды, переходившей къ катоду, и нашелъ, что оно пропорціонально силѣ тока, но не зависитъ отъ величины поверхности или толщины

пористаго сосуда. Поэтому существуетъ зависимость:

$$q = a \cdot J,$$

гдѣ a нѣкоторая постоянная величина.

Далѣе Видеманъ опредѣлилъ величину гидростатическаго давленія, необходимаго для прекращенія переноса воды въ катодное пространство. Онъ нашелъ, что, если обозначить черезъ s поперечное сѣченіе діафрагмы, черезъ d толщину ея, кромѣ того черезъ J силу тока, а черезъ k удѣльную электропроводность жидкости и, наконецъ, черезъ h давленіе, существуетъ слѣдующее уравненіе:

$$h = K' \frac{J \cdot k \cdot d}{s}$$

Такъ какъ $\frac{k \cdot d}{s}$ пропорціонально электрическому сопротивленію діафрагмы, то по закону Ома, если E разность потенциаловъ между стѣнками пористаго сосуда, имѣемъ.

$$E = K' \frac{J \cdot k \cdot d}{s}$$

откуда $E = ch$.

25. Изслѣдованія Квинке. Квинке (Ann. d. Phys. 113. 513. (1861)) наблюдалъ съ своей стороны, что при дѣйствіи электрическаго поля движеніе жидкости замѣтно и въ капиллярныхъ трубкахъ, при чемъ это движеніе слѣдуетъ тѣмъ же законамъ, найденнымъ Видеманомъ для электроэндосмоса, этимъ онъ непосредственно доказалъ, что явленіе это всецѣло зависитъ отъ электрическаго поля и не имѣетъ ничего общаго съ вторичными причинами, обусловливаемыми присутствіемъ діафрагмы.

Кромѣ того Квинке нашелъ, что не только давленіе, необходимое для остановки движенія, но и направленіе движенія завязать отъ вещества трубки, а также отъ природы жидкости, то-есть показываютъ аналогію съ катафорезомъ.

Слѣдовательно въ обоихъ случаяхъ подъ вліяніемъ электрическаго поля происходитъ движеніе жидкости отно-

нительно твердаго тѣла. Если твердое тѣло неподвижно (пористая діафрагма или капиллярная трубка) — движется жидкость, если твердое тѣло распределено въ жидкости въ формѣ тонкаго порошка, то дѣйствіе тока проявляется въ противоположномъ движеніи частицъ съ тою же скоростью, съ которой происходитъ переносъ жидкости сквозь діафрагму. Напр. если какая-нибудь жидкость движется черезъ определенную діафрагму по направленію къ катоду, то порошокъ изъ вещества этой діафрагмы, будучи распределенъ въ той же жидкости, начнетъ перемѣщаться къ аноду и наоборотъ.

ЯВЛЕНІЕ КАТАФОРЕЗА У КОЛЛОИДНЫХЪ РАСТВОРОВЪ.

26. Съ открытіемъ Линдеромъ и Пиктономъ (Journ. Chem. Soc. 61. 148. (1892)) электрическаго переноса коллоидныхъ частицъ явленія катафореза и его закономерности приобрѣли повышенный интересъ. За этимъ открытіемъ слѣдовали другія многочисленныя работы различныхъ ученыхъ (Реверъ. Кёнъ. Лоттермозеръ и др.), давшіе болѣе сложные результаты, чѣмъ полученные съ простыми суспензіями.

Скорость переноса пропорціональна напряженію электрическаго поля. Сведбергъ [N. Act. Reg. Soc. Scien. Upsala IV. 2. 147. (1901)] опредѣлилъ среднее значеніе скорости при паденіи потенціала въ 1 вольтъ на 1 ст. въ $2-4 \cdot 10^{-4}$ ст. въ секунду. Эта скорость въ 100 разъ меньше скорости Броуновскаго движенія.

До сихъ поръ еще не удалось установить, какое вліяніе оказываетъ степень дисперсности на эту скорость, такъ какъ послѣдняя зависитъ, кромѣ потенціала, еще отъ многихъ другихъ причинъ (внутреннее треніе, форма частицъ и т. д.) не легко опредѣляемыхъ; поэтому задача очень сложна и до сихъ поръ нельзя предсказать, какимъ образомъ она можетъ быть рѣшена.

Также мало извѣстно и о вліяніи концентраціи. Оствальдъ (Grundr. d. Kolloidchemie 1 изд. (Dresden, 1909) 241)) высказалъ мнѣніе, что аналогично Броуновскому движенію и явленіямъ диффузіи и осмоса, большимъ концентраціямъ могутъ отвѣчать большія скорости. Но вліяніе концентраціи на Броуновское движеніе не достаточно еще выяснено; во

всякомъ случаѣ оно очень мало, и мы кромѣ того не вправѣ прилагать къ явленіямъ переноса выводы, полученные изъ познанія движеній совершенно другой природы.

Одно не подлежитъ сомнѣнію: скорость увеличивается съ температурой; хотя неизвѣстно, не есть ли это слѣдствіе пониженія внутренняго тренія. Направленіе движенія точно также, какъ и у суспензій, зависитъ не только отъ природы частицъ, но и дисперсіонной среды.

Въ приводимой таблицѣ сопоставлены данныя Лоттер-мозера (Zeitschr. Electrochem, 8. 638 (1902), Спринга (Bull. Roy. Ac. Belg. 35. 780 (1898) и Бильца (Ber. 37. 1095. (1904)), указывающія направленіе движенія различныхъ гидрозолей:

<i>Передвигаются къ катоду.</i>	<i>Передвигаются къ аноду.</i>
Гидратъ окиси алюминія	всѣ металлы
„ кадмія	сѣра
„ желѣза	сѣрнистые металлы
„ церія	хлористое серебро
„ хрома	іодистое серебро
„ циркона	анилиновая синь
„ торія	индиго
Титановая кислота	эозинъ
Метилвиолетъ	фуксинъ
Метилловая синь	мастика
Красная магдала	гуммигуттъ

Въ общемъ, слѣдовательно, гидроксиды металловъ стремятся къ катоду, металлы и сѣрнистыя ихъ соединенія къ аноду. Наконецъ нужно упомянуть еще о замѣчательномъ фактѣ, что скорость и направленіе движенія у суспензій, и особенно у коллоидныхъ растворовъ зависитъ въ значительной степени отъ прибавленія другихъ жидкостей, а особенно малѣйшихъ количествъ диссоціированныхъ, т. - е. содержащихъ іоны, системъ.

Вліяніе электролитовъ на катафорезъ.

27. Гарди (Journ. of Phys. 24. 288. (1899)) наблюдалъ, что прибавленіе щелочи обусловливало движеніе частицъ въ растворѣ альбумина къ аноду, присутствіе же кислоты—къ катоду; въ нейтральномъ растворѣ явленіе переноса вовсе не наблюдается.

Эти результаты были подтверждены Паули (Beitr. z. Chem. Phys. u. Path. 7. 531 (1906)), который нашелъ, что растворъ альбумина, послѣ продолжительнаго діализа, не показываетъ катафореза.

Вообще прибавленіе аніоновъ вызываетъ движеніе къ аноду, катионовъ—къ катоду. Особенно сильно дѣйствуютъ іоны H и OH , другіе тѣмъ болѣе активны, чѣмъ выше ихъ валентность, прибавленіе нейтральныхъ солей не производитъ никакого вліянія.

Въ видѣ исключеній изъ описанныхъ до сихъ поръ катафоретическихъ явленій, мы должны упомянуть о нѣкоторыхъ случаяхъ, въ которыхъ движеніе происходитъ по двумъ направленіямъ. Такъ соли серебра (Лоттермозеръ и ф. Мейеръ—*Journ. f. pract. Chem.* (2) 56. 241 (1897)) и не содержащая хлора водная окись желѣза (Кенъ—*Zeitschr. f. Electroch.* 4. 63. (1897) двигаются къ обоимъ полюсамъ.

Противоположное явленіе, а именно скопленіе частицъ въ серединѣ электрическаго поля наблюдалось Блэкомъ (*Sill. Amer. Journ.* (4) 16. 433. (1903) у гидрозолей золота и О. Леманомъ (*Zeitsch. f. phys. Ch.* 14. 301. (1894) у стабилизированныхъ прибавленіемъ желатинны суспензій.

ТЕОРІЯ КАТАФОРЕТИЧЕСКИХЪ ЯВЛЕНІЙ.

28. Для объясненія явленій электрическаго эндосмоса и катафореза необходимо принять, что на пограничныхъ поверхностяхъ между жидкостью и твердымъ тѣломъ находятся равные электрическіе заряды противоположныхъ знаковъ. Подъ вліяніемъ электрическаго поля оба заряда передвигаются, и до тѣхъ поръ, пока тѣла, несущія заряды, могутъ легко перемѣщаться относительно другъ друга, происходятъ явленія относительнаго движенія, наблюдаемыя при электроэндосмосѣ. Поэтому эти явленія должны быть разсматриваемы, какъ слѣдствіе электризаціи при соприкосновеніи твердаго тѣла съ жидкостью.

Это объясненіе было уже дано Квинке и обосновано Гельмгольцемъ (*Ann. d. Phys.* 7. 337. (1879)), согласно которому электризація при соприкосновеніи состоитъ въ образованіи электрическаго двойнаго слоя; далѣе Гельмгольць показалъ, что осмотическія явленія могутъ служить мето-

домъ для опредѣленія разности потенциаловъ между жидкостью и твердой стѣнкой. Этотъ вопросъ позднѣе былъ разработанъ съ болѣе общихъ точекъ зрѣнія Смолуховскимъ (Bull. Ac. de sc. Crakowie 182 (1903)) и Перрэнномъ (Journ. de Ch. Phys. 2. 601 (1904)).

29. Теорія Перрэна. Перрэнъ представляетъ себѣ капиллярную трубку, соединяющую два количества жидкости, находящіяся на одномъ уровнѣ, такимъ образомъ, что движеніе жидкости въ трубкѣ не подвергается никакому вліянію гидростатическаго давленія. Если, послѣ достиженія постояннаго равновѣсія, возникаетъ электрическое поле, параллельное оси капиллярной трубки, то жидкость будетъ протекать съ постоянной скоростью v . Предположимъ, что одинъ изъ электрическихъ слоевъ находится на неподвижной стѣнкѣ, а другой (вѣроятно имѣющій нѣкоторую толщину вслѣдствіе молекулярныхъ ударовъ, перемежающихся заряженные центры) эквивалентенъ простому безконечно тонкому слою, имѣющему одинаковый зарядъ, и находится на разстояніи d отъ стѣнки; этотъ слой пусть движется со скоростью v , при чемъ онъ увлекаетъ въ трубкѣ съ той же скоростью всю остальную жидкость, на которую по нашему предположенію не дѣйствуетъ никакая препятствующая сила. Если H электрическое поле, σ электрическая плотность слоя, то $H\sigma$ будетъ силой, дѣйствующей на единицу поверхности, и мы на основаніи опредѣленія коэффициента внутренняго тренія получимъ слѣдующее уравненіе:

$$\sigma H = \eta \frac{v}{d}$$

Если q обозначаетъ количество жидкости, протекающее въ единицу времени по трубкѣ, то:

$$q = \pi r^2 v, \text{ то}$$

гдѣ r — радиусъ трубки. Отсюда слѣдуетъ, что:

$$\sigma d = \frac{\eta}{\pi r^2} \cdot \frac{q}{H}$$

Если принять, что k —удѣльная индукціонная способ-

ность жидкости и ε — разность потенциаловъ между двумя слоями, то, такъ какъ

$$\varepsilon = \frac{4\pi \tau d}{k}$$

$$\varepsilon = \frac{4\pi \eta q}{k \pi r^2 H}$$

Если на мѣстѣ одного капилляра находится пористая діафрагма, отвѣчающая пучку изъ n трубокъ, радіуса r , съ общимъ сѣченіемъ s , черезъ которое въ единицу времени протекаетъ количество q жидкости, то

$$s = \frac{4\pi \eta q}{k \cdot s \cdot H}$$

Эта формула совпадаетъ съ выведенной Смолуховскимъ.

ТЕОРЕТИЧЕСКІЙ ВЫВОДЪ ЗАКОНОВЪ ВИДЕМАНА.

30. Изъ формулъ Перрѣна можно непосредственно вывести законы Видемана: послѣднее уравненіе можно написать еще такимъ образомъ

$$q = A \cdot H \cdot s$$

гдѣ A — постоянная величина, но такъ какъ

$$H = \frac{V_1 - V_2}{l}$$

причемъ l — длина разсматриваемой трубки, $V_1 - V_2$ — разность потенциаловъ на концахъ ея, т.е. электродвижущая сила E , то

$$q = \frac{A \cdot (V_1 - V_2) s}{l} = \frac{A \cdot E \cdot s}{l}$$

$\frac{s}{l}$ — пропорціонально $\frac{1}{R}$, гдѣ R — сопротивление разсматриваемого элемента жидкости, тогда

$$q = B \frac{E}{R} = B \cdot J.$$

гдѣ B —постоянная величина, а J —сила тока: такимъ образомъ мы вывели первый законъ Видемана.

Что касается второго закона, то находимъ, что количество жидкости, протекающей черезъ единицу поперечнаго сѣченія, равно

$$q_1 = \frac{q}{s} = B \frac{J}{s}$$

при чемъ q_1 очевидно пропорціально разности потенциаловъ, вызывающей движеніе. Такъ какъ эта разность должна быть равна и противоположна гидростатическому давленію $\frac{h}{l}$ противодѣйствующему движенію, то

$$C \frac{J}{s} = \frac{h}{l}$$

откуда слѣдуетъ, что

$$h = C \frac{Jl}{s} = CJR = CE,$$

что и есть ничто иное, какъ выраженіе второго закона Видемана.

Дорнъ (Ann. d. Phys. (3) 9. 513 (1880)) пытался экспериментально провѣрить правильность теоріи Гельмгольца на нѣкоторыхъ специальныхъ случаяхъ и получили для разности потенциаловъ ε и гидростатическаго давленія значенія, очень хорошо сходящіяся съ теоретически вычисленными.

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА, ВОЗНИКАЮЩАЯ ПРИ ПРОХОЖДЕНІИ ЖИДКОСТИ ПОДЪ ДАВЛЕНІЕМЪ СКВОЗЬ ПОРИСТУЮ СТѢНКУ.

31. Если, наоборотъ, фильтровать жидкость подъ давленіемъ черезъ пористую діафрагму, то возбуждается электродвижущая сила, возрастающая до тѣхъ поръ, пока количество жидкости, проходящей сквозь діафрагму, не станетъ равной тому, которое проходило бы черезъ нее электроосмотически подъ вліяніемъ этой электродвижущей силы въ обратномъ направленіи.

Это явленіе открыто Квинке (Pogg. Ann. 107. 1. (1859)) и

аналогичнымъ путемъ Дорнъ (l. c. (1) и Билицеръ (Drudes Ann. 11. 937 (1903)) наблюдавшихъ, что вслѣдствіе движенія суспендированныхъ въ жидкости частицъ возникаютъ также разности потенциаловъ. Вслѣдствіе Броуновскаго движенія, диффузіи и осмоса возникновеніе такихъ электродвижущихъ силъ возможно во всѣхъ дисперсныхъ системахъ; нужно обратить вниманіе на то; что эти разности потенциаловъ появляются вслѣдствіе уже существующаго заряда, причину возникновенія котораго нужно искать единственно въ электризаціи при прикосновеніи.

Такимъ образомъ мы видимъ, что вопросъ о предугаданіи направленія и скорости катафоретическаго движенія приводитъ насъ къ другой, болѣе общей и важной проблемѣ опредѣленія значенія и направленія контактнаго потенциала между твердымъ тѣломъ и жидкостью; намъ сейчасъ представится случай заняться этимъ.

В Ы В О Д Ъ.

32. Изъ всего, что мы говорили до сихъ поръ, вытекаетъ, что дисперсныя системы соотвѣтственно ихъ отношенію къ электрическому полю могутъ быть раздѣлены на двѣ группы: во-первыхъ на такія, у которыхъ движеніе дисперсныхъ частицъ происходитъ въ обѣ стороны, при чемъ движеніе это обусловлено зарядомъ частицъ, величина и знакъ котораго зависятъ не отъ природы дисперсіонной среды, а исключительно отъ химическихъ свойствъ частицъ; во-вторыхъ на такія, у которыхъ движеніе частицъ происходитъ въ общемъ только въ одномъ направленіи; это движеніе вызывается электрическими зарядами, величина и знакъ которыхъ зависятъ отъ природы и частицъ и дисперсіонной среды, и должны поэтому быть приписаны электризаціи при прикосновеніи. Къ первой группѣ принадлежатъ растворы электролитовъ, ко второй суспензіи и коллоидные растворы, т.-е. всѣ тѣ дисперсныя системы, степень дисперсности которыхъ меньше чѣмъ въ первой группѣ. Болѣе подробное разсмотрѣніе электризаціи при соприкосновеніи для этихъ системъ въ особенности для коллоидовъ будетъ имѣть величайшее значеніе.

ЭЛЕКТРИЗАЦІЯ ЧЕРЕЗЪ ПРИКОСНОВЕНІЕ.

33. Тамъ, гдѣ нарушается химическая или физическая непрерывность, возникаютъ, какъ мы знаемъ, разности потенциаловъ. Какъ бы ни былъ общъ этотъ законъ, однако намъ почти ничего неизвѣстно о зависимостяхъ, которыя существуютъ между возникшимъ зарядомъ и физической и химической природой приходящихъ въ соприкосновеніе тѣлъ. Извѣстныя изслѣдованія Нернста отвѣтили на этотъ вопросъ лишь въ отдѣльномъ случаѣ, соприкосновенія двухъ растворовъ, отличающихся только концентраціей. Въ случаѣ погруженнаго въ какой-нибудь растворъ металла, теорія Нернста (*Zeitschr. f. Phys.* 4. (1889)) даетъ величину происходящей отъ соприкосновенія электродвижущей силы, вводя характерную для даннаго металла физическую величину, называемую Нернстомъ упругостью растворенія, отношеніе которой къ физико-химическимъ свойствамъ металла остаются для насъ неизвѣстными.

Въ общемъ согласно Нернсту (*Theoret. Chem.* 682 (*Stuttgart* 1902)) каждое вещество, даже изоляторъ, содержитъ іоны; если соприкасаются два тѣла, то равновѣсіе для всякаго рода іоновъ состоитъ не въ чемъ иномъ, какъ въ опредѣленномъ отношеніи соотвѣтственныхъ концентрацій. Поэтому вообще происходитъ такое передвиженіе іоновъ, которое вызываетъ образованіе двойного слоя и электрическаго поля, останавливающаго это передвиженіе. Такая гипотеза видоизмѣняетъ задачу, но не рѣшаетъ ея.

Значительный шагъ впередъ къ рѣшенію этого вопроса сдѣлалъ Перрэнъ, который (*Journ. de Chim. Phys.* 2, 601. (1904)) выводитъ разность потенциаловъ изъ измѣреній электроэндосмоса на основаніи слѣдующей формулы:

$$\varepsilon = \frac{4\pi}{k} \cdot \frac{\eta}{s} \cdot \frac{q}{H} \text{ или } q = \frac{\varepsilon \cdot k \cdot s \cdot H}{4\pi\eta}$$

Онъ нашелъ, что электроэндосмосъ мѣняется съ температурой, а именно во всѣхъ изслѣдованныхъ имъ случаяхъ въ смыслѣ, обратномъ коэффициенту тренія; кромѣ того электроэндосмосъ наблюдается только у жидкостей съ высокой удѣльной индуцирующей способностью или, что согласно правилу Дж. Дж. Томсона и Нернста тоже самое, у

хорошо проводящих токъ растворовъ солей, т.-е. ионизированныхъ жидкостей.

Такъ какъ изъ приведенной формулы слѣдуетъ, что η должно быть мало, такъ какъ иначе q , даже при большомъ k и ϵ , имѣло бы слишкомъ малое значеніе, то мы можемъ заключить, что электроэндосмосъ легко совершается у ионизированныхъ жидкостей съ малой вязкостью.

Такъ какъ съ другой стороны, ионизированныя жидкости, какъ извѣстно, суть лучшіе проводники, чѣмъ не ионизированныя, потому что онѣ содержатъ положительные и отрицательные заряды въ формѣ свободныхъ іоновъ, то естественно предположить, что двойной слой (напр. въ принятомъ Нернстомъ механизмѣ) образуется на счетъ этихъ іоновъ.

Вслѣдствіе того, что отношеніе массы іоновъ къ общей массѣ жидкости очень мало, легко понять, какъ значительно могутъ вліять на электризацію при прикосновеніи очень малыя количества примѣсей, отдающихъ іоны.

Этимъ путемъ объясняются и многія аномаліи, наблюдаемыя при эндосмотическихъ явленіяхъ, а также и тѣ предосторожности, которыя нужно принимать, для того, чтобы избѣжать ложныхъ результатовъ.

Дальнѣйшимъ опытнымъ заключеніемъ нужно считать тотъ фактъ, что въ слабо кислой средѣ, діафрагма заряжается положительно, въ слабо щелочной отрицательно. Мы уже упоминали, что отъ знака этого заряда зависитъ направленіе электроэндосмоса; эта реакція такъ чувствительна, что не только приближается къ обыкновенно употребляемой пробѣ на лакмусъ, но и превосходитъ ее.

Наблюдавшіяся отклоненія отъ этого закона объясняются частичной растворимостью діафрагмы въ жидкой средѣ (что можно доказать, выжимая жидкость изъ діафрагмы) и послѣдующимъ гидролизомъ растворенной соли. Однако, если растворимость діафрагмы мала, эта помѣха возникаетъ почти всегда чрезвычайно медленно, поэтому если производить опытъ быстро, то въ результатѣ окажется лишь перемѣщеніе нейтральной точки, слѣдовательно, нѣкоторое измѣненіе только величины, а не направленія гидростатическаго давленія, необходимаго для парализованія движенія жидкости, вызваннаго электродвижущей силой.

Другая помѣха заключается въ присутствіи много-

значныхъ іоновъ, вслѣдствіе этого указанный законъ долженъ быть дополненъ такимъ образомъ: при отсутствіи многозначныхъ іоновъ, каждое неметаллическое вещество въ кислыхъ жидкостяхъ положительно, въ щелочныхъ же отрицательно.

Слѣдствіемъ упомянутыхъ результатовъ является то, что электрическій потенциалъ какой-нибудь перегородки въ водномъ растворѣ повышается прибавленіемъ одноосновной кислоты, а прибавленіемъ одноосновной щелочи понижается.

Что касается металлической перегородки, то приложеніе формулы Нернста

$$V_s - V_m = RT \log \frac{C}{c},$$

гдѣ V_s и V_m соотвѣтственные потенциалы раствора и металла, c концентрація катионовъ въ растворѣ, а C — концентрація, отвѣчающая упругости растворенія, позволяетъ распространить это правило и на этотъ случай.

34. Вліяніе моновалентныхъ кислотъ и щелочей должно быть несомнѣнно приписано іонамъ H^+ и OH^- — которые фиксируются стѣнками; поэтому мы можемъ сказать, что оба электрическихъ слоя образованы іонами жидкости, и что оба находятся внѣ погруженной стѣнки. Отсюда происходитъ, что потенциалъ стѣнки увеличивается, если жидкость, въ которую она погружена, обогащается H^+ іонами, и уменьшается съ повышеніемъ содержанія OH^- іоновъ.

Чѣмъ слабѣе кислота, тѣмъ меньше H іоновъ она содержитъ и тѣмъ сильнѣе нужно будетъ повысить концентрацію, чтобы придать стѣнкѣ опредѣленный зарядъ. Поэтому повышеніемъ концентраціи разность потенциаловъ увеличивается, но, какъ экспериментально показали Перрэнъ, въ болѣе слабой степени.

Аналогично вліянію H^+ и OH^- іоновъ дѣйствуютъ и другіе однозначные іоны но гораздо слабѣе, такъ что однозначными нейтральными солями нельзя вызвать замѣтной электризаціи.

Мы уже говорили, что кажущіяся исключенія могутъ быть объяснены гидролитическими явленіями и что сильное дѣйствіе H^+ и OH^- іоновъ можетъ быть объяснено общимъ.

приусущимъ имъ свойствомъ, а именно, большой подвижностью.

Другой важный полученный Перрэнномъ (*l. c.*) результатъ заключается въ слѣдующемъ: если къ данной жидкости, сообщаемой какой-нибудь стѣнкѣ зарядъ опредѣленнаго знака, прибавить многозначный іонъ одинаковаго знака, то зарядъ замѣтно не увеличивается; напротивъ, прибавленіе многозначнаго іона противоположнаго знака значительно уменьшаетъ его и можетъ даже измѣнить его знакъ. Въ этомъ случаѣ полученный зарядъ гораздо меньше возбужденнаго H^+ и OH^- іонами. Вліяніе многозначныхъ іоновъ увеличивается по мѣрѣ значности.

Изъ вышесказаннаго, а также изъ опытовъ Перрэна, вытекаетъ, что для заряда стѣнки, погруженной въ жидкость, имѣетъ значеніе бѣльшая или меньшая подвижность находящихся въ средѣ іоновъ, ихъ знакъ и валентность, но что, по крайней мѣрѣ приблизительно, природа самой стѣнки нисколько не вліяетъ на явленіе.

35. Нужно ожидать, что величина и форма соприкасающейся поверхности, т.-е. величина поверхностной энергіи, будетъ имѣть большое вліяніе на электризацію.

Такъ Декудръ (*Wied. Ann.* 46, 292 (1892)) непосредственно доказалъ существованіе и измѣрилъ величину разности потенциаловъ между изогнутой и плоской поверхностью ртути; Штейнверъ (*Zeitschr. Inst.* 25, 205 (1905)) показалъ, что мелко раздробленная сѣрнокислая ртуть, въ томъ видѣ, напр., въ которомъ она употребляется въ нормальныхъ элементахъ, по отношенію къ своему насыщенному раствору даетъ бѣльшую разность потенциаловъ, чѣмъ находясь въ меньшей степени дисперсности.

Это вліяніе величины поверхностной энергіи на электризацію при прикосновеніи легко объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что бѣльшая часть извѣстныхъ электрическихъ явленій происходитъ на поверхностяхъ и что электрическая энергія, въ противоположность тепловой, въ однородномъ тѣлѣ стремится къ поверхности. Между электрической и поверхностной энергіями должны поэтому легко и часто совершаться взаимныя превращенія.

36. Изъ всего слѣдуетъ, что при условіяхъ, дающихъ поводъ къ образованію разности потенциаловъ черезъ при-

косновеніе, электрическая энергія будетъ тѣмъ больше, чѣмъ больше абсолютная поверхность и что разность потенциаловъ будетъ увеличиваться съ увеличеніемъ удѣльной поверхности, т.-е. съ увеличеніемъ степени дисперсности и кривизной поверхности.

Въ пористой діафрагмѣ и въ случаѣ раздробленныхъ въ жидкости частицъ мы находимъ одинаковыя условія, а именно: большую абсолютную поверхность соприкосновенія и большую удѣльную поверхность. Отсюда мы вправѣ ожидать, что результаты, полученные Перрэнномъ изъ электризаціи діафрагмы приложимы также и къ электризаціи частицъ суспензій и коллоидныхъ растворовъ. Это отчасти и подтверждается существеннымъ совпаденіемъ явленій эндомоза и катафореза; еще болѣе широкое подтвержденіе даютъ, какъ мы увидимъ впослѣдствіи, изслѣдованія Перрэна явленій коагуляціи.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ.

37. Изъ явленій электролиза и катафореза непосредственно слѣдуетъ, что прохожденіе электрическаго тока во всѣхъ дисперсныхъ системахъ заключается въ проведеніи зарядовъ, передача которыхъ производится дисперсными частицами—именно іонами или цѣлыми частицами. Проводимость при прочихъ равныхъ условіяхъ будетъ тѣмъ больше, чѣмъ больше число частицъ и, слѣдовательно, увеличивается съ возрастаніемъ степени дисперсности. Она будетъ очень мала, и даже почти незамѣтна у суспензій, немного больше у коллоидныхъ растворовъ и, наконецъ, достигнетъ максимума у диссоціированныхъ системъ.

Такъ какъ почти невозможно получить среду свободную отъ іоновъ, то измѣренія электропроводности у коллоидныхъ растворовъ крайне затруднительны и ненадежны, такъ какъ полученные значенія по большей части должны быть отнесены на счетъ іоновъ среды. Однако изслѣдованія Дюкло (С. R. 140. 1468 (1905) на болѣе чѣмъ 70 коллоидахъ внѣ сомнѣнія доказали ихъ собственную проводимость, которая въ нѣсколько разъ больше чѣмъ у чистой воды.

Немного позднѣе Паули (Hofm. Beitr. Z. Chem. Phys. 7. 531 (1906) показалъ, что тщательно очищенный діализомъ

бѣлокъ представляетъ собой почти полный изоляторъ; это соотвѣтствуетъ факту, наблюденному тѣмъ же Паули, что такой альбуминъ не показываетъ катафореза, т.-е. что частицы его не имѣютъ никакого заряда. Но достаточно прибавленія малыхъ количествъ электролитовъ (приблизительно до 0.001 нормальной концентраціи), чтобы электропроводность возросла разъ въ пятьдесятъ. Эти простыя наблюденія Паули, въ силу вытекающихъ изъ нихъ слѣдствій, представляютъ особый интересъ; въ послѣдствіи мы будемъ имѣть случай вернуться къ нимъ.

ГЛАВА VI.

Броуновское движеніе.

БРОУНОВСКІЯ ДВИЖЕНІЯ

38. Если разсматривать жидкость, содержащую микроскопическія или ультрамикроскопическія частицы, то сразу бросается въ глаза непрекращающееся, неправильное движеніе ихъ, совершающееся безъ всякаго опредѣленнаго направленія; каждая частица движется независимо отъ сосѣднихъ беспорядочно по всѣмъ направленіямъ и вращается вокругъ себя, мѣняя направленіе вращенія; особенно замѣчательны общность и постоянство этого движенія.

Это, открытое Броуномъ (*Edinb. New. Phil. Journ.* 5. 358 (1828) 8. 41 (1830); *Phil. Mag.* 4. 101 (1828); 6. 161 (1829) и названное по его имени движеніе было въ послѣдствіи изслѣдовано Винеромъ (*Ann. Phys.* (2) 118. 85 (1863) Кантони (*Nuovo Cimento* 27. 156 (1867); *Rend. Lomb.* 1. 56 (1868) Экснеромъ (*Wien. An. Ber.* 56. II. 116 (1887) и Гун (*Journ. de Phys.* 7. 562 (1888), которые показали, что Броуновское движеніе характерно для каждой, находящейся въ суспензіи частицы и продолжается безконечно долго, если только частицы не приближаются къ стѣнкамъ сосуда и не прилипаютъ къ нимъ.

Еще характернѣе независимость этого явленія отъ внѣшнихъ условій: разнообразнѣйшіе агенты нисколько не вліяютъ на него, такъ какъ движеніе это не вызвано ни конвективными токами, ни сотрясеніемъ дна, ни дѣйствіемъ свѣта; кажется, будто каждая частица движется совершенно независимо отъ сосѣднихъ, хотя Жигмонди и считаетъ, что въ самое послѣднее время ему удалось замѣтить взаимное вліяніе частиць.

Кромѣ того Экснеръ и Гуи показали, что скорость движенія увеличивается съ уменьшеніемъ величины частицъ, что она больше въ жидкостяхъ съ малымъ коэффициентомъ внутренняго тренія, а также, что она усиливается съ повышеніемъ температуры.

ТЕОРІЯ ЯВЛЕНІЯ.

39. Теоріи, приводимыя въ объясненіе Броуновскаго движенія, могутъ быть раздѣлены на двѣ группы: во первыхъ, на такія, которыя основаны на вліяніи внѣшнихъ энергій и во - вторыхъ на такія, которыя сводятъ причину движенія къ внутреннимъ энергіямъ жидкости. Но такъ какъ, какъ уже указывалось, опытъ доказалъ независимость Броуновскаго движенія отъ всякихъ внѣшнихъ причинъ, то всѣ теоріи первой группы должны быть признаны несостоятельными.

Интенсивность движенія исключаетъ особенно объясненіе Реньо, по которому оно считается вызваннымъ конвективными токами, возникающими въ окружающей средѣ поглощеніемъ свѣта поверхностью частицъ. Независимость явленія отъ степени освѣщенія противорѣчитъ также теоріямъ Колачевскаго и Квинке, которые объясняли движеніе измѣненіемъ капиллярныхъ силъ подъ вліяніемъ свѣта. Слѣдовательно остаются только тѣ теоріи, которыя исходятъ изъ предположенія существованія внутреннихъ источниковъ энергій. Но и изъ этихъ теорій можно исключить всѣ тѣ, которыя приписываютъ движеніе дѣйствию отталкивающихъ силъ электрической природы (Джевоу, Ральманъ) потому что ими объясняется только опредѣленное расположеніе частицъ, а не продолжительное движеніе; кромѣ того, что гораздо важнѣе, эти теоріи несовмѣстимы съ фактомъ взаимной независимости движеній. Точно также слѣдуетъ откинуть предположеніе о вліяніи вызванныхъ примѣсями капиллярныхъ силъ, какъ о причинѣ постояннаго движенія; такимъ образомъ остаются только кинетическія теоріи, считающія единственной причиной явленія внутреннюю тепловую энергію.

Первымъ, высказавшимъ такую идею, былъ Гуи; съ этой точки зрѣнія движеніе частицъ объясняется всего

лучше какъ непосредственный результатъ ударовъ молекулъ жидкости, въ которой помѣщаются частицы.

Теоретическій анализъ этого объясненія впервые данъ Эйнштейномъ, затѣмъ Смолуховскимъ и снова Эйнштейномъ при помощи другого метода; наконецъ недавно, на основаніи опытовъ Перрэна, Корбино разработалъ свою простую теорію.

Первая теорія А. Эйнштейна ¹⁾.

40. Будемъ разсматривать находящуюся въ тепловомъ равновѣсіи при абсолютной температурѣ физическую систему T , опредѣляемую переменными состоянія $p_1, p_2, p_3 \dots p_n$.

Пусть α будетъ какимъ-нибудь воспринимаемымъ параметромъ системы, относительно котораго система находится въ индифферентномъ равновѣсіи. Если обозначить черезъ E энергію всей системы то вѣроятность, что величина α отвѣчаетъ α и $\alpha + d\alpha$ равняется

$$dw = A d\alpha = \int d\alpha \quad C e^{-\frac{N}{RT} E} dp_1 dp_2 \dots dp_n$$

гдѣ N —константа Авогадро, а R —газовая постоянная (Einstein Ann. d. Phys. 17. 549 (1905)).

Ограничимся тѣмъ случаемъ, когда любое значеніе α представляетъ одинаковую вѣроятность, то-есть когда A —постоянная величина. Если теперь на систему, тождественную съ предыдущей, дѣйствуетъ какая-нибудь сила съ потенциаломъ Φ , то вѣроятность, что α находится между α и $\alpha + d\alpha$, равна

$$dw' = A' e^{-\frac{N}{RT} \Phi} d\alpha (A' = \text{const.}) \dots \quad (1)$$

Предположимъ что мы имѣемъ большое число n системъ тождественныхъ съ данной (въ частномъ случаѣ большое количество равныхъ частицъ, т.-е. коллоидный растворъ или однородную суспензію), тогда dw и dw' не будутъ уже вѣроятностями, а числами. Если существуютъ n

¹⁾ [Ann. d. Phys. 19. 371 (1906)].

системъ, то уравненіе (1) даетъ число dw' системъ, для которыхъ параметры лежатъ между d и $d + d\alpha$, если на α дѣйствуетъ сила съ потенциаломъ Φ ; очевидно, что распределеніе системъ по отношенію къ параметру α слѣдуетъ экспоненціальній формулѣ:

Напишемъ (1) въ видѣ

$$dn' = F(\alpha) d\alpha$$

и сдѣлаемъ относительно параметра α двѣ гипотезы. Предположимъ, что измѣненія α пропорціональны опредѣляющей ихъ силѣ, но посредствомъ множителя, независимаго отъ α , который и назовемъ подвижностью системы относительно α . Тогда мы можемъ написать:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -B \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \quad (B = \text{const.}) \dots \quad (2)$$

Если выразить, что функція $F(\alpha)$ подъ вліяніемъ силы съ потенциаломъ Φ и беспорядочнаго термическаго движенія среды, въ которой находятся разсматриваемыя системы, не измѣняется, т.е. другими словами, что въ распределеніи системы относительно параметра α наступило динамическое равновѣсіе, то средняя величина вызванныхъ во время Δt термическимъ движеніемъ измѣненіяхъ α будетъ

$$\sqrt{\overline{\Delta^2}} = \sqrt{\frac{2RB\overline{T}}{N}} \sqrt{\Delta t} \dots \quad (3)$$

Примемъ за параметръ α одну изъ координатъ центра массы системы напр. ось x ; это возможно сдѣлать потому, что для нея выполнены всѣ условія, которымъ долженъ отвѣчать параметръ α . Если F_x будетъ силой, дѣйствующей на систему по оси x , то опытъ показываетъ, что тогда существуетъ уравненіе:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F_x}{k};$$

при чемъ k (независимо отъ x) обозначаетъ коэффициентъ тренія подвижной системы по отношенію къ жидкости, въ которой она находится; слѣдовательно обѣ гипотезы выраженные уравненіемъ (2), доказаны.

Сдѣлаемъ частное предположеніе, что система состоитъ изъ шарообразной частицы такихъ размѣровъ, что къ ней можетъ быть примѣнена формула Стокса, тогда:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F_x}{6 \pi \eta r} \dots \quad (4)$$

при чемъ η обычно показываетъ коэффициентъ тренія, а r — радиусъ частицы. Сопоставляя (2) и (4) видимъ, что

$$B = \frac{1}{k} = \frac{I}{6 \pi \eta r}$$

и подставляя въ (5) это значеніе для B , получаемъ среднее перемѣщеніе по оси x :

$$\sqrt{\overline{\Lambda_x^2}} = \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{I}{3 \pi \eta r}} \sqrt{\Delta t} \dots \quad (5)$$

Когда частица вращается вокругъ своего діаметра и D —моментъ вращенія, то скорость равна

$$v = \frac{D}{8 \pi \eta r^3}$$

откуда

$$B = \frac{1}{8 \pi \eta r^3}$$

Величина среднего вращенія равна

$$\sqrt{\overline{\Lambda_r^2}} = \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{4 \pi \eta r^3}} \sqrt{\Delta t}$$

41. Условія устойчивости суспензій.—Приложимъ формулу (1), которая выражаетъ законъ распредѣленія n системъ по отношенію къ параметру α при комбинированномъ дѣйствіи силы $-\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} e$ и беспорядочнаго движенія, къ случаю суспензій съ частнымъ предположеніемъ, что α есть вертикальное разстояніе z центра тяжести каждой частицы отъ дна сосуда, а также что на z дѣйствуетъ сила тяжести. Тогда

$$dn = A e^{-\frac{N}{RT} v (\delta - \delta') g z} dz \dots \dots \dots (6)$$

гдѣ δ плотность частицъ δ' плотность среды, въ которой онѣ находятся, и v объемъ каждой частицы.

Интегрируя (6) въ предѣлахъ между z и ∞ получаемъ:

$$n = -A \frac{e^{-\frac{N}{RT} v (\delta - \delta') g z}}{v (\delta - \delta') g \frac{N}{RT}}$$

а для двухъ значеній z и z_0

$$\frac{n_0}{n} = e^{\frac{N}{RT} v (\delta - \delta') g (z - z_0)}$$

откуда

$$\log. \frac{n_0}{n} = \frac{N}{R T} v (\delta - \delta') g (z - z_0). \dots \dots (7)$$

Это уравненіе (7) можетъ быть выражено въ другой формѣ. Если обозначимъ черезъ w среднюю кинетическую энергію одной частицы, то

$$\frac{2}{3} Nw = RT$$

подставляя это значеніе въ (7) и полагая $z - z_0 = h$ получаемъ

$$\frac{2}{3} w \log \frac{n_0}{n} = v (\delta - \delta') g h \dots \dots \dots (8)$$

Теорія Смолуховскаго 1).

42. Смолуховскій исходитъ изъ предположенія, что для условія равновѣсія находящихся въ растворѣ частицъ, имѣеть значеніе теорема распредѣленія энергіи, а потому можно написать слѣдующую формулу

$$V = v \sqrt{\frac{m}{M}} \dots \dots \dots (9)$$

гдѣ M и V масса и средняя скорость частицъ, а m и v окружающихъ молекулъ.

Можно принять, что удары между частицами и молекулами совершаются по законамъ ударовъ упругихъ шаровъ и V постоянная величина; слѣдовательно частица движется

1) (Ann. d. Phys. 21, 756 (1906).

съ постоянной скоростью и подъ вліяніемъ ударовъ молекулъ постоянно мѣняетъ направленіе. Тогда можно различать два случая, смотря по тому велико (ампикроскопическія частицы) или мало (суспензій и коллоидныя растворы) отношеніе $\frac{r}{\lambda}$ радіуса шарообразныхъ частицъ къ среднему разстоянію отъ окружающихъ молекулъ.

Если для перваго случая вычислить среднее значеніе пути Λ_n , пробѣгаемаго частицей во время, въ теченіе котораго она получаетъ n ударовъ, то получимъ, какъ это нашель Смолуховскій точнымъ способомъ, результатъ вполне аналогичный тому, который найденъ для газовой молекулы:

$$\sqrt{\Lambda_n^2} = \lambda \sqrt{2n} \dots \dots \dots (10)$$

Поэтому средняя величина пути въ единицу времени, будетъ, вслѣдствіе принятыхъ гипотезъ, равна:

$$\sqrt{\Lambda_{\text{sec}}^2} = \frac{8v}{3\sqrt{n}} \dots \dots \dots (11)$$

Въ этой формулѣ замѣчательно то обстоятельство, что путь не зависитъ ни отъ массы ни отъ скорости частицы, а только отъ скорости окружающихъ молекулъ и количества ударовъ.

Для втораго случая съ большимъ $\frac{r}{\lambda}$, существующимъ у суспензій и коллоидныхъ растворовъ, Смолуховскій рассуждаетъ уже не такъ увѣренно. Частица массы M движется со скоростью V во всякой средѣ; компонента скорости V_i , совпадающая съ первоначальнымъ направленіемъ движенія въ каждый моментъ опредѣляется формулой:

$$V_i = \bar{V} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

причемъ t время отъ начала движенія, а

$$\tau = \frac{M}{S}$$

гдѣ M масса частицы, а S — коэффициентъ сопротивленія среды.

Придерживаясь гипотезы о постоянствѣ V , нужно принять, что частица во время t вслѣдствіе ударовъ получаетъ еще скорость въ направленіи перпендикулярномъ къ первоначальному.

Средняя величина промежутка времени t въ теченіе котораго движеніе частицы можетъ считаться прямолинейнымъ, по Смолуховскому приметъ значеніе τ (правда онъ не оправдываетъ этой гипотезы) тогда

$$\tau V = \frac{MV}{S} = \lambda$$

будетъ средней величиной свободного разстоянія.

Для вычисленія средняго пути въ одну секунду, воспользуемся формулой (10), а такъ какъ по сдѣланному предположенію каждая τ секундъ происходитъ толчокъ, то въ 1 секунду происходятъ $\frac{1}{\tau}$ толчковъ, поэтому

$$\sqrt{\Lambda_{\text{sec}}^2} = \bar{V} \sqrt{2\tau} = \bar{V} \sqrt{\frac{2M}{S}}$$

Изъ (9) слѣдуетъ далѣе, что:

$$\sqrt{\frac{\Lambda_{\text{sec}}^2}{\Lambda_{\text{sec}}^2}} = v \sqrt{\frac{2m}{S}} \dots \dots \dots (12).$$

Примѣненіе формулы (10) вводитъ еще другую произвольную гипотезу, что въ случаѣ большого значенія $\frac{r}{\lambda}$

длина пути Λ_n можетъ быть выражена формулой тождественной съ той, которая примѣнима для газовой молекулы, или какъ мы уже видѣли, для амикроскопической частицы.

Для того чтобы исправить возможную ошибку, сдѣланную произвольнымъ допущеніемъ, что средняя длина свободного пути равна $V\tau$, пренебреженной инерціей, которая въ случаѣ большого $\frac{r}{\lambda}$ должна быть принята во вниманіе, такъ какъ и масса M частицы по сравненію съ молекулой значительна, а также, наконецъ, предположеніемъ что V — постоянная величина, Смолуховскій переноситъ только что

выведенную формулу (12) къ предыдущему случаю съ малымъ $\frac{r}{\lambda}$ и вмѣсто формулы (11) получаетъ:

$$\sqrt{\frac{\Lambda_{\text{sec}}^2}{\Lambda}} = v \sqrt{\frac{3}{n}} \dots \dots \dots (13).$$

Отсюда вытекаетъ, что для того чтобы получить точную величину $\sqrt{\Lambda_{\text{sec}}^2}$ необходимо помножить его на $\frac{8}{3\sqrt{3}}$, т. е. положить необходимымъ временемъ для прохождения среднего свободнаго пути не τ , а

$$\tau_1 = \frac{64}{27} \tau = \frac{4^3 M}{3^3 S}.$$

При помощи исправленной величины находимъ

$$\sqrt{\Lambda_{\text{sec}}^2} = \frac{8\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} v \sqrt{m}$$

и, если вмѣсто S подставить полученную изъ формулы Стокса величину,

$$\sqrt{\Lambda_{\text{sec}}^2} = \frac{8v\sqrt{m}}{9\sqrt{\pi\eta r}} \dots \dots \dots (14).$$

Кромѣ постояннаго множителя эта формула совпадаетъ съ найденной Эйнштейномъ (5), ибо, сдѣлавъ въ послѣдней $\Delta t = 1$ и обращая вниманіе на то, что

$$\frac{mv^2}{3} = \frac{RT}{N} \text{ и } \sqrt{\Lambda_x^2} = \sqrt{\frac{\Lambda}{3}}$$

получаемъ формулу (14) за исключеніемъ множителя $\frac{8}{\sqrt{27}}$.

Нужно замѣтить, однако, что способъ поправки формулы (12) не убѣдителенъ по двумъ причинамъ. Во-первыхъ необходимо было предварительно показать примѣнимость формулы (12) къ случаю съ большимъ $\frac{r}{\lambda}$, а это не доказывается примѣненіемъ ея къ случаю весьма отличающемуся отъ малаго $\frac{r}{\lambda}$.

для котораго она уже оказалась годной за исключеніемъ постояннаго множителя, зависящаго отъ произвольной величины τ . Поэтому было бы лучше распространить формулу (10) прямо на случай большого $\frac{r}{\lambda}$ и тѣмъ сдѣлать правдоподобное предположеніе, что въ жидкой средѣ центр тяжести какого-нибудь находящагося въ ней тѣла движется вслѣдствіе ударовъ молекулъ какъ независимая молекула не только относительно средней энергіи, но и относительно средняго свободнаго разстоянія.

Во-вторыхъ изъ того обстоятельства, что вмѣсто формулы (11) получается (13), Смолуховскій заключаетъ, что послѣдняя невѣрна и, считая первую правильной, вводитъ поправку; это приводитъ его къ замѣнѣ времени $\tau^1 = \frac{64}{27} \tau$.

Если же принять во вниманіе, что формула (11) получена при помощи гипотезъ, ибо принято было, что V —постоянная величина и что законы ударовъ упругихъ шаровъ сохраняютъ здѣсь свою силу, а также вспомнить, что различіе между обѣими формулами заключается лишь въ численномъ коэффициентѣ, то ничто не даетъ намъ права считать одну точнѣе другой. Если вѣрна формула (13) т.-е. если принять величину τ за время необходимое для прохожденія средняго свободнаго пути, то, какъ мы видѣли, прямо получается формула Эйнштейна.

Отсюда слѣдуетъ заключить, какъ это признаетъ и Смолуховскій, что на практикѣ нѣтъ необходимости придавать значенія найденному имъ численному коэффициенту; замѣчательно однако, что ему удалось совсѣмъ другими путями придти къ формулѣ одинаковой съ выведенной Эйнштейномъ; различіе въ коэффициентахъ вполне допустимо, такъ какъ оно вызвано введенными гипотезами и неизбежными ошибками, учеть которыя не представляется возможнымъ.

ВТОРАЯ ТЕОРІЯ ЭЙНШТЕЙНА ¹⁾.

43. Недавно Эйнштейномъ предложена была новая очень простая теорія, приводящая, хотя и другими методами, къ тѣмъ же результатамъ, полученнымъ ранѣе.

¹⁾ (Z. f. Elect. Ch. 14. 235. 1908).

Эйнштейнъ разсматриваетъ слабый недиссоциированный растворъ и изслѣдуетъ въ немъ зависимость диффузии отъ распределенія осмотического давленія и подвижности раствореннаго вещества по отношенію къ растворителю. При этомъ для коэффициента диффузии онъ находитъ слѣдующую величину:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{k}$$

гдѣ k —коэффициентъ тренія молекулы раствореннаго вещества въ растворителѣ.

Съ другой стороны, приводя процессъ диффузии къ беспорядочному движенію молекулъ растворителя, находимъ, что, если $\sqrt{\Lambda_x^2}$ обозначаетъ длину пути пройденнаго во время Δt молекулами по направленію одной изъ координатныхъ осей напр. оси x ,

$$D = \frac{1}{2} \frac{\Lambda_x^2}{\Delta t}$$

сопоставляя обѣ формулы, имѣемъ

$$\sqrt{\Lambda_x^2} = \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{2}{k}} \sqrt{\Delta t} \dots \dots \dots (15).$$

Теперь, если принять, что въ кинетической теоріи не нужно дѣлать различія между молекулой и суспендированной частицей, то формулу (15) можно непосредственно прилагать къ Броуновскому движенію частицъ коллоиднаго раствора или суспензій.

Еще раньше Эйнштейнъ показалъ (Ann. d. Phys. 9. 417 (1902); 11, 170 (1903); 17, 549 (1905); что такое простое обобщеніе, на которомъ основана вся теорія, необходимо вытекаетъ изъ кинетической теоріи тепла, по крайней мѣрѣ до тѣхъ поръ, пока существуетъ давленіе и сохраняетъ значеніе основное уравненіе

$$pv = RT.$$

Если предположить, что частицы имѣютъ шарообраз-

ную форму и такіе размѣры, которые допускаютъ примѣненіе законовъ гидродинамики, то по закону Стокса слѣдуетъ, что

$$k = 6 \pi \eta r$$

подставляя въ формулу (15) получаемъ уравненіе:

$$V \frac{\overline{\Delta x^2}}{\Delta t} = V \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3 \pi \eta r} \quad (16)$$

аналогичное прежде полученному Эйнштейномъ другимъ путемъ.

44. Условіе устойчивости суспензіи. Пусть дана суспензія, частицы которой подъ влияніемъ силы тяжести и Броуновскаго движенія находятся въ равновѣсіи. Разсмотримъ какой-нибудь слой ея съ поперечнымъ сѣченіемъ s , находящійся между двумя высотами z и $z + dz$ отъ дна сосуда и окруженный двумя полупроницаемыми перепонками, напр., изъ коллодія. Каждая изъ этихъ перепонокъ вслѣдствіе ударовъ отъ движущихся частицъ испытываетъ нѣкоторое давленіе, аналогичное осмотическому и, если суспензія разбавлена, приблизительно равное $\frac{2}{3}nw$, гдѣ w —средняя энергія частицы, а n —число частицъ въ единицѣ объема на уровнѣ z .

На уровнѣ $z + dz$ это давленіе будетъ $\frac{2}{3}(n + dn)w$, а такъ какъ слой не опускается, то между разностью давленій и вѣсомъ частицъ, уменьшеннымъ на соотвѣтственное вертикальное вытѣсненіе жидкостью, будетъ существовать равновѣсіе.

Обозначая черезъ v объемъ частицы, черезъ δ —ея плотность, а черезъ δ' —плотность жидкости, приходимъ къ такому уравненію

$$-\frac{2}{3}w dn s = n s dz v (\delta - \delta') g$$

откуда слѣдуетъ, что:

$$-\frac{2}{3}w \frac{dn}{n} = v (\delta - \delta') g dz.$$

Интегрируя въ предѣлахъ $z - z_0 = h$ получаемъ

$$\frac{2}{3} w \log \frac{n_0}{n} = v (\delta - \delta') g h (17)$$

выраженіе, согласующееся съ прежней полученной Эйнштейномъ по другому методу, формулой.

Такимъ образомъ и этотъ путь приводитъ насъ къ экспоненціальному закону распределенія.

Теорія О. М. Корбино.

45. Исходя изъ другихъ точекъ зрѣнія, нѣсколько отличающихся отъ разобранныхъ до сихъ поръ, Корбино (*Nuovo Cimento* 20. 5 (1910) при помощи очень простыхъ разсужденій пришелъ къ тѣмъ же выводамъ.

Какъ мы уже видѣли, для всѣхъ частицъ дисперсной системы, не подвергающейся дѣйствию какихъ-либо внѣшнихъ силъ, кинетическія теоріи требуютъ, несмотря на громаднѣйшую беспорядочность, самой строгой оріентировки и распределенія, такъ что ни одна точка или направленіе въ системѣ не можетъ считаться привилегированной или отличной отъ другихъ.

Внѣшняя сила, дѣйствующая на каждую частицу, будетъ вызывать постепенное и ограниченное измѣненіе концентраціи, которое въ свою очередь исчезнетъ съ прекращеніемъ дѣйствій силы. Къ этому нужно прибавить, что тепловое движеніе можно разсматривать какъ источникъ противоположной или псевдоэластичной силы, мѣшающей частицамъ всецѣло подчиняться внѣшнимъ воздѣйствіямъ; въ видѣ отпора изъ термического движенія возникаютъ такимъ образомъ псевдо-силы, сопротивляющіяся измѣненіямъ концентраціи и независящія отъ нихъ.

Послѣ такихъ разсужденій, Корбино разсматриваетъ въ частности силу Π , дѣйствующую въ единицѣ объема на каждую газовую молекулу съ поперечнымъ сѣченіемъ ds и толщиной da . Если эта сила дѣйствуетъ по направленію da , то комплексъ силъ, дѣйствующихъ на число C молекулъ, находящихся въ единицѣ объема, будетъ равняться

$$\Pi. ds. da. C.$$

Такъ какъ съ другой стороны рассматриваемая часть объема подъ влияніемъ этой силы и разности $dp ds$ давленій, приходящихся на обѣ поперечныхъ поверхности, находится въ равновѣсіи, то:

$$C \cdot \Pi \cdot ds \cdot d\alpha = dp \cdot ds \dots \dots \dots (18)$$

Если p —обозначаетъ давленіе, подъ которымъ находится рассматриваемая часть объема, тогда:

$$C = \frac{Np}{RT} \text{ и } \frac{dC}{C} = \frac{dp}{p}$$

гдѣ N , R и T имѣютъ обычное значеніе; поэтому изъ формулы (18) слѣдуетъ, что:

$$\Pi = \frac{RT}{N} \cdot \frac{d(\log C)}{d\alpha}$$

Обозначая черезъ F , нѣкотораго рода эластичное противодѣйствіе, вызванное тепловымъ движеніемъ и измѣненіемъ концентраціи C по α , и направленное по $d\alpha$, получаемъ:

$$F = -\Pi = -\frac{RT}{N} \cdot \frac{d(\log C)}{d\alpha} \dots \dots \dots (19)$$

Согласно обычному основному предположенію кинетическихъ теорій а также принципу равномернаго распредѣленія энергіи эта формула имѣетъ значеніе также для обыкновенныхъ и коллоидныхъ растворовъ.

Если внѣшняя сила Π возникла благодаря потенциалу Φ , тогда

$$\Pi = -\frac{d\Phi}{d\alpha},$$

такъ что по формулѣ (19)

$$C = A e^{-\frac{N}{RT} \Phi}$$

эта формула согласна съ первой формулой Эйнштейна (ср. формула (1) стр. 58).

Отсюда видно, какъ фиктивное понятіе объ эластич-

ныхъ противодѣйствіяхъ, вызываемыхъ у частицъ вслѣдствіе измѣненія концентраціи, можетъ привести насъ къ формулѣ, установленіе которой составляетъ заслугу Эйнштейна и которая дала толчокъ къ послѣдующимъ экспериментальнымъ изслѣдованіямъ Броуновскаго движенія.

46. *Коэффициентъ диффузіи.* Предположимъ, что мы имѣемъ растворъ, въ которомъ независимо отъ силы тяготѣнія происходитъ положительное измѣненіе концентраціи въ смыслѣ α . Частицы будутъ передвигаться по направленію пониженія α и количество ихъ, которое во время dt пройдетъ слой S , перпендикулярный къ α при коэффициентѣ диффузіи D будетъ равно

$$-D \frac{dC}{d\alpha} dt \cdot S.$$

Для того, чтобы вычислить D , нужно принять во вниманіе, что на каждую частицу дѣйствуетъ выраженная формулой (19) сила F и что сопротивленіе тренія среды, опредѣляемое по формулѣ Стокса:

$$k = 6 \pi \eta r$$

пропорціонально скорости, поэтому

$$F = k v.$$

Такъ какъ число частицъ, проходящихъ во время dt со скоростью v слой S , равняется

$$C \cdot S \cdot v \cdot dt$$

то:

$$C \cdot S \cdot \frac{F}{k} dt = -D \cdot \frac{dC}{d\alpha} S \cdot dt$$

и далѣе по формулѣ (19):

$$D = \frac{R T}{N} \cdot \frac{1}{k}$$

Эта формула, выведенная Корбино такимъ простымъ путемъ, очень важна; она вполнѣ совпадаетъ съ той, изъ которой исходилъ Эйнштейнъ въ своей второй теоріи.

ОБСУЖДЕНИЕ ТЕОРИЙ.

47. Всѣ разобранныя нами теоріи, основываются болѣе или менѣе на гипотезѣ, что къ движенію центра массы нѣсколькихъ находящихся въ жидкости частицъ приложимы всѣ формулы и результаты, къ которымъ приводитъ разсмотрѣніе движенія одной или нѣсколькихъ молекулъ на основаніи кинетической теоріи газовъ.

Поэтому для всѣхъ суспензій и коллоидныхъ растворовъ примѣнимо понятіе внутренняго давленія, понимаемаго какъ слѣдствіе беспорядочнаго движенія частицъ.

Броуновское движеніе съ этой точки зрѣнія было бы ничѣмъ инымъ, какъ увеличеннымъ изображеніемъ молекулярнаго движенія въ газахъ и растворахъ.

Эта гипотеза, ясно формулированная во второй теоріи Эйнштейна, а также Корбино, положена также Смолуховскимъ, хотя и въ ограниченномъ смыслѣ, въ основу его теоретическаго анализа, какъ это видно изъ обѣихъ созданныхъ имъ гипотезъ и изъ расширенія, съ которымъ онъ пользуется найденными формулами въ обонхъ случаяхъ

большого и малаго $\frac{r}{\lambda}$. Выводя изъ своей теоріи то заключеніе, что центръ массы одной изъ частицъ въ жидкости движется какъ молекула газа, Смолуховскій совершаетъ *circulus viciosus*, такъ какъ онъ рассматриваетъ какъ слѣдствіе изъ своей теоріи то, что должно было служить исходной точкой ея.

Въ первой теоріи Эйнштейна эта гипотеза яснѣе выражена, такъ что съ этой стороны она имѣетъ какъ бы преимущество передъ другими, но зато она менѣе проста и слишкомъ пользуется приближенными вычисленіями.

ОБСУЖДЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХЪ ВЫВОДОВЪ.

48. Выводы изложенныхъ выше теорій сводятся къ двумъ главнымъ формуламъ:

1) Формула, выражающая длину пути пройденнаго по оси x во время Δt :

$$\sqrt{\Lambda_x^2} = \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta r}} \sqrt{\Delta t} \dots \dots \dots (I)$$

и показывающая что путь пропорционаленъ квадратному корню изъ времени, необходимаго для его прохожденія.

2) Формула, опредѣляющая распредѣленіе по высотѣ частицъ находящейся въ равновѣсїи однородной суспензіи подъ вліяніемъ Броуновскаго движенія и силы тяжести. Эту формулу можно написать такимъ образомъ:

$$\log \frac{n_0}{n} = \frac{N}{R T} v (\delta - \delta') g h \dots \dots \dots (II)$$

Она характеризуется тѣмъ, что выражаетъ собой экспоненціальныи законъ распредѣленія.

Изслѣдуя формулу (I) ближе, мы находимъ, что изъ нея можно вывести величину средней скорости частицы по оси x во время Δt :

$$\sqrt{\frac{\overline{V_x^2}}{V_x^2}} = \frac{V_{\Delta x}}{\Delta t} = \frac{const.}{\sqrt{\Delta t}} \dots \dots \dots (III)$$

Эта скорость приближается къ ∞ , по мѣрѣ того какъ Δt стремится къ 0, но это нелѣпость, такъ какъ пришлось бы заключить, что каждая частица въ первый моментъ послѣ каждаго удара движется съ безконечно большой скоростью. Поэтому формула (I) не приложима ко всякому значенію Δt ; причину этого нужно искать въ томъ обстоятельствѣ, что для вывода формулы необходимо было молча предположить, что движеніе частицы во время Δt представляетъ собой процессъ, независимый отъ движенія той же частицы въ непосредственно предыдущій промежутокъ Δt .

Эта гипотеза не отвѣчаетъ дѣйствительности и тѣмъ менѣе, чѣмъ меньше время Δt .

Эйнштейнъ нашель, что формула (I) примѣнима только тогда, когда $\Delta t > 10^{-7}$ сек. и это даетъ ей общее практическое значеніе.

Во всякомъ случаѣ величина $\frac{V_{\Delta x}}{\Delta t}$, опредѣляемая по формулѣ (III) не соотвѣтствуетъ объективному свойству изслѣдуемаго движенія и не имѣетъ ничего общаго со средней скоростью частицы, которая, въ случаѣ если мы

частицу будемъ разсматривать какъ молекулу, выводится по формулѣ:

$$\frac{M \bar{V}^2}{2} = \frac{2}{3} \frac{R T}{N}$$

откуда слѣдуетъ, что

$$\sqrt{\bar{V}^2} = \sqrt{\frac{3 R T}{M N}} \dots \dots \dots (IV)$$

гдѣ M —масса частицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВѢРКА ТЕОРИИ.

49. Ближайшее и количественное изслѣдованіе Броуновскаго движенія вначалѣ оказалось очень затруднительнымъ не столько со стороны экспериментальной, сколько за отсутствіемъ какихъ-либо теоретическихъ основъ, могущихъ руководить опытами или контролировать ихъ, но все же работы Экснера въ этомъ направленіи заслуживаютъ вниманія. Лишь позднѣе, послѣ опубликованія кинетическихъ теорій, были произведены болѣе важныя изслѣдованія о Броуновскомъ движеніи, особенно Сведбергомъ, Перрэнномъ, Шодезегъ и Генри.

Эти работы, предпринятыя съ цѣлью экспериментально провѣрить теорію и доказать правильность выведенныхъ ею формулъ (I) или (II), производились не только по разнымъ методамъ, но и по разнымъ критеріямъ.

Замѣтимъ, что въ обѣ упомянутыхъ формулы входитъ константа Авогадро N , величина которой вычислялась различными путями; поэтому правильность этихъ формулъ можно провѣрять или сопоставленіемъ найденнаго опытнымъ путемъ значенія первыхъ членовъ съ тѣмъ, которое получится замѣной N какимъ-либо извѣстнымъ уже значеніемъ, или наоборотъ подстановкой въ формулу найденныхъ значеній входящихъ величинъ и сравненія вычисленнаго такимъ путемъ N съ прежнимъ.

Сведбергъ избралъ первый методъ, вторымъ воспользовался Перрэнъ, за которымъ послѣдовалъ Шодезегъ.

Изслѣдованія Сведберга.

50. Сведбергъ (*Z. f. Elect.* 12. 853. (1906). *Ark. f. Kemi.*

Min. och. Geol. 2. 34 (1907)) пытается прямо доказать формулу (I) и съ этой цѣлью пробуетъ измѣрять среднюю абсолютную скорость частицъ коллоиднаго раствора, движенье которыхъ наблюдается въ освѣщенномъ дуговой лампой ультрамикроскопѣ Зидентопфа.

Принципъ его метода заключается въ томъ, чтобы придать частицамъ подходящую пассивную добавочную скорость, заставляя ихъ увлекаться жидкостью, въ которой онѣ находятся. Если разложить собственное движенье частицы при Броуновскомъ движеніи на два слагаемыхъ, то одно будетъ происходить параллельно потоку жидкости, и въ зависимости отъ этого ослабляться или усиливаться, другое же окажется перпендикулярнымъ къ направленію тока жидкости и вызоветъ отклоненіе въ сторону. Если условія движенія во все время прохожденія частицами поля зрѣнія останутся достаточно постоянными, такъ что каждая частица будетъ колебаться около неподвижной точки, то въ результатѣ будетъ наблюдаться волнообразное движенье.

На самомъ дѣлѣ Сведбергъ подтвердилъ, что при потокѣ испытуемой жидкости въ сосудѣ ультрамикроскопа, вызываемомъ соответственными приспособленіями, все поле зрѣнія оказывается изборожденнымъ свѣтлыми полосами синусоиднаго характера съ ясно выраженной амплитудой и длиной волны.

Измѣреніемъ длины волны и опредѣленіемъ скорости потока оказалось возможнымъ вычислить время колебанія, величина же амплитуды даетъ среднюю скорость.

Опредѣленіе радіуса частицъ, форма которыхъ предполагается шарообразной, производилось по методу Жигмонди. Въ качествѣ испытуемыхъ жидкостей брались золи платины въ ацетонѣ, укусномъ эфирѣ, укусноамиловомъ эфирѣ, водѣ и пропиловомъ спиртѣ.

51. Какъ бы замѣчательна ни была сама по себѣ работа Сведберга по остроумію, съ которымъ преодолѣваются экспериментальныя трудности, но она не выдерживаетъ строгой критики.

Если бы дѣйствительно можно было разсматривать движенье частицы въ промежутокъ времени, необходимый для прохожденія поля зрѣнія (по Сведбергу отъ 0.008 до 0.035 сек.), какъ колебанія около неподвижной точки, то

противъ метода Сведберга нечего было бы возразить, но всѣ ученые, наблюдавшіе Броуновское движеніе единогласно утверждаютъ, что неправильность его такова, что нельзя говорить даже объ отдаленномъ сходствѣ съ колебательнымъ, а всего менѣе тогда, когда рѣчь идетъ, какъ въ данномъ случаѣ, о зольяхъ металловъ, у которыхъ вслѣдствіе значительно малой величины частицъ Броуновское движеніе гораздо неправильнѣе и оживленнѣе. Поэтому справедливо замѣчаніе Перрэна, который отказывается понять, какимъ образомъ Сведбергъ могъ наблюдать синусоидныя кривыя и какое значеніе имѣеть амплитуда колебаній и періодъ движенія.

Другое возраженіе должно заключаться въ томъ, что величина, получаемая Сведбергомъ дѣленіемъ средней длины пути на необходимое для прохожденія его время, и рассматриваемая имъ какъ средняя скорость частицы, не имѣеть ничего общаго съ дѣйствительной средней скоростью, какъ объ этомъ уже упоминалось.

Далѣе условія опыта таковы, что они не допускають точной экспериментальной провѣрки формулъ Эйнштейна и Смолуховскаго. Послѣднія получены при условіи, что частицы равновелики и шарообразны, и что къ нимъ примѣнима формула Стокса; но по изслѣдованіямъ Жигмонди золи металловъ типично неоднобразны и не доказано еще шарообразны ли ихъ частицы, но даже если бы и это было на самомъ дѣлѣ, неизвѣстно, приложима ли формула Стокса къ частицамъ малыхъ размѣровъ.

Наконецъ нужно принять во вниманіе, что радіусъ частицъ измѣрялся по методу Жигмонди, и вспомнить, какія ошибки свойственны этому методу, когда дѣло касается раствора, частицы котораго различны по величинѣ.

Изъ своихъ опытовъ Сведбергъ заключаетъ, что формула Смолуховскаго помимо того, что она найдена теоретически болѣе простымъ и точнымъ путемъ, гораздо лучше согласуется съ фактами. Мы видѣли однако, что простота метода Смолуховскаго только кажущаяся; какъ бы то ни было ненадежность работы Сведберга и условія его опыта не даютъ возможности опредѣлить окончательно величину численнаго коэффиціента.

ИЗСЛЕДОВАНИЯ Ж. ПЕРРЭНА.

52. Въ своемъ образцовомъ трудѣ Перрэнъ (С. R. 146. 967 (1908); Ann. d. Chim. Phys. 18. 5 (1909)] стремится доказать относящуюся къ распредѣленію частицъ зависимо отъ высоты формулу Эйнштейна, вычисляя при помощи ея величину N .

Сперва ему необходимо было создать требуемыя теоріей условія, т.-е. одинаковыя и шарообразныя частицы, для каковой цѣли пришлось отказаться отъ коллоидныхъ растворовъ съ ультрамикроскопическими частицами, форма которыхъ остается неизвѣстной и размѣры которыхъ, какъ показалъ Жигмонди, весьма разнообразны.

Для своихъ опытовъ Перрэнъ пользовался эмульсіями мастика и гуммигутта, которыя въ отношеніи величины частицъ занимаютъ промежуточное мѣсто между коллоидными растворами и собственно мутями. При помощи метода дробнаго центрофугирования удалось получить эмульсіи, частицы которыхъ подъ микроскопомъ оказались шарообразными и обладающими въ предѣлахъ одной и той же эмульсіи радіусами настолько мало отличающимися другъ отъ друга, что практически частицы могли считаться равновеликими. Различныя отдѣльныя эмульсіи состояли изъ частицъ, величины которыхъ колебались въ отношеніи 1 до 40.

Экспоненціальная формула, относящаяся къ распредѣленію частицъ,

$$\log \frac{n_0}{n} = \frac{N}{R T} v (\delta - \delta') g (z - z_0)$$

принимаетъ для шарообразныхъ частицъ слѣдующую форму:

$$\log \frac{n_0}{n} = \frac{4}{3} \pi \frac{N}{R T} r^3 (\delta - \delta') g (z - z_0),$$

гдѣ r —радіусъ, а δ —плотность частицъ. Приблизительное опредѣленіе δ , Перрэнъ производилъ двумя методами: въ первомъ, предложенномъ Ретгесомъ, эмульсія выпаривается, и части остатка прибавляются къ другой жидкости, плотность которой измѣняютъ до тѣхъ поръ, пока онѣ не будутъ оставаться взвѣшенными въ ней; по второму опредѣ-

ляютъ вѣсь нѣкотораго объема чистой воды и эмульсіи m_1 , высушивая эмульсію получаютъ массу μ вещества, находящагося въ m_1 , изъ этихъ данныхъ плотность вычисляется по формулѣ

$$\delta = \frac{\mu}{\frac{m}{\delta'} - \frac{m' - \mu}{\delta'}}$$

гдѣ δ' —плотность воды. Если послѣдняя не чиста, а содержитъ растворенныя соли, то опредѣленная этимъ методомъ плотность частицъ выходитъ немного больше, что объясняется явленіемъ адсорбціи.

Замѣтимъ мимоходомъ, что опредѣленіе кажущагося увеличенія плотности даетъ въ руки способъ опредѣленія толщины переходнаго слоя.

Для вычисленія радіуса частицъ Перрэнъ пользовался тремя методами. Первый заключается въ прямомъ примѣненіи формулы Стокса при предположеніи, что она не теряетъ своего значенія и для такихъ маленькихъ шаровъ. Эта формула дается слѣдующимъ уравненіемъ:

$$6 \pi \eta r v = \frac{4}{3} \pi r^3 (\delta - \delta') g,$$

гдѣ η —коэффициентъ тренія жидкости, v —скорость паденія, а r —радіусъ частицы.

Для опредѣленія r Перрэнъ взялъ капиллярную трубку въ нѣсколько сантиметровъ длиной, закрытую съ обоихъ концовъ и содержащую данную эмульсію; онъ помѣщалъ ее вертикально въ термостатъ и наблюдалъ скорость, съ которой верхняя часть просвѣтлялась въ зависимости отъ скорости паденія частицъ. Такимъ образомъ находились всѣ элементы, нужные для опредѣленія r по приведенной формулѣ.

Второй методъ представляетъ собою видоизмѣненіе метода Жигмонди. Но такъ какъ вслѣдствіе экспоненціального распредѣленія частицъ чрезвычайно трудно опредѣлить, сколько ихъ находится въ опредѣленномъ объемѣ, ибо приходится считать ихъ отъ слоя до слоя, то Перрэнъ воспользовался тѣмъ обстоятельствомъ, что въ слабо кисломъ растворѣ и въ присутствіи защитныхъ коллоидовъ частицы

мастикса или гуммигутта прилипаютъ къ стеклу, не образуя однако коагулума. Этимъ путемъ можно было безъ труда считать количество частицъ.

Третій методъ основанъ на склонности частицъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ прикладываться другъ другу въ палочки, длина которыхъ легко можетъ быть пэмѣрена; зная число склеившихся частицъ, отсюда не трудно найти радіусъ отдѣльной частицы.

По всеѣмъ тремъ методамъ Перрэнъ получилъ совпадающіе результаты и вывелъ, слѣдовательно, что законъ Стокса дѣйствителенъ и для такихъ маленькихъ частицъ, находящихся въ Броуновскомъ движеніи; поэтому онъ принимаетъ, что законъ этотъ можно примѣнять даже для частицъ молекулярныхъ размѣровъ.

Мы увидимъ сейчасъ, что первый и третій изъ использованныхъ Перрэнъ методовъ пригодны только для не слишкомъ малыхъ шарообразныхъ частицъ, для неосѣдающихъ коллоидныхъ растворовъ съ амикроскопическими частицами они не примѣнимы.

Зато второй методъ можетъ расчитывать на широкое примѣненіе: все дѣло сводится къ тому, чтобы найти подходящую для прилипанія частицъ къ стѣнкамъ пропорцію кислоты и защитнаго коллоида, не вызывающую коагуляціи. Но нужно убѣдиться сперва всегда-ли это возможно. Для коллоидныхъ растворовъ съ предполагаемымъ равномернымъ или почти равномернымъ распредѣленіемъ весьма малыхъ частицъ этотъ методъ излишенъ, но во всякомъ случаѣ, если бы онъ и давалъ возможность всеобщаго примѣненія, то онъ допускалъ бы точный подсчетъ лишь при отсутствіи опасеній, что величина частицъ при этомъ измѣняется.

Для опредѣленія числа n частицъ въ разныхъ слояхъ Перрэнъ дѣлалъ фотографическіе снимки на разныхъ высотахъ или, у частицъ съ радіусомъ $< 500 \mu$, для которыхъ фотографическій методъ не примѣнимъ, онъ прямо считалъ ихъ въ ультрамикроскопѣ, ограничивая поле зрѣнія и разбавляя растворъ съ тѣмъ расчетомъ, чтобы одновременно не было бы видно больше 5—6 частицъ. Наблюденія производились черезъ правильные промежутки времени, напр.,

каждыя 15 сек. и выводилось среднее изъ большого числа наблюдений (около 1000).

Такимъ способомъ онъ могъ вполне подтвердить законъ экспоненціального распредѣленія и въ среднемъ изъ полученныхъ результатовъ нашелъ величину N .

$$N = 70,5 \times 10^{22} \dots \dots \dots (\alpha).$$

Ошибки были весьма малы, несмотря на то, что въ различныхъ опытахъ масса частицъ колебалась отъ 1 до 40, разность плотностей частицъ и жидкости достигала отъ 1 до 4.7 и скорость разбавленія, какъ функція высоты частицъ, варіировала между 1 и 30.

Величина N , вычисленная по уравненію фанъ-деръ-Ваальса для одноатомныхъ молекулъ (аргона), единственно могущими считаться шарообразными, равна

$$N = 62 \times 10^{22}.$$

Совпаденіе почти полное, что особенно важно, если вспомнить, что N могло упасть до 0 въ случаѣ малой концентраціи и достигъ безконечности, если всѣ частицы осѣли бы на дно.

Изъ (α) можно вычислить среднюю энергію частицы:

$$w = \frac{3}{2} \frac{R T}{N} = 0,48 \cdot 10^{-13}$$

гдѣ

$$\frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N} = 1,77 \cdot 10^{-16}$$

представляетъ собой вторую универсальную константу.

Изъ формулы

$$N \cdot e = 96550 \text{ кулоновъ} = 29 \cdot 10^{13} \left\{ \begin{array}{l} U. E. S \\ C. G. S \end{array} \right.$$

получается величина заряда одного атома, которая служитъ третьей универсальной константой

$$e = 4,11 \cdot 10^{-10} C. G. S.$$

и вполне совпадаетъ съ экспериментально найденной Томсономъ и Вильсономъ.

Работы Шодезега.

53. Шодезегъ [С. R. 147. 1044. (1908)] работавшій съ точно такими же эмульсіями, какъ и Перрэнъ, измѣрялъ непосредственно средніе пути, пройденные частицами, и нашелъ, что величина длины ихъ согласно формулъ Эйнштейна обратно пропорціональна времени Δt , \sqrt{r} и $\sqrt{\eta}$.

Если вычислить при помощи найденныхъ значений для $\sqrt{\frac{1}{\Lambda^2}}$ константу N , получимъ:

$$N = 64 \cdot 10^{23}$$

величину, вполне согласующуюся съ числами, полученными совершенно различными способами Перрэнномъ и фанъ-деръ Ваальсомъ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

54. Описанныя выше экспериментальныя изслѣдованія, даютъ блестящее подтвержденіе кинетическихъ теорій и молекулярной гипотезы, полагаются на которую прежде казалось слишкомъ смѣлымъ.

Въ видѣ косвеннаго результата эти изслѣдованія подтвердили также законъ о равномъ распредѣленіи энергіи, на которомъ, какъ мы видѣли основаны всѣ теоріи; наконецъ, они дали возможность вычислить болѣе точно, чѣмъ прежде, константу N .

Далѣе, какъ замѣчаетъ Перрэнъ, мы можемъ обратно перейти отъ Броуновскаго движенія къ молекулярной гипотезѣ. Если мы въ какой-нибудь жидкости возбуждаемъ движеніе, то до тѣхъ поръ, пока вообще можно что-либо наблюдать, мы видимъ, что движенія частей жидкости не останавливаются, а становятся безпорядочнѣе и разсѣиваются все болѣе и болѣе неправильно съ образованіемъ болѣе мелкихъ частицъ жидкости. Броуновское движеніе суспендированныхъ въ жидкости частицъ показываетъ, что есть предѣлъ такой декоординаціи; въ самомъ дѣлѣ, если нѣкоторыя части остановятся, въ другихъ частяхъ въ тотъ же моментъ мы наблюдаемъ движенія, которыя объединя-

ются для того, чтобы вновь придать остановившимся частям новую скорость. А такъ какъ существуетъ равновѣсiе между декоординаціей и координаціей движеній, то нужно принять, что самі жидкости состоятъ изъ частицъ (молекулъ), которыя могутъ находиться относительно другъ друга въ любомъ движеніи, но внутри которыхъ разложеніе и разсѣяніе движенія уже невозможно.

Въ противоположность кинетическимъ теоріямъ Броуновскаго движенія, основной характеръ которыхъ заключается въ томъ, что частица разсматривается какъ однородная масса, съ той же одинаковой средней кинетической энергіей, какъ у молекулы и въ этомъ смыслѣ коллоидные растворы являются равнозначными суспензіямъ, иначе говоря, въ противоположность физической теоріи коллоидовъ возникла еще и другая, такъ называемая химическая точка зрѣнія.

О ней мы будемъ говорить впоследствии, теперь же замѣтимъ, что она не даетъ никакого пріемлемаго объясненія Броуновскаго движенія, для того чтобы пролить немного больше свѣта на нѣкоторыя свойства, она оставляетъ въ сторонѣ одно изъ важнѣйшихъ явленій, наблюдаемыхъ у коллоидныхъ растворовъ, которое, если отвергнуть кинетическое объясненіе, стоитъ въ противорѣчii съ основными принципами термодинамики.

Во всякомъ случаѣ, кинетическія и химическія теоріи не исключаютъ другъ друга.

Гораздо серьезнѣе кажется съ перваго взгляда другое возраженіе чисто экспериментальной природы. Осмотическое давленіе дисперсной системы, вычисленное на основаніи кинетическихъ теорій, зависитъ только отъ числа, а не отъ величины суспендированныхъ частицъ; у коллоидныхъ растворовъ поэтому, въ виду ихъ крайняго разведенія, оно очень мало. Однако высокія величины осмотическаго давленія, найденныя Дюкло и другими у коллоидныхъ растворовъ, казалось бы противорѣчатъ этому; но, какъ мы еще увидимъ, это возраженіе не имѣетъ подъ собой никакой почвы.

Замѣчаніе В. Оствальда („Grundr. d. Kolloidch“. 1 Auf. (1910) 445), что независимость скорости диффузiи отъ величины частицы, согласно кинетическимъ теоріямъ противорѣчила бы практикѣ, опровергается самимъ Остваль-

домъ въ другомъ мѣстѣ (I. с., стр. 187), а также формулой Эйнштейна

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6 \pi \eta r}$$

которая показываетъ отношеніе коэффициента диффузіи къ радиусу частицы.

ГЛАВА VII.

Осмотическое давленіе.

ДИФФУЗИЯ.

55. Въ дисперсной системѣ, въ которой частицы распределены не равномерно по всѣмъ направленіямъ, черезъ болѣе или менѣе продолжительное время наступаетъ полная равномерность. Въ этомъ и заключается явленіе диффузии.

Для объясненія этого явленія вполнѣ естественно привлечь Броуновское движеніе суспендированныхъ частицъ; но, принимая во вниманіе полную неправильность этого движенія, для того чтобы воспользоваться имъ для объясненія процесса диффузии, мы должны сдѣлать еще предположеніе, что существуетъ причина, соединяющая эти движенія и направляющая ихъ отъ участковъ высокой къ участкамъ малой концентраціи.

Опыты Жигмонди показали, что въ болѣе разбавленныхъ системахъ движеніе происходитъ медленнѣе чѣмъ въ концентрированныхъ, поэтому въ системѣ, въ которой концентрація не вездѣ одинакова, частицы, находящіяся въ участкахъ съ большей концентраціей, будутъ колебаться сильнѣе; отсюда и энергія, отъ которой зависитъ Броуновское движеніе, какого-бы характера она ни была, будетъ имѣть различную величину въ различныхъ областяхъ системы.

Согласно общему закону энергетики, въ замкнутой сплошной системѣ равновѣсіе наступаетъ только тогда, когда факторъ интенсивности распределенной въ системѣ энергіи имѣетъ во всѣхъ частяхъ системы одинаковую величину. Поэтому система, концентрація которой не равномерна, будетъ неустойчивой, и въ ней возникнутъ процессы,

стремящіеся возстановить равновѣсіе ихъ и въ нашемъ случаѣ, сдѣлать среднюю скорость частицъ во всѣхъ мѣстахъ постоянной или, иначе говоря уравнивать концентрацію. Это можетъ произойти лишь посредствомъ передвиженія частицъ изъ областей высшихъ концентрацій къ низшимъ, въ какомъ движеніи и состоитъ процессъ диффузіи.

Изъ зависимости скорости Броуновскаго движенія отъ величины частицъ слѣдуетъ, что скорость диффузіи будетъ увеличиваться съ возрастаніемъ степени дисперсности.

Это подтверждается по опытамъ Экенера [Ver. d. Wien. Akad. d. Wiss. 56. (2) 116. (1867)] тѣмъ фактомъ, что оптически однородные растворы кристаллоидовъ имѣютъ болѣе высокій коэффициентъ диффузіи, что коллоидные растворы, разложимые лишь подъ ультрамикроскопомъ, по Грэму обладаютъ весьма слабой способностью къ диффузіи и наконецъ, что видимыя въ микроскопъ или даже простымъ глазомъ дисперсныя системы замѣтно не диффундируютъ.

Къ тому же выводу приводитъ насъ, какъ мы видѣли уже, и кинетическая теорія дисперсныхъ системъ.

ОСМОЗЪ.

56. Представимъ себѣ двѣ части дисперсной системы съ разными концентраціями, отдѣленные другъ отъ друга полупроницаемой перепонкой, допускающей свободное прохожденіе дисперсіонной среды, но не дисперсныхъ частицъ.

Само собой понятно, что диффузія произойти не можетъ: тогда, какъ показываетъ опытъ, наступаетъ движеніе дисперсіонной среды черезъ перепонку по направленію къ болѣе концентрированной части, это и называется явленіемъ осмоса.

Конечный результатъ осмоса тотъ же, что и у диффузіи, а именно равенство концентрацій въ обѣихъ частяхъ системы, съ той только разницей, что онъ достигнутъ противуположнымъ путемъ.

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНІЕ.

57. Отъ перечисленныхъ выше методовъ и критеріевъ опредѣленія степени дисперсности весьма отличны тѣ;

которые основаны на расширеніи примѣненія ко всѣмъ дисперснымъ системамъ обычныхъ для кристаллоидовъ способовъ опредѣленія молекулярнаго вѣса, т. - е. осмометрическаго, криоскопическаго и тонометрическаго.

Производя при помощи водяного или ртутнаго столба давленіе на концентрированную часть системы, можно помѣщать проникновенію въ нее дисперсионной среды, причемъ на величину этого давленія можно смотрѣть какъ на мѣру интенсивности, съ которой концентраціи стремятся уравниваться. Когда концентрація одного участка равна нулю, иначе говоря, если дисперсная система соприкасается съ чистой дисперсионной средой, то давленіе, уничтожающее осмозъ, называется осмотическимъ давленіемъ дисперсной системы при данныхъ условіяхъ температуры и концентраціи.

Вслѣдствіе аналогіи, существующей между Броуновскимъ движеніемъ и диффузіей, а также тѣсной связи последней съ осмозомъ, можно ожидать, что степень дисперсности будетъ оказывать большое вліяніе на осмотическое давленіе.

Дѣйствительно опытъ показываетъ, что въ противоположность высокодисперснымъ и легкодиффундирующимъ системамъ т. е. кристаллоидамъ, имѣющимъ большія осмотическія давленія, у менѣе дисперсныхъ системъ, т. - е. коллоидныхъ растворовъ, у которыхъ диффузія, какъ мы видѣли почти равна нулю, эти давленія весьма мало замѣтны.

Многіе ученые занимались измѣреніями осмотическихъ давленій коллоидныхъ растворовъ напр. Пфефферъ (*Osmot. Untersuch. Leipzig 1877*). Тамманъ [*Mem. de l'Ac. de St. Pet. (7) 35. 169. (1887)*]. Пиктонъ и Линдеръ [*Journ. Chem. Soc. 63. 148. (1892)*]. Лайнбарджеръ [*Sillim. Am. Journ. (3) 43. 416. (1892)*], въ большинствѣ случаевъ съ цѣлью опредѣленія молекулярнаго вѣса коллоидовъ, но результаты этихъ опытовъ ненадежны и указываютъ только на очень высокіе молекулярные вѣса.

Работы, приведшія къ кинетической теоріи Броуновскаго движенія, приписываютъ и дисперснымъ системамъ осмотическое давленіе, вытекающее изъ движенія частицъ, къ которымъ примѣнимо извѣстное уравненіе газовъ. Однако

вычисляемые по этому уравнению величины осмотического давления коллоидных растворов лежат ниже доступных опытному наблюдению, почему и нельзя ничего сказать определенного о правдоподобности этих гипотезъ, которыя могут оправдывать свое существованіе лишь согласіемъ съ теоріей Эйнштейна и опытами Перрэна.

Одинъ фактъ говоритъ скорѣе противъ кинетической теоріи: коллоидные растворы обладаютъ правда очень малыми, но все же измѣрными осмотическими давлениями.

Нѣтъ надобности указывать, какую важность представляло бы знаніе осмотического давления коллоидовъ: оно было бы масштабомъ концентраціи коллоидныхъ растворовъ и позволило бы намъ поэтому сравнивать состоянія равновѣсія различныхъ коллоидовъ какъ между собою, такъ и съ другими растворенными веществами точно также, какъ мы по ступаемъ съ кристаллоидами и электролитами, у которыхъ осмотическое давленіе и электропроводность служатъ методами измѣренія концентраціоннаго равновѣсія, тѣмъ болѣе, что въ противоположность аналитическимъ методамъ ими можно пользоваться, не нарушая самого равновѣсія.

Поэтому, казалось бы, что у коллоидныхъ растворовъ легче измѣрять осмотическое давленіе, чѣмъ у кристаллоидовъ, потому что для нихъ легче подобрать полупроницаемую перепонку и сами давленія меньше; но новѣйшія изслѣдованія показали, что чрезвычайно трудно, даже почти невозможно, удалить изъ гидрозолей послѣдніе слѣды электролитовъ, тѣмъ болѣе, что со стороны многихъ химиковъ — между ними и Юрдисъ, утверждается, что эти слѣды необходимы для устойчивости гидрозолей.

Поэтому противъ найденныхъ величинъ, относимыхъ къ осмотическому давленію коллоидныхъ растворовъ, высказывалось возраженіе, что ихъ нужно приписывать присутствующимъ слѣдамъ электролитовъ; новыя изслѣдованія, произведенныя по этому поводу Старлингомъ, Лилли, Дюкло, Бильцомъ и Вегезакъ, Мальфитано дали въ среднемъ значительно болѣе низкія величины.

Изслѣдованія Дюкло.

58. Дюкло [С. R. 140. 1544. (1905)] въ свои изслѣдованія внесъ новую точку зрѣнія. Наблюдалось, что осмоти-

ческое давление есть мѣра взаимодействія между дисперсными частицами и дисперсионной средой, но это не даетъ еще права считать дисперсионной средой гидрозолей чистую воду.

Явленіе катафореза показываетъ, какъ мы видѣли, что въ дисперсной системѣ съ недиссоціированными частицами послѣднія несутъ электрическій зарядъ одинаковаго знака, появленіе котораго нужно отнести на счетъ электризаціи при соприкосновеніи. Такъ какъ системы электро-нейтральны, то Дюкло принимаетъ, что въ ближайшемъ сосѣдствѣ каждой частицы находятся группы ионовъ съ одинаковымъ зарядомъ противоположнаго знака. Весь комплексъ, образуемый частицей съ окружающими ее ионами, называютъ мицеллой, а электро-нейтральную жидкость въ которой взвѣшены мицеллы — интермицеллярной жидкостью.

Слѣдовательно, по Дюкло, дисперсионной средой нужно считать не чистую воду, а интермицеллярную жидкость. Поэтому для опредѣленія осмотическаго давления нужно въ качествѣ внѣшней жидкости употреблять не чистую воду, какъ это дѣлали прежніе изслѣдователи, а соответственную интермицеллярную жидкость.

Уже Старлингъ [Journ. of. Physiol. 24. 317. (1899)] пытался опредѣлить давление сыворотки по отношенію къ прожатому сквозь желатиновый фильтръ фильтрату и при концентраціи въ 1 проц. нашелъ давление въ 4 миллим. ртути. Аналогичнымъ образомъ и Дюкло [C. R. 140. 1544. (1905) Journ. Chim. Phys. 5. 40. (1907)] въ качествѣ осмотической ячейки бралъ мѣшочекъ изъ коллодія, черезъ который подъ давленіемъ фильтровался соответственный коллоидный растворъ, и полученный фильтратъ считалъ интермицеллярной жидкостью.

Условія опыта Дюкло заключались въ томъ, что коллоидный растворъ фильтровался черезъ перепонку коллодія и затѣмъ, послѣ того какъ внутренній растворъ и фильтратъ устанавливались на одномъ уровнѣ, выжидалось нѣкоторое время, пока не образовывался столбъ жидкости внутри мѣшочка изъ коллодія, послѣ чего снова продолжалось фильтрованіе подъ давленіемъ. Коллоидный растворъ внутри коллодія концентрировался до тѣхъ поръ

пока его осмотическое давленіе не становилось равнымъ внѣшнему.

Этимъ путемъ Дюкло получили величины большія $\frac{1}{3}$ атмосферы и въ нѣкоторыхъ случаяхъ оказавшіяся независимыми отъ концентраціи (прусская синь), тогда какъ въ другихъ быстро возраставшія съ концентраціей (окись желѣза). Напримѣръ въ одномъ опытѣ давленіе измѣнялось отъ 1 до 80, тогда какъ объемъ колебался между 18 и 1.

Противъ этихъ опытовъ возражалъ Лоттермозеръ [(*Zeitsch. f. Phys. Chem.* 60.451. (1907) 62.359. (1908)] указывая, что еще нельзя считать доказаннымъ, что фильтратъ представляетъ собой дѣйствительную интермиллярную жидкость, такъ какъ во время фильтрованія перепонка могла удерживать частицы электролитовъ; Дюкло отвѣтилъ на это, что утвержденія Лоттермозера не имѣютъ за собой такого обилія экспериментальнаго матеріала, которымъ пользовался Дюкло въ своихъ выводахъ.

Исследования другихъ экспериментаторовъ.

59. Мальфитано [(*C. R.* 142, 1418 (1906)], производившій по методу Дюкло измѣренія надъ гидратомъ окиси желѣза, полученнымъ гидролизомъ хлористаго желѣза, нашелъ, что содержаніе хлористаго водорода въ средѣ имѣетъ большое вліяніе на величину осмотическаго давленія и что, когда концентрація коллоида еще значительна, осмотическое давленіе можетъ сдѣлаться еле измѣримымъ. Изъ этого онъ заключаетъ, что истинныя осмотическія явленія мицелль слишкомъ слабы, чтобы быть измѣренными, и что они во всякомъ случаѣ маскируются побочными процессами.

Рейдъ [(*Journ. of Physiol.* 31.439 (1904)], работавшій по усовершенствованному методу Старлинга, надъ растворомъ гемоглобина нашелъ осмотическое давленіе въ 3.69 мм. ртутн, а у альбумина тщательная очистка вовсе уничтожила всякое осмотическое дѣйствіе.

Лилли [(*Amer. Journ. of Physiol.* 20. 127. (1907)] изучалъ вліяніе постороннихъ примѣсей на осмотическое давленіе органическихъ коллоидовъ; производя опытъ въ очень остроумныхъ условіяхъ, онъ былъ въ состояніи измѣрять

вызванное этими примѣсями парціальное давленіе. Этимъ путемъ онъ нашель, что неэлектролиты не измѣняютъ осмотического давленія, тогда какъ изъ электролитовъ нѣкоторые повышаютъ его, а другіе понижаютъ.

Въ новѣйшее время Бильць и Вегезакъ ([Zeit. f. phys. Ch. 58. 357. (1910)] производили измѣренія на бензопурпуринѣ, индиго, водной окиси желѣза, вольфрамовой кислотѣ и молибденовой сини при чемъ внѣшней жидкостью служила вода, а перепонкой коллодій. Изъ этихъ опытовъ выяснилось, что осмотическое давленіе постоянно падаетъ по мѣрѣ удаленія электролитовъ діализомъ и, приблизительно черезъ 400 часовъ, становится равнымъ нулю. Авторы заключаютъ, что этимъ путемъ невозможно достигъ постоянныхъ значеній осмотического давленія, въ силу чего необходимо вернуться къ методу Дюкло; возраженія Лоттермозера противъ послѣдняго остались бы въ силѣ, если бы Бильцу и Вегезаку не удалось установить, что перепонка не удерживаетъ электролитовъ.

ЗАКЛЮЧЕНІЕ

60. На основаніи предыдущаго нельзя сказать ничего положительнаго о величинѣ осмотического давленія коллоидныхъ растворовъ. Какимъ бы способомъ ни производились измѣренія его, многія побочныя обстоятельства, оказываются, сильно вліяютъ на него и учеть эти причины, какъ напр. возрастъ, а также цѣлый рядъ измѣненій и вліаній, которымъ данный коллоидъ уже подвергался ранѣе и которыя кратко называются „исторіей или кривой жизни коллоида“, не всегда представляется возможнымъ.

Особенно важнымъ является тотъ фактъ, что измѣренія даютъ рѣзко отличные результаты, смотря по тому, по отношенію къ какой жидкости происходитъ діализъ, будетъ ли то чистая вода, какъ это имѣетъ мѣсто у молекулярно дисперсныхъ системъ, или такъ называемая интермицеллярная жидкость, полученная фильтрованіемъ коллоидныхъ растворовъ сквозь перепонку изъ коллодія. Полученныя при помощи обоихъ методовъ, а особенно второго, величины превышаютъ значительно предѣлы, вычисляемые кинетическими теоріями, а это обстоятельство, какъ уже указыва-

лось, служило главнымъ возраженіемъ противъ этихъ теорій:

Но, принимая во вниманіе результаты, полученные при примѣненіи въ качествѣ дисперсіонной среды чистой воды, а также приблизительную невозможность полученія коллоидныхъ растворовъ вполне свободныхъ отъ независимыхъ, т. е. не связанныхъ съ частицами іоновъ, можно убѣдиться въ томъ, что различіе между опытными и теоретическими величинами вполне объяснимо и что полученнымъ результатамъ нельзя придавать общаго значенія. Исслѣдованія Бильца и Вегезака, показывающія, что продолжительный діализъ и почти полное послѣдовательное удаленіе іоновъ уничтожаютъ осмотическія свойства коллоидовъ, устраняютъ все сомнѣнія по этому поводу.

Что касается работъ, произведенныхъ по методу Дюкло, то съ экспериментальной стороны трудно что-либо возразить противъ нихъ, такъ какъ замѣчаніе Лоттермозера, относящееся къ гипотетической области, не имѣетъ никакого значенія, да кромѣ того оно и опровергнуто работами Бильца и Вегезака; предполагаемая разность между экспериментально найденными величинами и вычисленными по кинетической теоріи Броуновскаго движенія, основана, по нашему мнѣнію, на существенномъ недоразумѣніи въ самомъ опредѣленіи понятія осмотическаго давленія.

Дюкло считаетъ мицеллы дисперсными частицами; то что онъ опредѣляетъ какъ осмотическое давленіе, есть нечто иное, какъ мѣра взаимодействія между мицеллами и электронейтральной интермицеллярной жидкостью. По кинетическимъ теоріямъ, однако, осмотическое давленіе сохраняетъ свое первоначальное значеніе, какъ величина пропорціональная содержащейся въ единицѣ объема системы кинетической энергіи, зависящей отъ беспорядочнаго движенія находящихся въ системѣ частицъ. Исслѣдованія катафореза и эндосмоса показываютъ, что именно тѣ частицы, которыя производятъ Броуновское движеніе, заряжены электричествомъ; давленіе, которое производится движеніемъ такихъ заряженныхъ частицъ и есть то, которымъ занимаются кинетическія теоріи, это есть давленіе, измѣряющее живую силу частицъ, а не мицеллъ, ибо послѣднее не имѣло бы смысла, такъ какъ мицеллы нельзя разсматривать какъ движущуюся совокупность.

Въ этомъ пунктѣ и сосредоточено недоразумѣніе. Величина обозначаемая Дюкло, по нашему мнѣнію неправильно, „осмотическимъ давленіемъ“, которую слѣдовало бы называть скорѣе „мицеллярнымъ давленіемъ“, глубоко отличается отъ той, которую имѣетъ въ виду кинетическая теорія; поэтому нѣтъ ничего удивительнаго въ томъ, что обѣ величины отличаются другъ отъ друга.

Въ опредѣленіи понятія мицелль встрѣчаются нѣкоторыя неточности, и для избѣжанія недоразумѣній слѣдовало бы устранить ихъ. Какъ мы видѣли, каждая дисперсная частица суспензіи или коллоиднаго раствора является носителемъ электрическаго заряда, который измѣняется въ зависимости отъ природы и количества находящихся въ дисперсионной средѣ свободныхъ іоновъ и который поэтому долженъ быть приписанъ переменному числу тѣхъ іоновъ, которые находятся въ такомъ соединеніи съ частицей, что передвигаются вмѣстѣ съ ней. Эта совокупность составляетъ заряженную частицу и отъ Броуновскаго движенія такихъ частицъ единственно зависятъ явленія осмоса и диффузіи.

Вокругъ каждой частицы нужно признать существованіе комплекса іоновъ, нейтрализующихъ зарядъ ея, а потому и мѣняющихся по числу и природѣ въ зависимости отъ послѣдняго; кромѣ того, эти іоны постоянно возобновляются и до извѣстной степени независимы отъ частицы. Если бы этого не происходило, т.-е. если бы іоны были настолько тѣсно связаны съ частицей, что составляли бы съ ней электрически вполне нейтральный комплексъ, то, очевидно, явленія катафореза не имѣли бы мѣста.

Съ другой стороны, опыты Мальфитано съ фильтраціей водной окиси желѣза, полученной гидролизомъ хлористаго желѣза, показали, что интермицеллярная жидкость содержитъ не желѣзо, а хлористый водородъ, и что часть хлора находится въ мицеллахъ. При разбавленіи интермицеллярная жидкость отнимаетъ отъ мицелль нѣкоторое количество хлора; если же увеличивать концентрацію соляной кислоты, то мицеллы поглощаютъ часть хлора, чѣмъ и подтверждается наблюденный уже Дюкло фактъ, что одно и то же вещество распределяется между интермицеллярной жидкостью и мицеллами до тѣхъ поръ, пока не наступитъ равновѣсіе, измѣняющееся съ концентраціей. Отсюда становится понятнымъ,

въ какой степени измѣненія состава мицелль должнѣ со-
провождаться соотвѣтственными измѣненіями состава ча-
стицъ.

Поэтому въ коллоидной системѣ одновременно нахо-
дятся три рѣзко отличающихся группы іоновъ: во-первыхъ,
свободные іоны въ дисперсіонной средѣ; во-вторыхъ, тѣсно и
неизмѣнно связанные съ частицей іоны, обуславливающіе
ея зарядъ и, въ-третьихъ, нейтрализующіе іоны, образующіе
вмѣстѣ съ предыдущими вокругъ частицы двойной слой,
который, какъ видно изъ катафореза, постоянно разрывается
и возобновляется.

По выраженію Коттона, происходитъ постоянный об-
мѣнъ іоновъ между мицеллами и интермицеллярной жид-
костью, а также между самими мицеллами, который проис-
ходитъ еще до воздѣйствія электрическаго поля; послѣднее
только указываетъ намъ наличность такого обмѣна.

Другими словами, нейтрализующіе іоны суть ничто иное,
какъ свободные іоны временно связываемые частицами и
потому сохраняющіе почти полностью свою подвижность;
количество ихъ вокругъ мицелль тѣмъ больше, чѣмъ больше
свободныхъ іоновъ въ интермицеллярной жидкости и, какъ
мы уже видѣли, они, въ свою очередь, отчасти проявляютъ
осмотическое давленіе.

Изъ всего предыдущаго слѣдуетъ, что составъ мицелль
измѣняется каждый моментъ и стоитъ въ тѣсной связи съ
дисперсіонной средой, въ которой происходитъ постоянный
обмѣнъ іоновъ; составъ же самой частицы слѣдуетъ при-
знать постояннымъ и, при постоянствѣ состава и физиче-
скихъ свойствъ дисперсіонной среды, съ большой вѣроят-
ностью, отъ нея независимымъ. Поэтому опредѣленіе осмо-
тического давленія по отношенію къ нейтральной жидкости,
какъ это дѣлалъ Дюкло, можетъ дать нѣкоторыя указанія
о свойствахъ мицелль, но оно не можетъ сказать ничего о
тѣхъ механическихъ явленіяхъ въ коллоидныхъ растворахъ,
которыя зависятъ отъ частицъ, а не отъ мицелль. Высокія
величины осмотическаго давленія, полученныя Дюкло, по
всей вѣроятности должны быть приписаны находящимся въ
постоянномъ движеніи іонамъ мицелль.

За это предположеніе говорятъ и произведенные по
тому же методу опыты Мальфитано (ср. выше) и Рейда (ср.

выше), которые показывают, что величины осмотического давления убывают по мѣрѣ уменьшенія количества свободныхъ іоновъ во внутренней жидкости (причемъ также падаетъ и количество іоновъ, содержащихся въ мицеллахъ) и практически доходятъ до нуля, если растворъ предварительно подвергался діализу.

61. Все что было сказано объ измѣреніяхъ осмотического давления относится также къ опредѣленію пониженія точки плавленія и повышенія температуры кипѣнія.

Въ общемъ, найденныя величины такъ мало отличаются отъ присущихъ чистому растворителю, что невозможно рѣшить, обусловлены ли они коллоидомъ, слѣдами электролитовъ или, наконецъ, ошибками опыта. Последнее тѣмъ болѣе вѣроятно, что за невозможностью пользоваться болѣе концентрированными растворами изъ опасенія ихъ коагуляціи, получаются величины, близкія къ границѣ термометрической измѣряемости.

Что касается возможности опредѣленія молекулярнаго вѣса коллоидовъ на основаніи осмометрическихъ, криоскопическихъ и тонометрическихъ измѣреній, то новѣйшія ультрамикроскопическія изслѣдованія достаточно ясно показали, что она представляетъ собой безсмысленную задачу. Въ коллоидномъ растворѣ обычно находятся частицы самыхъ разнообразныхъ размѣровъ, начиная съ микроскопическихъ, вплоть до амикроскопическихъ, такъ что понятіе о молекулярномъ вѣсѣ теряетъ здѣсь всякій смыслъ.

Въ заключеніе нужно отмѣтить, что у настоящихъ суспензій осмотическое давление, а также измѣненія точекъ плавленія и кипѣнія абсолютно равны нулю.

ВТОРАЯ ЧАСТЬ.

Измѣненіе состоянія дисперсныхъ системъ.

ГЛАВА VIII.

Н о а г у л я ц і я .

ОБЩІЯ ЗАМѢЧАНІЯ ОБЪ ИЗМѢНЕНИИ СОСТОЯНІЯ.

62. Главными характерными признаками дисперсной системы служатъ степень дисперсности, т.-е. удѣльная поверхность дисперснаго вещества и распредѣленіе частицъ въ объемѣ. Измѣненія этихъ признаковъ, иначе говоря, измѣненія степени дисперсности и пространственнаго распредѣленія частицъ, названныя Паули вообще „измѣненіями состоянія“ дисперсныхъ системъ, представляютъ собой особыя явленія, которыя намъ предстоитъ разсмотрѣть.

Замѣтимъ съ самаго начала, что всѣ возможные измѣненія состоянія могутъ быть собраны въ четыре группы.

1. Измѣненіе степени дисперсности и послѣдующее измѣненіе распредѣленія частицъ.

2. Измѣненіе распредѣленія частицъ съ послѣдующимъ измѣненіемъ степени дисперсности.

3. Измѣненіе степени дисперсности.

4. Измѣненіе только распредѣленія частицъ.

Первые два процесса, наиболѣе важные для насъ, практически совпадаютъ, но съ теоретической точки зрѣнія необходимо различать, который изъ нихъ первичный. Обѣ группы могутъ быть далѣе раздѣлены на два подотдѣла, смотря по тому происходитъ ли переходъ отъ однороднаго распредѣленія къ неоднородному въ сопровожденіи уменьшенія степени дисперсности или наоборотъ переходъ отъ неоднороднаго распредѣленія къ однородному сопровождается увеличеніемъ степени дисперсности. Первый процессъ представляетъ собой осажденіе, которое въ зависимости отъ при-

роды системы, въ которой оно происходитъ, обозначается особыми названіями (седиментація, свертываніе, коагуляція); второй заключается въ раствореніи.

Пропуская здѣсь диссоціированныя, т.-е. молекулярно дисперсныя системы, описаніе которыхъ входитъ въ область обычной физической химіи, постараемся познакомиться съ этими процессами у другихъ дисперсныхъ системъ, коллоидныхъ растворовъ и суспензій.

ОБЩІЯ ЗАМѢЧАНІЯ О КОАГУЛЯЦИИ.

63. Какъ уже упомянулось раньше, для коллоидныхъ растворовъ характерно, что подь вліяніемъ внѣшнихъ силъ правильно распределенныя частицы собираются въ большіе агрегаты и въ нѣкоторыхъ случаяхъ отдѣляются отъ главной массы растворителя, увлекая часть заключенной жидкости, или въ другихъ случаяхъ образуютъ почти твердый агрегатъ въ объемѣ равномъ первоначальному объему раствора.

Этотъ фактъ былъ извѣстенъ еще Грэму, который рассматривалъ результатъ процесса какъ превращеніе коллоида въ новую нерастворимую форму, названную имъ въ отличіе отъ предыдущаго коллоиднаго раствора или золя—гелемъ. По аналогіи съ извѣстной давно реакціей у альбумина, этотъ процессъ стали вообще называть коагуляціей, а факторъ вызывающій ее, въ широкомъ смыслѣ коагуляторомъ.

Коагулированный осадокъ въ значительной степени отличается отъ обыкновенныхъ осадковъ: послѣдніе кристалличны, тогда какъ первый сохраняетъ губчатый видъ, такъ что на поверхности даже при самыхъ большихъ увеличеніяхъ нельзя распознать элементовъ плоскостей; поэтому поверхность коллоидныхъ осадковъ чрезвычайно велика и имѣетъ измѣнчивую и весьма сложную форму. У нѣкоторыхъ коллоидовъ петли губчатой массы развиты до такой степени, что могутъ заключать въ себѣ всю жидкость, какъ это имѣетъ мѣсто напр. у кремне-кислоты и желатинны.

I.

КОАГУЛЯЦИЯ ОТЪ ПРИБАВЛЕНІЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВЪ.

64. Смотря по роду коагуляціи, а также по характеру

обуславливающихъ ее факторовъ различаютъ разнообразныя случаи коагуляціи. Такъ прибавленіе электролитовъ у большинства гидрозолей вызываетъ коагуляцію, но по отношенію къ этому коагулирующему фактору различныя коллоиды относятся до такой степени различно и характерно, что на основаніи этого коллоиды можно раздѣлить на двѣ группы.

Одни коагулируются даже малѣйшими количествами солей, причемъ процессъ обычно необратимъ, другіе наоборотъ гораздо менѣе чувствительны къ дѣйствию электролитовъ и коагуляція у нихъ обыкновенно обратима.

Коллоиды первой группы, къ которымъ относятся гидрозолы металловъ называются неустойчивыми, тогда какъ входящія во вторую, напр., альбуминъ, желатина, носятъ названіе устойчивыхъ.

Въ болѣе широкомъ смыслѣ къ первой группѣ принадлежатъ почти все неорганическія коллоиды, ко второй органическія. Замѣчательная особенность явленій коагуляціи заключается въ томъ, что даетъ возможность отличать ихъ отъ осажденій, вызываемыхъ обмѣннымъ измѣненіемъ состава. Но нужно еще избѣгать слѣдующей ошибки; количество прибавленной соли можетъ быть очень мало въ сравненіи съ объемомъ осадка, но масса послѣдняго обыкновенно относительно тоже мала. Во всякомъ случаѣ отношеніе массы соли къ массѣ осадка оказывается всегда меньше 1%,

Тотъ же самый результатъ получается и тогда, если масса прибавленной соли приблизительно равна массѣ осадка, какъ это наблюдается у устойчивыхъ гидрозолей: въ этихъ случаяхъ находящаяся надъ осадкомъ жидкость содержитъ почти все количество прибавленной соли. Поэтому можно сказать, что съ возможной ошибкой въ 1% осадокъ имѣетъ тотъ же составъ, что и вещество, находившееся прежде въ дисперсномъ состояніи.

Въ дѣйствительности же анализъ съ достовѣрностью показалъ, что осадокъ всегда содержитъ нѣкоторое количество коагулирующей соли; въ какой мѣрѣ измѣняется отъ этого составъ геля, мы разсмотримъ далѣе.

Спрингъ [Bull. Ac. Roy. Belg. (3). 38. 483. (1900)] наблюдалъ, что по прибавленіи электролитовъ происходятъ два хорошо отличимыхъ процесса: сначала высокодисперсныя частицы собираются въ большія хлопья (флокуляція) и за-

тѣмъ подѣ вліяніемъ силы тяжести хлопья осѣдаютъ на дно (седиментація). Оба процесса происходятъ съ разными скоростями и вполнѣ независимы другъ отъ друга, такъ что какъ будто, не имѣетъ смысла говорить вообще о скорости коагуляціи. Однако надо помнить, что оба процесса имѣютъ неодинаковое значеніе, и что главный моментъ коагуляціи заключается въ измѣненіи степени дисперсности.

Для полной характеристики этого явленія нужно имѣть возможность найти кривую зависимости измѣненія степени дисперсности отъ времени, но прямое опредѣленіе этой зависимости экспериментально не выполнимо, а методы основанные на измѣреніи внутренняго тренія не позволяютъ слѣдить въ отдѣльности за скоростью обонхъ частичныхъ процессовъ.

Сравнительно болѣе пріемлемыми оказываются тѣ методы, по которымъ степень дисперсности опредѣляется или интенсивностью помутнѣнія или стадіей коагуляціи, при которой частички больше не проходятъ черезъ данный фильтръ, или, наконецъ, непосредственно оптическимъ путемъ. Во всякомъ случаѣ почти всѣ попытки опредѣленія скорости коагуляціи не дали никакого результата за исключеніемъ опытовъ Дрегера и Ганзена (1907) надъ альбуминомъ. Имъ удалось найти, что скорость коагуляціи, измѣряемая по степени помутнѣнія, слѣдуетъ приблизительно закону Ньютона.

КОАГУЛЯЦІЯ НЕУСТОЙЧИВЫХЪ ГИДРОЗОЛЕЙ.

65. Явленіе коагуляціи неустойчивыхъ гидрозолей извѣстно съ давнихъ поръ и имъ занимались многіе физики напр. Спрингъ, Шульде, Гарди, Перрэнъ и многіе другіе.

Для того, чтобы электролитъ могъ произвести коагуляцію, необходимо, чтобы концентрація его по отношенію къ массѣ гидрозоля превышала извѣстный минимумъ, называемый электролитическимъ порогомъ. Эта предѣльная величина у нѣкоторыхъ электролитовъ весьма мала, у другихъ же; менѣе энергично дѣйствующихъ, она больше. При концентраціяхъ ниже электролитическаго порога, какъ показали Фрейндлихъ (1903), даже послѣ продолжительнаго времени не наступаетъ никакой коагуляціи, наоборотъ, выше этого

предѣла коагуляціонная способность растеть параллельно увеличенію концентраціи и при концентраціяхъ, значительно превышающихъ предѣльную, оказывается независимой отъ концентраціи [Бехгольдъ. *Zeitschr. f. phys. Ch.* 48. 385 (1904)].

Сравненіе величинъ электролитическаго порога показываетъ, что различныя соли обладаютъ различной коагулирующей способностью. Изученіе этого замѣчательнаго факта привело Шульце (1882) къ формулировкѣ закона, подтвержденнаго впоследствии многочисленными изслѣдователями.

Если черезъ CA обозначить составъ электролита, въ которомъ C будетъ катиономъ, а A —аниономъ, то коагулирующая способность этого электролита по отношенію къ данному коллоиду зависитъ только отъ аніона или только отъ катиона, но никогда не отъ обоихъ вмѣстѣ, и быстро возрастаетъ соотвѣтственно повышенію значности активнаго іона. Этимъ объясняется, что коагулирующая способность разныхъ солей, обладающихъ одинаковымъ активнымъ іономъ, по отношенію къ данному коллоиду одинакова.

Мѣрой коагулирующей способности Шульце принимаетъ обратную концентрацію въ граммомолекулахъ въ литрѣ, отвѣчающую электролитическому порогу. Такъ, напримѣръ, для гидрозоя сѣрнистаго мышьяка коагулирующая способность какой-нибудь соли зависитъ отъ катиона, а не отъ аніона, и производящія одинаковое дѣйствіе концентраціи находятся въ слѣдующемъ отношеніи:

$$C_1 : C_2 : C_3 = 350 : 20 : 1$$

при чемъ значками 1, 2 и 3 обозначены валентности іоновъ.

Дюкло (*Thèse. Paris 1904*) возражалъ противъ такого способа измѣренія коагулирующей способности на томъ основаніи, что дѣйствительная концентрація соли не отвѣчаетъ прибавленному количеству. Если напр., къ коллоидному раствору желѣзо-синеродистой мѣди, полученной изъ какой-нибудь мѣдной соли съ желѣзо-синеродистымъ калиемъ, прибавить сѣрно-кислаго алюминія, то алюминій тотчасъ же замѣститъ калий, и находящееся въ моментъ коагуляціи въ растворѣ количество соли не будетъ больше четверти прибавленнаго. По мнѣнію самого Дюкло это замѣ-

чаніе не касается солей съ очень слабой коагулирующей способностью, но съ нимъ приходится считаться при оцѣнкѣ результатовъ опытовъ съ другими солями.

Во всякомъ случаѣ, такъ какъ намъ еще неизвѣстно, въ чемъ состоитъ собственно процессъ коагуляціи, то мы и не располагаемъ пока лучшими методами измѣренія дѣйствія различныхъ электролитовъ.

Исслѣдованія надъ коагулирующей способностью.

ПРАВИЛО ГАРДИ.

66. При изслѣдованіи вліянія коагулирующаго іона Гарди [Proc. Roy. Soc. London 66. 110 (1899)] удалось сдѣлать важный выводъ, что радикаль, которому принадлежитъ коагулирующая способность, двигается въ электрическомъ полѣ въ направленіи обратномъ движенію коллоида. Поэтому передвигающіеся къ катоду положительные коллоиды осаждаются щелочами, тогда какъ отрицательные выпадаютъ отъ прибавленія кислотъ, при чемъ осадокъ оказывается или нейтральнымъ или заряженнымъ противоположно коллоиду.

Работы Фрейндлиха [Zeit. f. phys. Chem. 44. 129 (1903)] и другихъ вполне подтвердили эти выводы, извѣстные подъ именемъ правила Гарди.

Сперва Пиктонъ и Линдеръ [Journ. Chem. Soc. 67. 63 (1895)], а затѣмъ и Гарди (l. c.) наблюдали, что у различныхъ растворовъ, кислотныхъ или щелочныхъ, обладающихъ одинаковой коагулирующей способностью, электропроводность также одинакова, и наоборотъ. Это обстоятельство необходимо приводитъ къ заключенію, что коагулирующая способность даннаго рода іоновъ зависитъ исключительно отъ количества ихъ.

Фрейндлихъ, Бехгольдъ и другіе наблюдали кромѣ того, что въ то время какъ іоны противоположнаго знака вызываютъ коагуляцію, одноименные іоны, наоборотъ вообще повышаютъ устойчивость гидрозоя. А такъ какъ коагулирующая способность каждаго іона тѣмъ больше, чѣмъ больше его скорость переноса, то этимъ и объясняется преобладающее дѣйствіе іоновъ H' и OH' .

Опыты Перрэна [Journ. d. Chim. Phys. 3.50 (1905)] подтвердили результаты предшественниковъ и въ частности

показали далѣ, что коагуляція неустойчивыхъ отрицательныхъ гидрозолей различными кислотами вызывается растворами содержащими одинаковое количество іоновъ H^+ . Совершенно аналогично и у положительныхъ неустойчивыхъ гидрозолей коагуляція различными щелочами наступаетъ отъ прибавленія растворовъ, содержащихъ одинаковое количество іоновъ OH^- .

Присутствіе іоновъ H^+ стабилизируетъ положительные, присутствіе OH^- отрицательные коллоиды, но другой какой-нибудь положительный іонъ отличный отъ H^+ , и даже поливалентный, не въ состояніи защитить положительный коллоидъ отъ осажденія іонами OH^- ; точно также и кромѣ OH^- ни одинъ другой даже поливалентный отрицательный іонъ не защищаетъ отрицательный коллоидъ отъ осажденія іонами H^+ . Кромѣ того коагулирующая способность іоновъ H^+ и OH^- гораздо сильнѣе, чѣмъ у всѣхъ другихъ однозначныхъ и многозначныхъ іоновъ. Очевидно процессъ коагуляціи находится подъ вліяніемъ также и другихъ факторовъ, напр., гидролиза (Спрингъ, Бредигъ, Бехгольдъ) и скорости диффузіи іоновъ, однако еще до сихъ поръ не удалось выяснитъ это вліяніе.

Гёберъ и Гордонъ [Beitr. z. Chem. Phys. 5. 432. (1904)] изучали коагулирующую способность смѣсей электролитовъ и пришли къ интересному результату, что въ смѣсяхъ эквивалентныхъ іоновъ дѣйствіе отдѣльныхъ іоновъ суммируется, тогда какъ въ смѣсяхъ іоновъ различной валентности общее дѣйствіе меньше суммы отдѣльныхъ, такъ что въ этомъ случаѣ приходится предположить существованіе антагонистическаго вліянія.

Наконецъ, Спрингъ [Bull. Ac. Roy. Belg. (3) 38. 483. (1900)] и Фрейндлихъ [Zeitschr. f. phys. Chem. 44. 143 (1903)] наблюдали, что скорость, съ которой производится прибавленіе электролита, имѣетъ большое вліяніе на концентрацію, необходимую для полнаго осажденія. Въ общемъ, эта концентрація тѣмъ больше, чѣмъ медленнѣе прибавляется электролитъ, что производитъ впечатлѣніе, будто гидрозоль нѣкоторымъ образомъ привыкаетъ къ коагулирующему дѣйствію (Фрейндлихъ).

Это явленіе представляетъ собой частный случай общаго свойства устойчивыхъ коллоидовъ, которое можно на-

звать способностью привыканія къ воздѣйствію химическихъ и физическихъ агентовъ; она встрѣчается главнымъ образомъ у органическихъ коллоидовъ, и болѣе глубокое изученіе этого явленія, особенно въ связи съ изслѣдованіемъ соответствующей біологической приспособляемости, было бы, несомнѣнно чрезвычайно интересно.

Вліяніе концентраціи электролита на коагуляцію не всегда такъ просто, какъ изложено въ предыдущемъ: Вехгольдъ, Нейссеръ, Фридеманъ и въ послѣднее время Бектонъ и Шафферъ наблюдали, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ съ повышеніемъ концентраціи электролита скорость коагуляціи измѣняется, причемъ образуются два максимума, между которыми находится область отсутствія осажденія. Это наблюденіе очень важно, но нужно замѣтить, что это явленіе наступаетъ лишь у легко гидролизирующихся солей съ многовалентными іонами.

Вліяніе концентраціи.

67. Бóльшая или меньшая устойчивость коллоидныхъ растворовъ по отношенію къ дѣйствію электролитовъ находится въ зависимости отъ концентраціи самихъ растворовъ.

Бехгольдъ [Zeit. f. phys. Chem. 48. 385. (1904)] нашелъ, что ниже опредѣленной предѣльной концентраціи коллоида коагуляція почти не наступаетъ даже при продолжительномъ дѣйствіи электролита. Съ другой стороны Фрейндлихъ наблюдалъ, что концентрація электролита необходимая для коагуляціи гидрозоя трехсѣрнистаго мышьяка или гидрата окиси желѣза, съ повышеніемъ концентраціи коллоида должна быть увеличена.

Между этими двумя предѣлами необходимо должна находиться промежуточная концентрація гидрозоя, устойчивость которой минимальна т. - е. при которой минимальная концентрація электролита вызываетъ коагуляцію.

Параллелизмъ между правилами коагуляціи и правилами электризаціи вольшихъ поверхностей.

68. Сопоставляя существующіе законы электризаціи большихъ поверхностей съ вышеизложенными правилами коагуляціи, мы найдемъ между ними замѣчательный парал-

лелизмъ, на который впервые обратилъ вниманіе Перрэнъ [Journ. d. Chim. Phys. 3. 85. (1904)].

Въ самомъ дѣлѣ:

Въ ионизированныхъ жидкостяхъ

происходить электризація образуются коллоидные ра-
тѣль при соприкосновеніи. створы.

Прибавленіе одноосновныхъ кислотъ

къ водному раствору уси- къ положительному гидро-
ливаетъ зарядъ положи- золю дѣлаетъ его болѣе ус-
тельныхъ поверхностей, ос- тойчивымъ и, наоборотъ,
лабляетъ зарядъ отрица- осаждаетъ отрицательные
тельныхъ и даже сообщ- коллоиды. Осадокъ можетъ
щаетъ имъ положитель- имѣть зарядъ противопо-
ный зарядъ. ложный первоначальному
заряду частицъ.

Всѣ одноосновныя кислоты при равной концентраціи іона водорода производятъ одинаковое дѣйствіе; слѣдовательно, этотъ іонъ представляетъ собой активную часть.

Для іона OH^- , характеризующаго основанія, можно привести совершенно аналогичное сопоставленіе. Кромѣ того:

Прибавленіе многовалентныхъ іоновъ

уменьшаетъ зарядъ всякой даже при слабой concentra-
противоположно заряженной ціи осаждаетъ коллоиды про-
поверхности. тивоположнаго знака.

Это воздѣйствіе возрастаетъ съ концентраціей

и можетъ привести къ об- и осадокъ въ нѣкоторыхъ
ращенію заряда. случаяхъ можетъ обладать
зарядомъ, противополож-
нымъ заряду частицъ.

Въ общемъ, дѣйствіе іона возрастаетъ съ его валентностью. Точно также и одновалентные іоны при соответствующей концентраціи могутъ

понизить зарядъ всякой вызвать коагуляцію колло-
противоположнозаряженной ида.
поверхности.

Отличныя отъ H и OH и даже многовалентные іоны
не увеличиваютъ заряда не защищаютъ коллоиды

одинаково заряженной по-
верхности.

одинакового знака отъ коа-
гуляціи противоположнозаря-
женными іонами.

Такимъ образомъ, такъ какъ коагуляція отвѣчаетъ пониженію заряда, а стабилизированіе—повышенію его, то изъ приведенной аналогіи можно заключить, что коагуляція всегда есть послѣдствіе уменьшенія заряда частицъ; и наличность заряда частицъ служитъ необходимымъ условіемъ устойчивости неустойчивыхъ гидрозолей.

Это правило было уже провозглашено Гарди, который утверждалъ, что коагуляція вообще характеризуется пониженіемъ заряда частицъ и что, поэтому, максимумъ неустойчивости находится въ изоэлектрической точкѣ. Однако это правило не совсѣмъ справедливо: въ нѣкоторыхъ случаяхъ дѣйствительно наблюдается совпаденіе максимума коагуляціи съ минимумомъ заряда, но въ другихъ этотъ минимумъ не наступаетъ или превосходится.

Гарди наблюдалъ также, что достаточно минимальныхъ количествъ лимонной кислоты, чтобы вызвать коагуляцію коллоиднаго гидрата окиси желѣза и измѣнить направленіе катафореза; а изъ опытовъ Перрэна вытекаетъ, что, какъ уже указывалось, въ нѣкоторыхъ случаяхъ осадокъ, вмѣсто того, чтобы быть нейтральнымъ, оказывается заряженнымъ одноименно съ осаждающимъ іономъ.

Итакъ, у неустойчивыхъ коллоидовъ мы должны различать два рода электрическаго осажденія, первый, когда максимумъ неустойчивости лежитъ въ изоэлектрической точкѣ и второй, когда не наблюдается этого совпаденія. Впослѣдствіи мы увидимъ, какое теоретическое значеніе имѣетъ такое дѣленіе.

КОАГУЛЯЦІЯ УСТОЙЧИВЫХЪ КОЛЛОИДОВЪ.

69. Какъ мы видѣли выше, значительно большая устойчивость многихъ коллоидныхъ растворовъ, имѣющихъ и другія общія свойства, по отношенію къ коагулирующему дѣйствию растворовъ нейтральныхъ солей, заставила соединить ихъ въ опредѣленную группу подъ спеціальнымъ названіемъ устойчивыхъ коллоидовъ.

Работы Панума (1852) и Вирхова (1854) надъ изолированіемъ и очисткой альбумина, привели къ открытію, что это

вещество осаждается большими количествами нейтральных солей. Въ частности изслѣдованія Гофмейстера (1887—88) и его учениковъ, Гарнака (1881), Постернака (1901), Паули (1902—1906), Спиро (1903—1905), Галеотти (1904), Гёбера (1907), показали въ послѣдствіи съ очевидностью, что явленіе это здѣсь гораздо сложнѣе, чѣмъ у гидрозолей металловъ. Въ то время, какъ у послѣднихъ процессъ необратимъ, у устойчивыхъ коллоидовъ, смотря по природѣ электролита, онъ можетъ быть и обратимымъ и необратимымъ; въ связи съ этимъ обстоятельствомъ находятся различныя особенности и закономерности.

Осажденіе при прибавленіи нейтральныхъ солей.

РЯДЪ ГОФМЕЙСТЕРА.

70. Альбуминоиды, камеди, крахмаль, желатина, пептоны и другія органическія соединенія въ водныхъ растворахъ находятся въ явно коллоидномъ состояніи, но осаждаются нейтральными солями съ трудомъ. Часто необходимо прибавить до 15% соли, большая часть которой однако остается въ растворѣ, и лишь незначительное количество увлекается осадкомъ.

Процессъ коагуляціи по изслѣдованіямъ Гофмейстера [Arch. f. exp. Path. 24. 247. (1887). 25. 1. (1888)] обладаетъ существенно динамической природой, потому что, если онъ уже разъ начался, то для полного осажденія недостаточно прибавленія малыхъ количествъ соли и коагуляція новой порціи коллоида требуетъ соотвѣтственнаго количества соли.

Поэтому, смотря по концентраціи осаждающей соли, процессъ коагуляціи протекаетъ болѣе или менѣе медленно, доходитъ или не доходитъ до конца, и не представляется возможнымъ, какъ у неустойчивыхъ коллоидовъ, опредѣлить минимальную концентрацію, за предѣлами которой всегда наступаетъ коагуляція. Правильнѣе было бы различать двѣ концентраціи: одну, при которой процессъ беретъ свое начало, и другую, весьма отличную отъ первой, при которой коагуляція доходитъ до конца.

Эти величины находятся въ зависимости отъ природы даннаго коллоида и бываютъ тѣмъ меньше, чѣмъ больше концентрація коллоида, т.-е. здѣсь существуетъ отношеніе обратное тому, которое наблюдается у неустойчивыхъ кол-

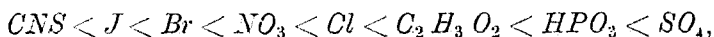
лондовъ. Въ общемъ коагуляція происходитъ тѣмъ легче, чѣмъ меньше степень дисперсности системы [Венцъ. Zeitschr. f. Biol. 22. 1. (1886)].

Спрингъ показалъ, что коагуляція альбумина заключается въ образованіи двухъ слоевъ, изъ которыхъ каждый содержитъ воду, альбуминъ и осаждающую соль, но въ различныхъ пропорціяхъ. Кромѣ того весьма важенъ тотъ фактъ, что при нагрѣваніи отношеніе между водой и солью въ осадкѣ остается постояннымъ, но измѣняется количество соли по отношенію къ альбумину.

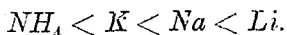
Особенно характерна зависимость между коагулирующей способностью соли и природой ея іоновъ, открытая впервые Гофмейстеромъ и впоследствии подробно изученная Паули [Arch. f. ges. Physiol. 78. 315. (1899), Постернакомъ (Ann. de l'Inst. Pasteur 15. 85. (1901)] и Гёберомъ [Beitr. z. Chem. Phys. 11. 35. (1907)].

Въ этомъ случаѣ коагуляція не зависитъ, какъ у неустойчивыхъ коллоидовъ, отъ іоновъ одного знака, но оба іона соли дѣйствуютъ одновременно и независимо другъ отъ друга. Поэтому коагуляція нейтральными солями имѣетъ аддитивный характеръ, слагающійся изъ суммы дѣйствій отдѣльныхъ іоновъ (Гофмейстеръ).

Опытъ показалъ далѣе, что для коллоидовъ съ ясно выраженной щелочной реакціей коагулирующая способность аніоновъ возрастаетъ въ слѣдующемъ порядкѣ:



а катионовъ:



Это такъ называемые ряды Гофмейстера, имѣющіе большое значеніе для измѣненій состоянія коллоидовъ, а также и для молекулярныхъ растворовъ; это значеніе еще болѣе увеличилось въ новѣйшее время, съ тѣхъ поръ какъ Постернакъ, Паули и Гёберъ показали, что у коллоидныхъ растворовъ съ кислой реакціей оба ряда располагаются въ обратномъ порядкѣ.

При почти нейтральной реакціи растворовъ эта послѣдовательность становится неправильной при чемъ отдѣль-

ные члены мѣняютъ свое положеніе. Такіе неправильные ряды нужно разсматривать, какъ переходную ступень между двумя основными, приложимыми къ растворамъ опредѣленной реакціи.

Исслѣдованія Паули.

71. Паули, изучая коагулирующее дѣйствіе различныхъ іоновъ, нашелъ, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ іоны, вмѣсто того чтобы вызывать коагуляцію, задерживаютъ ее и служатъ какъ бы растворителями, такъ что дѣйствіе соли или смѣси солей является результатомъ двухъ взаимно противоположныхъ дѣйствій.

Какъ мы уже указывали, процессъ коагуляціи устойчивыхъ коллоидовъ обыкновенно обратимъ, т.-е. при діализѣ или разбавленіи системы осадокъ вновь растворяется. Кроме того обратимость уменьшается при долгомъ соприкосновеніи осадка съ дисперсіонной средой.

Первоначальная обратимость, а также независимое дѣйствіе отдѣльныхъ іоновъ рѣзко отличаютъ этотъ типъ коагуляціи отъ коагуляціи неустойчивыхъ коллоидовъ, но существенное различіе между обоими процессами выступаетъ еще ярче благодаря тому, что прибавленіемъ нейтральныхъ солей Паули удалось коагулировать электрически нейтральный альбуминъ. Этотъ фактъ указываетъ, что образованіе осадка непременно и существенно не связано съ процессами электрической природы: это вполне согласуется съ тѣмъ обстоятельствомъ, что у устойчивыхъ коллоидовъ катафорезъ выраженъ въ весьма слабой степени, такъ какъ сравнительно съ неустойчивыми коллоидами частицы ихъ обладаютъ минимальнымъ зарядомъ.

Однако, если такимъ частицамъ придать сильный зарядъ, напр., прибавленіемъ H^+ или HO^- или, наконецъ, многовалентныхъ іоновъ, то можно ожидать, что онѣ постепенно начнутъ обнаруживать характерныя особенности коагуляціи неустойчивыхъ коллоидовъ, а именно: необратимость, большую чувствительность по отношенію къ минимальнымъ количествамъ солей и дѣйствіе іоновъ одинаковаго знака.

Дѣйствительно, Паули нашелъ, что постепеннымъ по-

вышениемъ кислотнаго характера раствора альбумина можно дойти до такой точки, при которой прибавленіе нейтральныхъ солей вызываетъ необратимую коагуляцію.

Эффекту, вызываемому кислотой, совершенно аналогично дѣйствіе прибавленія къ нейтральному или щелочному раствору альбумина солей щелочно земельныхъ металловъ, іоны которыхъ двувалентны. Коагуляція происходитъ или подъ вліяніемъ самихъ солей или при послѣдующемъ прибавленіи щелочныхъ солей. Въ этомъ случаѣ сохраняется независимость дѣйствія отдѣльныхъ іоновъ, но зато измѣняется порядокъ аніоновъ, въ то время, какъ порядокъ катионовъ не нарушается и коагуляція становится необратимой.

Наконецъ, прибавленіе къ подкисленному раствору альбумина даже малыхъ количествъ солей щелочно земельныхъ металловъ приводитъ къ необратимой коагуляціи.

Коагуляція прибавленіемъ солей тяжелыхъ металловъ.

72. Когда осаждающая соль принадлежитъ тяжелому металлу, то аналогія между коагуляціей устойчивыхъ и неустойчивыхъ коллоидовъ становится полной.

Въ этомъ случаѣ, на основаніи работъ Гарнака, Галеотти и Паули, коагуляція необратима и вызывается малѣйшими количествами соли, что вполне отвѣчаетъ высокимъ дезинфицирующимъ и ядовитымъ свойствамъ солей ртути, свинца, серебра и мѣди.

Кромѣ того коагуляція зависитъ только отъ катионовъ, т.е. отъ металлическихъ іоновъ, а не отъ аніоновъ, и необходимая для коагуляціи концентрація соли возрастаетъ съ повышеніемъ концентраціи коллоиднаго раствора.

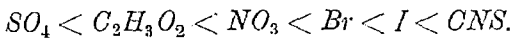
Здѣсь также наблюдается явленіе зонъ, которое заключается въ томъ, что при постепенномъ повышеніи концентраціи наступаютъ максимумы и минимумы коагуляціи: осадокъ, образующійся при опредѣленныхъ концентраціяхъ, растворяется вновь отъ прибавленія соли или альбумина; въ этомъ случаѣ, конечно, процессъ коагуляціи не дѣлается обратимымъ, ибо полученный новый растворъ отличается отъ предыдущаго.

Кромѣ того найдено, что зоны, въ которыхъ не происходитъ коагуляція, тѣмъ уже, чѣмъ выше концентрація альбумина. Упомянутыя аналогіи основаны очевидно на

томъ обстоятельствъ, что соли тяжелыхъ металловъ всегда сильно гидролизированы, а потому богаты іонами H^+ ; которые, какъ мы видѣли, особенно способны сообщать коллоиднымъ частицамъ сильный зарядъ.

Прибавленіе кромѣ солей тяжелыхъ металловъ еще нейтральныхъ солей усложняетъ процессъ, такъ напр. Паули нашель, что при слабыхъ концентраціяхъ Zn (0,005*n*) нейтральныя соли противодѣйствуютъ коагуляціи, въ то время какъ при большихъ (4*n*), наоборотъ, облегчаютъ ее.

Такое стабилизирующее или коагулирующее дѣйствіе при данномъ катионѣ зависитъ отъ аніона и возрастаетъ согласно ряду Гофмейстера



При промежуточныхъ концентраціяхъ Zn нейтральныя соли дѣйствуютъ разнo, въ зависимости отъ условій и, по видимому, довольно сложнымъ образомъ.

Эти явленія представляютъ особый интересъ, такъ какъ въ этомъ случаѣ коагуляція при помощи солей тяжелыхъ металловъ, сама по себѣ во многихъ отношеніяхъ аналогичная осажденію неустойчивыхъ коллоидовъ, въ свою очередь находится въ связи съ коагуляціей нейтральными солями.

ВЗАИМОДѢЙСТВІЕ КОЛЛОИДОВЪ

Взаимная коагуляція коллоидовъ

73. Пиктонъ и Линдеръ [Journ. Chem. Soc. 71. 568 (1897)] въ 1897 г. наблюдали впервые, что нѣкоторыя коллоидно-растворенныя органическія вещества осаждаютъ другъ друга, причемъ оказалось, что это наступаетъ тогда, когда соотвѣтственныя дисперсныя частицы заряжены противоположно. Лоттермозеръ [Anorg. Kolloide (Stuttgart, 1901) 76] подтвердилъ это наблюденіе, и Вильцъ [Ber. 37. 1905. (1904)], посвятившій обширныя изслѣдованія этому вопросу, показалъ, что противоположность зарядовъ служить необходимымъ условіемъ наступленія коагуляціи, которая идетъ до конца лишь при опредѣленномъ отношеніи количествъ обѣихъ дисперсныхъ частей.

Говоря точнѣе, при приливаніи къ какому-нибудь коллоидному раствору другого, способнаго коагулировать первый, въ первый моментъ не наблюдается никакого измѣненія, затѣмъ начинается осажденіе, которое въ опредѣленной точкѣ становится полнымъ, дальнѣйшее приливаніе ослабляетъ коагуляцію до тѣхъ поръ, пока коллоидъ снова не растворится.

Другими словами, для каждой пары коллоидовъ, способныхъ реагировать другъ съ другомъ, существуетъ опредѣленное отношеніе количествъ ихъ, составляющее optimum коагуляціи одного подъ вліяніемъ другого. Нарушеніе этого отношенія въ ту или другую сторону влечетъ за собой уменьшеніе или даже исчезновеніе осадка, причемъ находящаяся надъ гелемъ жидкость содержитъ оба коллоида въ формѣ золей.

Необходимо замѣтить, что это явленіе напоминаетъ зоны при осажденіи электролитами неустойчивыхъ коллоидовъ или альбумина солями тяжелыхъ металловъ.

Спрингъ наблюдалъ, что у солей торія, желѣза и алюминія относительная способность коагулированія гидрозолей сѣрнистыхъ мышьяка и сурьмы равна присущей соответственнымъ коллоиднымъ гидратамъ окисей, хотя соли и дѣйствуютъ нѣсколько болѣе энергично; этотъ фактъ представляетъ значительный теоретическій интересъ.

Бекстонъ и Тигъ [Zeitschr. f. phys. Chem. 57. 47. 67. 76. (1907); 60. 469. 489. (1908)] показали, какую громадную роль при коагуляціи играетъ степень дисперсности. Смѣшеніе двухъ коллоидныхъ растворовъ съ высокой степенью дисперсности въ опредѣленномъ отношеніи приводитъ къ полному осажденію обоихъ, тогда какъ при низкой степени дисперсности полное осажденіе ни при какихъ количествахъ невозможно.

Виллицеръ [Wiener Ber. 113. 1159. (1904)] при помощи теоретическихъ разсужденій пришелъ къ выводу, что полная коагуляція наступаетъ тогда, когда количественное отношеніе обоихъ коллоидовъ равно обратному отношенію ихъ зарядовъ, отвѣчающихъ единицѣ массы. Правильность этого вывода была подтверждена опытнымъ путемъ, причемъ опредѣленіе зарядовъ производилось при помощи предположенія, что они пропорціональны количеству осаждающихъ іоновъ,

увлекаемыхъ осадкомъ. Если, по крайней мѣрѣ, одинъ изъ коллоидовъ-органическое соединеніе, то явленіе взаимной коагуляціи значительно усложняется. Вслѣдствіе того, что взаимное осажденіе обладаетъ электрической природой, то причину такой сложности нужно искать въ электрическихъ свойствахъ устойчивыхъ коллоидовъ; къ этимъ свойствамъ принадлежить амфотерный характеръ такихъ коллоидовъ, такъ какъ, въ зависимости отъ кислой или щелочной природы дисперсной среды, они могутъ быть положительными или отрицательными, а также чрезвычайно малая величина зарядовъ, которые еще обнаруживаются катодфорезомъ.

Защитное дѣйствіе устойчивыхъ коллоидовъ.

74. Устойчивые коллоиды оправдываютъ свое названіе не только по отношенію къ коагулирующему дѣйствию электролитовъ: будучи прибавлены въ сравнительно небольшихъ количествахъ къ неустойчивымъ коллоидамъ, они обладаютъ способностью придавать послѣднимъ большую устойчивость.

Это свойство наблюдалось впервые Жигмонди, а затѣмъ Майеромъ и Лоттермозеромъ [Journ. f. prakt. Chem. (2). 6: 241. (1897)] у гидрозоя серебра въ присутствіи слѣдовъ альбумина. Лобри де-Брейнь [Rec. Trav. Chim. Pays. Bas. 19. 236. (1900)] впослѣдствіи воспользовался стабилизирующимъ дѣйствиемъ желатины для полученія въ устойчивомъ видѣ многихъ неорганическихъ коллоидовъ и Лоттермозеръ (Über anorg. Kolloide, 50), обобщивъ эти результаты, показалъ, что прибавленіе очень устойчивыхъ коллоидовъ какъ, напр., альбумина, клея и т. д., защищаетъ неустойчивые коллоиды отъ коагулирующаго дѣйствія электролитовъ.

Этимъ свойствомъ часто пользовались для полученія и продолжительнаго храненія многихъ необходимыхъ для опытовъ гидрозолей; дѣйствительно, въ то время, какъ большая часть неорганическихъ коллоидовъ устойчива только при чрезвычайно малыхъ концентраціяхъ, въ присутствіи защитныхъ коллоидовъ ихъ можно получать даже при весьма высокихъ концентраціяхъ. Такъ, напр., стабилизированные лизальбиновой кислотой гидрозоль серебра по Паалю содержать до 90% серебра.

Замѣчательнѣе тотъ фактъ, что у такихъ стабилизированныхъ коллоидовъ многія свойства остаются неизмѣненными, напр. каталитическое дѣйствіе, присутствующее нѣкоторымъ изъ нихъ.

Числа золота Жигмонди.

75. Заслужою Жигмонди [Zeitschr. f. anal. Chem. 40. 697. (1902)] служить изслѣдованіе, посвященное количественному опредѣленію различія въ стабилизирующей способности разныхъ защитныхъ коллоидовъ. Для этой цѣли онъ пользовался краснымъ гидрозолемъ золота, содержащимъ отъ 0,0053 до 0,0058% золота и растворомъ хлористаго натрія съ концентраціей 100 гр. на 900 см.³ воды. Количество миллиграммовъ защитнаго коллоида, уже недостаточное для предотвращенія коагуляціи 10 см.³ гидрозоля золота отъ прибавленія 1 см.³ раствора поваренной соли, что показывается отсутствіемъ измѣненія краснаго цвѣта гидрозоля въ лиловый, названо Жигмонди числомъ золота испытываемаго защитнаго коллоида.

Можно привести таблицу этихъ чиселъ, принадлежащихъ важнѣйшимъ коллоидамъ:

Желатина	0,005	—	0,01
Русскій клей	0,005	—	0,01
Германскій клей	0,005	—	0,01
Казеинъ		—	0,01
Яичный альбуминъ	0,15	—	0,25
Гуммиарабикъ	0,1	—	0,4
Декстринъ	6	—	12
Пшеничный крахмалъ	10	—	20
Картофельный крахмалъ	25		
Тростниковый сахаръ	∞		

Работы Мюллера и Артманна [Öesterr. Chem. Ztg. 7. 149. (1904)] показали, что, какъ и слѣдовало ожидать, защитное дѣйствіе различныхъ коллоидовъ будетъ измѣняться въ томъ же порядкѣ, если вмѣсто гидрозоля золота взять какой-нибудь другой неорганической коллоидъ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, какъ показываютъ изслѣдованія Кюферта надъ кремнекислотой и Бильца надъ гид-

розоломъ гидрата окиси цирконія, и неорганическіе коллоиды способны производить значительное стабилизирующее дѣйствіе.

КОАГУЛЯЦІЯ СУСПЕНЗІЙ.

76. Суспензія, полученная встряхиваніемъ очень мелкаго порошка съ водой, можетъ сохраняться, не осѣдая на дно, очень продолжительное время и безъ всякаго измѣненія проходить черезъ фильтръ, а оптическая неоднородность ея, какъ и у коллоидныхъ растворовъ, устанавливается лишь наиболѣе чувствительными методами, напр. феноменомъ Тіндала. Вмѣстѣ съ тѣмъ, какъ и у коллоидныхъ растворовъ, прибавленіе электролитовъ вызываетъ быстрое осѣданіе частицъ, собирающихся въ большія хлопья.

Это явленіе было извѣстно уже давно: еще Шеереръ наблюдалъ, что суспензіи кварца и смолы осаждаются не только отъ прибавленія кислотъ, но и отъ дѣйствія растворовъ солей, напр. фосфорнокислаго натрія, квасцовъ и мѣднаго купороса. Аналогичные результаты получили Шульце (1866), Шлѣзингъ (1870), изслѣдовавшій важную роль морскихъ солей при осажденіи составныхъ частей рѣчныхъ водъ, Майеръ (1879), Эбелль (1883) и Барусъ (1886), доказавшій, что осаждающее дѣйствіе присуще только электролитамъ.

Наиболѣе обстоятельными работами въ этомъ направленіи мы обязаны Бодлендеру [Jahrb. d. Miner. 2. 147 (1893)] который подтвердилъ, что неэлектролиты не производятъ никакого дѣйствія, тогда какъ электролиты осаждаютъ суспензіи лишь при концентраціи, превосходящей извѣстный предѣлъ; кромѣ того, оказалось, что коагулирующая способность электролитовъ измѣняется параллельно электропроводности.

Наконецъ, Гарди [Proc. Roy. Soc. London 66. 110. (1900)] нашель, что суспензіи мастика подчиняются правиламъ, открытымъ имъ у неустойчивыхъ коллоидовъ, а именно, что осаждающая способность электролита постоянно зависитъ отъ того іона, который въ электрическомъ полѣ передвигается въ направленіи, обратномъ движенію суспендированныхъ частицъ.

Спрингъ [Rec. Trav. Chim. Pays. Bas. 19. 204. (1900)], работавшій также съ суспензіями мастика, подтвердилъ правило Гарди и Шульце (стр. 101); въ осадкѣ же ему всегда приходилось находить слѣды металла осаждающей соли.

Въ отличіе отъ результатовъ Баруса, Гарди и Спринга, Квинке [Ann. d. Phys. 7. 57. (1902)] удалось найти, что осаждающая способность какой-нибудь соли зависитъ единственно отъ природы и концентраціи суспензіи, причемъ активными оказались и неэлектролиты.

Бехгольдъ и Шафферъ [Zeitschr. f. Phys. Chem. 48. 385. (1904)] подтвердили наблюденія Спринга на суспензіяхъ мастика и сообщили, что тѣ же законы дѣйствительны и для бактерій съ той только разницею, что валентность іоновъ незначительно вліяетъ на порогъ осажденія.

Бекстонъ и Тигъ [Zeitschr. f. phys. Chem. 60. 489. (1908)] также показали, что у бактерій наблюдается явленіе зонъ съ одной только важной особенностью, что во второй зонѣ осажденія происходитъ обращеніе заряда, такимъ образомъ у нихъ существуетъ изоэлектрическая точка, вблизи которой коагуляція достигаетъ максимума.

Наконецъ, по работамъ Мюллера, Бехгольда и Фиккендея, аналогія между неустойчивыми коллоидами и суспензіями заключается въ томъ, что послѣднія могутъ быть предохраняемы отъ коагуляціи защитнымъ дѣйствіемъ устойчивыхъ коллоидовъ.

77. Въ видѣ вывода изъ упомянутыхъ изслѣдованій нужно отмѣтить, что, такъ какъ дѣйствіе электролитовъ на неустойчивые коллоиды и на суспензіи почти тождественно, невозможно отличать эти два класса дисперсныхъ системъ единственно на основаніи явленій коагуляціи. Это не значитъ, что степень дисперсности не оказываетъ вліянія на послѣднюю, но это вліяніе ограничивается лишь деталями процесса и не распространяется на общія закономерности.

II.

КОАГУЛЯЦІЯ ПОДЪ ВЛІЯНІЕМЪ ИЗМѢНЕНІЯ КОНЦЕНТРАЦІИ.

КОАГУЛЯЦІЯ ПРИ ИСПАРЕНІИ.

78. Во всѣхъ случаяхъ, когда коллоидный растворъ теряетъ дисперсионную среду испареніемъ при обыкновенной температурѣ, получается гель. Однако, хотя конечный результатъ всегда одинъ и тотъ-же, свойства образовавшагося геля различны и зависятъ отъ природы коллоида.

У первой группы коллоидовъ, образуемой гидрозолями металловъ и сѣрнистыхъ соединенийъ металловъ, процессъ коагуляціи необратимъ и совершается быстро, механическія суспензіи ведутъ себя вполне аналогично.

У коллоидныхъ растворовъ кремнекислоты и гидратовъ окисей металловъ, какъ показали исчерпывающія изслѣдованія Фанъ-Беммелена, потеря воды происходитъ постепенно и непрерывно. Въ первыхъ стадіяхъ высыхания процессъ обратимъ, т.-е. прибавленіе воды приводитъ снова къ образованію гидрозоля, въ особенности если вода содержитъ слѣды стабилизирующихъ электролитовъ; съ потерей же всей воды гель становится необратимымъ.

Совершенно иначе ведутъ себя органическіе коллоиды. Испареніе ихъ растворовъ приводитъ къ образованію аморфной полутвердой массы, съ водой дающей снова гидрозоль т.-е. въ этомъ случаѣ процессъ вполне обратимъ.

На основаніи характера осажденія при высыханіи коллоиды можно раздѣлить на два класса, къ первому принадлежатъ такіе, у которыхъ процессъ необратимъ или только отчасти обратимъ; ко второму—такіе у которыхъ онъ всегда обратимъ (Жигмонди). Нужно обратить вниманіе на то, что къ послѣднимъ относятся именно тѣ коллоиды, которые названы нами устойчивыми.

Кромѣ того, было сдѣлано наблюденіе, что примѣсь устойчивыхъ коллоидовъ къ неустойчивымъ, не только защищаетъ послѣдніе отъ дѣйствія электролитовъ, но превращаетъ коагуляцію при испареніи въ обратимый процессъ.

КОАГУЛЯЦИЯ ПРИ ЦЕНТРОФУГИРОВАНИИ.

79. Концентрирование коллоиднаго раствора и сопровождающая его коагуляция можетъ производиться кромѣ испаренія также энергичнымъ центрофугированіемъ.

Въ этомъ случаѣ сперва выдѣляются болѣе грубыя частицы, такъ что центрофугированіемъ можно изъ раствора послѣдовательно получать осадки равновеликихъ частицъ постепенно уменьшающихся размѣровъ. Прибавляя къ такимъ осадкамъ воду, можно обратно получить рядъ коллоидныхъ растворовъ съ строго равномерными частицами.

СУСПЕНЗИИ И ЭМУЛЬСИИ.

80. Осажденія при помощи электролитовъ и путемъ удаленія дисперсионной среды представляютъ собой два единственныхъ общихъ процесса коагуляціи.

Мы видѣли, что по отношенію къ первому коллоиды можно подраздѣлить на устойчивыя и неустойчивыя, по отношенію ко второму—на обратимыя и необратимыя. Но группы, получаемыя на основаніи одной или другой классификаціи, всегда остаются тѣми же самыми и суспензіи въ обоихъ случаяхъ аналогичны неустойчивымъ коллоидамъ; въ силу этого послѣднимъ мы и дадимъ названіе суспензидовъ.

Съ другой стороны, устойчивыя коллоиды по своимъ свойствамъ весьма схожи съ эмульсіями, т.-е. со смѣсями двухъ нерастворимыхъ другъ въ другъ жидкостей и особенно съ подробно изученными Фридендеромъ и Ротмундомъ смѣсями жидкостей, находящихся, вблизи критической точки; поэтому устойчивыя коллоиды можно называть также эмульсидами.

Такимъ образомъ дисперсныя системы могутъ быть подраздѣлены на два класса: одинъ, въ который входятъ неустойчивыя коллоиды и суспензіи, обозначаемый для краткости—классомъ системъ (*S*), и другой, къ которому принадлежатъ устойчивыя коллоиды и эмульсии, и который обозначимъ классомъ системъ (*E*).

Характерными признаками системы (*S*) будутъ: неустойчивость по отношенію къ коагулирующему дѣйствию электролитовъ, интенсивность электрическихъ свойствъ вообще,

и катафореза въ частности, и необратимость осадковъ, получающихся при увеличеніи концентраціи.

Кромѣ того чистыя суспензіи и неустойчивые коллоиды оптически неоднородны, частицы ихъ находятся въ энергичномъ броуновскомъ движеніи а поверхностное натяженіе и внутреннее треніе системъ мало отличается отъ дисперсіонной среды.

Системы (*E*) наоборотъ, сравнительно устойчивы по отношенію къ электролитамъ, за исключеніемъ тяжелыхъ металловъ, электрическія явленія, какъ катафорезъ и т. д., у нихъ почти отсутствуют и осадки при концентрированіи обратимы: внутреннее треніе, само по себѣ большее чѣмъ у чистой дисперсіонной среды, значительно измѣняется съ сравнительно малыми измѣненіями температуры и концентраціи: при пониженіи температуры и повышеніи концентраціи оно увеличивается и въ послѣднемъ случаѣ гораздо быстрее, чѣмъ сама концентрація.

Напр. при пониженіи температуры съ 31° до 20° внутреннее треніе воды увеличивается на 18% , тогда какъ у раствора желатинны это повышение въ тѣхъ же предѣлахъ температуры достигаетъ 1000% . У раствора агарь-агари при повышеніи концентраціи отъ 0 до 5% , внутреннее треніе принимаетъ значенія, лежація между отвѣчающими чистой водѣ и твердому тѣлу.

Ислѣдованія Оствальда, Гольде и Бека надъ чистыми эмульсіями, а Фридендера и Ротмунда надъ смѣсями жидкостей, находящихся около критической точки, показали, что и эти системы ведутъ себя аналогично устойчивымъ коллоидамъ.

Въ противоположность системамъ (*S*) системы (*E*) при взбалтываніи въ присутствіи газовъ образуютъ довольно устойчивыя пѣны. Въ оптическомъ отношеніи особенность ихъ заключается въ томъ, что онѣ въ большинствѣ случаевъ опалесцируютъ и въ ультрамикроскопѣ частицы ихъ, даже при равенствѣ размѣровъ, гораздо труднѣе видны чѣмъ частицы суспензидовъ, такъ что уже при не особенно высокой степени дисперсности растворы кажутся однородными.

Отсюда слѣдуетъ, что у системъ (*E*) разность показателей преломленія дисперсіонной среды и дисперснаго ве-

щества гораздо меньше чѣмъ у системъ (S). У эмульсий это объясняется тѣмъ, что онѣ состоятъ изъ смѣси жидкостей; аналогія между эмульсіями и эмульсондами заставила нѣкоторыхъ ученыхъ, какъ В. Оствальда и П. П. фонъ-Веймарна принять, что у эмульсондовъ дисперсныя частицы находятся также въ жидкомъ состояніи.

Существенное различіе между суспензонадами и эмульсондами заключалось бы по этому предположенію въ томъ, что первые содержатъ дисперсныя частицы въ твердомъ видѣ, тогда какъ частицы вторыхъ жидки.

Вскорѣ мы увидимъ, что и другія экспериментальныя данныя подтверждаютъ правильность такой гипотезы.

81. Резюмируя все сказанное объ общихъ процессахъ коагуляціи коллоидовъ можно составить слѣдующую схематическую таблицу.

Суспензонды.

Эмульсонды.

Коагуляція электролитами.	Необратимая электрическая коагуляція.	сѣ максимумомъ въ изоэлектрической точкѣ.	Коагуляція нейтральныхъ или слабо кислыхъ или слабо щелочныхъ коллоидовъ въ началѣ обратима.
		сѣ максимумомъ въ не-изоэлектрической точкѣ.	Коагуляція сильно подкисленныхъ Н-іонами коллоидовъ необратима.
Коагуляція концентрированіемъ.	необратима у гидрозолей металловъ и сѣрнистыхъ металловъ.	частью обратима у гидрозолей гидратовъ окисей металловъ и силикатовъ щелочныхъ металловъ.	всегда обратима.

Напомнимъ еще разъ, что, когда количество электролита или концентрація коллоида достигли опредѣленной величины, необратимые процессы всегда происходятъ быстро и непосредственно, въ то время какъ обратимые протекаютъ постепенно и переходъ изъ золя въ гель совершается черезъ цѣлый рядъ полутвердыхъ промежуточныхъ стадій.

ГЛАВА IX.

Набуханіе и желатинированіе.

82. Измѣненія состоянія, которыми мы теперь займемся, присущи такимъ коллоидамъ, которые, при концентрированіи растворовъ, образуютъ совершенно обратимые или только отчасти обратимые гели; характерная особенность этихъ измѣненій состоянія заключается въ томъ, что они состоятъ въ постепенномъ и непрерывномъ переходѣ изъ начальнаго состоянія въ новое равновѣсіе, зависящее отъ температуры и плотности пара дисперсионной среды въ окружающемъ пространствѣ; съ измѣненіемъ этихъ физическихъ величинъ переходъ совершается самостоятельно.

Такия измѣненія состоянія отличаются отъ коагуляціи эмульсиондовъ при концентрированіи, съ которой они во многомъ схожи, въ двухъ существенныхъ пунктахъ. Съ одной стороны, хотя по окончаніи процесса степень дисперсности и измѣняется, но зато равномерное распредѣленіе въ пространствѣ остается неизмѣненнымъ, а съ другой различіе состоитъ въ томъ, что коллоидъ не переходитъ изъ жидкаго въ твердое состояніе или наоборотъ, такъ какъ наступающее равновѣсіе представляетъ собой среднюю ступень между гидрозолемъ и гидрогелемъ; такое среднее состояніе коллоида обозначаютъ специальнымъ терминомъ студня.

Исслѣдованія Фанъ-Беммелена.

83. Исслѣдуя химическій составъ гидрогелей гидратовъ окисей кремнія, цинка, алюминія и желѣза, Фанъ-Беммеленъ [Ver. 11. 2232 (1878); 13, 1466. (1880)] нашелъ, что содержаніе воды въ нихъ зависитъ отъ совершенно определенныхъ условій температуры и влажности окружающей

среды. Гидраты, потерявшіе воду при испареніи, поглощаютъ ее вновь изъ влажнаго воздуха до тѣхъ поръ, пока послѣ продолжительнаго времени, иногда нѣсколькихъ недѣль, не установится нѣкоторое равновѣсіе: количество поглощаемой воды зависитъ въ значительной степени отъ молекулярныхъ измѣненій, которымъ подвергался гель при нагрѣваніи.

Дальнѣйшіе опыты фанъ-Беммелена [Landw. Versuchsstation 35. 69. (1888)] показали, что гель дѣйствительно находится въ равновѣсіи съ окружающимъ его водянымъ паромъ, и что равновѣсіе это зависитъ отъ давленія и температуры. Отсюда можно было заключить, что такіе гели не могутъ быть принимаемы за гидраты въ химическомъ смыслѣ, какъ это дѣлалось другими, такъ какъ отношеніе воды къ веществу, находящемуся въ состояніи геля, мѣняется съ измѣненіемъ внѣшнихъ условій.

Для отличія гидрогелей отъ обыкновенныхъ гидратовъ фанъ-Беммеленъ назвалъ ихъ адсорбціонными соединеніями, чтобы показать этимъ, что вода связана въ нихъ силой, отличающейся отъ химическаго сродства. Эта связь тѣмъ слабѣе, чѣмъ больше количество воды, содержащееся въ гелѣ.

Постепеннымъ измѣненіемъ содержанія воды въ нѣкоторыхъ геляхъ фанъ-Беммелену удалось придти къ такимъ концентраціямъ, которыя отвѣчали опредѣленному молекулярному составу и были устойчивы въ извѣстныхъ предѣлахъ температуры и давленія, въ этомъ случаѣ можно было допустить существованіе истинныхъ химическихъ гидратовъ. Изъ работъ фанъ-Беммелена и Клобби [Rec. trav. Chim. Pays Bas 7. 118 (1888)] вытекаетъ, что напр. гидратъ окиси желѣза, полученный какимъ-либо путемъ и считавшійся до тѣхъ поръ истиннымъ гидратомъ, въ сущности ничто иное, какъ соединеніе неопредѣленнаго состава окиси желѣза съ водой; кристаллическій же гидратъ образуется лишь въ особыхъ условіяхъ.

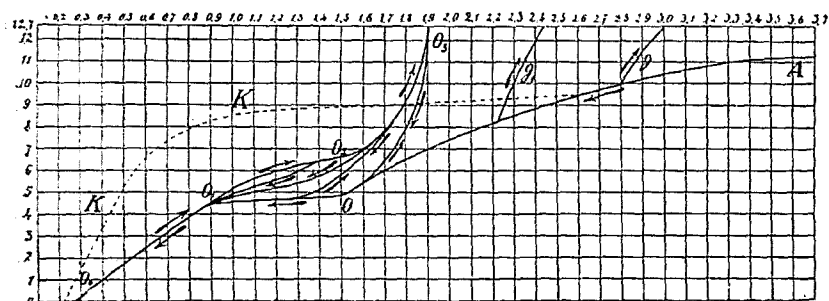
84. Для выясненія природы связи воды дисперснымъ веществомъ въ гидрогеляхъ фанъ-Беммеленъ [Zeitsch. f. anorg. Chem. 13. 233. (1896)] произвелъ полное и систематическое изслѣдованіе гидратаци и дегидратаци гидрогеля кремне-кислоты.

По этимъ изслѣдованіямъ оказалось, что коагуляція и процессъ обратный ей — набуханіе — связаны переходнымъ

ступенями и что вода, адсорбируемая гелемъ, удерживается не только на поверхности, но проникаетъ и въ массу. При высыхании скорость дегидратации и плотность пара надъ гелемъ уменьшаются, тогда какъ при набухании объ эти величины непрерывно увеличиваются. Количества поглощенной или потерянной воды большей частью зависятъ отъ превращеній, которымъ первоначально подвергался данный коллоидъ.

Точная картина общаго теченія обоихъ процессовъ получается экспериментальнымъ опредѣленіемъ изотермъ, т.-е. кривыхъ плотностей пара какъ функціи содержанія воды, потому что изъ послѣднихъ видно, насколько процессы непрерывны и обратимы.

Изотерма, приведенная на фиг. 14 демонстрируетъ слѣдующія важныя явленія. Дегидратация протекаетъ по



фиг. 14.

кривой AOO_1O_0 : въ части AO она непрерывна но необратима; гидратация, начинающаяся съ любой точки дуги AO происходитъ по кривымъ g, g_1, \dots ; кривизна AOO_1O_0 по отношенію къ оси x мала, иначе говоря сравнительно малыя измѣненія плотности пара вызываютъ сильныя измѣненія содержанія воды, это особенно ясно въ части OO_1 , гдѣ кривая приближается къ горизонтальной линіи. Въ то-же время прозрачный гель съ точки O начинаетъ мутнѣть, становится сперва бѣлымъ какъ фарфоръ и наконецъ непрозрачнымъ какъ мѣлъ; въ точкѣ O_1 начинается обратный процессъ, и гель снова становится прозрачнымъ. Начиная гидратацию съ какой-нибудь точки отрѣзка OO_1 замѣтимъ, что она не будетъ обратимой, начальная точка достигается другимъ окружнымъ путемъ. Наконецъ за предѣлами точки

O_1 кривая дегидратации сильноѣе наклоняется къ оси x и изотерма приближается къ прямой, весь участокъ O_1O_0 обратимъ.

Резюмируя данныя, мы можемъ сказать: вдоль AO процессъ совершенно не обратимъ; между O и O_1 гель находится какъ бы въ стационарномъ состояніи, и изъ каждой точки промежутка OO_1 можно вернуться обратно, хотя и околнымъ путемъ; наконецъ отъ O_1 до O_0 гель становится болѣе устойчивымъ и процессъ вполне обратимъ.

Необратимые отрѣзки суть такіе, по которымъ процессъ протекаетъ гетеродромно, т.-е. въ этой области одной и той же плотности пара отвѣчаютъ различныя содержанія воды. Такое явленіе до нѣкоторой степени аналогично магнитному гистерезису.

Работая съ коллоиднымъ гидратомъ окиси желѣза фанъ-Беммеленъ получилъ подобные же результаты. Всѣ изслѣдованія его приводятъ къ выводу, что въ коллоидныхъ геляхъ вода не связана химически въ постоянныхъ отношеніяхъ, но образуетъ адсорбціонныя соединенія, составъ которыхъ постепенно мѣняется съ колебаніями температуры, плотности пара среды и молекулярнаго строенія самого коллоида. Опытъ показалъ далѣе, что эти выводы могутъ быть приложены къ гелямъ эмульсиондовъ.

ЯВЛЕНИЕ НАБУХАНІЯ.

85. Только что разсмотрѣнный процессъ гидратации гидрогелей представляетъ собой частный случай болѣе общаго явленія, такъ называемаго набуханія.

Различныя твердыя вещества, органическія и неорганическія (въ особенности первыя) обладаютъ способностью при прикосновеніи съ водой или какой-нибудь другой жидкостью переходить въ состояніе эмульсионнаго геля. Изслѣдованіе этого давно извѣстнаго явленія весьма важно какъ для физиологій, такъ и для многихъ отраслей промышленности, какъ то: ткацкаго и красильнаго дѣла, фабрикаціи клея, фотографіи, производства взрывчатыхъ веществъ и т. д., потому что всѣ онѣ имѣютъ дѣло съ веществами, обладающими указанной способностью. Многіе ученые изучали это явленіе, но прежде чѣмъ перейти къ описанію характер-

ныхъ особенностей его, необходимо дать ему точное опредѣленіе.

Согласно Гофмейстеру [(Archiv f. exper. Path. u. Pharm. 27. 395). (1890)], подъ набуханіемъ будемъ подразумѣвать поглощеніе твердымъ тѣломъ какой нибудь жидкости, не сопровождаемое никакими химическими измѣненіями, т.-е. измѣненіями въ опредѣленныхъ вѣсовыхъ отношеніяхъ, остающихся постоянными при измѣненіи внѣшнихъ условій. Поэтому набуханіе всегда сопровождается увеличеніемъ вѣса, а иногда и увеличеніемъ объема.

Это опредѣленіе охватываетъ собственно три процесса, часто протекающихъ одновременно, но тѣмъ не менѣе замѣтно отличающихся другъ отъ друга. Эти процессы суть слѣдующіе:

1) Пористая масса, напр. пенза, не измѣняя своей формы, поглощаетъ жидкость своими порами, сообщающимися съ внѣшней средой и потому обычно наполненными воздухомъ: это такъ называемое капиллярное всасываніе (Р. Фикъ).

2) Пористая масса эндосмотически поглощаетъ жидкость имѣющимися порами, не сообщающимися съ внѣшней средой и наполненными растворимыми въ той же жидкости веществами. Это, такъ называемое, осмотическое всасываніе происходитъ у всѣхъ органическихъ тканей, состоящихъ изъ проницаемыхъ перепонокъ.

3) Однородная масса, лишенная поръ, поглощаетъ жидкость, увеличиваясь въ объемъ: это, такъ называемое, молекулярное всасываніе (Фикъ).

Всѣ три класса явленій врядъ-ли такъ тѣсно связаны между собою, какъ это утверждалъ Гофмейстеръ, что же касается двухъ послѣднихъ, то, соглашаясь съ теоріей Бюкли, которую мы сейчасъ вкратцѣ рассмотримъ, связь ихъ вполне достовѣрна. Замѣтимъ кстати, что капиллярное всасываніе подчиняется законамъ поверхностнаго натяженія, осмотическое—осмотическимъ и только молекулярное можно причислять къ адсорбціоннымъ соединеніямъ: естественно, что мы здѣсь займемся лишь послѣднимъ классомъ набуханія.

Для того, чтобы набуханіе вообще наступило, необходимо существованіе опредѣленныхъ, пока еще мало изученныхъ, отношеній между твердымъ тѣломъ и соприкасаю-

щейся съ нимъ жидкостью. Желатина напр. поглощаетъ воду, но ни одной другой жидкости; каучукъ, наоборотъ, поглощаетъ сѣрнистый углеродъ, бензолъ, хлороформъ, но не поглощаетъ воды. Поэтому твердое тѣло проявляетъ какъ бы нѣкоторое электрическое средство по отношенію къ жидкости, при чемъ по химическому составу послѣдней никакъ невозможно предвидѣть, будетъ она всасываться или нѣтъ.

Еще болѣе характерно открытіе Лудвига [(Zeitsch. f. rat Med. 8. 5. (1849)], что при набуханіи количество поглощенной жидкости не можетъ превышать опредѣленный максимумъ. Этотъ максимумъ зависитъ главнымъ образомъ отъ природы твердаго тѣла и присутствующей жидкости, а именно: отъ эластичности перваго и внутренняго тренія второй, и значительно измѣняется при сравнительно слабыхъ измѣненіяхъ состава жидкости; кромѣ того онъ зависитъ отъ давленія и температуры.

Въ силу этого на набуханіе слѣдуетъ смотрѣть, какъ на процессъ, стремящійся къ нѣкоторому равновѣсію; полное знакомство съ явленіемъ будетъ приобрѣтено тогда, когда отдѣльно изучено будетъ вліяніе различныхъ факторовъ на условія равновѣсія и на скорость, съ которой послѣднее достигается.

Вліяніе природы соприкасающихся веществъ.

86. До сихъ поръ ничего нельзя сказать а priori о вліяніи природы веществъ на набуханіе, и приходится ограничиваться констатированіемъ этого вліянія. Напр., агаръ-агаръ поглощаетъ воды больше чѣмъ желатина, а каучукъ способенъ поглощать больше ксилола нежели бензола.

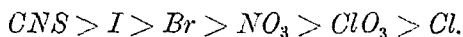
Вліяніе примѣсей.

87. Что касается вліянія небольшихъ примѣсей, измѣняющихъ составъ поглощаемой жидкости, то работы Гофмейстера (Arch. f. exper. Path. u. Pharm. 28. 210 (1891), Паули (Pflügers Arch. 71. 1. (1898) и В. Оствальда (Pflügers Arch. 108. 563. (1905); 109. 277. (1905); 111. 581. (1906) привели къ слѣдующимъ общимъ выводамъ.

Во всѣхъ случаяхъ кривыя набуханія въ зависимости

отъ времени принадлежать къ такому же типу, какъ и полученныя съ чистыми жидкостями. Электролиты могутъ повышать или понижать способность органическихъ веществъ къ набуханію въ водѣ, но щелочи и кислоты въ общемъ всегда повышаютъ ее.

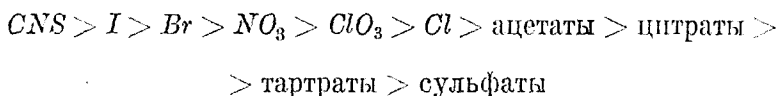
Что касается солей, то вліяніе катионовъ настолько незначительно, что имъ можно пренебречь, такъ какъ главная роль принадлежитъ аніонамъ, при чемъ по силѣ дѣйствія послѣдніе располагаются въ убывающемъ порядкѣ въ слѣдующій рядъ:



Задерживающіе набуханіе аніоны составляютъ слѣдующій рядъ въ возрастающемъ порядкѣ:

ацетаты < цитраты < тартраты < сульфаты.

Такъ какъ усиленіе набуханія можно разсматривать какъ стабилизирующее дѣйствіе, то всѣ приведенные аніоны могутъ быть расположены въ одинъ рядъ по убыванію активности:



гдѣ четыре послѣднихъ члена отрицательны.

Этотъ рядъ есть ничто иное, какъ серія Гофмейстера, полученная имъ при расположеніи аніоновъ по способности осаждать эмульсии. Какъ уже указывалось, Гофмейстеръ наблюдалъ также, что, если окружающая жидкость представляетъ собой растворъ соли, то коллоидъ поглощаетъ и воду и соль, но въ количествахъ, зависящихъ отъ концентраціи раствора.

Съ повышеніемъ концентраціи поглощенное количество воды возрастаетъ до максимума и затѣмъ падаетъ, но и въ этихъ предѣлахъ оно больше нежели въ опытахъ съ чистой водой. Максимумъ лежитъ при сравнительно высокихъ концентраціяхъ (13—14%) и количество поглощенной соли растетъ приблизительно пропорціонально концентраціи. Что

касается концентраціи соли въ студнѣ, то она или равна или немного меньше концентраціи ви́шняго раствора.

Однако, это правило не примѣнимо къ такимъ растворамъ, которые содержатъ не соли, а напр. красящія вещества, у которыхъ наблюдается значительное повышение концентраціи въ студнѣ. Кроме того, если студень предварительно вымочить въ водѣ и затѣмъ помѣстить въ соляной растворъ, то онъ поглотитъ больше соли чѣмъ воды.

В. Оствальдъ также изучалъ вліяніе концентраціи на набуханіе и, откладывая количества поглощенной воды на ординатѣ, а концентраціи на абсциссѣ, получили кривую съ двумя максимумами и однимъ или двумя минимумами.

Въ заключеніе упомянемъ, что неэлектролиты почти всегда затрудняютъ поглощеніе воды.

Вліяніе давленія и температуры.

88. По общему правилу, объемъ вещества, подвергнувшагося набуханію меньше сѹммы первоначальнаго своего объема и объема поглощенной жидкости.

Слѣдовательно набуханіе сопровождается уменьшеніемъ общаго объема (Квинке), а поэтому можно ожидать, что повышение давленія и пониженіе температуры будутъ на нее дѣйствовать благопріятно. Опытъ подтвердилъ правильность этого вывода (Кернеръ) и показалъ, что соотвѣтственно сжатію всегда при набуханіи происходитъ выдѣленіе тепла. Наблюденныя повышенія температуры значительны, напр. при набуханіи желатины и гуммиарабика около $1,9^{\circ}$ (Видеманъ, Людекинъ), а у агарь-агари достигаютъ до 6° (Гарди).

Слѣдуетъ еще замѣтить, что на основаніи измѣреній измѣненія объема и температуры при набуханіи крахмала, Родевальдъ разработалъ теорію явленій набуханія съ энергетической точки зрѣнія, но ея мы касаться не будемъ.

Оптическія явленія.

89. Во время набуханія цвѣтъ вещества мѣняется съ количествомъ поглощенной жидкости. Точно также и показатель преломленія, повышаясь снаружи внутрь, возрастаетъ по параболическому закону (Матисенъ, Шварцъ); однако это чисто эмпирическій выводъ.

СКОРОСТЬ НАБУХАНІЯ.

90. Аналогично всѣмъ измѣненіямъ состоянія коллоидовъ явленіе набуханія познается тогда, когда извѣстна скорость процесса какъ функція переменныхъ физическихъ величинъ, принимающихъ въ немъ участіе. Такъ какъ за мѣру степени набуханія мы должны принять одну изъ переменныхъ, то задача сводится къ тому, чтобы выразить скорость измѣненія этой величины въ зависимости отъ остальныхъ.

Переменная, которую мы можемъ избрать въ качествѣ параметра, вполне произвольна, но вполне понятно, что выборъ нашъ остановится на такихъ величинахъ, которыя подвергаются значительнымъ и легко измѣримымъ измѣненіямъ, или такихъ, измѣненія которыхъ особенно характерны для процесса. Обыкновенно измѣряютъ, по Гофмейстеру, отъ времени до времени количество поглощенной воды, но ничто не мѣшаетъ взять параметромъ величину коэффициента преломленія (Матисенъ) или электропроводность (Паули).

Первыя опредѣленія скорости набуханія произведены Гофмейстеромъ, который нашелъ, что въ первомъ приближеніи кривая, выражающая количество поглощенной воды въ зависимости отъ времени, имѣетъ видъ гиперболы. Такимъ образомъ въ началѣ скорость максимальна и къ концу ассимптотически уменьшается; Паули замѣтилъ, что изъ этого закона слѣдовало бы, что скорость пропорціональна квадрату поглощенной воды: въ самомъ дѣлѣ, если $Q = \frac{c}{t}$ то послѣ дифференцированія имѣемъ

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{c}{t^2} = -\frac{Q^2}{c},$$

гдѣ Q есть параметръ измѣряющій степень набуханія, въ частномъ случаѣ — количество поглощенной воды, а t — время. Такъ какъ это предположеніе неправдоподобно, то въ качествѣ общаго уравненія Паули принимаетъ законъ скорости Ньютона. Поэтому:

$$\frac{dQ}{dt} = R(M - Q)$$

гдѣ M высшая степень набуханія, Q степень набуханія въ моментъ t , а R — величина представляющая собою подобно M функцію остальныхъ переменныхъ.

Это уравненіе, формально идентичное съ предложеннымъ Нойесомъ и Витней (*Zeit. f. phys. Chem.* 23. 864. (1897)) для скорости растворенія твердыхъ тѣлъ, сохраняетъ свое значеніе, строго говоря, лишь для пластинокъ, толщиной которыхъ въ сравненіи съ поверхностью, соприкасающейся съ жидкостью, можно пренебречь. Въ противномъ случаѣ необходимо внести поправки на основаніи теоріи теплопроводности Фурье.

Для полнаго знакомства съ процессомъ набуханія недостаетъ знанія функцій R и M ; о нихъ пока еще ничего неизвѣстно, можно только сказать, что скорость возрастаетъ съ температурой и въ присутствіи постороннихъ веществъ измѣняется параллельно M .

ПРОЦЕССЪ ЖЕЛАТИНИРОВАНИЯ.

91. Желатинированіе представляетъ собою процессъ, по происхожденію своему совершенно отличный отъ набуханія, но стоящій съ нимъ въ тѣсной связи вслѣдствіе того, что онъ приводитъ къ тому же конечному результату — къ образованію студня.

Уже раньше нами указывалось, что внутреннее треніе эмульсоидовъ значительно измѣняется съ температурой, достигая при достаточно низкихъ температурахъ величинъ, присущихъ твердымъ тѣламъ. Съ повышеніемъ внутренняго тренія эмульсоиды пріобрѣтаютъ постепенно свойства (устойчивость, эластичность формы и т. д.) твердыхъ тѣлъ и полная постепенность такого перехода прекрасно иллюстрируется опытами Шредера [*Z. f. Phys. Chem.* 45. 75. (1903)] и Левитеса [*Koll. Zeitschr.* 2. 161, 208, 237 (1907 — 1908); 3. 145. (1908)] съ растворами желатины.

Поэтому нѣтъ ничего страннаго въ томъ, что вмѣстѣ съ внутреннимъ треніемъ происходитъ такое же постепенное измѣненіе всѣхъ другихъ физическихъ свойствъ (показателя преломленія, электропроводности и др.) системы. Въ дѣйствительности измѣренія, произведенныя надъ всевозможными факторами, до сихъ поръ не обнаружили какого бы то ни было скачка при какой нибудь критической температурѣ

или конденсаціи, такъ что полная постепенность должна считаться характернымъ признакомъ процесса желатинированія.

Другая характерная особенность этого явленія заключается въ его обратимости; желатинированная дисперсная система возвращается къ начальному состоянію, когда температура приметъ исходную величину. Эта обратимость, однако, не абсолютна: скорость обратнаго процесса, аналогичнаго процессу плавленія, тѣмъ больше, чѣмъ чаще система подвергалась поочередно желатинированію и размягченію. Частыя повторныя размягченія, а также долгое стояніе при высокой температурѣ могутъ даже вовсе лишить систему способности желатинироваться.

Уже Траубе [Ges. Schriften. 221. (1899)] показалъ, что послѣ продолжительнаго нагрѣванія желатина превращается въ новую модификацію (β желатину) неспособную желатинироваться, а изъ работъ Шредера (l. c.) слѣдуетъ, что причину этого нужно искать въ измѣненіи химическаго состава.

Для болѣе подробнаго изслѣдованія этого процесса и особенно для сравненія необходимо выбрать одинъ параметръ, величина котораго служила бы мѣрой степени желатинированія; очевидно, что для этой цѣли всего лучше воспользоваться внутреннимъ треніемъ, потому что суищность явленія и заключается въ его измѣненіи. Желатинированіе можно считать полнымъ, когда внутреннее треніе достигло опредѣленной величины, наприимѣръ когда сосудъ содержащій испытываемую систему, можетъ въ продолженіе 24 часовъ находиться въ опрокинутомъ состояніи безъ того, чтобы изъ него что нибудь вытекло. Температура, концентрація и т. д. отвѣчающія такой величинѣ внутренняго тренія называются температурой и т. д. желатинированія и въ совокупности опредѣляютъ такъ называемую точку желатинированія.

СКОРОСТЬ ЖЕЛАТИНИРОВАНИЯ.

92. Въ противоположность суспензидамъ, у которыхъ внутреннее треніе съ измѣненіемъ температуры тотчасъ же принимаетъ соотвѣтственныя величины, у эмульсиондовъ на такое измѣненіе требуется продолжительное время и оно происходитъ съ измѣримою скоростью.

Чтобы показать это, мы приведемъ слѣдующую таблицу, взятую изъ работъ Шредера и Левитеса.

Повышеніе вязкости раствора желатины во времени:

<i>Шредеръ (темпер.=20°).</i>		<i>Левитесъ (темпер.=25°).</i>		
время	вязкость	время		вязкость
5 мин.	1,83	0	часовъ	2,19
10 "	2,10	1/4	"	2,39
15 "	2,45	1/2	"	2,59
30 "	4,13	3/4	"	2,80
60 "	13,76	1	"	3,00
		1 1/4	"	3,20
		1 1/2	"	3,40

Современное состояніе нашихъ знаній о процессѣ желатинирования не позволяетъ еще математически формулировать его скорость; изъ опытовъ Шредера, наиболѣе полныхъ въ этомъ направленіи, слѣдуетъ, что въ началѣ скорость мала, возрастаетъ со временемъ и затѣмъ снова уменьшается.

Что касается вліянія другихъ факторовъ, то пока можно говорить только о направленіи, въ которомъ они дѣйствуютъ на точку и скорость желатинирования.

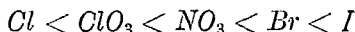
Вліяніе прибавленія постороннихъ примѣсей.

93. Электролиты значительно вліяютъ на процессъ желатинирования, причемъ дѣйствіе катионовъ исчезаетъ въ сравненіи съ аніонами.

По опытамъ Паули [Pflügers Arch. 71. 1. (1898)] перемѣщеніе точки желатинирования отъ прибавленія солей можетъ достигать 40°; прибавленные аніоны повышаютъ температуру и скорость желатинирования въ слѣдующемъ убывающемъ порядкѣ:

сульфаты > цитраты > тартраты > ацетаты

и понижаютъ съ возрастаніемъ въ рядѣ:



Располагая аніоны по способности задерживать желатинированіе въ убывающемъ порядкѣ получимъ рядъ:

$J > Br > NO_3 > ClO_3 > Cl >$ ацетаты $>$ тартраты $>$ цитраты $>$ сульфаты, гдѣ послѣдніе четыре члена отрицательны т.-е. дѣйствуютъ благопріятно.

Здѣсь мы снова встрѣчаемся съ рядомъ аніоновъ Гофмейстера; слѣдовательно способность задерживать желатинированіе идетъ параллельно со способностью усиливать набуханіе и наоборотъ.

Этотъ параллелизмъ особенно подчеркивался Левитесомъ; разница въ дѣйствіи аніоновъ на оба процесса заключается въ томъ, что въ то время какъ набуханіе при известной концентраціи соли достигаетъ максимума, при желатинированіи такой максимумъ не существуетъ.

Вліяніе концентраціи эмульсоида.

94. Концентрація эмульсоида значительно вліяетъ на скорость желатинированія, которая очень быстро возрастаетъ съ повышеніемъ концентраціи. Одновременно уменьшается и степень дисперсности системы; съ другой стороны, Левитесъ показалъ, что способность желатинироваться присуща не только эмульсоидамъ, но наблюдается также у системъ промежуточныхъ между эмульсоидами и типичными растворами; у послѣднихъ она тѣмъ сильнѣе выражена, чѣмъ выше молекулярный вѣсъ раствореннаго вещества.

Въ видѣ общаго правила, можно сказать, что въ дисперсной системѣ, образованной смѣшеніемъ двухъ жидкостей, измѣненія внутренняго тренія съ температурой будутъ увеличиваться, если степень дисперсности системы начнетъ понижаться.

Вліяніе температуры.

95. Что касается вліянія температуры, то скорость желатинированія, естественно, будетъ тѣмъ больше, чѣмъ больше разстояніе температуры желатинированія отъ той, при которой данная система находится; этотъ фактъ вполне подтвержденъ опытомъ.

Свойства, структура и составъ гелей и студней.

96. Объ измѣненіяхъ состоянія эмульсоидовъ, т.-е. про-

цессахъ коагуляціи, набуханія и желатинированія, въ значительной степени тѣсно связанныхъ между собою, мы можемъ получить точное представленіе только тогда, когда намъ будутъ извѣстны свойства системъ, къ которымъ приводятъ эти процессы, т.-е. гелей и студней.

До настоящаго времени ближе изучены только ихъ механическія и микроскопическія свойства, но и они настолько характерны, что дали нѣкоторымъ ученымъ, напр. эмбриологу фонъ-Бэру, поводъ рядомъ съ извѣстными уже агрегатными состояніями предположить существованіе еще одного: желатинознаго или полутвердаго, къ которому относятся эмульсионные гели и студни. Во всякомъ случаѣ, не лишено интереса познакомиться съ главнѣйшими результатами, полученными изъ этихъ изслѣдованій.

МЕХАНИЧЕСКІЯ СВОЙСТВА.

97. Въ началѣ слѣдуетъ упомянуть, что студни обыкновенно способны, какъ и твердыя тѣла, сохранять свою форму даже при содержаніи 90% воды.

Конечно съ повышеніемъ концентрации такая устойчивость формы увеличивается и уменьшается, съ возрастаніемъ температуры, почти до полного исчезновенія. Въ послѣднемъ случаѣ согласно фонъ-деръ-Гейде (Диссертация. Мюнхень 1897) можно говорить о точкѣ плавленія изслѣдуемаго студня: на практикѣ эта точка опредѣляется температурой, при которой кусокъ студня, плавающий въ жидкости равнаго удѣльнаго вѣса, принимаетъ форму шара.

Въ тѣсной связи съ устойчивостью формы стоитъ другая особенность студней—значительная эластичность формы, но не объема, составляющая характерную особенность эмульсиондовъ; такъ напр., наиболѣе эластичное изъ всѣхъ веществъ—каучукъ, представляетъ собой типичный высококонцентрированный эмульсоидъ. При уменьшеніи концентрации эластичность формы также ослабляется, но, какъ показываютъ опыты Ранкина, Ролоффа, Шиньо и Рейгера и др. ее можно наблюдать даже у разбавленныхъ растворовъ, напр., желатины.

Лейкъ нашель, что эластичность студней значительно понижается отъ прибавленія солей, точно также эластичныя свойства зависятъ въ высокой степени отъ возраста и пред-

шествовавшей обработки; такъ напр., эластичность свѣже приготовленной желатины современемъ повышается и асимптотически стремится къ предѣльному значенію.

Что касается объясненія этого обстоятельства, то согласно Шредеру можно замѣтить, что это явленіе нужно приписать химическимъ измѣненіямъ, которыя влекутъ за собой перемѣну физическихъ свойствъ разсматриваемыхъ системъ.

ДИФФУЗИЯ СТУДНЕЙ.

98. Главнѣйшее механическое свойство студней проявляется несомнѣнно въ отношеніи ихъ къ явленіямъ диффузіи. Уже Грэмъ [Annalen 121. 1. (1862)] наблюдалъ, что хлористый натрій диффундируетъ сквозь агарь-агарь съ такою же быстротою какъ и въ чистой водѣ, и болѣе подробныя изслѣдованія Фойгтлендера [Zeitsch. f. phys. Ch. 3. 316. (1889)] надъ диффузіей различныхъ солей въ студнѣ агарь-агари привели къ тому же выводу, показавъ, что диффузія этихъ солей происходитъ по тѣмъ же законамъ и съ тою же скоростью какъ и въ чистой водѣ.

Вслѣдствіе этого долгое время думали, что студни не производятъ никакого вліянія на процессъ диффузіи, но новѣйшія работы многихъ ученыхъ ясно показали, что такое мнѣніе ошибочно, такъ какъ только очень слабыя растворы студней, какіе изслѣдовались Грэмомъ и Фойгтлендеромъ, почти не вліяютъ на диффузію электролитовъ и неэлектролитовъ; на самомъ же дѣлѣ студни затрудняютъ диффузію, вызывая замедленіе ея, возрастающее съ концентраціей.

Такъ напр., Бехгольдъ и Циглеръ [Drude's Ann. 20. 900 (1906)]; [Zeitsch. f. phys. Chem. 56. 150. (1906)] нашли, что скорость диффузіи въ 5% растворѣ желатины приблизительно въ 60 разъ больше чѣмъ въ 20%-номъ. По работамъ тѣхъ-же ученыхъ присутствующія въ желатинѣ постороннія вещества могутъ повышать или понижать скорость диффузіи даннаго раствора соли, точно также возрастъ и предыдущая исторія самой желатины не остаются безъ вліянія.

Воздѣйствіе всѣхъ этихъ факторовъ (концентраціи, возраста, постороннихъ примѣсей) на процессъ диффузіи можно

разсматривать какъ вторичное явленіе, основанное на измѣненіяхъ структуры и состава изслѣдуемаго студня; такія измѣненія доказываются прямымъ микроскопическимъ наблюденіемъ, а также косвенно вліяніемъ тѣхъ же самыхъ факторовъ на внутреннее треніе и другія свойства эмульсиондовъ.

Нужно замѣтить, что то обстоятельство, что студни весьма затрудняютъ диффузію коллоидовъ, въ то время какъ диффузія электролитовъ происходитъ сравнительно легко—явленіе, положенное Грэмомъ въ основаніе отличія кристаллоидовъ отъ коллоидовъ, весьма важно для физиологіи, такъ какъ въ организмахъ всякій обмѣнъ веществъ происходитъ путемъ диффузіи сквозь коллоидныя перепонки.

ХИМИЧЕСКІЯ РЕАКЦІИ ВЪ СТУДНЯХЪ.

99. Пересыщенный растворъ твердаго тѣла въ присутствіи слѣдовъ твердаго вещества представляетъ собой, какъ извѣстно, неустойчивое состояніе, которое становится устойчивымъ послѣ того, какъ нѣкоторая часть раствореннаго вещества выдѣлится изъ раствора. Для того, чтобы такое выдѣленіе происходило въ формѣ кристалловъ, необходимо присутствіе микроскопическаго кристаллика того же вещества или изоморфнаго съ нимъ. Однако, не всегда образованіе кристалловъ начинается непосредственно, часто отъ раствора отдѣляются капли еще болѣе пересыщеннаго раствора, изъ которыхъ далѣе образуются кристаллы; это совершается особенно въ тѣхъ случаяхъ, когда къ пересыщенному раствору прибавляется жидкость, въ которой данное твердое вещество нерастворимо (Лемантъ. [Molekularphysik (Leipzig 1888). 501—523].

Аналогичныя явленія происходятъ при соприкосновеніи двухъ жидкостей, реагирующихъ другъ съ другомъ химически и дающихъ при этомъ совершенно или почти нерастворимое соединеніе. И въ этомъ случаѣ получается сперва пересыщенный растворъ этого соединенія, изъ котораго непосредственно или черезъ промежуточное полутвердое состояніе выдѣляются кристаллы.

На основаніи опытовъ въ этомъ направленіи Фогельзангъ [Ann. d. Phys. (2) 43. 621. (1871)] построилъ теорію кристаллизаціи, въ послѣдствіи неоднократно подвергавшуюся

нападкамъ, по которой образованію кристалла всегда предшествуетъ возникновеніе такихъ пересыщенныхъ полутвердыхъ капель, названныхъ имъ глобулитами, которыя при достаточной пластичности располагаются въ правильномъ порядкѣ и даютъ начало кристаллу. Если же глобулиты затвердѣютъ до этого, то образованіе кристалла не наступаетъ.

Если мы въ эмульсондѣ произведемъ химическую реакцію, дающую твердое соединеніе, то процессъ пойдетъ совершенно другимъ путемъ. Присутствіе эмульсоида въ общемъ затрудняетъ образованіе кристалла; это относится не только къ студнямъ, т.-е. высококонцентрированнымъ эмульсоидамъ, но и къ очень слабымъ растворамъ эмульсондовъ. Если вести реакцію между жидкостями такимъ образомъ, что одна изъ нихъ будетъ растворена въ студнѣ, а другая будетъ медленно диффундировать въ него, то осадокъ образуется неравномѣрно во всемъ студнѣ, а соберется въ слои, раздѣленные между собою пустыми зонами. [Лизегангъ. *Über chem. Reactionen in Gallerten* (Düsseldorf 1898); Гаусманъ *Zeitsch. f. anorg. Chem.* 40. 110. (1904)].

Вильг. Оствальдъ [*Zeitschr. f. phys. Chem.* 23. 365. (1897)] пробовалъ объяснить это явленіе предположеніемъ, что въ тѣхъ мѣстахъ, въ которыхъ обѣ жидкости приходятъ въ соприкосновеніе, образуется растворъ продукта реакціи, концентрація котораго повышается по мѣрѣ диффузіи жидкости до тѣхъ поръ, пока не наступитъ пересыщеніе и слоеобразное твердое отложеніе соединенія. Такимъ образомъ предыдущій слой лишается распределенной въ студнѣ жидкости и содержитъ только диффундирующую. Последовательное повтореніе процессовъ насыщенія и отложенія приводитъ поэтому къ образованію чередующихся слоевъ.

На основаніи этой теоріи Морзе и Пирсъ [*Zeitschr. f. phys. Chem.* 44. 589 (1903)] вывели математическое выраженіе разстоянія отдѣльныхъ слоевъ въ зависимости отъ скорости диффузіи реагирующаго подвижнаго раствора, и эта формула вполнѣ подтвердилась опытами. Если студень находится въ трубкѣ длиною въ l , при чемъ x будетъ разстояніе одного слоя отъ дна трубки, а t —время, послѣ котораго образуется слой, то:

$$x = k \sqrt{t},$$

гдѣ k — постоянная величина, или

$$x = k \sqrt{\frac{l - x}{v}},$$

гдѣ v — скорость диффузии передвигающейся реагирующей жидкости.

Если, наоборотъ, заставлятъ диффундировать обѣ жидкости, то тамъ, гдѣ онѣ столкнутся, образуется, какъ впервые наблюдалъ Прингегеймъ [Jahrb. f. wiss. Bot. 28. 1 (1895); Zeitschr. f. phys. Chem. 17. 473 (1895)], перепонка; это явленіе также важно для біологін потому, что, какъ извѣстно, почти всѣ химическія реакціи въ организмахъ происходятъ въ эмульсионныхъ средахъ.

Что касается способа роста перепонки въ толщину, то онъ подчиняется важному закону, гласящему, что направленіе роста опредѣляется направлениемъ диффундирующей жидкости съ большей молекулярной концентраціей, которая обладаетъ большимъ осмотическимъ давлениемъ. Въ случаѣ, если обѣ жидкости имѣютъ одинаковое осмотическое давление, то перепонка скоро становится непроницаемой и ростъ ея прекращается.

Микроскопическое изслѣдованіе такихъ осадковъ, полученныхъ въ эмульсидахъ, показало, что всѣ они состоятъ изъ множества гранулярныхъ частицъ типа глобулитовъ Фогельзанга.

Въ заключеніе нужно упомянуть о новыхъ важныхъ наблюденіяхъ Лизеганга [Zeitschr. f. anorg. Chem. 48. 365 (1907); Zeitschr. f. phys. Chem. 59. 444 (1907)], что слоеобразное осажденіе происходитъ не только у аморфныхъ, но и у нѣкоторыхъ кристаллическихъ веществъ, — фактъ весьма интересный съ точки зрѣнія возможныхъ выводовъ.

МИКРОСТРУКТУРА СТУДНЕЙ.

100. Студни являются прозрачными и кажутся поэтому совершенно однородными. Мы знаемъ уже, что причина этого заключается въ очень малой разницѣ показателей преломленія дисперсныхъ частицъ и дисперсионной среды; когда разведенные и концентрированные студни въ большинствѣ случаевъ оказываются подъ микроскопомъ однородными, то на-

первый взглядъ можно было бы считать вопросъ о структурѣ ихъ неразрѣшимымъ и отказаться отъ попытокъ оптиче ски прослѣдить процессъ желатинированія.

Заслуга Бючли [(Unters. üb. mikr. Schäume (Leipzig 1892). Unters. üb. Strukt. (Leipzig 1893). Vortrag d. naturw. med. Vereinigung Heidelberg 75 (1894). Ueb. d. Bau d. quellbaren Körper (Göttingen 1896)] состоитъ въ томъ, что онъ путемъ основательныхъ и кропотливыхъ изслѣдованій нашелъ методъ непосредственнаго изученія студней, который основанъ на превращеніи испытуемыхъ гидрозолей въ спиртовые и бензолные золи, обладающіе болѣе подходящими оптиче скими свойствами.

Такое измѣненіе послѣднихъ, смотря по природѣ новой дисперсионной среды, нужно приписать двумъ независимымъ причинамъ; алкоголь и другія жидкости растворяющія воду, отчасти отнимаютъ ее отъ данной системы, вслѣдствіе чего повышается какъ концентрація дисперсныхъ частицъ, такъ и оптическое различіе между ними и дисперсионной средой: бензолъ и другія жидкости, въ которыхъ вода нерастворима или мало растворима, прямо замѣщаютъ послѣднюю, чѣмъ и создаются благопріятныя условія микроскопической видимости, такъ какъ разность показателей преломленія дисперсионной среды и дисперсныхъ частицъ увеличивается.

Противъ этого метода возражали, что мы не имѣемъ права утверждать, что особенности и свойства такихъ новыхъ превращенныхъ системъ присущи и первоначальнымъ исходнымъ студнямъ, но Бючли удостовѣрился впоследствии, что новые студни ни въ одномъ отношеніи, кромѣ микроскопической неоднородности, не отличаются качественно отъ исходныхъ. Отсюда слѣдуетъ, что по меньшей мѣрѣ главные процессы въ обѣихъ группахъ системъ будутъ протекать одинаково, и самъ Бючли могъ доказать существованіе цѣлаго ряда явленій, объясняющихся полной тождественностью структуры первоначальныхъ и новыхъ студней.

Изслѣдованія Бючли, и послѣ него въ частности Гарди [Proc. Roy. Soc. Lond. 66. 95 (1899); Am. Journ. of Phys. Ch. 4. 254 (1900); Zeit. f. phys. Ch. 33. 621 (1900)] указали, что процессъ желатинированія аналогиченъ разслоенію двухъ жидкостей изъ смѣси. Слѣдя въ микроскопъ за процессомъ желатинированія раствора желатины или агарь-агари, дѣй-

ствительно замѣтно, что онъ начинается съ выдѣленія изъ жидкой массы микроскопическихъ капелекъ, что означаетъ уменьшеніе степени дисперсности данной системы; дальнѣйшее теченіе процесса зависитъ отъ концентраціи.

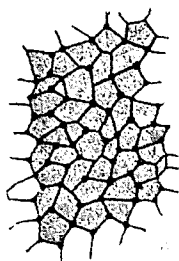
Въ очень разбавленныхъ эмульсидахъ эти капельки представляютъ собой растворъ болѣе высокой концентраціи, онѣ не сливаются другъ съ другомъ, но свободно плаваютъ въ жидкости и ведутъ себя какъ частицы высокодисперсной системы; при нѣскольکو болѣе высокихъ концентраціяхъ или послѣ болѣе продолжительнаго охлажденія капельки прикладываются другъ къ другу и образуютъ губчатую сѣть, сквозь которую легко проникаетъ дисперсионная среда; наконецъ, въ очень концентрированныхъ растворахъ образуются капли, которыя, судя по показателю преломленія, состоятъ изъ чрезвычайно слабого эмульсионнаго раствора—почти чистой дисперсионной среды—и не плаваютъ свободно въ жидкости, а заключены въ ячейки, образованныя концентрированнымъ коллоиднымъ растворомъ.

Кромѣ того Гарди наблюдалъ, что величина капелекъ зависитъ отъ концентраціи системы и скорости охлажденія; чѣмъ выше концентрація и чѣмъ быстрѣе охлажденіе, тѣмъ меньше размѣры капелекъ; это обстоятельство интересно тѣмъ, что напоминаетъ кристаллизацію солей изъ растворовъ.

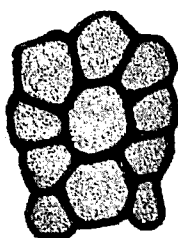
101. На основаніи сказаннаго по Бючли можно различать два типа структуры студней, сѣтчатую (фиг. 15) и ячеистую (фиг. 16); такія структуры хорошо объясняютъ наблюдаемыя различія въ механическихъ свойствахъ разбавленныхъ и концентрированныхъ студней. Отсюда становится понятнымъ, почему у разбавленныхъ студней, сѣтчатое строеніе которыхъ допускаетъ свободную циркуляцію дисперсионной среды, скорость диффузии соляныхъ растворовъ почти такая же, какъ въ чистой водѣ, тогда какъ у концентрированныхъ, ячеистое строеніе которыхъ затрудняетъ циркуляцію дисперсионной среды, диффузія происходитъ съ трудомъ или даже совершенно невозможна, такъ какъ электролиты избираютъ болѣе удобный путь диффузии черезъ богатая водой среды.

Интересное наблюденіе Штоффеля [Diffusionsverschiebungen in Gallerten. Диссертация (Zürich 1908)], что быстро охлажденные студни оказываются болѣе благоприятными для

диффузии, также объясняется открытой Гарди зависимостью между величиной капелек и скоростью охлаждения. Раз-



Фиг. 15.



Фиг. 16.

бавленные студни при быстромъ охлажденіи принимаютъ сѣтчатую структуру съ болѣе мелкими петлями, тогда какъ концентрированные образуютъ большее количество ячеекъ; вслѣдствіе этого стѣнки становятся тоньше и проницаемость ихъ увеличивается. Легко понять отсюда, что въ обоихъ случаяхъ диффузія происходитъ легче, чѣмъ въ студняхъ такой же, но болѣе грубой структуры, полученныхъ при болѣе медленномъ охлажденіи.

Различіе между сѣтчатой и ячеистой структурой явнѣе демонстрируется нѣкоторыми опытами Бюкли и Гарди. Эти ученые нашли, что при извѣстныхъ условіяхъ давленіемъ можно выжать изъ студня жидкость постояннаго состава и представляющую собой коллоидный растворъ постоянной концентрации. Послѣдняя замѣчательнымъ образомъ зависитъ отъ концентраціи студня, какъ это видно изъ слѣдующей таблицы Гарди:

Температура.	К О Н Ц Е Н Т Р А Ц І Я .		
	Желатины.	Выжатой жидкости.	Въ остаткѣ.
15°	6,7%	2%	17,0%
15°	13,5%	5,5%	18,0%
15°	36,5%	40,0%	8,5%

Такимъ образомъ при низкихъ концентраціяхъ (сѣтча-

тое строение) выжатая жидкость, которая естественно представляет собой находящуюся между петлями сѣтки, имѣеть меньшую концентрацію чѣмъ общая масса, откуда остатокъ, состоящій почти цѣликомъ изъ петель сѣтки, т.-е. изъ капелекъ, образовавшихся въ началѣ желатнированія, обладаетъ концентраціей лежащей выше средней величины. Въ болѣе крупнѣхъ эмульсоидахъ съ ячеистымъ строеніемъ, наоборотъ, выжатая жидкость состоитъ изъ капель, заключенныхъ въ ячейкахъ, и обладаетъ поэтому болѣе высокой концентраціей чѣмъ самъ студень.

Изъ этихъ изслѣдованій можно заключить, что студни нужно разсматривать какъ эмульсію высшаго порядка, въ которой и дисперсная часть и дисперсионная среда представляютъ собой эмульсіи той же природы, но различной концентраціи.

При сѣтчатой структурѣ дисперсная часть образуется капельками и поэтому обладаетъ болѣе высокой концентраціей чѣмъ дисперсионная среда; при ячеистой же дисперсная часть состоитъ изъ капелекъ, заключенныхъ въ отдѣльныхъ ячейкахъ, концентрація которыхъ меньше чѣмъ у дисперсионной среды.

Такимъ образомъ степень дисперсности студня опредѣляется величиной этихъ капелекъ, а такъ какъ послѣдняя уменьшается съ повышеніемъ концентраціи студня, то можно сказать, что степень дисперсности студня повышается съ концентраціей.

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТЪЛЪ, СПОСОБНЫХЪ КЪ НАБУХАНІЮ.

102. Изученіе явленій набуханія побудило Бюкли прослѣдить процессъ съ самаго начала, т.-е., другими словами, обратить вниманіе на микроскопическую структуру веществъ, которыя подвергаются набуханію. При помощи различныхъ прямыхъ и косвенныхъ методовъ ему удалось показать, что въ этихъ веществахъ, когда они еще находятся въ твердомъ состояніи, до набуханія, часто отчетливо наблюдается наличность эмульсионной структуры, въ другихъ же случаяхъ она весьма вѣроятна.

Бюкли заключаетъ отсюда, что явленіе набуханія протекаетъ вполне постепенно и въ отношеніи внутренней

структуры. Дѣйствительно, известно, что тѣла, способныя набухать, удерживаютъ воду весьма прочно, такъ, наприм., желатина содержитъ воду даже послѣ многодневнаго высушивания при 100° въ эксиккаторѣ.

При соприкосновеніи съ водою набухающія тѣла постепенно размягчаются и переходятъ въ состояніе концентрированныхъ студней съ ячеистымъ строеніемъ. Никакое обстоятельство не даетъ намъ повода и права предполагать, что такое медленное и непрерывное измѣненіе содержанія воды повлечетъ за собою крутое измѣненіе структуры. Съ другой стороны большинство способныхъ къ набуханію веществъ, если не всѣ, ведутъ свое происхожденіе отъ высохшихъ студней.

Поэтому можно утверждать, что способныя къ набуханію вещества представляютъ собою студни высшей концентрации; а такъ какъ степень дисперсности студней, разсматриваемыхъ какъ дисперсныя системы, какъ мы видѣли, уменьшается съ разбавленіемъ, то процессъ набуханія нужно считать слагасмымъ изъ двухъ противоположныхъ процессовъ. Съ одной стороны поглощеніе воды сопровождается увеличеніемъ эмульсионныхъ капель, составляющихъ дисперсную часть студня, т.-е. степень дисперсности уменьшается, съ другой же поглощеніе воды влечетъ за собою разбавленіе эмульсиондовъ, составляющихъ дисперсную часть и дисперсионную среду; въ конечномъ счетѣ наступаетъ также уменьшеніе степени дисперсности этихъ слагающихся дисперсныхъ системъ.

Въ первомъ случаѣ поглощеніе воды носитъ характеръ молекулярнаго всасыванія, тогда какъ во второмъ оно происходитъ осмотически черезъ стѣнки ячеекъ.

Противъ предположенія о томъ, что набухающее вещество во все время процесса сохраняетъ эмульсионную структуру, говорилъ, казалось бы, то обстоятельство, что нѣкоторые кристаллоиды также способны къ набуханію. Однако, Бючли и Квинке безспорно показали, что многимъ кристаллоидамъ присуща ячеистая структура, такъ что кристаллическое состояніе не исключаетъ эмульсионнаго. Кромѣ того, послѣднее соображеніе вполне согласуется съ изслѣдованіями П. П. фонъ-Веймарна, о которыхъ мы скажемъ впоследствии.

СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИОННЫХЪ ГЕЛЕЙ.

103. Что касается свойствъ и структуры эмульсионныхъ гелей, то понятно, что къ нимъ относится все сказанное о студняхъ, такъ какъ послѣдніе представляютъ собою переходную степень отъ зелей къ гелямъ. Единственная разница количественнаго характера и заключается въ томъ, что гели отличаются отъ студней только концентраціей, что и подтверждается микроскопическимъ изслѣдованіемъ.

ГЛАВА X.

Адзорбія.

104. Адзорбіей называецца працэс м'естных змяненняў канцэнтрацыі, т.-е. парушэнне равном'ернага распаўсюлення дысперсных частіц, вызываемае ў дысперснай сістэме прысутствам твёрдага, жідкага ці газобразнага т'ла.

Такой працэс адрозніваецца ад змяненняў канцэнтрацыі і шчыльнасці гідрозоль, прыходзячых пры з'яўленні адзорбіі ці паглынання, злучаных фонь-Беммеленам, акі як у гэтым выпадку на лічба толькі дысперсная сістэма і дысперсійная сродка, ў тое ж час, акі пры сапраўднай адзорбіі разглядаецца дысперсная сістэма і яшчэ якое-нібудзь чужы т'ла.

Па прапанаванні В. Оствальда назовем паверхнасць т'ла, якая вызывае м'естныя змянення канцэнтрацыі даннай сістэмы—адзорбіруючай, дысперсныя частіцы сістэмы—адзорбіруемымі, а дысперсійную сродку, ў якой адбываецца адзорбія—адзорбіцыйнай сродкай.

Твёрдыя адзорбіруючыя т'ла.

105. Адзорбія, вызываемая ў дысперснай сістэме такімі нібудзь твёрдымі, асабліва парызтымі ці порошокобразнымі, т'ламі вядома ўжо з даўнях часоў і зучана была сперва больш у практычным, чым у навуковым значэнні. У 1791 годзе Ловіцкі адкрыў абезцвечваючую здольнасць дрэснага угля, затым Пайен [Ann. Chim. Phys. 21. 215. (1822)] знайшоў, што уголь здольны адзорбіраваць з раствороў не толькі красячыя рэчывы, але і солі кальцыя, а Грэм [Ann. d. Phys. (2) 19. 139

(1830)] наблюдалъ, что животный уголь нацѣло удаляетъ соли изъ растворовъ.

Оказалось, что такая способность присуща не только углю, но и многимъ другимъ веществамъ и даже въ значительной степени, напр. порошокъ кварца (Квинке, Тулэ), глиня (Герстманнъ) бѣлому мрамору, каолину, фильтровальной бумагѣ (Шёнбейнъ) окиси алюминія, такъ называемой отмученной глиня (Вислиценусъ) и т. д.

Вскорѣ выяснилось, что, какъ показываютъ приведенные примѣры, существеннымъ условіемъ обнаруженія адзорбціи служить весьма большая удѣльная поверхность твердаго адзорбирующаго тѣла, поэтому пришлось отбросить предположеніе о химическомъ дѣйствіи и объяснять явленіе поверхностными силами. Болѣе подробное знакомство съ природой и теченіемъ процесса могло быть получено только посредствомъ точнаго измѣренія характеризующихъ его измѣненій концентраціи.

Первые количественные опыты были произведены Вильг. Оствальдомъ (*Lehrb. d. allg. Ch.* 1890. стр. 1096), они привели къ очень важнымъ выводамъ, многіе и наиболѣе существенные изъ которыхъ были подтверждены и расширены позднѣйшими экспериментаторами. Для большей ясности главнѣйшихъ выводовъ приведемъ подлинныя слова Оствальда:

„При кипяченіи разбавленнаго раствора напр. соляной кислоты, въ продолженіе нѣкотораго времени съ костнымъ углемъ, между послѣднимъ и растворомъ медленно устанавливается состояніе равновѣсія, которое не измѣняется отъ удаленія любыхъ количествъ раствора или угля; слѣдовательно оно опредѣляется отношеніемъ концентраціи въ растворѣ къ концентраціи въ углѣ, если подъ послѣдней подразумѣвать отношеніе массы адзорбированнаго вещества къ массѣ угля. При прибавленіи воды уголь тотчасъ-же отдаетъ часть адзорбированнаго вещества, послѣ чего въ нѣсколько минутъ устанавливается новое неизмѣняющееся равновѣсіе. Данное количество угля легко удается получить въ такой равномерной формѣ, что опыты достигаютъ точности въ доляхъ процента; постоянство опытныхъ результатовъ несомнѣнно доказываетъ возможность обнимать явленіе количественными законами“.

Кромѣ того Оствальдъ нашель, что количество адсорбированнаго вещества зависитъ отъ начальнoй концентраціи его, такъ что изъ разбавленныхъ растворовъ адсорбируется относительно больше чѣмъ изъ концентрированныхъ. Слѣдовательно, если на оси абсциссъ откладывать концентраціи, а на оси ординатъ адсорбированныя количества, то получится кривая въ первомъ приближеніи сходная съ параболой, вогнутость которой обращена къ оси ординатъ и зависитъ отъ природы адсорбируемаго вещества.

Исслѣдованія Кюстера [Zeitschr. f. Phys. Chem. 13. 445. (1894); Ann. d. Chem. 283. 360. (1895)], Шмидта [Zeitschr. f. Phys. Chem. 15. 56. (1894)] Апплейера и Уокера [Journ. of the Chem. Soc. 69. 1334. (1896)] и др. предпринятія съ цѣлью отысканія уравненія этой кривой, привели къ слѣдующей формулѣ:

$$\frac{K_1^n}{K_2} = \text{const} \dots \dots \dots (1)$$

гдѣ K_1 концентрація адсорбируемаго вещества въ адсорбирующемъ (уголь, каучукъ, крахмалъ), K_2 — концентрація адсорбируемаго вещества въ растворѣ и n — число обыкновенно отличающееся отъ 1; такимъ образомъ распределеніе адсорбируемаго вещества между адсорбирующимъ и растворомъ не слѣдуетъ закону Генри.

Систематическія работы Фрейндлиха [Über die Adsorption in Lösungen Leipzig 1906; Zeitschr. f. Phys. Chem. 57. 385. (1906)] надъ адсорбціонной способностью различныхъ твердыхъ веществъ, въ особенности угля, въ растворахъ разныхъ веществъ въ разнообразныхъ растворителяхъ, пролили на процессъ адсорбціи новый свѣтъ. Исслѣдованія Фрейндлиха были направлены главнымъ образомъ къ тому, чтобы доказать предположеніе В. Оствальда о существованіи теоретически достигаемаго съ обѣихъ сторонъ равновѣсія между концентраціями адсорбируемаго вещества въ растворѣ и въ адсорбирующемъ тѣлѣ.

Для этой цѣли онъ взбалтывалъ извѣстное количество угля съ 100 куб. сант. даннаго раствора, потомъ то-же самое количество угля съ 50 куб. с. такого же раствора но войной концентраціи и добавлялъ во второмъ случаѣ 50 к. с. чистой воды и снова взбалтывалъ. Въ обоихъ опы-

тахъ конечная концентрація оказывалась одинаковой, откуда слѣдуетъ, что явленіе адзорбціи заключается въ вполне опредѣленномъ и вообще быстро наступающемъ равновѣсіи.

Герцогъ и Адлеръ [Koll. Zeitschr. 2. Suppl. 2. III. (1908)] по опытамъ надъ адзорбціей органическихъ веществъ порошкообразной эпидермой пришли къ тому же выводу, а наблюденныя Бэйлиссомъ исключенія должны быть отнесены къ часто встрѣчающимся у коллоидовъ такъ называемымъ „явленіямъ привычки“.

Фрейндлихъ стремился опредѣлить зависимость между массой a дисперснаго вещества, объемомъ v — жидкости, количествомъ m адзорбирующаго и x — адзорбированнаго вещества, т. е. найти уравненіе изотермъ процесса, что ему и удалось, такъ какъ слѣдующая формула прекрасно удовлетворяетъ многочисленнымъ наблюденнымъ фактамъ:

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot C^{\frac{1}{q}} \dots \dots \dots (2)$$

гдѣ

$$C = \frac{a-x}{v}$$

представляетъ собой концентрацію равновѣсія, а α и q двѣ величины, зависящія отъ температуры и природы адзорбирующаго вещества.

Дальнѣйшія изслѣдованія Фрейндлиха показали, что показатель степени $\frac{1}{q}$ является числомъ, лежащимъ всегда между 0.5 и 0.8 какъ бы ни измѣнялась температура и природа присутствующихъ тѣлъ, такъ что формула (2) служитъ подтвержденіемъ высказаннаго Оствальдомъ закона, что коэффициентъ адзорбціи, выраженный отношеніемъ $\frac{x}{m} : C$ не представляетъ собой постоянную величину, а уменьшается съ повышеніемъ концентраціи.

Нужно замѣтить, что формула (2) по существу тождественна съ формулой (1), если $\frac{x}{m}$ и C замѣнить величинами k_1 и k_2 .

Не только кристаллоиды, но и коллоиды могутъ адзор-

бирова́ться твердыми поверхностями, причемъ у эмульсиондо́въ вообще это явленіе болѣе характерно чѣмъ у суспензидо́въ. По Фрейндлиху (*l. c.*) уголь слабо адсорбируетъ коллоидный сѣрнистый мышьякъ, тогда какъ альбуминъ весьма сильно; этимъ свойствомъ послѣдняго часто пользовались для техническихъ и аналитическихъ цѣлей.

Жидкія адсорбирующія вещества.

106. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ и жидкости могутъ являться адсорбирующими тѣлами, конечно, только по отношенію къ коллоиднымъ системамъ, такъ какъ у настоящихъ растворовъ можно говорить лишь о распредѣленіи растворимаго вещества по соотвѣтствующей степени растворимости.

Отсюда слѣдуетъ, что для наступленія адсорбціи необходимо, чтобы жидкость была нерастворима въ дисперсионной средѣ системы и чтобы прибавленіе ея къ системѣ не вызывало коагуляціи: напр., при продолжительномъ взбалтываніи эмульсиондо́въ съ жидкостями какъ бензолъ, хлороформъ или тяжелые углеводороды, дисперсныя частицы почти нацѣло переходятъ въ эти жидкости.

Необходимо упомянуть, что явленіе это часто усложняется тѣмъ обстоятельствомъ, что адсорбція, ведущая къ повышенію концентраціи, часто влечетъ за собою коагуляцію коллоида Випкельблехъ [*Zeitsch. f. angen. Ch.* 19. 1913. (1906)]. Рамзденъ [*Arch. f. Anat. u. Phys.* 517. (1894); *Proc. Roy. Soc.* 72. 156. (1903), *Zeit. phys. Ch.* 47. 36. (1904)].

Газообразныя адсорбирующія вещества.

107. При продолжительномъ соприкосновеніи какой-нибудь дисперсной системы съ какимъ-нибудь газомъ часто наступаютъ явленія, сводящіяся къ образованію поверхностныхъ осадковъ.

У альбумина, у растворовъ пептоновъ [*Metcalf. Zeit. f. phys. Chem.* 52. 1. (1905)] и другихъ эмульсиондо́въ такіе осадки состоятъ изъ тонкихъ пленокъ; напротивъ, у суспензидо́въ, напр. у коллоидной сѣры, у суспензій угля, кармина, сѣры и гуммигутта, а по Штарку [*Wied. Ann.* 68. 117. (1899)] также у гидрозолей платины, сѣрнистаго мышья-

яка и т. д. они представляют собой поверхностные твердые агрегаты.

Аналогичныя явления наблюдаются и у нѣкоторыхъ окрашенныхъ веществъ [Rhode. Drude's Ann. 19, 935. (1906)] и кристаллоидныхъ растворовъ. (Ramsden. l. c). Они объясняются предположеніемъ существованія адзорбціи со стороны газовой поверхности, соприкасающейся съ дисперсной системой; эта адзорбція повышаетъ концентрацію системы на поверхности и ведетъ къ коагуляціи.

Коллоидныя адзорбирующія вещества—гели.

108. Нами уже указывалось, что при коагуляціи коллоидовъ прибавленіемъ электролитовъ, образующійся осадокъ всегда содержитъ слѣды осаждающаго электролита; точно также и набухающія вещества въ присутствіи раствора солей, адзорбируютъ не только растворитель но и растворенную въ немъ соль.

Эти явления можно разсматривать какъ частное выраженіе общаго свойства гелей—высокой адзорбціонной способности. Вещества, отнимаемая отъ дисперсныхъ системъ при соприкосновеніи съ гелями удерживаются послѣдними такъ прочно, что даже повторныя промыванія не удаляютъ ихъ; какъ извѣстно, такая энергичная адзорбціонная способность практически широко примѣняется въ микроскопін для окраски различныхъ тканей и микробъ; она же составляетъ причину той значительной трудности, которую представляетъ очистка эмульсионныхъ гелей, особенно, какъ уже упоминалось, альбумина.

Это явленіе вполне аналогично адзорбціи, производимой аморфными веществами съ большой удѣльной поверхностью, поэтому вполне естественно разсматривать его какъ дѣйствительно адзорбціонный процессъ, такъ какъ по микроструктурѣ гели обладаютъ сильно развитой поверхностью. Многіе ученые изучали адзорбцію у гелей, причемъ съ суспензидами работали особенно Уоррингтонъ, Пиктонъ и Лидеръ, фанъ Беммеленъ, Уитней и Юберъ, Билицеръ и Фрейндлихъ, а съ эмульсидами Фаминцынъ, фанъ Беммеленъ и Бильць.

Изъ этихъ многочисленныхъ изслѣдованій вытекало, что адзорбція диссоціированныхъ или недиссоціированныхъ

кристаллоидовъ очень часто встрѣчается у коллоидныхъ гелей, особенно у альбумина; при этомъ адсорбируемое вещество не всегда остается неизмѣннымъ, но часто распадается на двѣ части, изъ которыхъ адсорбируется только одна, особенно если адсорбирующее тѣло представляетъ собою эмульсондъ.

У солей слабыхъ кислотъ всегда адсорбируется только основаніе, тогда какъ кислотный радикаль становится свободнымъ.

Этотъ процессъ сходенъ съ распредѣленіемъ растворимаго вещества въ двухъ несмѣшивающихся жидкостяхъ; обозначая C_1 — концентрацію адсорбируемаго вещества въ коллоидѣ, а C_2 — въ дисперсионной средѣ имѣемъ:

$$\frac{C_1}{C_2} = f(k)$$

гдѣ k есть функція, уменьшающаяся съ повышеніемъ концентрации и сложнымъ образомъ зависящая отъ нѣсколькихъ факторовъ [Фанъ-Веммельъ *Zeitsch. f. anorg. Chem.*; 23. 111. 321. (1930)].

Отношеніе $\frac{C_1}{C_2}$ дѣлается постояннымъ, или иначе говоря, законъ Генри примѣнимъ только въ нѣкоторыхъ извѣстныхъ случаяхъ; причина, измѣняющая структуру геля, измѣняетъ также k и все теченіе процесса, изотермы котораго представляютъ собою кривыя, аналогичныя тѣмъ, которыя характеризуютъ адсорбцію органическихъ кислотъ углемъ.

ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ АДЗОРБЦІЯ.

109. Интенсивность адсорбціи въ значительной мѣрѣ зависитъ отъ химическаго состава адсорбируемаго вещества. Данное вещество адсорбируетъ въ замѣтной степени часто только нѣкоторыя другія. Случаи такой „избирательной адсорбціи“ встрѣчаются особенно тогда, когда адсорбирующее вещество представляетъ собою эмульсондъ, при чемъ главнымъ образомъ адсорбируются такія вещества, которыя имѣютъ склонность къ образованію химическихъ соединеній съ эмульсондомъ, такъ что адсорбція является какъ бы преддверіемъ химической реакціи. Напр. кремнекислота очень

сильно адсорбирует щелочи и гидрат окиси кальция и только въ весьма слабой степени сильныя кислоты.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, однако, вмѣсто обычныхъ адсорбціонныхъ явленій, подѣ вліяніемъ нѣкоторыхъ условій образуются химическія соединенія въ обычномъ смыслѣ слова [фанъ-Беммеленъ *Zeitsch. f. anorg. Chem.* 36. 380 (1903)]. Такъ при осажденіи растворомъ ѣдкаго барита коллоидной кремнекислоты образуется осадокъ, составъ котораго измѣняется непрерывно параллельно концентраціи раствора, если только концентрація прибавленнаго электролита не превышаетъ извѣстной границы; при переходѣ послѣдней выпадаетъ кристаллическій силікатъ барія.

АДЗОРВЦІОННЫЯ СОЕДИНЕНІЯ.

110. Во всѣхъ кратко нами описанныхъ случаяхъ адсорбціи результатомъ процесса является измѣненіе концентраціи дисперсной системы и образованіе комплексовъ изъ частицъ адсорбирующаго и адсорбируемаго веществъ.

Составъ такихъ комплексовъ, названныхъ фанъ-Беммеленомъ адсорбціонными соединеніями, опредѣляется условіями теченія процесса (концентрація, температура, природа соприкасающихся веществъ и т. д.) и концентрація адсорбированнаго вещества въ адсорбирующемъ никогда не отвѣчаетъ простымъ отношеніямъ эквивалентовъ, какъ это имѣетъ мѣсто въ химическихъ соединеніяхъ, но непрерывно мѣняется.

Впослѣдствіи было замѣчено, что понятіе „адсорбціонныхъ соединеній“ можно расширить и согласно Вильцу (*Ver.* 37. 1905. (1904) его можно примѣнять ко всѣмъ тѣламъ, у которыхъ происходитъ соединеніе частицъ твердой или жидкой коллоидной системы съ частицами другой дисперсной системы, причемъ не образуются несомнѣнныя химическія соединенія.

Эта новая точка зрѣнія привела къ тому, что многія вещества, считавшіяся ранѣе химическими соединеніями стали разсматриваться какъ адсорбціонныя; такъ напр. Жигмонди нашелъ, что соединенія, извѣстныя подѣ названіями закиси олова, оловянная и метаоловянная кислоты суть ничто иное, какъ смѣси гидрогелей оловянной кислоты съ раз-

личными количествами закиси олова; Кассиёвъ пурпуръ, составъ котораго занималъ многихъ химиковъ, былъ полученъ Жигмонди [Ann. 29. 301. (1898)] смѣшеніемъ гидрозолъ золота съ гидрозолемъ оловянной кислоты, поэтому его можно разсматривать какъ адсорбціонное соединеніе двухъ гидрозолей одинаковаго знака, осаждающихъ другъ друга вслѣдствіе обильнаго содержанія электролитовъ.

Аналогичныя Кассиёву пурпуръ соединенія были получены Мюллеромъ [Jurn. f. prakt. Chem. (2) 30. 252. (1884)] Вильцомъ [Ber. 37. 1102 (1904)] и Лоттермозеромъ (Anorg. Koll. Stuttgart. 1901. 53); съ другой стороны ванъ-Беммельъ [Zeitschr. f. anorg Chem. 23. 333. (1900)] показалъ, что многочисленныя аморфныя осадки, которымъ приписывали химическія формулы, представляютъ собою адсорбціонныя соединенія.

Такія же соединенія образуются при взаимномъ осажденіи коллоидовъ, а также всегда, если изъ двухъ соприкасающихся коллоидовъ одинъ является эмульсондомъ. На этомъ основано защитное дѣйствіе эмульсондовъ на суспензонды противъ электролитнаго осажденія; принимаютъ, что частицы эмульсонда концентрируются вокругъ отдѣльныхъ частицъ суспензонда адсорбируясь послѣдними и образуя тонкій защитный слой. Такимъ образомъ частицы суспензондовъ не подвергаются непосредственному дѣйствію электролитовъ и вся система ведетъ себя какъ эмульсондъ.

Типичными адсорбціонными соединеніями двухъ эмульсондовъ являются изученныя Майеромъ и его учениками соединенія альбумина и другихъ эмульсондовъ, изслѣдованные Вильцемъ [Ber. 37. 1095. (1904)] комплексы токсиновъ и антитоксиновъ, а также соединенія, образующіяся при крашеніи и дубленіи и имѣющія столь важное значеніе въ промышленности.

Обзоръ явленій адсорбціи.

111. Количественное изслѣдованіе описанныхъ выше явленій даетъ возможность заключить, что процессъ адсорбціи состоитъ въ самопроизвольномъ достиженіи состоянія равновѣсія, которое всецѣло зависитъ отъ концентраціи адсорбируемой системы. Процессъ течетъ очень быстро,

обыкновенно нѣсколько минутъ, такъ что скорость его не поддается измѣренію (Фрейндлихъ, Герцогъ и Адлеръ); однако, Бэйлиссу удалось установить, что адзорбція краснаго конго фильтровальной бумагой совершается въ началѣ съ максимальной скоростью, которая затѣмъ асимптотически падаетъ.

Лагергрень утверждаетъ, что скорость адзорбціи можетъ быть выражена формулой Ньютона, но по изслѣдованіямъ Оствальда, а также Лоттермозера [Koll. Zeitschr. 2 Suppl. 4. (1907)] она измѣняется въ зависимости отъ высоты начальной концентрации; съ другой стороны работы Фрейндлиха привели къ противоположному выводу.

Принятое нами на основаніи опредѣленія процесса адзорбціи предположеніе о существованіи подвижного равновѣсія, содержитъ въ себѣ, какъ слѣдствіе, предположеніе объ обратимости его; дѣйствительно въ типичныхъ случаяхъ (напр., если адзорбирующее тѣло—уголь) обратимость наблюдалась уже Оствальдомъ, однако, она возможна не всегда, особенно если адзорбирующее тѣло представляетъ собой гель, такъ какъ при этомъ адзорбируемое вещество часто подвергается разложенію; кромѣ того, многія красящія вещества необратимо адзорбируются углемъ и тканями, чѣмъ объясняется нелинейность послѣднихъ.

Бэйлиссъ [Bioch. Journ. 1. 175. (1906)] предпринялъ систематическое изслѣдованіе процесса адзорбціи и нашелъ между прочимъ, что скорость потери электролитовъ при промываніи студия асимптотически падаетъ, такъ что не удастся совершенно удалить послѣдніе слѣды ихъ; слѣдовательно, въ этомъ случаѣ процессъ вполне аналогиченъ адзорбціи.

ФОРМУЛА АДЗОРБЦІИ.

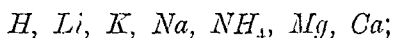
112. По работамъ Фрейндлиха адзорбція твердыми тѣлами выражается формулой:

$$\frac{x}{m} = a c^q$$

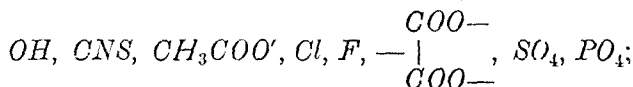
оказавшейся при опытной провѣркѣ пригодной ко всевозможнымъ случаямъ адзорбціи (Фрейндлихъ, Бэйлиссъ, В. Оствальдъ, Паули и др.), такъ что она можетъ считаться дѣйствительно типичной для этого процесса.

Въ этой формулѣ кривизна кривой характеризуется показателемъ степени, тогда какъ коэффициентъ α опредѣляетъ абсолютную величину адсорбціи; поэтому изслѣдованіе вліянія различныхъ факторовъ на теченіе процесса сводится къ опредѣленію зависимости отъ нихъ величинъ α и q .

Какъ мы уже видѣли значенія $1/q$ лежатъ между 0.5 и 0.8, а потому колеблются очень мало и не представляютъ большого интереса. Коэффициентъ α , напротивъ, зависитъ отъ химической природы адсорбируемаго и адсорбирующаго веществъ и колеблется въ широкихъ предѣлахъ; Бэйлиссъ, изучавшій въ нѣкоторыхъ случаяхъ вліяніе прибавленія электролитовъ къ адсорбируемой дисперсной системѣ, нашелъ, что катионы повышаютъ величину α въ слѣдующемъ восходящемъ порядкѣ:



въ то время, какъ уменьшающіе α аніоны располагаются по интенсивности дѣйствія слѣдующимъ образомъ:



эти ряды суть ничто иное, какъ уже извѣстные намъ ряды Гофмейстера, подтвержденные также Пелэ-Жоливе (Koll. zeitschr. 2. 41 (1907) въ аналогичныхъ опытахъ.

Наконецъ, что касается вліянія природы адсорбционной среды, то Фрейндлихъ нашелъ, что у растворенныхъ въ водѣ веществъ α больше чѣмъ въ другихъ растворителяхъ.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ АДЗОРБЦІЯ.

113. Изслѣдованія многихъ ученыхъ, особенно Ландштейнера, Бэйлисса, Михаэлиса, Фрейндлиха, Лосева и Пелэ-Жоливе показали, что электрическій зарядъ адсорбирующаго и адсорбируемаго веществъ имѣетъ весьма важное и часто рѣшающее значеніе для явленій адсорбціи.

По Михаэлису водная суспензія каолина, заряженная отрицательно, адсорбируетъ только щелочныя красящія вещества, т.-е. заряженные положительно; въ противоположность ей положительно заряженная суспензія глины адсор-

бируетъ лишь кислыя, т.-е. отрицательныя краски. Вообще оказывается, что при адзорбціи коллоида какимъ-нибудь твердымъ тѣломъ существенная роль принадлежитъ взаимному отношенію зарядовъ, чего не наблюдается въ такой же степени при жидкихъ или газообразныхъ адзорбирующихъ тѣлахъ по отношенію къ молекулярно раствореннымъ веществамъ.

Важность наличности электрическихъ зарядовъ обнаруживается всего яснѣе вліяніемъ, которое въ извѣстныхъ случаяхъ, какъ мы уже видѣли, оказываетъ на среду прибавленіе іоновъ. Въ видѣ общаго правила оказалось, что іоны, прибавленіе которыхъ увеличиваетъ разность потенциаловъ между адзорбирующимъ и адзорбируемымъ тѣлами, облегчаютъ адзорбцію, наоборотъ уменьшающіе эту разность потенциаловъ задерживаютъ ее. Въ обоихъ случаяхъ катионы дѣйствуютъ энергичнѣе аніоновъ, причемъ активность повышается со значностью ихъ (Бэйлиссъ). Такъ какъ при электрической адзорбціи адзорбируются іоны только опредѣленнаго знака, то ее можно разсматривать какъ частный случай избирательной адзорбціи.

ВЛІЯНІЕ ТЕМПЕРАТУРЫ.

114. Что касается температуры, то она вліяетъ какъ на скорость, такъ и на равновѣсіе адзорбціи. Въ общемъ скорость повышается съ температурой, тогда какъ равновѣсіе можетъ сдвигаться какъ въ смыслѣ увеличенія, такъ и уменьшенія концентрации весьма сложнымъ образомъ.

ГЛАВА XI.

Факторы устойчивости коллоидных системъ.

115. Въ то время какъ адсорбція состоитъ главнымъ образомъ въ нарушеніи равномернаго распредѣленія дисперсныхъ частицъ, коагуляція, желатинированіе и набуханіе характеризуются измѣненіемъ степени дисперсности системы и послѣдующимъ переходомъ изъ состоянія золя въ гель или наоборотъ.

Въ связи съ этимъ у трехъ послѣднихъ процессовъ наблюдается замѣчательное совпаденіе вліяній, оказываемыхъ на нихъ различными факторами; если подъ степенью устойчивости дисперсной системы вообще и коллоида въ частности будемъ понимать сопротивленіе, оказываемое ими переходу изъ жидкаго въ твердое состояніе, то существуютъ факторы, вліяющіе на устойчивость независимо отъ характера самого процесса.

Такіе факторы можно раздѣлить на повышающіе и понижающіе устойчивость, смотря по тому, облегчаютъ или затрудняютъ они переходъ въ одномъ или другомъ направленіи; кромѣ этихъ общихъ факторовъ, существуютъ еще другіе, характерные для каждаго отдѣльнаго процесса и класса коллоидовъ, свойствами которыхъ часто пользовались для полученія особыхъ типовъ коллоидныхъ системъ.

КОЭФФИЦИЕНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ.

Степень дисперсности.

116. Устойчивость дисперсной системы зависить главнымъ образомъ отъ степени дисперсности ея: чѣмъ она выше, тѣмъ больше устойчивость; такимъ образомъ максимумъ находится у настоящихъ растворовъ, а минимумъ у суспензій.

Дѣйствительно, съ уменьшеніемъ величины частицъ уменьшается также число столкновеній (въ смыслѣ кинетической теоріи), вызываемыхъ неправильнымъ движеніемъ частицъ (молекулярное и Броуновское движеніе), а одновременно уменьшается также скорость другихъ движеній, опредѣляемыхъ и направляемыхъ различными причинами, напр. силой тяжести и т. д. Поэтому склеиваніе отдѣльныхъ частицъ затрудняется, въ силу чего главнѣйшими факторами устойчивости дисперсной системы нужно считать тѣ, которые стремятся увеличить степень дисперсности или по крайней мѣрѣ препятствуютъ уменьшенію ея.

Внутреннее треніе.

117. Независимо отъ величины частицъ, устойчивость системы или сопротивленіе направленнымъ движеніямъ при прочихъ равныхъ условіяхъ будетъ тѣмъ больше, чѣмъ больше величина η -коэффициента внутренняго тренія системы; извѣстно, что болѣе устойчивы въ сравненіи съ суспензонами эмульсоны обладаютъ значительно большимъ внутреннимъ треніемъ.

Слѣдовательно всѣ причины, повышающія внутреннее треніе системы, способствуютъ ея устойчивости; у суспензидовъ вліяніе будетъ, однако, невелико, такъ какъ по внутреннему тренію они мало отличаются отъ дисперсионной среды, тогда какъ у эмульсоидовъ, внутреннее треніе которыхъ очень значительно, наоборотъ, внѣшнія условія могутъ сильно измѣнять его.

Электрическій зарядъ частицъ.

118. Одноименные заряды коллоидныхъ частицъ сами по себѣ составляютъ уже коэффициентъ устойчивости. Опытъ показалъ, что также всѣ условія, стремящіяся повысить разность потенциаловъ между частицами и дисперсионной средой, являются факторами устойчивости.

Однако, значеніе этихъ зарядовъ для устойчивости не одинаково у всѣхъ коллоидовъ; у суспензидовъ, у которыхъ электрическія явленія выражаются съ большей интенсивностью, имъ принадлежитъ значительная роль, тогда какъ у эмульсоидовъ, гдѣ электрическіе процессы мало выражены, они почти равны нулю.

У известныхъ суспензидовъ, въ особенности у тѣхъ, максимумъ коагуляціи которыхъ находится въ изоэлектрической точкѣ, наличие заряда нужно разсматривать какъ наиболѣе существенное условіе устойчивости, наоборотъ, у нѣкоторыхъ эмульсидовъ, напр. альбумина (Паули) состояніе золя вполне возможно при электрически нейтральныхъ частицахъ; между прочимъ: это встрѣчается и у нѣкоторыхъ суспензидовъ напр. гидрозоль платины, вполне устойчиваго въ изоэлектрической точкѣ (Билицеръ).

Химическая природа дисперсионной среды и дисперсной части.

119. Кромѣ упомянутыхъ трехъ коэффициентовъ устойчивости, физическая природа которыхъ вполне известна, существуютъ другіе, о которыхъ нельзя сказать ничего другого кромѣ того, что они стоятъ въ связи съ химической природой дисперсионной среды и дисперсныхъ частицъ; ихъ обыкновенно называютъ, химическими коэффициентами устойчивости. Такъ напр. Сведбергъ [Koll. Zeitsch. 1. 161 (1906)], и Буртонъ [Phil. Mag. 11. 425 (1906)], показали, что различные золи коллоидныхъ металловъ, приготовленные однимъ и тѣмъ же методомъ, при одинаковыхъ условіяхъ опыта и въ той же дисперсионной средѣ, могутъ обладать весьма различной устойчивостью. Кромѣ того незначительныя измѣненія состава дисперсионной среды какъ напр. присутствіе постороннихъ веществъ, въ значительной степени вліяютъ на устойчивость системы.

Буртонъ пытался установить прямую зависимость между химическимъ составомъ дисперсионной среды и электрохимической природой дисперснаго металла, предполагая, что коллоидный металлъ какъ бы вступаетъ съ дисперсионной средой въ химическое соединеніе. По этой теоріи отрицательные металлы, вродѣ платины, золота и серебра могли бы образовать коллоидные растворы только въ жидкостяхъ, содержащихъ положительные водородные іоны, а положительные, какъ свинецъ, олово и цинкъ могли бы существовать только въ присутствіи отрицательныхъ гидроксильныхъ іоновъ. Сведбергъ, однако, показалъ, что это правило далеко не имѣетъ общаго значенія.

ФАКТОРЫ УСТОЙЧИВОСТИ И НЕУСТОЙЧИВОСТИ.

120. Дѣйствіе различныхъ физическихъ и химическихъ агентовъ на устойчивость какой-нибудь системы выражается суммой измѣненій, претерпѣваемыхъ коэффициентами устойчивости, изъ которыхъ только три доступны непосредственному измѣренію. Это еще не значитъ, что каждый агентъ въ отдѣльности дѣйствуетъ только на какой-нибудь одинъ изъ четырехъ разсмотрѣнныхъ выше коэффициентовъ устойчивости, такъ какъ на самомъ дѣлѣ происходитъ иное; отсюда слѣдуетъ, что при условіи взаимной независимости коэффициентовъ устойчивости (по крайней мѣрѣ физическихъ), стабилизирующее вліяніе даннаго агента представляетъ собой аддитивное свойство, слагаемое изъ суммы частичныхъ вліяній на соотвѣтственные коэффициенты устойчивости.

Такъ какъ мы уже знаемъ съ другой стороны, что устойчивость суспензидовъ въ главной мѣрѣ зависитъ отъ величины и заряда частицъ, а эмульсондовъ—отъ величины частицъ и внутренняго тренія, то легко понять, что въ зависимости отъ того дѣйствуетъ ли данный агентъ на эмульсондъ или суспензондъ, въ результатѣ окажется различное и даже противоположное измѣненіе.

ТЕМПЕРАТУРА.

121. Пониженіе температуры выражается главнымъ образомъ въ уменьшеніи скорости Броунэвскаго движенія и увеличеніи внутренняго тренія.

У суспензидовъ можно пренебречь температурнымъ измѣненіемъ внутренняго тренія, поэтому пониженіе температуры будетъ всегда понижать ихъ устойчивость такъ же какъ и у молекулярныхъ растворовъ, гдѣ растворимость падаетъ съ температурой.

Что касается эмульсондовъ, то а priori о нихъ трудно сказать что нибудь; желатинированіе при охлажденіи—единственный фактъ, показывающій, что пониженіе температуры дѣластъ ихъ менѣе устойчивыми.

Приведенныя правила изобидуютъ исключеніями, которыя повидимому нужно отнести къ вторичнымъ процессамъ, вызываемымъ измѣненіемъ [температуры и вліяющимъ на

устойчивость въ противоположномъ смыслѣ. Какъ бы то ни было повышение температуры обыкновенно облегчаетъ коагуляцію отъ прибавленія электролитовъ.

Большое число коллоидовъ, а особенно суспензии, при высокой температурѣ становится неустойчивымъ: такъ Сведбергъ показалъ, что многіе органозоли металловъ, въ возможно свободной отъ электролитовъ дисперсионной средѣ, устойчивы лишь при температурахъ ниже 0°. Михаэлисъ убедительно доказалъ, что коагуляція при нагреваніи вызывается единственно измѣненіемъ химическаго состава.

Прибавленіе къ системѣ постороннихъ веществъ.

122. Прибавленіе неэлектролитовъ. При прибавленіи неэлектролита къ дисперсной системѣ концентрація ея повысится или понизится. Первый случай наступитъ тогда, когда въ прибавленной жидкости коллоидъ менѣе растворимъ ¹⁾, чѣмъ въ первоначальной средѣ, такъ что въ конечномъ счетѣ эффектъ прибавленія новой жидкости равенъ отнятію первоначальнаго растворителя. Такъ напр. алкоголь, ацетонъ и хлороформъ могутъ вызывать коагуляцію эмульсиондовъ и въ частности альбумина.

Съ другой стороны прибавленіе неэлектролитовъ можетъ измѣнить діэлектрическую постоянную среды и вслѣдствіе этого повліять на зарядъ частицъ и на устойчивость системы, что и составляетъ повидному причину осажденія суспензиондовъ многими неэлектролитами.

Уже Леманъ [Zeitschr. f. phys. Chem. 14. 157. (1894)] нашелъ, что не только коллоидные растворы, но повидному, и грубыя суспензии вродѣ китайской туши, осаждаются большими количествами спирта. Биллицеръ показалъ вполнѣдствіи, что коллоидная платина теряетъ отъ прибавленія спирта весь зарядъ, а въ самое недавнее время В. Оствальдъ нашелъ, что гидрозоль серебра осаждается пропиловымъ спиртомъ.

Не входя въ обсужденіе другихъ изслѣдованій, можно сказать, что вообще прибавленіе къ дисперсионной средѣ

¹⁾ Подъ „растворимостью“ коллоида нужно понимать предѣльную концентрацію, при которой коллоидъ можетъ находиться, не выпадая, въ данной дисперсионной средѣ.

жидкости, понижающей ея діэлектрическую постоянную, вызоветъ коагуляцію, тогда какъ всякая жидкость, повышающая діэлектрическую постоянную, можетъ считаться факторомъ устойчивости.

Эти выводы вполне согласуются съ правиломъ Перрена. [Zeitchr. f. phys. Chem. 45. 327. (1904); 51. 129. (1905)].

Наконецъ, необходимо упомянуть, что прибавленіе къ дисперсионной средѣ глицерина и другихъ очень вязкихъ жидкостей сильно повышаетъ внутреннее треніе системы, чѣмъ во многихъ случаяхъ достигается большая устойчивость коллоидовъ и грубыхъ суспензій.

123. Прибавленіе электролитовъ. Благодаря содержанию свободныхъ іоновъ, электролиты могутъ измѣнять электрическій зарядъ частицъ.

Картина явленія была уже описана при обсужденіи коагуляціи; напомнимъ только, что дѣйствіе отдѣльныхъ іоновъ повышается вмѣстѣ съ значностью и вообще тѣмъ больше, чѣмъ подвижнѣе сами іоны, оно особенно сильно у водородныхъ и гидроксильныхъ іоновъ; на коллоидъ дѣйствуютъ только іоны противоположнаго знака, понижая зарядъ и вызывая коагуляцію; только водородные и гидроксильные іоны могутъ дѣйствовать на одинаково заряженные коллоиды, при чемъ, усиливая зарядъ частицъ, они повышаютъ устойчивость ихъ.

Отсюда слѣдуетъ, что дѣйствіе электролита не представляетъ собой результатъ дѣйствія отдѣльныхъ іоновъ диссоціированнаго электролита, но всегда ведетъ къ коагуляціи, кромѣ тѣхъ случаевъ, когда кислоты и основанія являются стабилизаторами. Какъ уже упоминалось, вліяніе электролитовъ на устойчивость имѣетъ значеніе только для суспензій.

Прибавленіе электролита можетъ оказывать вліяніе и на растворимость дисперснаго вещества, но оно наступаетъ только при большихъ количествахъ электролита и у суспензій отходитъ совершенно на задній планъ въ сравненіи съ электрическими дѣйствіями, производимыми уже прибавленіемъ минимальныхъ количествъ; у эмульсій же оно выступаетъ въ значительной степени.

Растворимость обычно понижается, но можетъ иногда

и повышаться. Последовательность анионовъ и катионовъ слѣдующая:

Анионы: CNS , I , Br , NO_3 , Cl , $C_2H_3O_2$, цитраты, тартраты, PO_4 , SO_4

Катионы: NH_4 , K , Na , Li ,

т.-е. пзвѣстные уже ряды Гофмейстера, по которымъ:

1. Осаждающая способность іоновъ повышается по отношенію къ щелочнымъ коллоидамъ и понижается для кислыхъ эмульсиондовъ.

2. Дѣйствіе, облегчающее набуханіе, понижается (до перемены въ знакѣ четырехъ послѣднихъ членовъ ряда анионовъ).

3. Способность затруднять желатинированіе понижается (также до перемены знака четырехъ послѣднихъ членовъ ряда анионовъ).

Кромѣ того, іоны дѣйствуютъ независимо другъ отъ друга, такъ что общес вліяніе электролита слагается изъ суммы дѣйствій отдѣльныхъ іоновъ, однако, въ 2 и 3 случаѣ дѣйствіе катионовъ мало изучено, такъ какъ въ сравненіи съ анионами оно почти не замѣтно.

Съ только что приведенными особенностями названныхъ іоновъ связаны и другія физическія и химическія свойства. Тѣ же ряды получаются для анионовъ и катионовъ при расположеніи ихъ въ порядкѣ:

4. Возрастающаго пониженія растворимости другихъ кристаллоидовъ [*Rothmund*, Löslichkeit u. s. w. Leipzig (1906)].

5. Убывающаго пониженія степени дисперсности эмульсиондовъ.

6. Убывающей скорости диффузіи.

7. Возрастанія внутренняго тренія, поверхностнаго натяженія и электропроводности растворовъ.

8. Убывающей способности ускорять многія химическія реакціи, напр. инверсію сахара, диссоціацію слабыхъ кислотъ и т. д.

Въ особенности у первыхъ пяти свойствъ видно, что стабилизирующая способность убываетъ въ данномъ порядкѣ или что коагулирующее дѣйствіе какъ анионовъ, такъ и катионовъ соотвѣтственно возрастаетъ въ томъ же порядкѣ.

Стабилизирующіе іоны.

124. До сихъ поръ мы разсматривали вліяніе на устой-

чивость коллоидныхъ системъ прибавленія къ дисперсионной средѣ различныхъ количествъ іоновъ, но Йордисъ (Koll. Zeitschr. 2. 361 (1908); 3. 13. 153 (1908), Дюкло (Thèse Парижъ 1904. Journ. Chim. Phys. 5. 29 (1907) и Поттермозеръ (Journ. f. prakt. Chem. (2) 72. 39 (1905); 73. 374 (1907); Zeitschr. f. phys. Chem. 60. 451 (1907); 62. 359 (1908); Koll. Zeitschr. 2. Suppl I. IV (1907) показали, что во многихъ случаяхъ присутствіе минимальныхъ слѣдовъ іоновъ можетъ въ значительной степени повышать устойчивость коллоидовъ.

Эти стабилизирующіе іоны были названы Йордисомъ „золеобразователями“, Дюкло „активной частью“, а Поттермозеромъ „гидрозолеобразователями“ и имъ приписывалось, особенно Йордисомъ и Дюкло, такое важное значеніе, что они послужили основаніемъ къ созданію цѣлой „химической теоріи коллоидовъ“. Йордисъ обобщилъ выводы этихъ изслѣдованій и отвергалъ вообще возможность существованія коллоидовъ въ отсутствіи іоновъ; онъ утверждалъ, что стабилизирующее дѣйствіе проявляется при такихъ незначительныхъ количествахъ іоновъ, которыя не могутъ быть обнаружены аналитическимъ путемъ.

Точно также изъ опытовъ Сведберга [Koll. Zeitsch. 2. 142 (1907)] надъ устойчивостью различныхъ органозолей металловъ въ зависимости отъ температуры слѣдуетъ, что содержащіяся въ дисперсионной средѣ минимальные слѣды примѣсей повышаютъ устойчивость. Изслѣдованные Сведбергомъ золи обладаютъ, однако, такими необыкновенными особенностями, которыя не позволяютъ непосредственно примѣнять полученные выводы ко всѣмъ коллоиднымъ системамъ, что, впрочемъ, оговариваетъ и самъ Сведбергъ. Во всякомъ случаѣ при описаніи химической теоріи коллоидовъ мы будемъ имѣть возможность подробнѣе остановиться на этомъ вопросѣ.

Концентрація.

125. Повышеніе концентраціи, особенно при испареніи дисперсионной среды вообще, а въ частности у суспензидовъ, вызываетъ уменьшеніе устойчивости.

Такое дѣйствіе объясняется двумя причинами: во-первыхъ, уменьшеніемъ степени дисперсности, какъ показало

непосредственное ультрамикроскопическое наблюдение въ опытахъ Жигмонди съ гидрозольми золота, и во-вторыхъ, тѣмъ обстоятельствомъ, что постоянно находящіяся въ системѣ электролиты могутъ достигъ концентраціи, достаточной для коагуляціи, особенно суспензидовъ.

Защитное дѣйствіе эмульсондовъ.

126. Мы уже видѣли, что эмульсонды защищаютъ суспензонды отъ осажденія электролитами, это явленіе удовлетворительно объясняется развитой Квинке, Бехгольдомъ, Михаэлисомъ, Перрэнномъ и др. такъ называемой „оболочной теоріей“.

При прибавленіи къ суспензону эмульсии одинаковаго заряда устойчивость перваго повышается сперва слабо, но затѣмъ становится одинаковой съ эмульсондомъ; если оба смѣшиваемыхъ коллоида обладаютъ противоположными зарядами, то устойчивость вначалѣ слабѣетъ, но затѣмъ повышается и достигаетъ устойчивости эмульсонда.

Съ другой стороны все указываетъ на то, что неустойчивый коллоидъ только защищается, но не измѣняется, что легко обнаружить по извѣстнымъ неизмѣнившимся свойствамъ его въ смѣси. Возможно, что нѣкоторые ферменты построены по этой схемѣ: неорганическая активная часть соединена съ органической, выполняющей роль защитнаго коллоида, вслѣдствіе чего катализаторъ имѣетъ возможность развитъ огромную поверхность.

Оболочная теорія объясняетъ явленіе слѣдующимъ образомъ (Перрэнъ): Прибавимъ къ частицамъ *A* неустойчиваго коллоида постепенно частицы *B* устойчиваго: если *A* и *B* не слипаются, то ничего не произойдетъ и этотъ случай нужно исключить. Если же слипаніе возможно, то оно произойдетъ тотчасъ же, когда будутъ прибавлены первыя частицы *B* устойчиваго коллоида: вокругъ каждой такой частицы будутъ собираться находящіяся въ избыткѣ частицы *A*, образуя оболочку, состоящую на поверхности изъ частицъ *A*. Такимъ образомъ система будетъ обладать устойчивостью первоначальнаго коллоида *A*.

При дальнѣйшемъ прибавленіи частицъ *B* образуются системы *AB*, которыя еще осаждаются электролитами, такъ

какъ отъ присутствія частицъ *A* онѣ еще способны спаиваться въ большіе комплексы; далѣе уже образуются системы, поверхность которыхъ заполнена частицами *B*, на которыя электролиты не дѣйствуютъ.

Наконецъ, при очень большомъ числѣ частичекъ *B* каждая частица *A* будетъ окружена оболочкой изъ *B* и устойчивость всей системы будетъ равна устойчивости коллоида *B*.

Съ другой стороны понятно, почему коллоидъ *A* можетъ сохранить свое каталитическое дѣйствіе, такъ какъ каждое растворенное вещество проникнетъ къ частицамъ *A*, какъ черезъ промежутки между частицами *B*, такъ и черезъ сами частицы *B* въ силу известной диффузии кристаллоидовъ черезъ эмульсонды.

Опытныя изслѣдованія.

127. Помимо ультрамикроскопическихъ наблюдений обобщная теорія получила новую опору благодаря изслѣдованіямъ Бехгольда надъ ультрафильтрованіемъ. Ему удалось найти, что защитные коллоиды увеличиваютъ фильтруемость; такое дѣйствіе можетъ быть объяснено тремя гипотезами.

Во первыхъ можно было бы предположить, что частицы суспензиона постепенно осаждаются въ порахъ фильтра, отталкиваютъ одинаково заряженныя частицы и тѣмъ затрудняютъ фильтрованіе; присутствіе защитныхъ коллоидовъ понижаетъ зарядъ и облегчаетъ прохожденіе сквозь фильтръ.

Вторая гипотеза предполагаетъ, что защитный коллоидъ уменьшаетъ треніе, т.-е. до нѣкоторой степени служить какъ бы смазочнымъ матеріаломъ для поръ фильтровальной перенонки. Наконецъ третья гипотеза принимаетъ, что защитный коллоидъ просто не допускаетъ образованія большихъ комплексовъ, обусловливающихъ закупорку поръ.

Для рѣшенія этого вопроса опытнымъ путемъ Бехгольдъ фильтровалъ коллоидный растворъ прусской сини (*B*), къ которому въ одномъ опытѣ былъ прибавленъ очень слабый растворъ щавелевой кислоты (*O*) и затѣмъ альбуминъ (*A*), въ другомъ порядокъ прибавленія былъ измѣненъ и альбуминъ прибавлялся прежде щавелевой кислоты. При

фильтрованиі оказалось, что результатъ зависѣлъ отъ порядка прибавленія веществъ, а именно при фильтрованиі смѣси $B + A + O$ получался снѣгій фильтратъ, тогда какъ смѣсь $B + O + A$ совершенно не проходила сквозь фильтръ, несмотря на то, что электрическій переносъ въ обѣихъ смѣсяхъ былъ одинаковъ.

Бехгольдъ заключилъ отсюда, что электрическій зарядъ не имѣетъ никакого вліянія на фильтрованіе и что поэтому остается въ силѣ только гипотеза о механическомъ дѣйствіи защитнаго коллоида. Въ первомъ случаѣ, въ которомъ сперва смѣшивались B и A могла образоваться защитная оболочка и прибавленіе O не измѣнило системы; во второмъ, прибавленіе O къ B вызвало образованіе комплексовъ частицъ, не способныхъ проходить черезъ поры фильтра; это предположеніе подтверждается еще тѣмъ обстоятельствомъ, что вторая смѣсь черезъ нѣсколько недѣль свернулась, тогда какъ первая осталась безъ измѣненія.

Самопроизвольное распыленіе и кондензація.

128. Съ теоретической стороны важно наблюдаемое въ ультрамикроскопѣ у нѣкоторыхъ коллоидныхъ растворовъ (гликогена, бензопурпурина, гемоглобина) исчезновеніе большихъ частицъ, влекущее за собой повышеніе степени дисперсности и устойчивости системы.

У другихъ коллоидовъ обнаруживается обратное явленіе — [П. П. фонъ Веймарнъ. *Koll. Zeitschr.* 2. 3. 4 (1907 — 1909)], т.-е. большія частицы увеличиваются за счетъ малыхъ, при чемъ устойчивость системъ понижается.

Вліяніе силы тяжести.

129. Въ сущности вполне понятно, что устойчивость коллоиднаго раствора или суспензіи будетъ тѣмъ меньше, чѣмъ больше разность плотностей дисперсионной среды и дисперсныхъ частицъ.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ.

Методы получения коллоидных системъ.

Теоріи и систематика коллоидныхъ системъ.

ГЛАВА XII.

Методы получения коллоидных системъ.

130. Понятіе объ особомъ раздробленномъ состояніи матеріи, называемомъ коллоиднымъ, введено, какъ извѣстно, Грэмомъ, установившимъ его при изученіи свойствъ нѣкоторыхъ органическихъ веществъ. Болѣе тонкое изслѣдованіе коллоидныхъ системъ вызвало необходимость получать ихъ дробленіемъ чистыхъ веществъ съ хорошо извѣстнымъ составомъ, а не пользоваться исключительно естественными коллоидами. Поэтому вскорѣ пришлось искать подходящіе методы для получения неорганическихъ веществъ въ состояніи дисперсныхъ системъ, обладающихъ тѣми же свойствами какъ и естественные „гидрозоли“ Грэма.

Благодаря большому значенію, которое имѣютъ нѣкоторые коллоиды въ технику, число этихъ методовъ быстро возросло. Можно даже сказать, что понятіе „коллоидъ“ выросло и сформировалось изъ изученія этихъ искусственныхъ препаратовъ и лишь позднѣе обрисовалось то широчайшее распространеніе, которое присуще коллоидамъ въ органическомъ и неорганическомъ мірѣ.

Большая часть методовъ получения гидрозолей найдена чисто эмпирическимъ путемъ; нѣкоторые, однако, основаны на факторахъ устойчивости, о которыхъ мы упоминали въ предыдущей главѣ. Рациональное дѣленіе различныхъ методовъ было сдѣлано въ послѣднее время Сведбергомъ [Nova Act. Reg. Soc. Sc. Ups. IV. 2. (1907)], который различаетъ ихъ на конденсаціонные и дисперсіонные, смотря по тому, обладаетъ ли исходная система большей или меньшей степенью дисперсности, чѣмъ получаемый гидрозоль.

Ранѣе мы уже упоминали, что по степени дисперс-

ности дисперзонды занимаютъ среднее положеніе между растворами и дисперсіями, хотя, строго говоря, у нихъ нельзя говорить объ одной степени дисперсности, такъ какъ не все частицы равновелики. Ультрамикроскопическое изученіе золей, въ особенности обширныя работы Жигмонди (Zur Erkenntnis d. Kolloide. Jena 1905. 101) съ гидрозоллями золота, показали, что коллоидныя частицы могутъ быть подраздѣлены на три группы: на микроскопическія частицы, величина которыхъ лежитъ около 100 μ , на ультрамикроскопическія, съ размѣрами, колеблющимися отъ 100 μ до 6 μ и, наконецъ, на амикроскопическія, совершенно невидимыя.

Зидентопфъ называетъ частицы трехъ группъ соответственно *микронами*, *субмикронами* и *амикронами*; непосредственное доказательство существованія послѣднихъ не только возможно, но даже удалось въ нѣкоторыхъ случаяхъ приблизительно опредѣлить ихъ размѣры.

При разбавленіи гидрозоль золота Жигмонди нашелъ, что степень дисперсности постепенно повышается, что выражается измѣненіемъ цвѣта раствора изъ фіолетоваго въ красный, наконецъ, въ извѣстной точкѣ оптическая неоднородность исчезаетъ. Это возможно лишь въ томъ случаѣ, когда все ультрамикроскопическія частички превратятся въ амикроскопическія.

Для того, чтобы получить представленіе о размѣрахъ этихъ частицъ, Жигмонди [Zeitschr. f. phys. Chem. 56. 63 (1906); Zeitschr. f. Elektr. 12. 631. (1906)] воспользовался открытымъ имъ самимъ и подтвержденнымъ Ванино и Гартлемъ [Ver. 39. 1696. (1906)] фактомъ, что прибавленіе раствора хлористаго золота съ какимъ-нибудь возстановителемъ, напр. муравьинымъ алдегидомъ къ гидрозоль золота вызываетъ уменьшеніе степени дисперсности.

Если взять гидрозоль золота, содержащій только амикроны, и прибавить къ нему указанную смѣсь, до тѣхъ поръ пока не образуются ультрамикроскопическія или даже микроскопическія частицы, то, предполагая, что все прибавленное золото пошло на увеличеніе амикроновъ, можно изъ числа частицъ и ихъ размѣровъ заключить о величинѣ первоначальныхъ амикроновъ. Величина, найденная Жигмонди такимъ путемъ для амикроновъ золота, равнялась 1—3 μ .

Наблюденія Жигмонди и другихъ ученыхъ показали,

что коллоидныя системы, содержащія микроскопическія частицы, т.-е. частицы больше 100 μ , неустойчивы и современемъ сами собою осаждаются. На этомъ замѣчательномъ явленіи основана систематика дисперсныхъ системъ В. Оствальда. Онъ называетъ золями такія дисперсныя системы, величина частицъ которыхъ лежитъ между 100 и 1 μ , т.-е. содержащія субмикроны и амикроны; системы, содержащія частицы съ размѣрами больше 100 μ называются имъ дисперсіями, а меньше 1 μ — растворами. Сведбергъ, исходя изъ этой систематики, дѣлитъ методы полученія коллоидовъ на конденсаціонныя и дисперсіонныя въ зависимости отъ того, исходимъ ли мы отъ настоящихъ растворовъ или дисперсій.

ДИСПЕРСИОННЫЕ МЕТОДЫ.

МЕХАНИЧЕСКІЕ МЕТОДЫ.

131. Прямое механическое дробленіе. Самымъ простымъ способомъ полученія зелей было бы несомнѣнно механическое дробленіе грубыхъ дисперсій растираніемъ или толченіемъ до величины коллоидныхъ частицъ. Однако, практически этотъ способъ не всегда выполнимъ, и только въ нѣкоторыхъ случаяхъ съ его помощью можно получать суспензии.

Кинетическая дисперсія. Многія измельченныя до порошка вещества, осторожно облитыя какой нибудь жидкостью, напр., водой, постепенно переходятъ въ верхніе слои жидкости и въ особыхъ случаяхъ образуютъ суспензіи или суспензии (Экснеръ *Drude's Ann.* 2. 843. (1900).

Самопроизвольная дисперсія. Иногда можно получать суспензии и эмульсии путемъ соприкосновенія недисперсныхъ тѣлъ съ жидкостью. Этотъ процессъ, очевидно аналогичный растворенію, встрѣчается очень часто и объясняетъ переходъ многихъ красящихъ веществъ въ золи, а также повидному и обратимость нѣкоторыхъ явленій коагуляціи.

Самопроизвольная дисперсія часто ведетъ къ образованію эмульсиондовъ, напр., у альбумина; на первый взглядъ въ этомъ случаѣ она сходна съ набуханіемъ, но мы видѣли однако, что хотя набуханіе и сопровождается самопроизволь-

ной дисперсіей, но заключается не въ ней одной, а представляеть собой болѣе сложный процессъ.

Во многихъ случаяхъ удается получить гидрозоль прямой дисперсіей нѣкоторыхъ твердыхъ тѣлъ, подвергшихся предварительному развѣданію кислотами или щелочами. Образуется плообразный нерастворимый остатокъ съ водою дающій суспензю. Такимъ образомъ, напр., при обработкѣ чистой окиси торія кислотой получается остатокъ, который съ водою даетъ гидрозоль [Клеве. Bull. Soc. Chim. Paris (2) 21. 115. (1874)].

ЭЛЕКТРИЧЕСКІЕ МЕТОДЫ.

132. Давно уже извѣстно, что многія вещества и особенно металлы превращаются въ чрезвычайно тонкій порошокъ, если между кусочками ихъ пропускать сильный электрическій искровой разрядъ. Вредигъ [Zeitsch. f. Elektr. 4. 514. (1898); Zeitsch. f. phys. Chem. 32. 127. (1900)] воспользовался этимъ фактомъ и открылъ способъ, благодаря которому стало возможнымъ при подходящихъ условіяхъ получать цѣлый рядъ зольей металловъ.

Для этой цѣли въ чистой и охлаждаемой водѣ сближаютъ два электрода въ видѣ проволоки изъ желаемого металла и при помощи постояннаго тока образуютъ подъ водою между ними Вольтову дугу. Отъ катода выдѣляются въ жидкости облака тонко распыленнаго металла, которыя постепенно расплываются и образуютъ устойчивую систему, обладающую всѣми признаками суспензюнда.

Этимъ способомъ удалось получить гидрозоль почти всѣхъ благородныхъ металловъ; Сведбергъ [(Ber. 31. 3616. (1905); 39. 1705. (1906)] улучшившій этотъ методъ, приготовилъ также золи металлоидовъ, а воспользовавшись органическими жидкостями, и органозоли легкихъ металловъ.

До сихъ поръ получены золи слѣдующихъ простыхъ элементовъ: *металловъ*: золота, платины, палладія, придія, кадмія (Вредигъ); алюминія, цинка, мѣди, желѣза, никкеля, висмута, кобальта (Эренгафтъ, Билицеръ); натрія, калия, рубидія, цезія, кальція, стронція, барія, магнія, цинка, мѣди, таллія, лантана, церія, олова, мышьяка, сурьмы, висмута, ванадія, тантала, хрома, марганца, молибдена, вольфрама, урана (въ органическихъ жидкостяхъ приготовлены Сведбергомъ), ме-

таллоидовъ: углерода, кремнія, сѣры, фосфора (Сведбергъ).

Феноменъ Бредига совершенно отличенъ отъ катоднаго распыленія происходящаго при электролизѣ постояннымъ токомъ, особенно въ щелочныхъ растворахъ, если катодомъ служить свинецъ, ртуть, олово, висмутъ, таллій, мышьякъ или сурьма [Бредигъ и Габеръ. *Ver.* 31. 1741. (1898); *Zeitschr. f. Elektr.* 6. 40 (1899)]. Однако и этимъ путемъ Мюллеру и Лукасу (*Zeitsch. f. Elektr.* 11. 521. (1905)) удалось получить коллоидный теллуръ, а Мюллеру и Новаровскому (*Ver.* 28. 3779. (1905)) коллоидную сѣру и селень.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКІЕ И ХИМИЧЕСКІЕ МЕТОДЫ.

133. *Промываніе коллоидныхъ осадковъ.* Часто достаточно бываетъ продолжительно промывать на фильтрѣ коллоидный осадокъ, полученный осажденіемъ электролитами, для того чтобы получить первоначальный гидрозоль. Хорошо извѣстно, что нѣкоторые осадки, будучи почти до чиста промыты, при дальнѣйшемъ промываніи начинаютъ проходить сквозь фильтръ и образуютъ гидрозоль, почему въ аналитической химіи въ этихъ случаяхъ рекомендуется промывать водой, содержащей электролиты.

При помощи метода промыванія получены слѣдующіе гидрозоли:

кремнекислота	вольфрамъ
сѣрнистое желѣзо	серебро
сѣрнистая ртуть	гидратъ окиси молибдена
сѣрнистая мѣдь	гидратъ окиси марганца.
сѣрнистый цинкъ.	

Методъ діализа. Удаленіе электролитовъ можно производить также путемъ діализа, при этомъ получаются коллоиды весьма чистые, почти совершенно свободные отъ электролитовъ.

Этимъ методомъ получены въ чистомъ видѣ гидрозоли кремнекислоты, гидрата окиси желѣза, окиси хрома; окиси титана, желѣзистосинеродистой мѣди, молибденовой кислоты, вольфрамовой кислоты, оловянной кислоты, прусской сини (Грэмъ); сѣрнистаго вольфрама, молибдена, платины, золота, палладія, серебра, таллія, свинца, желѣза, никкеля, кобальта, висмута (Винсингеръ); сѣрноватистой

закиси-оксида золота, сернистой закиси золота (Шнейдеръ).

Пептизація гелей. Принципъ этого метода въ сущности противоположенъ обимъ предыдущимъ; въ то время какъ у нихъ осуществляется переходъ геля въ золь удаленіемъ коагулирующаго электролита, т.-е. фактора неустойчивости, при пептизаціи, гель превращается въ золь прибавленіемъ электролита или вообще фактора, повышающаго устойчивость дисперсной системы.

Уже Грэмъ [Ann. d. Phys. (2). 123. 159 (1864)] наблюдалъ, что одна часть $NaOH$ растворенная въ 10000 частяхъ воды при 100° способна растворить 200 частей кремнекислаго студня, далѣе, что щелочь способна превращать студенистую оловянную кислоту въ золь и, наконецъ, что минимальныя количества кислоты переводятъ въ золь гели гидрата окиси желѣза и титановой кислоты.

Этотъ процессъ, по аналогіи съ животнымъ перевариваніемъ альбумина, названъ былъ Грэмомъ пептизаціей.

Можно различать два случая пептизаціи, смотря по тому представляетъ ли собою прибавленная дисперсная система электролитъ или коллоидный растворъ. Въ первомъ—растворяющее дѣйствіе нужно приписать іонамъ электролита, и именно тѣмъ, которые по Юрдису носятъ названіе „золеобразователей“. Для даннаго случая характерно, что іоны производятъ свое дѣйствіе даже при минимальныхъ количествахъ и Лоттермозеръ [Zeitschr. f. phys. Chem. 60. 451 (1907); 62. 359 (1908)] недавно показалъ, что концентрація стабилизирующаго іона имѣетъ весьма большое значеніе, такъ какъ въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ существуетъ опредѣленная концентрація, знаменующая оптимумъ пептизаціи.

Иногда къ образованію золя ведетъ также и прибавленіе коллоидовъ и даже дисперсій. Явленіе взятое Грэмомъ какъ типъ этого процесса—пептизація альбумина—состоитъ также въ дѣйствіи пепсина, т.-е. смѣси коллоидныхъ ферментовъ на другой коллоидъ-альбуминъ.

Такія пептизаціи при помощи коллоидныхъ системъ изучены Сияларомъ [Beitr. z. all. Koll. Chem., Дрезденъ 1908], которому удалось вызвать пептизацію альбумина многими неорганическими коллоидами.

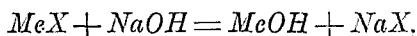
КОНДЕНЗАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ.

134. Общій принципъ, на которомъ основаны кондензаціонные методы, заключается въ томъ, что въ чистыхъ растворителяхъ производятъ химическія реакціи, ведущія къ образованію того соединенія, гидрозоль котораго желательнo получить; конечно условія реакціи должны быть таковы, чтобы въ моментъ образованія продуктъ сгущался въ частицы такихъ размѣровъ, которые лежатъ въ границахъ, характеризующихъ коллоиды.

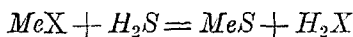
Почти всѣ разнообразныя химическія реакціи могутъ привести къ желаемой цѣли, этимъ объясняется широкая примѣнимость этого метода и большое число его разновидностей. Наиболѣе употребительныя суть слѣдующія.

Двойной обмѣнъ. По Юрдису [Sitz. Ber. d. phys. med. Soc. Erlangen 36. 49 (1904)] онъ представляетъ собой наиболѣе простой и основной методъ, выражаемый слѣдующими схемами, въ которыхъ x —кислотный радикалъ, R —основной, а Me —металлъ:

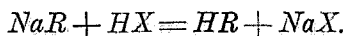
полученіе коллоидныхъ гидратовъ окисей металловъ.



коллоидныхъ сѣрнистыхъ металловъ:



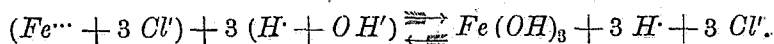
и, наконецъ, коллоидныхъ кислотъ:



При этихъ реакціяхъ обыкновенно получается смѣсь коллоида ($MeOH$, MeS , HR) и кристаллоида (NaX , H_2X); удаленіе послѣдняго различными путями даетъ возможность получить желаемый коллоидъ въ чистомъ видѣ.

Гидролизъ. Какъ извѣстно, гидролитическія реакціи происходятъ у всѣхъ водныхъ растворовъ солей сильныхъ кислотъ или щелочей. Особенно легко гидролизъ наступаетъ у растворовъ солей тяжелыхъ металловъ и при подходящихъ условіяхъ приводитъ къ образованію коллоидныхъ гидратовъ окисей.

Типичнымъ примѣромъ процесса можетъ служить образованіе гидрата окиси желѣза изъ хлорнаго желѣза по слѣдующей схемѣ:



Получающійся гидратъ окиси желѣза не выпадаетъ, но благодаря стабилизирующему дѣйствию водородныхъ іоновъ остается въ коллоидномъ растворѣ. Условія, благоприятствующія гидролизу, какъ разбавленіе и температура, облегчаютъ образованіе такихъ коллоидовъ.

Возстановленіе. Процессы возстановленія служатъ для полученія въ коллоидномъ состояніи элементовъ, особенно благородныхъ металловъ. Въ качествѣ возстановителя можно пользоваться газами (возстановленіе солей золота углекислотой, солей осмія и палладія окисью углерода), электролитами (возстановленіе хлористаго золота хлористымъ оловомъ), другими простыми тѣлами (возстановленіе хлористаго золота фосфоромъ) или чаще всего органическими соединеніями (муравьинымъ алдеидомъ, акроленомъ, гидразиномъ).

КОСВЕННЫЕ МЕТОДЫ.

135. *Защитные коллоиды.* Здѣсь уже неоднократно говорилось о защитномъ дѣйствиіи эмульсиондовъ на суспензии; пользуясь имъ, возможно получить устойчивые гидрозоль прибавленіемъ къ дисперсионной средѣ какого-нибудь эмульсионда. Этимъ путемъ удастся парализовать осаждающее дѣйствиіе присутствующихъ электролитовъ какъ продуктовъ реакціи, удаленіе которыхъ не всегда возможно.

Химическое превращеніе одного золя въ другой. Примѣненіе этого метода очень ограничено. Въ видѣ примѣра можно привести гидрозоль сѣрнистаго олова, получаемый дѣйствиіемъ сѣрнистаго водорода на гидрозоль оловянной кислоты.

ГЛАВА XIII.

Теорія коллоиднаго состоянія.

136. Одновременно съ экспериментальными изслѣдованіями коллоидовъ возникли многочисленныя теоріи, стремившіяся объяснить причину особенныхъ свойствъ этихъ веществъ и въ связи съ извѣстными гипотезами о строеніи коллоидовъ найти закономѣрныя отношенія.

Цѣлью экспериментальныхъ работъ было разъясненіе трехъ основныхъ вопросовъ: какими свойствами обладаютъ коллоиды? Какъ получаютъ коллоиды? Что такое коллоидъ?

Отвѣтъ на послѣдній вопросъ заключаетъ въ себѣ рѣшеніе перваго, такъ какъ экспериментальное опредѣленіе понятія о коллоидномъ состояніи можетъ быть дано только описаніемъ характернаго для него комплекса явленій. Практически такое опредѣленіе преслѣдуетъ только одну цѣль: охарактеризовать группу веществъ при помощи возможно малаго числа особыхъ, специфическихъ свойствъ, допускающихъ быстрое и безошибочное рѣшеніе задачи, принадлежитъ ли къ этой группѣ данное вещество или нѣтъ. Въ этомъ смыслѣ отвѣтъ на третій вопросъ долженъ бы былъ предшествовать первому, который подразумѣваетъ, что уже извѣстно, что такое коллоидъ.

Коллоиды были сперва охарактеризованы Грэмомъ, какъ не обладающіе способностью ни диффундировать ни діализироваться, и можно сказать, что это опредѣленіе несмотря на открытіе новыхъ и болѣе важныхъ свойствъ осталось неизмѣннымъ и въ послѣдующее время.

Наблюденіе Грэма, что коллоиды способны являться въ двойной формѣ: въ видѣ зелей и гелей, привело къ удвоенію трехъ вопросовъ, которые могутъ быть теперь формулированы такъ:

Какими свойствами обладает золь? Каковы свойства геля?

Какъ получается золь? Какъ получается гель?

Что такое золь? Что такое гель?

Рѣшенію перваго вопроса посвящена почти цѣлкомъ дѣятельность Грэма и его послѣдователей до 1891 г. т.-е. до работъ Баруса и Шнейдера, а также Линдера и Пиктона. Въ эту эпоху ознакомились со многими фактами, рисующими отношеніе коллоидовъ къ физическимъ и химическимъ агентамъ, опредѣлились основные законы измѣненія состоянія, а также открыты были многіе методы искусственнаго полученія зольей и гелей, такъ что и второй вопросъ подвергся экспериментальной обработкѣ.

Съ другой стороны параллельно опытамъ проблема трактовалась и теоретически, преимущественно съ трехъ точекъ зрѣнія, которыя цитируемъ по Юрдису (*Zeitschr. f. Elektr. chem.* 19).

1. Выясненіе свойствъ зольей и гелей а также соответствующихъ измѣненіи состоянія.

2. Опредѣленіе способа образованія коллоида и объясненіе различныхъ методовъ полученія зольей и гелей.

3. Опредѣленіе свойствъ коллоидной системы въ состояніи золя и геля со стороны структуры и химическаго состава, иначе говоря, отвѣтъ на вопросъ: Что такое коллоидъ?

Можетъ быть рѣшеніе послѣдняго вопроса невозможно; достаточно вспомнить, что на совершенно аналогичные вопросы, вродѣ: „Что такое кристаллоидъ? Что такое растворъ? Что такое соль?“ имѣются лишь отчасти исчерпывающіе отвѣты, по отношенію же къ большинству мы находимся въ полномъ невѣдѣніи, такъ что отъ разрѣшенія этихъ проблемъ зависитъ и область коллоидовъ.

Многія, отчасти уже упомянутыя, точки зрѣнія, предлагаемая теоретической постановкой вопроса, дали почву возникновенію цѣлаго ряда теорій, изъ которыхъ однѣ стремились къ объясненію механическихъ, другія электрическихъ явленій, третьи, наконецъ, разбирали измѣненія состоянія. Будучи слишкомъ спеціальными и касаясь только узкой группы явленій, эти теоріи не могутъ претендовать на удовлетворительное рѣшеніе общей теоретической проблемы,

тѣмъ болѣе, что второй изъ выставленныхъ вопросовъ оказывается основнымъ, тѣсно связаннымъ съ внутренней структурой коллоида.

Послѣ того, какъ будутъ установлены необходимыя условія образованія и устойчивости гидрозоль, можно будетъ вывести соответственные законы для измѣненія состоянія и дать объясненіе свойствъ коллоидныхъ системъ, а вмѣстѣ съ этимъ отвѣтить на главные вопросы.

Отсюда становится понятнымъ, что теоретическія изслѣдованія должны были, для установленія прочныхъ основъ дальнѣйшаго рациональнаго развитія опытныхъ работъ, часто идти не по логически предписанному пути, а избирать даже обратный.

Объективное изложеніе различныхъ теорій можно найти въ книгѣ Мюллера (*Allgemeine Chemie d. Kolloide*) и подробную критику ихъ у Гюрдиса [*Koll. Zeitschr.* 12 (1908)], которыми мы въ дальнѣйшемъ и воспользуемся.

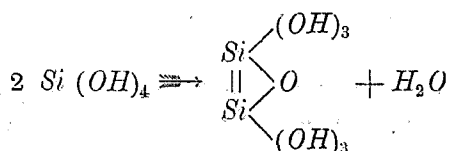
„РАСТВОРНЫЯ“ ТЕОРИИ.

137. Первой изъ многочисленныхъ гипотезъ, занимавшихся составомъ зольей, естественно оказалась та, которая разсматривала ихъ какъ по существу тождественныя съ растворами кристаллоидовъ и все различіе свойствъ обонхъ родовъ дисперсныхъ системъ приписывала количественной, а не качественной сторонѣ свойствъ, выражающейся въ молекулярныхъ особенностяхъ коллоидныхъ частицъ. Эта гипотеза опиралась преимущественно на кажущуюся оптическую однородность какъ растворовъ, такъ и зольей; полное отсутствіе осмотическаго давленія и диффузіи объяснялось предполагаемымъ чрезвычайно большимъ молекулярнымъ вѣсомъ коллоидовъ.

Уже Грэмъ высказалъ мысль, что коллоидныя частицы представляютъ собой комплексныя молекулы, какъ продуктъ скопленія большого числа молекулъ кристаллоидовъ; по этой гипотезѣ характерныя особенности коллоиднаго состоянія были бы слѣдствіемъ такой комплексности состава. Такъ, напр., по Грэму кремнекислота можетъ давать два ряда соединений: кристаллическіе и коллоидные силикаты; у послѣднихъ молекулярный вѣсъ, повидимому, въ 30 разъ больше, чѣмъ у первыхъ.

Предположеніе о молекулярной комплексности коллоидовъ хорошо объясняетъ почти полное отсутствіе способности диффузіи у коллоидовъ а также трудность діализа, т.-е. прохождения сквозь поры перепонокъ.

Осажденіе золей состоитъ, слѣдовательно, въ образованіи при извѣстныхъ условіяхъ еще большихъ комплексовъ; по Грэму [Ann. Chim. Phys. (4) 3. 127. (1864)] причина ихъ возникновенія заключается въ характерномъ для коллоидныхъ частицъ стремленіи прилаживаться другъ къ другу. Гримо сравниваетъ коагуляцію съ конденсаціей; осажденіе кремнекислоты протекало бы по слѣдующей схемѣ:



Какъ видно, эти гипотезы не объясняютъ удовлетворительно процессъ осажденія; онѣ заключаются ни въ чемъ иномъ, какъ въ подтвержденіи того, что коагуляція состоитъ въ уменьшеніи степени дисперсности, причины котораго покоятся въ стремленіи частицъ выпасть изъ раствора, и не даютъ никакого опредѣленія, а, наоборотъ, создаютъ *circulus viciosus*.

Недавно нѣкоторые ученые, какъ Коноваловъ [Ann. d. Phys. (4). 12. 1165. (1903)] и Жигмонди (Ann. d. Phys. (4). 10. 360) высказали мнѣніе, что золи можно разсматривать какъ растворы, такъ какъ и тѣ и другіе представляютъ собой однородныя, т.-е. однофазныя системы; оптическая неоднородность недостаточна, чтобы давать право отрицать однородность гелей.

О правдоподобности такой точки зрѣнія мы будемъ скоро имѣть случай говорить подробнѣе, замѣтимъ теперь только, какъ это дѣлаетъ Гюрдисъ, что принятіе ея заставляетъ подвергнуть понятіе о растворахъ распространительному толкованію и не даетъ вмѣстѣ съ тѣмъ возможности вывести какую-нибудь теорію, такъ какъ утвержденіе, что оба рода системъ однофазны, не заключаетъ въ себѣ никакихъ дальнѣйшихъ внутреннихъ аналогій относительно состава ихъ и свойствъ.

Истинныя „растворныя“ теоріи, соединяющія золи съ

растворами, утверждают не только наличность физической однородности, но также и тождественность природы отношений, существующих между дисперсной частью и дисперсионной средой; поэтому онѣ принимаютъ постепенный переходъ отъ настоящихъ растворовъ къ коллоиднымъ.

Отсюда вытекаетъ качественное тождество главнѣйшихъ свойствъ и возможность объяснить количественныя различія единственно различіемъ размѣровъ дисперсныхъ частицъ обѣихъ системъ. Непрерывность нѣкоторыхъ свойствъ была доказана Линдеромъ и Пиктономъ, но нужно отмѣтить съ особымъ удареніемъ, что особенности явленій коагуляціи ставятъ этой теоріи непреодолимыя препятствія.

„СУСПЕНЗИОННЫЯ“ ТЕОРИИ.

138. Оптическія свойства (мутный видъ, феноменъ Тиндаля), электрическій катафорезъ, а особенно аналогія въ осажденіи электролитами суспензидовъ и настоящихъ суспензій привели Баруса и Шнейдера [Zeitschr. f. phys. Chem. 8. 278. (1891)] къ убѣжденію, что дисперсныя частицы зольей не состоятъ изъ агрегатовъ молекулъ, въ смыслѣ теоріи Грэма и „растворной“, но представляютъ собой простыя частицы очень малыхъ размѣровъ, могущія быть получены глубокимъ механическимъ дробленіемъ дисперсной части; въ силу этого между золями и суспензіями находится тѣсная аналогія.

Такое утвержденіе предполагаетъ, что процессъ дисперсіи не заключается въ особомъ дѣйствіи дисперсионной среды на дисперсную часть, какъ это имѣетъ мѣсто у настоящихъ растворовъ.

Подобная гипотеза была высказана уже Рихтеромъ (1802) Берцеліусомъ и Фарадземъ до того, какъ установилось понятіе „коллоидъ“, и впослѣдствіи поддержана была Эбеллемъ, Вильг. Оствальдомъ и Патерно на основаніи вѣскихъ доводовъ; Барусъ и Шнейдеръ, однако, первые сдѣлали попытку экспериментальнаго доказательства ея. Такимъ образомъ эта гипотеза послужила исходной точкой всѣхъ такъ называемыхъ „суспензионныхъ“ теорій, противопоставленныхъ „растворнымъ“.

Приверженцы новыхъ теорій подводили подъ нихъ общій прочный фундаментъ, стремясь показать, что въ отно-

шеніи оптическихъ, электрическихъ и другихъ свойствъ коллоидныя системы одинаковы съ несомнѣнно неоднородными, какъ суспензіи и эмульсіи. Дѣйствительно изобрѣтеніе ультрамикроскопиа и доказательство оптической неоднородности золей, какъ слѣдствіе этого открытія, казалось, рѣшило окончательную побѣду „суспензионныхъ“ теорій, лишивъ „растворныхъ“ наиболѣе вѣскаго аргумента—оптической аналогіи съ истинными растворами.

Съ другой стороны установленіемъ того обстоятельства, что коллоидныя части могутъ быть различныхъ величинъ, верхняя граница которыхъ приближается къ суспензіямъ а нижняя къ молекуламъ, ультрамикроскопія связала золи какъ съ суспензіями такъ и съ истинными растворами.

Такъ какъ на основаніи этого пришлось допустить возможность постепеннаго непрерывнаго перехода отъ золей къ истиннымъ растворамъ, путемъ увеличенія степени дисперсности, а также существованіе многихъ аналогій въ свойствахъ этихъ системъ, то суспензионныя теоріи могли сохранить свою оппозиціонную точку зрѣнія по отношенію къ растворнымъ лишь въ той мѣрѣ, насколько онѣ рассматривали золи какъ гетерогенныя системы, состоящія изъ двухъ фазъ—дисперсионной среды и дисперсныхъ частицъ—и съ этой стороны аналогичныя суспензіямъ. По этимъ теоріямъ, стало быть, золи представляются дисперсными системами, по величинѣ частицъ занимающими среднее положеніе между суспензіями и истинными растворами, но вслѣдствіе неоднородности структуры приближающимися къ первымъ.

Этой гипотезы въ настоящее время придерживаются многіе ученые, особенно А. Мюллеръ, В. Оствальдъ и П. П. фонъ-Веймарнъ, изъ которыхъ оба послѣднихъ положили ее въ основу систематики коллоидовъ. Они опредѣляютъ коллоиды, какъ неоднородныя системы, въ которыхъ поверхность раздѣла обѣихъ фазъ весьма велика вслѣдствіе малыхъ размѣровъ частицъ, которыя распределены равномерно и придаютъ всей системѣ однородный видъ; составныя фазы могутъ находиться въ любомъ агрегатномъ состояніи, что даетъ возможность установить новые типы коллоидовъ.

Дисперсионная среда обычнѣйшихъ и наиболѣе важныхъ типовъ состоитъ изъ жидкости, отсюда вытекаютъ слѣдующіе возможные случаи:

Дисперсіонная среда:

жидкая

жидкая

жидкая

Дисперсная фаза:

твердая

жидкая

газообразная

Первый рядъ системъ называется суспензонадами, второй эмульсонадами и, наконецъ, третій—пѣнами.

139. Существованіе разности потенциаловъ на поверхностяхъ раздѣла обѣихъ фазъ составляетъ слѣдствіе гипотезы о коллоидахъ какъ о неоднородныхъ двухфазныхъ системахъ; чрезвычайное развитіе этихъ поверхностей влечетъ за собой особо важное значеніе поверхностныхъ энергій и другихъ факторовъ, измѣняющихъ величины этихъ энергій.

Однако и здѣсь необходимо повторить то, что сказано было о растворныхъ теоріяхъ. Утвержденіе, что дисперсная система неоднородна, не высказывается ни объ условіяхъ ея образованія или устойчивости, ни объ отношеніяхъ между дисперсной фазой и дисперсіонной средой, ни о составѣ частицъ, а потому съ нимъ можно соглашаться, и не принадлежать къ сторонникамъ „суспензіонныхъ“ теорій.

Лучшее доказательство этому заключается въ томъ, что на почвѣ одной и той же гипотезы о неоднородности коллоидныхъ системъ выросли многія совершенно разнородныя теоріи, пытавшіяся вспомогательными гипотезами химическаго или физическаго характера объяснить наблюдаемыя въ коллоидахъ явленія.

Настоящая „суспензіонная“ теорія должна доказать, что:

1. Всѣ свойства зелей и суспензій зависятъ единственно отъ величины заряда частицъ и поверхностной энергій (т.е. въ конечномъ счетѣ отъ степени дисперсности и природы данныхъ фазъ), при чемъ отъ послѣдней лишь въ той мѣрѣ, насколько она вліяетъ на зарядъ частицъ и величину поверхностнаго натяженія поверхности раздѣла.

2. Всѣ суспензій и золи обладаютъ качественно тождественными свойствами и что количественное отличіе заключается лишь въ размѣрахъ частицъ.

Такимъ образомъ задачи такой теоріи до нѣкоторой степени совпадаютъ съ проблемами „растворныхъ“ теорій, а именно: доказать, что причина основныхъ характерныхъ чертъ, отдѣляющихъ золи отъ остальныхъ дисперсныхъ си-

системъ, состоящихъ изъ того же количества фазъ заключается въ степени дисперсности.

140. Изъ сказаннаго вытекаетъ, что всякая суспензионная теорія должна быть основана на двухъ гипотезахъ: на неоднородности зелей и полномъ или почти полномъ отсутствіи какого нибудь химическаго взаимодѣйствія между фазами. Попытки созданія теоріи въ этомъ смыслѣ дѣлались неоднократно, онѣ привели къ такъ называемымъ „электрическимъ теоріямъ коллоидовъ“ основы которыхъ мы вкратцѣ изложимъ.

ТЕОРІЯ ГАРДИ.

141. Эта теорія основана на наблюденіи, сдѣланномъ Гарди, что прибавленіе къ суспензону осаждающаго электролита измѣняетъ зарядъ частицъ и что во многихъ случаяхъ максимумъ коагуляціи лежатъ въ изоэлектрической точкѣ. Гарди обобщаетъ этотъ результатъ и заключаетъ, что необходимымъ условіемъ устойчивости гидрозоля является наличность электрическаго заряда и что общій характеръ осажденія состоитъ въ нейтрализаціи этого заряда.

Чтобы объяснить, какимъ образомъ нейтрализація заряда можетъ вызвать коагуляцію, Гарди высказалъ гипотезу, по которой вслѣдствіе исчезновенія разности потенциаловъ между обѣими фазами движеніе частицъ не требуетъ затраты электрической работы, почему частицы и прикладываются другъ къ другу и осѣдаютъ подъ влияніемъ силы тяжести.

ТЕОРІЯ БРЕДИГА.

142. Бредигъ внесъ въ теорію Гарди нѣкоторыя поправки, видя причину коагуляціи во взаимоотношеніяхъ между поверхностнымъ натяженіемъ и разностью потенциаловъ на поверхности раздѣла обѣихъ фазъ.

На основаніи работъ Гельмгольца [Ann. d. Phys. (3) 7. 337 (1879)] по поводу Диппмановскаго феномена извѣстно, что всякому измѣненію электрической энергіи отвѣчаетъ равное измѣненіе поверхностной энергіи. Поэтому если обозначить черезъ s —поверхность, черезъ t —поверхностное натяженіе ртути, черезъ V —разность потенциаловъ на границѣ

поверхности ртути и какой либо жидкости, и, наконецъ, черезъ ε электрическій зарядъ, то:

$$-s d\tau = \varepsilon dV$$

откуда

$$\frac{d\tau}{dV} = -\frac{\varepsilon}{s}$$

если $\frac{d\tau}{dV} = 0$, иначе говоря, когда поверхностное натяженіе достигаетъ максимума, то и $\varepsilon = 0$, т.-е. зарядъ ртути уничтожается, и наоборотъ.

Бредигъ обобщаетъ этотъ выводъ слѣдующимъ образомъ: при пониженіи заряда частицы увеличивается ея поверхностное натяженіе; увеличеніе поверхностнаго натяженія возбуждаетъ въ коллоидной системѣ тенденцію уменьшить поверхность раздѣла обѣихъ фазъ; это означаетъ ничто иное какъ стремленіе къ уменьшенію степени дисперсности, т.-е. къ коагуляціи.

Въ изоэлектрической точкѣ поверхностное натяженіе достигаетъ максимума, поэтому въ ней и тенденція къ коагуляціи должна быть максимальной; этимъ объясняется наблюденіе Гарди.

По Бредигу коагуляцію нужно разсматривать какъ уменьшеніе поверхности, которое происходитъ тѣмъ быстрее, чѣмъ скорѣе уменьшается зарядъ, а слѣдовательно и повышается поверхностное натяженіе.

Противъ этой теоріи Дюкло сдѣлалъ возраженіе, заключающееся въ томъ, что, если существуетъ поверхностное натяженіе, способное производить работу, остается непонятнымъ, почему оно ограничивается соединеніемъ частицъ въ кучки (неимѣющія даже шарообразной формы, выражающей состоянія равновѣсія), а не склеиваетъ ихъ въ компактную массу. Кромѣ того странно, что поверхностное натяженіе, существующее и до уменьшенія заряда и имѣющее только меньшую величину, не приводитъ также къ соединенію частицъ.

Для того, чтобы обойти это затрудненіе, необходимо предположить существованіе противоположной силы, для преодоленія которой требуется опредѣленная величина поверхностнаго натяженія; однако, трудно составить себѣ представленіе о ея природѣ.

143. Противъ приведенныхъ электрическихъ теорій можно сдѣлать еще одно важное возраженіе: всѣ онѣ требуютъ, чтобы максимумъ осажденія электролитами находился въ изоэлектрической точкѣ, но это совпаденіе далеко не всегда наблюдается.

Въ этомъ отношеніи болѣе удовлетворительной оказывается теорія Перрэна.

ТЕОРИЯ ПЕРРЭНА.

144. Перрэнъ исходитъ изъ теоріи Бредига, но принимаетъ во вниманіе, что, какъ замѣтилъ Дюкло, по этой теоріи, если не предполагать существованія какой то силы, противодѣйствующей поверхностному натяженію, коагуляція представляется лишь ускореніемъ процесса, происходящаго и помимо того.

Можно было бы предположить, что такъ какъ одноименныя частицы отталкиваются, то снятіе съ нихъ заряда уничтожало бы препятствіе къ склеиванію ихъ и увеличивало бы стремленіе къ агглютинаціи, но нужно вспомнить, что каждая частица окружена двойнымъ слоємъ и образуетъ нейтральный комплексъ (мицеллу), внѣшнее дѣйствіе котораго равно нулю.

Поэтому трудно представить себѣ, чтобы двѣ частицы отталкивали другъ друга ¹⁾ и остается предположить, что осажденіе представляетъ собой самопроизвольный процессъ, идущій при нормальныхъ условіяхъ крайне медленно.

Однако, ничто не оправдываетъ этого предположенія, наоборотъ, опытъ показываетъ обратное: можно получить безконечно устойчивыя гидрозолы ²⁾.

1) Нужно замѣтить, что явленіе катафореза указываетъ на существованіе какъ бы диссоціаціи мицеллъ, являющихся чѣмъ то вродѣ большихъ поливалентныхъ свободныхъ іоновъ. Поэтому нельзя прямо отрицать возможности электрическаго отталкиванія между частицами.

2) Собственно говоря и это не совсѣмъ точно. Можно только сказать, что существуютъ гидрозолы, устойчивыя въ теченіе весьма продолжительнаго времени, но не утверждать, что они могутъ оставаться такими вѣчно, такъ какъ многіе факты, какъ мы увидимъ еще, указываютъ на то, что коллоидныя системы находятся въ постоянномъ развитіи. Это допускаетъ и самъ Перрэнъ въ другой части своей работы, кромѣ того это отвѣчаетъ прежнему наблюде-

Перрэнъ замѣчаетъ далѣе, что легко представить себѣ что размѣры отдѣльныхъ частицъ не остаются постоянными. Напр. двѣ частицы могутъ соединиться отъ Броуновскаго молекулярнаго движенія, это же самое движеніе можетъ вызвать измѣненіе заряда отдѣльныхъ частицъ и этимъ повліять на величину поверхностнаго натяженія, объема и т. д.

Изъ этого обстоятельства, а также изъ экспериментально установленнаго факта, что гидрозолн являются устойчивыми, если они лишены воздѣйствія внѣшнихъ агентовъ, Перрэнъ заключаетъ, что если въ системѣ возникнетъ внезапная причина образованія частицъ, размѣры которыхъ находятся выше или ниже опредѣленныхъ критическихъ размѣровъ, то современемъ наступаетъ автоматическій возвратъ къ этимъ среднимъ размѣрамъ.

Поэтому, для того чтобы частицы, діаметръ которыхъ меньше средняго, могли соединиться, необходимо положительное поверхностное натяженіе, въ обратномъ случаѣ, для раздѣленія частицъ, требуется отрицательное.

Отсюда можно сдѣлать выводъ, что само существованіе гидрозолн заставляетъ насъ считать поверхностное натяженіе функцией діаметра частицъ; при опредѣленномъ діаметрѣ поверхностное натяженіе равно нулю, при большемъ оно отрицательно, при меньшемъ — положительно.

145. Измѣненіе поверхностнаго натяженія съ діаметромъ становится понятнымъ, если вычислить, какъ это сдѣлалъ Гельмгольцъ, часть этого натяженія, приходящуюся на двойной слой.

Будемъ увеличивать обратимымъ путемъ (напр. при помощи счетчика капель) каплю одной жидкости, находящейся въ другой. Поверхностное натяженіе τ равняется употребленной работѣ, дѣленной на увеличеніе поверхности, эта работа пойдетъ главнымъ образомъ на преодоленіе сплѣсцѣленія τ_c и электрическихъ силъ τ_e .

Послѣдняя величина τ_e равна

$$-\tau_e = -\pi\sigma^2 \frac{Rd(2R+d)}{(R+d)^2}$$

ніямъ Дюкло: процессъ коагуляціи всегда происходитъ, но слишкомъ медленно, чтобы быть замѣтнымъ.

если R — радиусъ капли, d — толщина двойного слоя и σ — его электрическая плотность.

Это выраженіе всегда отрицательно и если R по отношенію къ d очень велико, стремится къ $-2\pi\sigma^2$.

Если R мало, то нельзя дѣлать никакихъ количественныхъ предсказаній, такъ какъ σ можетъ измѣниться въ зависимости отъ R , но знакъ останется все-таки отрицательнымъ. Послѣдній обозначаетъ, что электрическія силы всегда стремятся увеличить поверхность, въ противоположность соединяющимъ силамъ сдѣпленія онѣ имѣютъ тенденцію разъединять. Поэтому

$$\tau = \tau_c - \tau_e;$$

предѣлъ разности $\tau_c - \tau_e$ для большихъ частицъ можно обозначить моментомъ устойчивости: коагуляція наступаетъ тогда, когда $\tau > 0$, т.-е. когда τ_c даже при большихъ частицахъ больше τ_e .

Этого, однако, недостаточно; если натяженіе τ очень мало, и хотя бы положительно, то достаточно броуновскаго движенія, чтобы удержать слипаніе частицъ и сдѣлать растворъ устойчивымъ. Если бы не было броуновскаго движенія, то максимумъ устойчивости приходился бы при $\tau=0$. Вслѣдствіе броуновскаго движенія въ максимумѣ устойчивости будетъ наблюдаться положительная, но очень малая величина τ , служащая мѣриломъ стабилизирующаго дѣйствія.

Такимъ образомъ можно было бы предвидѣть вліяніе внѣшнихъ условій на устойчивость, если извѣстно вліяніе ихъ на τ_c и τ_e ; объ этомъ мы, однако, очень мало знаемъ. Прибавленіе солей можетъ измѣнять τ_e , но одновременно будетъ неизвѣстнымъ образомъ измѣняться и τ_c , при чемъ оба измѣненія будутъ усиливать или ослаблять другъ друга.

Физическое строеніе и форма частицъ значительно вліяетъ какъ на τ_e , такъ и на τ_c .

Вопросъ объ устойчивости по этой теоріи становится очень запутаннымъ и разрѣшимъ лишь отчасти; тѣмъ не менѣе эта теорія находитъ объясненіе тому, что максимумъ коагуляціи можетъ находиться внѣ изоэлектрической точки.

Наконецъ слѣдуетъ упомянуть, что самъ Перрэнъ согласенъ, что его теорія коагуляціи, какъ и всѣ чисто фи-

зическія теоріи носять по существу лишь приблизительный характеръ. Это видно уже изъ того, что Перрэнъ опирается на предположеніе, что гидрозолн устойчивы, которое справедливо только въ первомъ приближеніи; кромѣ того, аналитическимъ методомъ доказано было, что осадокъ всегда увлекаетъ съ собой большія или меньшія количества осаждающаго электролита, а потому и отличается въ той или иной степени по составу отъ гидрозолн. Увлеченныя количества зависятъ отъ условій коагуляціи и не объясняются предположеніемъ, что въ сѣткахъ осадка остается немного раствора солей, такъ какъ увлеченное количество соли въ объемѣ осадка можетъ быть больше чѣмъ въ томъ же объемѣ раствора.

Теорія Биллицера.

146. Биллицеръ исходитъ изъ наблюденія, что зарядъ частиць гидрозолн можетъ быть нейтрализованъ напр. прибавленіемъ алкоголя, при чемъ не наступаетъ коагуляціи, а также что и обратно, прибавленіемъ электролита можно вызвать коагуляцію не измѣняя замѣтнымъ образомъ, а иногда даже увеличивая, зарядъ частиць.

На основаніи этихъ соображеній онъ пробуетъ дополнить теорію Бредига такъ, чтобы ею можно было объяснить всѣ случаи осажденія электролитами, и видоизмѣняетъ теорію Гельмгольца, относящую электризацію при соприкосновеніи къ образованію двойного слоя. Гельмголецъ связываетъ существованіе двойного слоя съ явленіями катафореза слѣдующимъ образомъ: въ электрическомъ полѣ обѣ поверхности двойного слоя перемѣщаются по отношенію другъ друга, а такъ какъ дисперсионная среда никогда не можетъ быть полнымъ изоляторомъ, то участокъ внѣшняго слоя, удалившагося отъ дисперсной частицы отдаетъ свой зарядъ частицамъ жидкости, расположеннымъ вблизи дисперсной частицы, такимъ образомъ насколько частица продвигается впередъ, настолько и внѣшній слой слѣдуетъ за ней.

Главное затрудненіе, представляющееся гипотезѣ Гельмгольца, аналогично тому, которое испытывала гипотеза Гротгуса объ электролизѣ, оно заключается въ томъ, что нужно

объяснить раздѣленіе обонхъ зарядовъ двойного слоя при помощи такихъ незначительныхъ механическихъ силъ, которыя возникаютъ подѣ влияніемъ электрическихъ полей конвективныхъ токовъ.

Биллицеръ замѣчаетъ, что передвиженіе частей двойного слоя является чистымъ электролизомъ и что кромѣ того для столь малыхъ частицъ, какъ коллоидныя, примѣненіе гипотезы о двойномъ слоѣ представляется сомнительнымъ. Поэтому онъ предполагаетъ, что раздѣленіе обонхъ слоевъ происходитъ до образованія электрическаго поля, при чемъ заряженныя частицы наружнаго слоя частью диффундируютъ въ дисперсионную среду; такимъ образомъ эти свободныя частицы и остатокъ суспендированныхъ приобрѣтаютъ характеръ іоновъ.

Что касается понятія о мицеллахъ, то Биллицеръ рассматриваетъ ихъ не какъ нейтральныя, а слабо заряженныя группы и по знаку одинаковыя съ самими дисперсными частицами вслѣдствіе того, что нейтрализующія частицы жидкости благодаря диффузии оказываются всегда въ меньшинствѣ. Биллицеръ дѣлаетъ еще одно весьма важное для его теоріи предположеніе, что заряды мицеллъ по сравненію съ іонами электролитовъ весьма малы.

На основаніи приведенныхъ соображеній явленіе коагуляціи объясняется такимъ образомъ: если заряженныя частицы соединяются въ большіе комплексы, то емкость уменьшается и потенциалъ возрастаетъ, слѣдовательно, при условіи, что дисперсионная среда—изоляторъ, общее количество электричества остается постояннымъ, а свободная электрическая энергія увеличивается. Согласно второму принципу термодинамики, этотъ процессъ не можетъ произойти самъ по себѣ, а потому золи съ изолирующими дисперсионными средами оказываются устойчивыми и могутъ сдѣлаться неустойчивыми въ случаѣ если силы сцѣплѣнія, сила тяжести и стремленіе уменьшить поверхность возьмутъ перевѣсъ; такимъ образомъ коагуляція сопряжена съ уменьшеніемъ свободной энергіи.

Этотъ случай можетъ встрѣтиться лишь у механическихъ суспензій и у такихъ коллоидовъ, частицы которыхъ очень слабо заряжены, т. е. у эмульсоидовъ.

Если же дисперсионная среда содержитъ электролиты

то слабо заряженные мицеллы располагаются вокруг каждаго іона противоположнаго знака до тѣхъ поръ, пока образующійся комплексъ не достигнетъ критическихъ размѣровъ, при которыхъ сила тяжести вызываетъ осажденіе.

Теорія Биллицера, называемая также конденсаціонной, такъ какъ по ней іоны играютъ роль конденсаціонныхъ центровъ мицеллъ, прекрасно объясняетъ правила Гарди и Шульце, одинаковую коагулирующую способность равно диссоціированныхъ электролитовъ, увлеченіе осаждающаго іона осадкомъ, а также отчасти и несовпаденіе максимума коагуляціи съ изоэлектрической точкой.

147. Противъ этой теоріи можно возразить, что она не объясняетъ огромной, въ сравненіи съ суспензоидами, устойчивости эмульсоидовъ. Биллицеръ пробовалъ относить ее къ очень малой величинѣ эмульсоидныхъ частицъ, но Гёберъ справедливо указалъ, что можно получить суспензоиды съ такой же и даже большей степенью дисперсности; поэтому объяснять устойчивость степенью дисперсности врядъ ли возможно.

Съ другой стороны количество увлеченныхъ осадкомъ осаждающихъ іоновъ по этой теоріи зависѣло бы только отъ числа и заряда коллоидныхъ частицъ, а не отъ количества прибавленнаго электролита, на самомъ же дѣлѣ, по изслѣдованіямъ Дюкло (Диссертація 1906), оно возрастаетъ съ увеличеніемъ концентраціи электролита.

Теорія Биллицера, правда, объясняетъ почему коагуляція можетъ происходить и до достиженія изоэлектрической точки, но не въ состояніи объяснить какимъ образомъ она происходитъ послѣ нея, какъ это наблюдается напр. при коагуляціи гидрата окиси желѣза лимонной кислотой. Наконецъ, самое важное возраженіе сдѣлано было Дюкло въ 1906 г., и странно, что съ тѣхъ поръ никто его особенно не поддерживалъ, да и самъ Дюкло особенно не настаивалъ на немъ. Это возраженіе заключается въ слѣдующемъ. Теорія Биллицера принимаетъ, что зарядъ мицеллъ весьма малъ въ сравненіи съ іонами: эта гипотеза имѣетъ очень существенное значеніе для теоріи, такъ какъ иначе нельзя было бы объяснить скопленіе большого числа мицеллъ вокругъ одного только іона. Вполнѣ очевидно, что этотъ зарядъ не можетъ быть меньше заряда однозначнаго іона, иначе

придется признать дѣлимость электрона; слѣдовательно не остается ничего другого какъ предположить, что осаждающіе іоны сами образуютъ группы въ дисперсіонной средѣ, вокругъ которыхъ въ свою очередь собираются кондензирующіяся мицеллы.

По нашему мнѣнію, однако, это возраженіе не даетъ повода считать теорію Биллицера неудовлетворительной.

АДСОРБЦИОННЫЯ ТЕОРІИ.

148. Недавно Фрейндлихъ сдѣлалъ попытку объяснить явленія коагуляціи коллоидныхъ растворовъ, руководясь результатами своихъ опытовъ надъ адсорбціей.

Онъ также считаетъ золи гетерогенными системами, раздробленныя частицы которыхъ носятъ электрической зарядъ; но его теорію можно также разсматривать какъ суспензионную, аналогично вышеприведеннымъ электрическимъ теоріямъ, такъ какъ она прибавляетъ къ нимъ только гипотезу о взаимодѣйствіи между дисперсіонной средой и частицами, которое является началомъ адсорбціи.

Такъ какъ мы уже знаемъ, что рядомъ съ чисто механической адсорбціей существуетъ электрическая, находящаяся въ связи съ зарядами адсорбированныхъ іоновъ, а также и избирательная, неизвѣстнымъ образомъ зависящая отъ химической природы адсорбирующаго и адсорбируемаго вещества, то можно сказать, что адсорбціонная теорія соприкасается одной стороною съ электрическими, другой съ химическими теоріями коллоидовъ.

Фрейндлихъ смотритъ на адсорбцію какъ на чисто физическое явленіе, правда не исключяющее возможнаго вліянія химической природы присутствующихъ фазъ: онъ предполагаетъ только, что измѣненіе химическаго состава отражается на величинахъ соотвѣтственныхъ физическихъ и физико-химическихъ константъ.

149. Физическая теорія адсорбціи опирается на теорему Джиббса, выведенную путемъ термодинамическихъ разсужденій. Эта теорема гласитъ: „Поверхность раздѣла дисперсной системы отъ другой фазы имѣетъ концентрацію отличную отъ остальной части. Частицы дисперсной системы, понижающія поверхностное натяженіе чистой дисперсіонной среды по отношенію къ другой фазѣ, стремятся сконцентри-

роваться на поверхности раздѣла и этимъ уменьшить энергію системы“.

Эта теорія получила наилучшее опытное подтвержденіе своимъ примѣненіемъ къ явленіямъ механической адсорбціи. Дѣйствительно оказывается, что вещества, понижающія поверхностное натяженіе на границѣ дисперсной системы съ другой фазой, сильно адсорбируются, и наоборотъ; это вполне согласуется съ трудностью удалить напр., съ поверхности воды вещества вродѣ жира, значительно понижающія поверхностное натяженіе.

Напомнимъ, что Фрейндлихъ [Koll. Zeitschr. 3. 216. (1908)], изучая вліяніе концентрации дисперсныхъ частицъ на поверхностное натяженіе на границѣ жидкость—жидкость и жидкость—газъ, нашелъ подтвержденіе извѣстнаго закона адсорбціи:

$$\sigma = \beta C^m \dots \dots \dots (1)$$

гдѣ σ — поверхностное натяженіе, C — концентрація, а β и m — двѣ постоянныхъ величины.

Съ другой стороны Джиббсъ установилъ формулу, выражающую отношеніе между количествомъ адсорбированнаго вещества, концентраціей его и измѣненіемъ поверхностнаго натяженія отъ концентраціи:

$$u = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \dots \dots \dots (2)$$

гдѣ u количество вещества, адсорбированное единицей поверхности, σ поверхностное натяженіе, а C — концентрація адсорбируемаго вещества.

Примѣняя эту формулу къ явленіямъ на границѣ жидкость—газъ, Милнеръ [Phil. Mag. (6) 13. 96 (1907)], а затѣмъ на границѣ жидкость—жидкость, Левисъ [Phil. Mag. (6). 15. 499. (1908)] нашли, что она не совсѣмъ отвѣчаетъ опытнымъ даннымъ. Подставляя же въ нее на мѣсто $\frac{d\sigma}{dC}$ полученное значеніе изъ (1), получаемъ формулу адсорбціоннаго типа. Отсюда можно утверждать, что по крайней мѣрѣ множитель $-\frac{C}{RT}$ правиленъ.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ АДЗОРБЦІЯ.

150. Мы уже видѣли, что, когда присутствуютъ двѣ дисперсныя системы съ частицами, обладающими ясно выраженными электрическими зарядами, адзорбція, дающая въ этомъ случаѣ начало адзорбціоннымъ соединеніямъ, происходитъ только между частицами противоположныхъ знаковъ и облегчается всѣми условіями, повышающими разность потенциаловъ между адзорбирующимъ и адзорбируемымъ веществомъ.

Если къ неоднородной дисперсной системѣ прибавить другую, то разность потенциаловъ между обѣими фазами измѣнится. Въ частности, если дисперсныя частицы прибавленной системы уменьшаютъ разность потенциаловъ, т.-е. если онѣ обладаютъ зарядомъ противоположнымъ частицамъ первой системы, то на основаніи такихъ же разсужденій, которыя привели къ теоремѣ Джиббса, можно предсказать, что наступятъ такіе процессы, которые ведутъ къ уменьшенію энергіи, т.-е. частицы второй системы сконцентрируются на частицахъ второй. Слѣдовательно для электрической адзорбціи будетъ имѣть значеніе та же формула (2) какъ и для механической адзорбціи съ той только разницей, что поверхностное натяженіе σ придется замѣнить разностью потенциаловъ V между адзорбирующимъ веществомъ и адзорбціонной средой.

Такъ какъ Фрейндлихъ показалъ на суспензоидахъ, а Бэйлиссъ, В. Оствальдъ и Паули на эмульсоидахъ, что электрическая адзорбція повинуется экспоненціальному закону, то разность потенциаловъ между фазами дисперсной неоднородной системы, очевидно, зависитъ отъ концентрации по тому же закону. Нужно замѣтить, что электрическія явленія, происходящія на электродахъ, по всей вѣроятности принадлежатъ къ явленіямъ электрической адзорбціи.

Общій законъ адзорбціи.

151. Изъ всего сказаннаго можно вывести общую теорему адзорбціи, являющуюся обобщеніемъ теоремы Джиббса: частицы дисперсной системы концентрируются на поверхности въ томъ случаѣ, если это повышеніе концентрации влечетъ за собой пониженіе на поверхности потенциала какой нибудь находящейся въ ней энергіи.

Аналитически это выражается слѣдующей формулой

$$u = - f(C) \frac{d\Phi}{dC}$$

гдѣ Φ — потенциалъ, C — концентрація адсорбируемаго вещества, $f(C)$ — такъ называемая концентраціонная функція даннаго потенциала и u количество вещества, поглощенного единицей поверхности.

Легко понять, что прибавленіе одной и той же дисперсной фазы можетъ имѣть различное и даже противоположное вліяніе на энергіи, покоящіяся на поверхности раздѣла между адсорбирующимъ и адсорбируемымъ веществомъ; конечный результатъ адсорбціи опредѣляется суммой частичныхъ адсорбцій, отвѣчающихъ измѣненіямъ отдѣльныхъ энергій.

Теорія электрической коагуляціи.

152. На основаніи того, что осадокъ увлекаетъ осаждающіе іоны, Фрейндлихъ считаетъ явленіе электрической коагуляціи адсорбціоннымъ процессомъ и полученный осадокъ — адсорбціоннымъ соединеніемъ.

Отсюда слѣдуетъ, что коагуляціонная способность іона должна возрастать съ его адсорбируемостью; въ дѣйствительности это приблизительно вѣрно, какъ показываютъ опыты самого Фрейндлиха съ твердыми адсорбирующими веществами.

По обобщенной теоремѣ Джиббса многозначные іоны должна адсорбироваться сильнѣе однозначныхъ и обладать поэтому большей коагулирующей способностью, что вполне согласно съ правиломъ Шульце. Фрейндлихъ дополняетъ этотъ выводъ гипотезой, что въ эквимолекулярныхъ концентраціяхъ различные іоны адсорбируются съ одинаковой силой; эта гипотеза равнозначна тому предположенію, что отношеніе $\frac{x}{m}$ къ C , т.-е. уравненіе адсорбціи одинаково, какова бы ни была валентность осаждающаго іона, и выражается одной и той же изотермой.

Изслѣдованія Линдера и Пиктона, Уитней и Обера, а также Фрейндлиха даютъ возможность утверждать, что іоны въ общемъ увлекаются въ эквивалентныхъ количествахъ,

т.-е., что величины $\frac{x}{m}$ для одно-, двух- и трехзначных ионов относятся другъ къ другу какъ 3:2:1. Съ другой

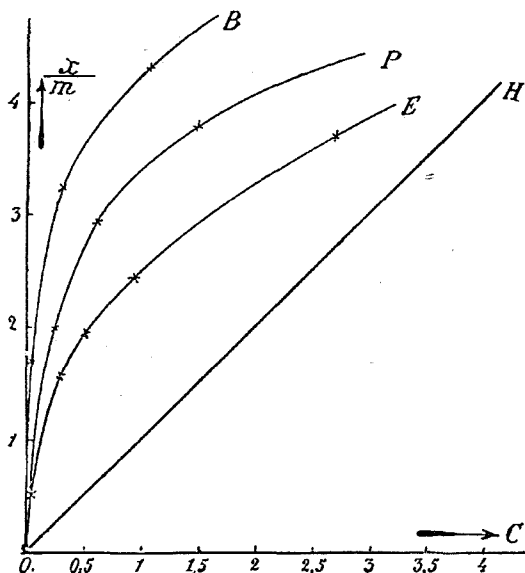


Рис. 17.

стороны если γ — обозначает порогъ осаждения, то концентрація C послѣ коагуляціи приблизительно равна $\gamma - \frac{x}{m}$ а такъ какъ $\frac{x}{m}$ очень мало, то можно сказать, что C измѣняется пропорціонально γ .

Нанося на изотерму E (фиг. 17) величины $\frac{x}{m}$, относящіяся между собою какъ 3:2:1, видно, что значеніе C и соотвѣтственно γ находятся въ большемъ отношеніи, иначе говоря, порогъ осаждения быстро измѣняется съ валентностью осаждающаго іона.

Отчасти это подтверждается опытными данными, но изслѣдованія Михаэлиса показали, что осаждающіе іоны адсорбируются не всегда въ эквивалентныхъ количествахъ; этотъ фактъ считается однимъ изъ сильнѣйшихъ аргументовъ противъ теоріи Фрейндлиха.

Нужно замѣтить, однако, что адсорбція различныхъ

іоновъ въ эквивалентномъ отношеніи можетъ быть доказана лишь на коагуляціяхъ, происходящихъ въ изоэлектрической точкѣ, а въ опытахъ Михаэлиса не указано, удовлетворено ли это условіе. Съ другой стороны для объясненія правила Шульце нѣтъ надобности прибѣгать къ гипотезѣ, сдѣланной Фрейндлихомъ, такъ какъ оно само собою вытекаетъ изъ теоремы Джиббса.

Теорія Фрейндлиха объясняетъ также необъяснимый съ точки зрѣнія электрическихъ теорій фактъ, что скорость прибавленія электролита вліяетъ на коагуляцію. Теоріи вродѣ электрическихъ, разсматривающія устойчивость съ точки зрѣнія условій статическаго равновѣсія, не могутъ высказаться о явленіяхъ динамической природы, которыя объяснимы диффузіонными процессами, къ какимъ несомнѣнно принадлежитъ адсорбція.

Механическая коагуляція эмульсиондовъ.

153. Разборъ этихъ явленій съ точки зрѣнія теоріи Фрейндлиха еще не былъ до сихъ поръ сдѣланъ, можно сказать лишь въ самыхъ общихъ чертахъ, что іоны даннаго рода вліяютъ на разность потенциаловъ и на поверхностное натяженіе поверхности раздѣла адсорбирующаго вещества отъ адсорбируемаго, въ результатѣ можетъ одновременно происходить и механическая и электрическая коагуляція.

Такъ какъ электрическая адсорбція вызываетъ уменьшеніе заряда и повышаетъ поверхностное натяженіе, а механическая понижаетъ послѣднее, то ясно, что оба рода адсорбціи производятъ противоположное дѣйствіе.

У сильно заряженныхъ адсорбирующихъ частицъ перевѣсъ находится на сторонѣ электрическихъ силъ, а потому адсорбируются іоны только противоположнаго знака; у слабо заряженныхъ частицъ, вродѣ эмульсиондныхъ, механическимъ дѣйствіемъ нельзя пренебрегать по сравненію съ электрическимъ, а потому наступаетъ механическая адсорбція, при которой адсорбируются оба іона электролита.

Слѣдовательно для коагуляціи эмульсоида требуется большее количество электролита, чѣмъ у суспензоида, и притомъ не только вслѣдствіе противоположнаго дѣйствія противоположныхъ іоновъ, но также и потому, что каждый

іонъ въ отдѣльности вліяетъ на зарядъ и на поверхностное натяженіе.

ХИМИЧЕСКІЯ ТЕОРІИ.

154. Рассмотрѣнные только что теоріи имѣютъ цѣлью прежде всего установить условія устойчивости коллоидныхъ системъ, которая зависить съ этой точки зрѣнія только отъ величины поверхностнаго натяженія на границѣ частицъ и дисперсіонной среды, иными словами, обусловлена чисто физическими факторами. Съ другой стороны эти теоріи игнорируютъ другую сторону проблемы условія образованія коллоидовъ, которая составляетъ предметъ химическихъ теорій.

На основаніи многочисленныхъ работъ Анріо [C. R. 136. 680 и 1448 (1903); C. R. 137. 122. (1903); Bull. Soc. Chim. Paris. 31. 573. (1904)] заключилъ, что золи серебра содержатъ не только чистое серебро въ аллотропической модификаціи, но также и другія вещества какъ напр. органическія кислоты, удалить которыя очень трудно; приходится признать какъ бы наличность химическихъ соединений.

Болѣе подробное изслѣдованіе состава коллоидовъ предпринялъ въ 1904 г. Дюкло. (Диссертация—Парижъ), а одновременно Іордисъ опубликовалъ свою теорію, въ которой онъ пытается, исходя изъ нѣкоторыхъ гипотезъ о составѣ зелей, вывести всѣ свойства ихъ какъ по отношенію къ устойчивости такъ и въ зависимости отъ способа образованія.

Теорія Дюкло.

155. Вначалѣ Дюкло задается вопросомъ, какими свойствами собственно характеризуются коллоиды. Возможность или невозможность діализа не можетъ служить основой опредѣленія, такъ какъ она представляетъ собой свойство не коллоида, а перепонки; съ другой стороны диффузія въ чистой водѣ въ отсутствіи перепонки не позволяетъ установить признаки отличія.

Дюкло утверждаетъ, что согласно работамъ Спринга, о которыхъ мы уже упоминали, характерная особенность коллоидныхъ растворовъ заключается въ оптической не-

однородности; эта черта особенно важна, потому, что она даетъ возможность обнаружить присутствіе коллоида, если онъ находится въ смѣси съ кристаллоидомъ.

Ультрамикроскопическое и микроскопическое наблюденіе (феноменъ Тиндала) а также результаты опытовъ фильтрованія допускаютъ выводъ, что коллоидные растворы неоднородны, а имѣютъ структуру, аналогичную структурѣ чрезвычайно тонкихъ суспензій, и что они представляютъ собою совокупность частицъ, изъ которыхъ однѣ принадлежатъ дисперсионной средѣ, а другія коллоидному веществу и которыя достаточно велики, чтобы допускать въ отдѣльности опредѣленіе нѣкоторыхъ физическихъ свойствъ.

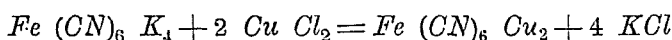
Отсюда Дюкло заключаетъ, что вещества, способныя принимать коллоидное состояніе, практически нерастворимы, въ чемъ и состоитъ вторая характерная особенность коллоидовъ. Изъ этой полной нерастворимости слѣдуетъ, что коллоидный осадокъ находится внѣ всякаго химическаго равновѣсія, а потому гораздо устойчивѣе какого-либо кристаллоиднаго соединенія и не слѣдуетъ никакимъ правиламъ химическаго средства.

Это обстоятельство имѣетъ весьма важное значеніе для біологій. Организмъ, какъ извѣстно вырабатываетъ и откладываетъ запасный матеріалъ, количество котораго можетъ быть очень велико, безъ всякаго нарушенія нормальныхъ функций организма. Это объясняется тѣмъ, что запасныя вещества представляютъ собою коллоидныя тѣла, состояція внѣ химическаго равновѣсія, масса и природа которыхъ не играетъ никакой роли. Другими словами это инертныя вещества, не измѣняющія условій, при которыхъ происходятъ процессы въ клѣткахъ и тканяхъ.

Что касается коагуляціи суспензій, то, по мнѣнію Дюкло, процессъ этотъ нельзя сравнивать съ образованіемъ нерастворимой соли изъ смѣси двухъ растворимыхъ. Въ сущности трудно объяснить, почему напр. прибавленіе соляной кислоты къ коллоидному гидрату окиси желѣза вызываетъ коагуляцію, когда хлористое желѣзо—единственный продуктъ реакціи—само по себѣ растворимо ¹⁾.

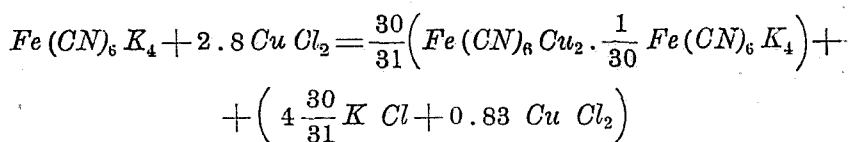
¹⁾ Прибавленіе HCl , какъ показалъ самъ Дюкло, не только не коагулируетъ гидрозоль гидрата окиси желѣза, но наоборотъ дѣ-

На основаніи своихъ изслѣдованій Дюкло дѣлаетъ выводъ, что если коллоидный осадокъ полученъ смѣшеніемъ двухъ кристаллоидныхъ солей, то онъ содержитъ всегда въ переменныхъ количествахъ три или всѣ четыре радикала обѣихъ солей. Сами радикалы находятся въ химической связи, но не реагируютъ по обычнымъ законамъ. Такъ напр. при реакціи раствора желѣзосинеродистаго калия съ растворомъ хлористой мѣди желѣзосинеродистая мѣдь образовалась бы по слѣдующему уравненію:



Въ дѣйствительности же одна молекула желѣзосинеродистаго калия можетъ реагировать съ количествами хлористой мѣди отъ 0 до 2.8 молекулъ, при чемъ всегда образуется устойчивый осадокъ, составъ котораго по опытамъ Дюкло колеблется отъ $Fe (CN)_6 Cu_{1.36} K_{1.20}$ до $Fe (CN)_6 Cu_{1.84} K_{0.12}$.

Въ послѣднемъ случаѣ реакція можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:



находящійся въ осадкѣ желѣзосинеродистый калий повидимому связанъ съ хлористой мѣдью, такъ какъ онъ не реагируетъ съ избыткомъ хлористой мѣди въ растворѣ.

Дюкло считаетъ невозможнымъ приписать такіа измѣненія состава образованію адсорбціонныхъ соединений. Онъ спрашиваетъ, какимъ образомъ желѣзосинеродистая мѣдь можетъ адсорбировать желѣзосинеродистый калий изъ раствора, въ которомъ послѣдняго вовсе не содержится? Если принять, что адсорбированная соль можетъ ускользнуть отъ химическаго опредѣленія, то само названіе не имѣло бы смысла.

По мнѣнію Дюкло, самое простое рѣшеніе вопроса заключается въ предположеніи, что коллоидъ представляется

ласть его болѣе устойчивымъ. Повидимому въ этомъ случаѣ Дюкло заблуждается.

единственнымъ тѣломъ переменнаго состава, который обусловленъ равновѣсіемъ между коллоиднымъ веществомъ и окружающей его жидкостью ²⁾).

При образованіи осадка отъ прибавленія къ гидрозолу электролита, можно замѣтить, что осаждающій іонъ увлекается осадкомъ такъ прочно, что его нельзя удалить промываніемъ; это исключаетъ чисто механическій захватъ тѣмъ болѣе, что увлеченный іонъ можетъ быть замѣненъ эквивалентнымъ количествомъ другого. Слѣдовательно коагуляція коллоида всегда сопровождается измѣненіемъ его химическаго состава и, собственно говоря, представляетъ собой слѣдствіе такого измѣненія.

Дюкло изслѣдуетъ коллоидный растворъ желѣзосинеродистой мѣди, всегда содержащій калий, и слѣдитъ за осажденіемъ его отъ прибавленія іоновъ *H*, *Va* и *Al* и находитъ, что эти іоны замѣщаютъ іоны калия. Для осажденія одного и того же объема коллоида требуется одинъ іонъ алюминія, барія 10, а водорода 200 іоновъ; однако, не всѣ іоны принимаютъ участіе въ замѣщеніи, опытъ показываетъ, что съ осадкомъ соединяется лишь половина алюминія, десятая часть барія и меньше чѣмъ двухсотая водорода, такъ что во всѣхъ трехъ случаяхъ осадокъ теряетъ одинаковое количество калия.

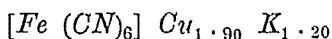
Дюкло заключаетъ отсюда, что измѣненіе состава коллоида при осажденіи состоитъ въ замѣщеніи нѣкоторыхъ радикаловъ коллоида эквивалентными количествами осаждающаго іона. Поэтому должно существовать извѣстное отношеніе между замѣщаемымъ количествомъ радикала коллоида и необходимымъ для коагуляціи количествомъ данной соли.

При помощи діализа можно отнять отъ коллоида замѣщаемый радикалъ: напр. калий изъ желѣзосинеродистой мѣди, хлоръ изъ гидрата окиси желѣза; наблюдая золи на различныхъ стадіяхъ діализа, Дюкло нашелъ, что по мѣрѣ очистки коллоида его неустойчивость возрастаетъ. Избытокъ соли, содержащейся въ коллоидѣ и удаляемый діализомъ (напр.: $Fe(CN)_6 K_4$ въ желѣзосинеродистой мѣди).

²⁾ Это противорѣчитъ предыдущему утверженію Дюкло, что коллоидныя вещества находятся внѣ какого-либо химическаго равновѣсія.

Дюкло называетъ активной частью и считаетъ; что устойчивость коллоиднаго раствора понижается съ уменьшеніемъ активной части.

Результаты, полученные изслѣдованіемъ химическаго состава коллоидовъ, даютъ возможность установить понятіе мицеллы. Обыкновенно коллоиды образуются изъ трехъ родовъ іоновъ и электрической переносъ опредѣляется знакомъ того іона, который находится въ единственномъ числѣ, иначе говоря, зарядъ частицы зависитъ отъ знака этого іона. Напримѣръ въ желѣзосинеродистой мѣди состава



частицы движутся въ направленіи іона $Fe(CN)_6$; зарядъ его нейтрализуется іонами Cu и K , которые естественно считать составными частями внѣшняго слоя мицеллы. Если это такъ, то качество и количество этихъ іоновъ, составляющихъ почти цѣлкомъ активную часть, будетъ имѣть огромное вліяніе на свойства мицеллы. Дѣйствительно, Дюкло наблюдалъ, что мицеллярное давленіе уменьшается съ уменьшеніемъ активной части, что даетъ право утверждать, что устойчивость коллоида убываетъ съ пониженіемъ мицеллярнаго давленія. Къ аналогичнымъ результатамъ пришелъ также и Мальфитано.

Для объясненія такой зависимости между мицеллярнымъ давленіемъ, активной частью и устойчивостью Дюкло высказываетъ слѣдующія гипотезы:

1) Осмотическое давленіе коллоидныхъ растворовъ и броуновское движеніе ихъ мицеллъ обусловлены электростатическимъ отталкиваніемъ ихъ зарядовъ между собой, а также отъ іоновъ интермицеллярной жидкости.

2) Коагуляція обусловлена остановкой броуновскаго движенія.

Въ дальнѣйшей работѣ Дюкло [Journ. d. Chim. Phys. VII № 6. (1909)] пытается опредѣлить составъ мицеллы, чтобы объяснить имъ явленія осмотическаго давленія и электропроводности золя. Сперва онъ выступаетъ противъ физическихъ теорій коллоиднаго состоянія и говоритъ: „физическое представленіе о коллоидахъ предполагаетъ, что съ физической точки зрѣнія мицелла ведетъ себя какъ одна масса, и рассматриваетъ ее какъ нерастворимую частицу,

средняя кинетическая энергія которой равна энергіи недиссоціированной молекулы или іона“. Отсюда слѣдуетъ, что „осмотическое давленіе золя пропорціонально его концентраціи“.

„Іоны внѣшняго слоя сцѣплены съ частицами и ведутъ себя такъ, какъ будто бы они были прочно связаны съ ними; они не производятъ никакого осмотическаго давленія“. По Дюкло отсюда можно сдѣлать заключеніе, что при одинаковой величинѣ частицъ всѣ коллоиды должны обладать одинаковыми свойствами; такимъ образомъ если разсматривать коагулирующее дѣйствіе, какъ чисто физическое явленіе, то всѣ коллоиды одинаковаго знака должны осаждаться одними и тѣми же солями при той же концентраціи. Такъ какъ эти выводы всецѣло противорѣчатъ наблюденіямъ, то по мнѣнію Дюкло, физическія теоріи совершенно несостоятельны.

Здѣсь мы позволимъ себѣ вставить замѣчаніе, сдѣланное нами еще при обсужденіи осмотическаго давленія зелей. Физическія теоріи вовсе не утверждаютъ того, что имъ приписываетъ Дюкло. Онѣ разсматриваютъ заряженную частицу, а не мицеллу, а поэтому далеки отъ мысли предполагать, что внѣшніе іоны неподвижно связаны съ частицей, и считаютъ ихъ почти совершенно независимыми, такъ что даже самое слабое электрическое поле способно отдѣлить ихъ отъ частицы. Было бы по меньшей мѣрѣ страннымъ, если физическія теоріи, исходя изъ наблюденій катафореза, содержали бы гипотезу, дѣлающую это явленіе необъяснимымъ.

По физическимъ теоріямъ осмотическое давленіе — давленіе вызываемое частицами, а потому и пропорціонально концентраціи, но такъ какъ золи чрезвычайно разбавлены, то давленіе это настолько мало, что недоступно прямому измѣренію. Опыты Дюкло, относящіеся къ мицеллярному давленію, совершенно не могутъ поколебать предположеній физическихъ теорій, такъ какъ послѣднія прочно поддерживаются результатами изслѣдованій Перррена надъ броуновскимъ движеніемъ и полученной изъ нихъ величиной константы Авогардо.

Неправильно также утвержденіе, будто изъ физическихъ теорій слѣдуетъ, что при одинаковой величинѣ ча-

стиць всѣ коллоиды должны обладать одинаковыми свойствами.

Обратимся, напр., къ теоріи Перрэна: устойчивость коллоида зависитъ отъ величины $\tau = \tau_c - \tau_e$ — τ_e поверхностнаго натяженія, которое представляетъ собой продуктъ силъ сдѣвляющаго τ_c и электрокапиллярныхъ τ_e , т. е. электродвижущей силы контактнаго электричества.

Какъ τ_c такъ и τ_e единственно зависятъ отъ природы дисперснаго вещества и дисперсионной среды; поэтому физическія теоріи не только не отрицаютъ индивидуальных особенностей отдѣльных коллоидовъ, но усердно подчеркиваютъ ихъ.

Изъ всего сказаннаго видно, что предпринятое Дюкло опроверженіе физическихъ теорій основано на ошибочной оцѣнкѣ основныхъ гипотезъ этихъ теорій. Правильность или неправильность критики Дюкло, однако, не затрагиваетъ цѣнности дальнѣйшихъ разсужденій.

157. Дюкло предполагаетъ, что мицелла диссоціирована, по крайней мѣрѣ хотъ отчасти, и ведетъ себя какъ одинъ большой многозначный іонъ; поэтому мицеллярное давленіе есть результатъ давленія частицъ и свободныхъ наружныхъ іоновъ и повышается съ увеличеніемъ числа этихъ іоновъ (ср. опыты Дюкло, Мальфитано и др.). Наружные іоны мицеллы свободны до нѣкоторой степени, быстро увеличивающійся съ концентраціей.

Если мы, какъ разсуждаетъ Дюкло, разсматриваемъ одну частицу, находящуюся въ любой жидкости, то мы принуждены предположить, что свободные іоны въ силу притяженія частицы будутъ держаться непосредственно вблизи послѣдней. Вокругъ частицы можно провести такимъ образомъ окружность, содержащую всѣ или почти всѣ свободные іоны, общій зарядъ которой будетъ равенъ нулю; эту область можно называть нейтральной сферой.

Предположимъ далѣе, что эта сфера взвѣшена въ свободной отъ іоновъ жидкости и подвергается вліянію электрическаго поля, тогда іоны будутъ стремиться въ одну сторону а сама частица въ другую и разрывъ между ними произойдетъ лишь въ очень сильномъ полѣ. Дюкло вычисляетъ силу такого поля на примѣрѣ и находитъ, что напряженіе его должно составлять около 6.000 вольтъ на сан-

тиметръ, т.-е. практически раздѣленіе неосуществимо. Слѣдовательно электропроводность мицеллы практически равна нулю.

Разсуждая такъ, мы все время принимали, что имѣемъ дѣло съ одной только мицеллой или, что тоже самое, съ очень разбавленнымъ коллоидомъ, мицеллы котораго значительно удалены другъ отъ друга. Предположимъ теперь, что растворъ начинаетъ постепенно концентрироваться. Пока сферы еще отстоятъ другъ отъ друга, ничто не измѣнится, но когда онѣ начнутъ касаться, то внѣшніе іоны будутъ находиться подъ перекрестнымъ притяженіемъ нѣсколькихъ частицъ; въ результатѣ притягательное дѣйствіе ослабнетъ и внѣшніе іоны могутъ отдѣлиться отъ частицъ гораздо легче. Когда, наконецъ, мицеллы настолько сблизятся, что вся жидкость будетъ представлять собой нейтральную сферу, то іоны и частицы въ отдѣльности будутъ въ состояніи двигаться такъ, какъ будто бы они находились въ обыкновенномъ электролитѣ.

Отсюда слѣдуетъ, что въ силу большого числа свободныхъ іоновъ, отдаваемыхъ отдѣльными мицеллами, электропроводность коллоида, вначалѣ слабая, будетъ увеличиваться скорѣе, чѣмъ концентрація, этотъ выводъ подтвердился собственными опытами Дюкло.

Диссоціація мицеллы будетъ такого же порядка, какъ и электролита и если опредѣлить точку, въ которой электропроводность перестаетъ быть пропорціональной концентраціи, т.-е. точку, въ которой отдѣльныя нейтральныя сферы мицеллъ начинаютъ соприкасаться, то отсюда можно вычислить объемъ этихъ сферъ и среднее разстояніе между наружными іонами частицъ. Это разстояніе по Дюкло равняется 10 μ .

Кромѣ того Дюкло замѣчаетъ, что изъ предыдущаго слѣдуетъ, что мицеллярное осмотическое давленіе, пропорціональное степени диссоціаціи мицеллы, должно расти скорѣе чѣмъ концентрація; этотъ выводъ также подтвердился опытомъ.

158. Слѣдовательно, теорія Дюкло выражается въ слѣдующихъ положеніяхъ.

1) При образованіи коллоида нѣкоторые іоны вступаютъ съ нимъ въ постоянное отношеніе, тогда какъ отношеніе другихъ, смотря по условіямъ, количественно мѣ-

няется; первые образуютъ частицу, вторые наружную оболочку и совокупность ихъ составляетъ мицеллу.

2) Наружные, количественно мѣняющіеся, іоны не могутъ быть удалены промываніемъ, ихъ нужно считать химически связанными съ частицей; поэтому мицелла представляетъ собой химическое соединеніе переменнаго состава.

3) Наружные іоны не реагируютъ больше по обычнымъ законамъ химіи и могутъ быть удалены діализомъ; они имѣютъ существенное значеніе для устойчивости коллоида и образуютъ его активную часть.

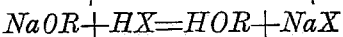
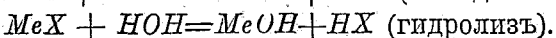
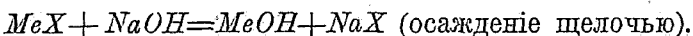
4) Такіе наружные іоны свободны лишь до нѣкоторой степени, которая быстро возрастаетъ съ концентраціей. Мицелла ведетъ себя какъ многозначный іонъ, степень диссоціаціи котораго быстро возрастаетъ съ концентраціей. Въ одинаковой мѣрѣ повышается и электропроводность и мицеллярное давленіе.

5) Коагуляція состоитъ въ замѣщеніи іоновъ активной части эквивалентными количествами осаждающихъ іоновъ.

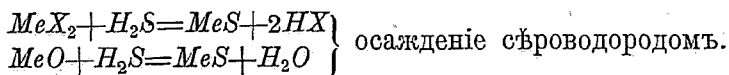
Теорія юрдиса.

159. Юрдисъ замѣчаетъ сначала, что методы полученія искусственныхъ коллоидовъ могутъ быть раздѣлены главнымъ образомъ на шесть группъ, изъ которыхъ нѣкоторыя повидимому сходны съ простыми химическими реакціями. Если обозначимъ металлъ черезъ M_e , кислый радикаль черезъ X , а основной черезъ R , то эти группы будутъ слѣдующія:

I. *Образованіе коллоидныхъ гидратовъ или кислотъ.*



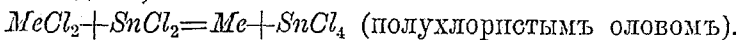
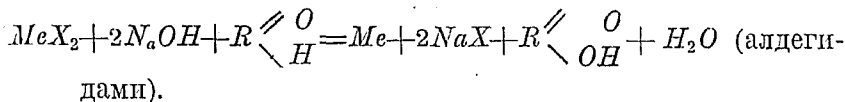
II. *Образованіе сѣрнистыхъ соединеній.*



III. *Образованіе хлористыхъ соединеній.*

IV. *Образованіе комплексныхъ соединеній неопредѣленнаго состава (прусская синь, сахараты, тартраты и т. д.).*

V. Возстановленіе тяжелыхъ металловъ.



VI. Распыленіе металловъ въ водѣ (Бредингъ).

Во всѣхъ перечисленныхъ методахъ на основаніи химическихъ уравненій должны были бы образоваться лишь нерастворимыя соединения, вмѣсто нихъ [получаются устойчивыя золи или коллоидные гели. Это явленіе можно разсматривать съ двухъ сторонъ: или уравненія правильны и продукты реакціи обладаютъ новыми и странными свойствами, какъ это обычно и принимаютъ, или уравненія неправильны, почему и понятно, что не образуются ожидаемые продукты, такъ какъ исходныя вещества не реагируютъ предполагаемымъ образомъ.

Теперь возникаетъ вопросъ, доказана ли правильность химическихъ уравненій. Гюрдисъ утверждаетъ противное и ставитъ себѣ вопросъ: какъ и изъ чего образуются коллоиды? Такъ какъ всѣ искусственныя коллоиды находятся въ водномъ растворѣ *), то вполне естественно искать рѣшеніе этого вопроса въ теоріяхъ растворовъ.

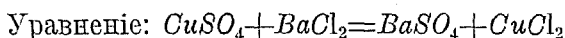
Начнемъ съ вопроса: что такое вода? Формула H_2O не вполне выражаетъ ея составъ, такъ какъ вода полимерна, и молекула ея состоитъ по меньшей мѣрѣ изъ $(H_2O)_2$ или даже $(H_2O)_4$. Кромѣ того она содержитъ іоны OH' , H' и O'' а такъ какъ она обычно находится въ стеклянныхъ сосудахъ, то въ ней присутствуютъ щелочныя силикаты, кремниекислота, гидраты щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ. Кромѣ того въ водѣ находится растворенный воздухъ, а также и углекислота.

Если растворить въ водѣ какую-нибудь соль, то наступаетъ диссоціація ея, гидролизъ, а у нѣкоторыхъ солей полимеризація и образованіе комплексовъ. Такъ напр. въ водномъ растворѣ $CuSO_4$ іоны Cu^{++} и SO_4^{--} , реагируя съ гидролитическими іонами H' , OH' и O'' , даютъ поводъ къ

*) Во время опубликованія работы Гюрдиса еще не были извѣстны золи металловъ, полученные Сведбергомъ въ органическихъ жидкостяхъ.

образованію соединеній: $Cu(OH)_2$, H_2SO_4 , $CuSO_4$, CuO , изъ которыхъ при диссоціаціи произойдутъ іоны $(CuOH)'$, $(HSO_4)'$, $(HOCuO)'$.

Въ результатъ въ растворъ $CuSO_4$ находится около 30 различныхъ веществъ, изъ которыхъ половина присутствуетъ въ такихъ малыхъ количествахъ, что ими можно пренебречь, хотя въ нѣкоторыхъ случаяхъ и слѣды ихъ могутъ имѣть замѣтное вліяніе.



строга говоря, неправильно по слѣдующей причинѣ.

Такъ какъ реакція происходитъ только между іонами Cu'' , SO_4'' , Ba'' и $2Cl'$, то $CuSO_4$ и $BaCl_2$ собственно не являются реагирующими веществами; тѣмъ не менѣе конечный результатъ таковъ, какъ будто бы реакція протекала по написанному уравненію. Это кажущееся противорѣчіе объясняется тѣмъ, что отдѣльныя части, вступающія въ реакцію, связаны между собою условіями равновѣсія; соединеніе іоновъ Ba'' и SO_4'' нарушаетъ равновѣсіе и вызываетъ образованіе новыхъ диссоціированныхъ іоновъ до тѣхъ поръ, пока не израсходуются всѣ вещества, принимающія участіе въ реакціи.

Въ химическихъ уравненіяхъ, оправдываемыхъ единственно тѣмъ, что они всего короче и проще выражаютъ соответствующія явленія, молча заключено много гипотезъ, о которыхъ обыкновенно и не думаютъ; простота ихъ объясняется тѣмъ, что вступающія въ реакцію вещества связаны между собою условіями равновѣсія. Какъ только эти условія отсутствуютъ и активные іоны не могутъ образоваться, уравненія теряютъ всякій смыслъ, что и происходитъ также тогда, когда въ реакціи принимаютъ участіе одновременно многіе іоны, которые кромѣ главной реакціи даютъ начало побочнымъ, ведущимъ къ образованію другихъ соединеній.

Поэтому можно сказать, что всякій водный растворъ представляетъ собою сложную смѣсь различныхъ веществъ; способность къ реакціи связана не съ абсолютнымъ количествомъ даннаго іона, а прежде всего съ его присутствіемъ; всякое химическое уравненіе заключаетъ въ себѣ много ги-

потезъ, а особенно ту, что всѣ вступающія въ реакцію вещества связаны между собою условіями равновѣсія.

160. Современное состояніе науки не даетъ возможности опредѣлить, въ какой формѣ находятся отдѣльные компоненты раствора, особенно тѣ, которые принимаютъ участіе въ образованіи коллоида. Можно сказать, что обыкновенный способъ описанія явленій при помощи химическихъ уравненій, какъ напр. въ вышеприведенной схемѣ, неправиленъ; по крайней мѣрѣ правильность ихъ не доказана, а съ другой стороны для большинства случаевъ вовсе еще не найдено вѣрныхъ уравненій. Въ приведенныхъ въ началѣ этой главы уравненіяхъ предполагается, что реакція приводитъ къ опредѣленнымъ соединеніямъ, находящимся въ состояніи золь или геля, опытъ, однако, показываетъ другое. Такъ Іордисъ [Zeitsch. f. Electr. Chem 8. 678, (1902)] и Кантеръ [Zeitschr. f. anorg. Chem. 3. 5. (1903)] показали, что золь кремнекислоты не чистъ, но содержитъ нѣкоторыя вещества напр. Cl и Na, количества которыхъ болѣе чѣмъ минимальны; удаленіе этихъ „примѣсей“ діализомъ ведетъ къ коагуляціи, тогда какъ увеличеніе количества ихъ повышаетъ устойчивость. Къ аналогичнымъ результатамъ пришли также Бильцъ, Анріо, Дюкло и др.

По мнѣнію Іордиса, гидрозоль поэтому не представляетъ собой чистыхъ веществъ, но аналогично химическимъ соединеніямъ являются комплексами, состоящими изъ нѣсколькихъ кислыхъ и основныхъ частей: они образуются въ видѣ нормальныхъ продуктовъ при химическихъ реакціяхъ, происходящихъ отъ диссоціаціи или гидролиза кристаллоидовъ. Во всѣхъ растворахъ, содержащихъ іоны, способные образовать коллоидъ, послѣдній непосредственно образуется, причемъ единственными электролитами, не содержащими коллоидной части, оказываются, повидимому, хлориды, нитраты и пожалуй еще сульфаты щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ.

Это вполне гармонируетъ съ извѣстными наблюденіями Спринга, по которымъ единственными оптически пустыми жидкостями являются растворы солей щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ.

Іордисъ считаетъ оптическую неоднородность свойствомъ не золь, а гелей, происходящимъ отъ почти пол-

ной нерастворимости коллоидовъ. Поэтому коллоидныя вещества растворимы лишь въ минимальныхъ количествахъ и истинными растворами могутъ считаться только сильно разбавленные гидрозолы, содержащія амикроны.

При увеличеніи концентраціи, наступаетъ процессъ аналогичный выдѣленію кристаллоида изъ пересыщеннаго раствора; единственная разница заключается въ томъ, что у коллоидныхъ растворовъ растворенныя частицы собираются въ большія зерна, не превышающія извѣстной величины и плавающія въ жидкости, не соединяясь въ большіе комплексы.

Обыкновенные гидрозолы, содержащія субмикроны, представляютъ собой коллоидные растворы, находящіяся на пути желатинированія, поэтому коллоидное вещество въ большей части находится въ состояніи суспензіи и только небольшая часть его растворена. Это объясняетъ, почему осмотическое давленіе у нихъ такъ мало, и не принуждаетъ приписывать коллоидамъ высокій молекулярный вѣсъ; Юрдисъ замѣчаетъ, что опредѣленія точекъ замерзанія и кипѣнія въ данномъ случаѣ бесполезны, ибо они не примѣнны для молекулярныхъ вѣсовъ превышающихъ нѣсколько сотенъ.

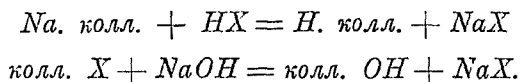
При дальнѣйшемъ повышеніи концентраціи или измѣненіи температуры, прибавленіи электролитовъ и т. д. частицы увеличиваются еще больше вплоть до образованія геля. Это можетъ произойти или отдѣленіемъ отъ жидкости, какъ у суспензюидовъ, или свертываніемъ всей жидкости въ болѣе или менѣе твердую массу при чемъ твердая и жидкая части не раздѣлены, а остаются равномерно распределенными другъ въ другъ ¹⁾.

Во всякомъ случаѣ желатинированіе заключается въ переходѣ однородной системы въ неоднородную. Это можетъ случиться какъ отъ химическихъ причинъ (удаленіе стабилизирующихъ іоновъ), такъ и отъ физическихъ, но начальное образованіе зеренъ обусловлено исключительно химическими причинами.

Такъ какъ кислоты и основанія стабилизируютъ золи уже при незначительныхъ концентраціяхъ, то содержаніе

¹⁾ Замѣтимъ, что коагуляція не всегда состоитъ въ затвердѣніи: какъ мы видѣли уже, у эмульсоидовъ происходитъ простое раздѣленіе гидрозольа на два эмульсоида различныхъ концентрацій.

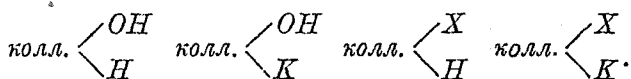
іоновъ H и OH въ реактивахъ имѣеть существенное значеніе и коагуляція приобретаетъ характеръ нейтрализаціи. Послѣдняя можетъ произойти двумя путями, смотря по тому, будетъ ли нейтрализоваться коллоидная часть или стабилизирующій іонъ, по слѣдующимъ схемамъ:



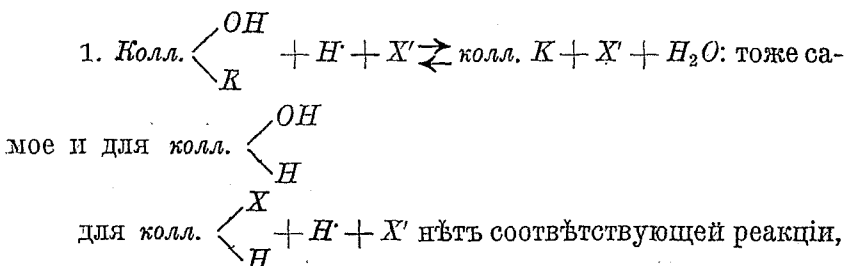
Аналогично кислотамъ и основаніямъ дѣйствуютъ всѣ гидролизированныя вещества, въ силу чего гидрозолн могутъ служить весьма чувствительными индикаторами на гидролизъ.

На основаніи этихъ разсужденій Гюрдисъ объясняетъ результаты, полученные Гофмейстеромъ и Постернакомъ относительно коагулирующаго дѣйствія различныхъ іоновъ на эмульсоиды.

Онъ исходитъ изъ того факта, что эмульсоиды отличаются двойкой природой: напр. альбуминъ въ щелочномъ растворѣ фигурируетъ какъ аніонъ, при прибавленіи кислоты онъ сперва осаждается, а затѣмъ вновь растворяется и оказывается уже катиономъ. Осажденіе знаменуетъ по этому нейтральное состояніе ¹⁾ его, и осадокъ можетъ быть выраженъ слѣдующими схематическими формулами:



Это нейтральное тѣло растворяется въ кислотахъ и щелочахъ по слѣдующимъ уравненіямъ:



¹⁾ Нужно замѣтить, что это утверженіе неправильно, такъ какъ Паули получили электрически вполне нейтральный гидрозоль альбумина.

какъ и для колл. $\begin{matrix} X \\ K \end{matrix}$, который можетъ превратиться суще-
ственно въ колл. $\begin{matrix} X \\ H \end{matrix}$.

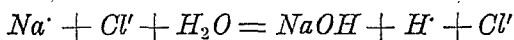
2. Колл. $\begin{matrix} OH \\ K \end{matrix} + K' + OH'$ не даетъ реакціи, равно и

колл. $\begin{matrix} X \\ K \end{matrix}$, который можетъ превратиться единственно въ
колл. $\begin{matrix} OH \\ K \end{matrix}$.

Колл. $\begin{matrix} H \\ X \end{matrix} + K' + OH' \rightleftharpoons$ колл. $X' + K' + H_2O$; также и
для колл. $\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix}$.

По мѣрѣ того, какъ въ первомъ случаѣ увеличивается
число водородныхъ, а во второмъ гидроксильныхъ іоновъ,
коллоидъ растворяется все болѣе и болѣе, уменьшеніе ихъ
количествъ, наоборотъ, вызываетъ коагуляцію. Когда въ
первомъ случаѣ повышается число іоновъ X' , образуется
недиссоциированное соединеніе колл. $\begin{matrix} X \\ K \end{matrix}$ и наступаетъ коа-

гуляція; то же самое происходитъ и во второмъ случаѣ,
если увеличивается число іоновъ K' . Соли KX будутъ по-
этому производить коагулирующее дѣйствіе, которое зави-
ситъ отъ іона, обладающаго зарядомъ, противоположнымъ
заряду коллоида, а также отъ вліянія, которое эти соли ока-
зываютъ на концентрации іоновъ H' и OH' . Разсмотримъ
растворъ $NaCl$: онъ не совсѣмъ нейтраленъ, но въ силу
гидролиза обладаетъ слабо кислымъ характеромъ, согласно
схемѣ:



Гидролизъ будетъ тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше актив-
ность аніона сама по себѣ и по отношенію къ катиону. Напр.
растворъ $NaCl$ больше гидролизированъ, чѣмъ растворъ

$NaBr$; первый богаче іонами H , такъ какъ іонъ Cl' сильнѣе іона Br' . Въ силу этого хлористый натрій будетъ замедлять процессъ I и ускорять процессъ II сильнѣе, чѣмъ бромистый. Другими словами въ растворѣ $NaCl$ находятся: свободные іоны H и OH' , происходящіе отъ диссоціаціи воды, затѣмъ іоны Na и Cl' , образующіеся отъ диссоціаціи соли, и, наконецъ, не диссоціированныя соединенія $NaCl$, HCl и $NaOH$; количество всѣхъ этихъ составныхъ частей раствора опредѣляется условіями равновѣсія.

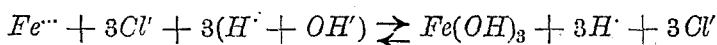
Вообще можно сказать, что въ соляномъ растворѣ кромѣ нейтральной соли находятся и недиссоціированныя кислоты и основанія, количество которыхъ прямо пропорціоально соответственному количеству свободныхъ аніоновъ и катионовъ, т.-е. прямо пропорціоально концентраціи соли; кромѣ того количество ихъ прямо пропорціоально числу іоновъ H и OH' , зависящихъ отъ степени диссоціаціи воды, и обратно пропорціоально соответствующей степени диссоціаціи кислоты или щелочи; поэтому количество ихъ убываетъ соразмѣрно силѣ а также и валентности аніона или катиона.

Итакъ можно утверждать, что въ соляномъ растворѣ аніонъ показываетъ тенденцію поглотить іоны водорода, т.-е. понизить кислотность, катионъ же, наоборотъ, стремится поглотить іоны гидроксила и понизить щелочность (повысить кислотность) до опредѣленнаго предѣла равновѣсія. Эта поглотительная способность уменьшается съ повышеніемъ активности обоихъ іоновъ и увеличивается съ значностью ихъ такъ, что содержаніе въ растворѣ іоновъ H и OH' , а также, слѣдовательно, и осаждающая способность зависитъ не только отъ значности и активности отдѣльныхъ іоновъ, но и отъ силы вліянія одного на другой. Явленіе, какъ видно, очень сложно, и въ отдѣльныхъ случаяхъ не всегда можно предугадать осаждающее дѣйствіе электролита.

161. Гидролизъ соляныхъ растворовъ разъясняетъ интересный феноменъ зонъ осажденія, наблюдающійся, какъ уже упоминалось, у суспензій и настоящихъ суспензій. Напомнимъ, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ при повышеніи количества осаждающаго электролита наступаетъ моментъ, въ которомъ осаждающее дѣйствіе его исчезаетъ, чтобы снова появиться при дальнѣйшемъ ростѣ концентраціи; промежу-

токъ между обѣими концентраціями, въ которомъ не происходитъ осажденія, будетъ тѣмъ больше, чѣмъ меньше концентрація коллоида. Нужно принять поэтому, что осаждающая способность соли парализуется дѣйствіемъ какого-то противоположнаго фактора, вызываемымъ условіями концентраціи. При повышеніи концентраціи диссоціація и гидролизъ ослабляются; такъ какъ явленіе зонъ наблюдается только у гидролитически сильно диссоциированныхъ электролитовъ, т.-е. у такихъ, изъ которыхъ подъ вліяніемъ гидролиза и образуются коллоидные гидраты окисей, то слѣдуетъ ожидать, что задерживающее осажденіе начало нужно приписать количеству такихъ коллоидовъ, находящихся въ соляномъ растворѣ. Такая гипотеза встрѣчаетъ поддержку со стороны явленій взаимнаго осажденія коллоидовъ, которыя во многихъ отношеніяхъ схожи съ феноменомъ зонъ.

Въ растворѣ $FeCl_3$ подъ вліяніемъ гидролиза будетъ происходить слѣдующій процессъ:



Гидратъ окиси желѣза остается въ коллоидномъ состояніи и растворъ приобретаетъ благодаря свободнымъ водороднымъ іонамъ кислую реакцію. Возьмемъ какой-нибудь отрицательный коллоидъ и подѣйствуемъ на него даннымъ растворомъ $FeCl_3$. Наше вниманіе должно быть обращено на два осаждающихъ фактора — водородные іоны и гидратъ окиси желѣза, который, какъ извѣстно изъ катафореза, заряженъ положительно. Вліяніе обоихъ факторовъ одинаково, но при не очень слабыхъ концентраціяхъ преобладаетъ дѣйствіе водороднаго іона; при увеличивающемся же разбавленіи абсолютное количество его уменьшается въ то время, какъ усиленный гидролизъ повышаетъ количество а вмѣстѣ съ тѣмъ и вліяніе гидрата окиси желѣза.

Въ этотъ моментъ коагуляція заключается въ образованіи коллоиднаго соединенія — гидратъ окиси желѣза + + данный коллоидъ. Съ повышающимся разбавленіемъ гидратъ окиси желѣза оказывается въ избыткѣ по отношенію къ данному коллоиду, съ которымъ онъ образуетъ комплексныя частицы съ положительнымъ зарядомъ, на которыя водородные іоны не могутъ уже оказывать осаждающаго дѣйствія.

Такимъ образомъ становится понятнымъ, что предѣлы концентрацій, въ промежуткѣ между которыми количества образовавшагося гидролитически гидрата окиси желѣза достаточно для образованія коллоиднаго соединенія съ положительными частицами, будутъ тѣмъ ближе другъ къ другу, чѣмъ выше концентрація даннаго коллоида, иначе говоря, тѣмъ уже будетъ зона осажденія. При нѣкоторой опредѣленной концентраціи коллоида, выше которой хлористаго желѣза будетъ всегда недостаточно, явленіе зонъ уже не наблюдается.

Основные положенія теоріи Тордиса, предложенной имъ въ 1904 году, сводятся къ слѣдующимъ пунктамъ.

Коллоидныя вещества представляютъ собой химическія соединенія, образующіяся въ растворахъ кристаллоидовъ, какъ слѣдствіе комплексныхъ химическихъ реакцій. Комплексностью этихъ реакцій, происходящихъ между большимъ числомъ іоновъ и недиссоціированныхъ веществъ, находящихся въ растворѣ, объясняется непостоянство состава коллоидныхъ соединеній.

Коллоидныя вещества почти нерастворимы и выпадаютъ поэтому въ жидкости, въ которой они образовались, но, въ отличіе отъ кристаллоидовъ, молекулы ихъ соединяются въ частицы, не превышающія опредѣленныхъ размѣровъ и остающіяся взвѣшенными въ жидкости. Такимъ путемъ получаютъ гидрозолы, которые съ этой точки зрѣнія должны разсматриваться какъ суспензіи; при большихъ разбавленіяхъ, однако, они должны считаться истинными растворами.

Устойчивость гидрозолей тѣсно связана съ присутствіемъ въ дисперсіонной средѣ минимальныхъ количествъ опредѣленныхъ іоновъ, принимающихъ участіе въ составѣ коллоиднаго соединенія и удаляемыхъ при помощи діализа.

Основные явленія, относящіяся къ образованію и измѣненію состоянія коллоидныхъ веществъ, суть слѣдствія степени диссоціаціи и гидролиза кристаллоидныхъ растворовъ, въ которыхъ коллоиды образуются и остаются въ суспендированномъ состояніи.

162. На главнѣйшія возраженія, высказанныя противъ этой теоріи, Тордисъ отвѣчаетъ приблизительно слѣдующее: Гипотеза, что гидрозолы представляютъ собой химическія соединенія, встрѣчаетъ затрудненія въ томъ, что они не

показываютъ простыхъ стехіометрическихъ отношеній. Это возраженіе, однако, неосновательно, такъ какъ въ немъ противопоставляются два несоизмѣримыхъ понятія; простыя и постоянныя отношенія сохраняютъ свое значеніе лишь для твердыхъ солей, тогда какъ въ данномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ растворами и притомъ сильно разбавленными. Для строгаго сравненія слѣдовало бы растворить соли, но мы уже видѣли, что тогда вмѣсто веществъ, выражаемыхъ данною формулою, мы встрѣчаемся съ совершенно другими соединеніями. Дѣйствительно вслѣдствіе диссоціаціи и гидролиза составныя части растворенныхъ кристаллическихъ веществъ находятся между собой въ такихъ отношеніяхъ, которыя не допускаютъ отличать ихъ отъ коллоидовъ; поэтому понятіе о химическомъ соединеніи нужно ограничить той областью, въ которой оно фактически примѣнимо.

При изслѣдованіи какой-нибудь реакціи обыкновенно исходятъ изъ кристаллическихъ веществъ, изъ которыхъ въ конечномъ счетѣ получается также кристаллическое вещество; образованіе некристаллическаго вноситъ смущеніе и прерываетъ изслѣдованіе. Между тѣмъ, большинство реакцій происходитъ въ растворахъ, гдѣ присутствуетъ не только исходное вещество, но и разныя другія соединенія, и нельзя придвидѣть заранѣе, какъ они будутъ реагировать между собой. Единственное, что поддается опредѣленію—это полученный послѣ реакціи осадженіемъ или выпариваніемъ раствора новый продуктъ, который, въ случаѣ если онъ кристаллизуется, обладаетъ постояннымъ составомъ, въ какихъ бы широкихъ границахъ ни измѣнялись количественныя отношенія исходныхъ реагирующихъ веществъ. Самъ же кристаллъ непосредственно вовсе не выражаетъ того, что происходитъ въ растворѣ.

Такъ какъ кристаллъ, какъ твердая фаза, находится всегда въ равновѣсномъ отношеніи къ компонентамъ раствора, то постороннія вещества имѣютъ для него значеніе лишь въ томъ, насколько они вліяютъ на эти компоненты или изоморфно кристаллизуются, въ какомъ случаѣ они слѣдовательно также принимаютъ участіе въ условіяхъ равновѣсія. Обычно полученное кристаллическое вещество является достаточнымъ выраженіемъ реакціи.

Но возможенъ, однако, и тотъ случай, когда продук-

томъ реакціи оказывается вещество некристаллическое. Развѣ нельзя, кромѣ того, изъ одного и того же раствора получить различные кристаллы? Который же изъ нихъ будетъ настоящимъ кристалломъ? Вѣдь если полученное кристаллическое вещество нужно различать соотвѣтственно реакціи, по которой оно получилось, то съ большимъ правомъ необходимо дѣлать различіе между химическимъ соединеніемъ и кристалломъ. Считать химическимъ соединеніемъ, только кристаллъ вполне произвольно, такъ какъ при этомъ смѣшиваются два понятія, и Вальдъ давно уже показалъ, что законъ постоянныхъ отношеній отнюдь не является необходимымъ слѣдствіемъ химическихъ реакцій.

Въ каждой химической реакціи мы имѣемъ дѣло съ взаимодѣйствіемъ двухъ энергій различныхъ потенциаловъ. Другими словами между различными вступающими въ реакцію іонами существуютъ различія, мѣняющіяся съ природой химической реакціи и внѣшними условіями, эти различія мы будемъ называть „химической величиной“.

Въ первомъ приближеніи эти различія могутъ быть количественно выражены валентностью, хотя нельзя сказать напр., что „два одновалентныхъ вещества равны одному двувалентному“ и т. д., такъ какъ числа валентности обыкновенно не приложимы къ химическимъ свойствамъ кристалловъ, но показываютъ границы, въ которыхъ элементы могутъ соединяться между собой и одновременно кристаллизоваться.

Въ самомъ дѣлѣ расположеніе частицъ въ кристаллѣ есть не только выраженіе химическихъ фактовъ, но и проблема пространства. У кристаллоидовъ должно быть удовлетворено условіе опредѣленнаго заполнения даннаго пространства, но понятно, что это условіе можетъ быть выполнено только въ извѣстныхъ случаяхъ и опредѣленнымъ образомъ, такъ что возможными окажутся только вполне опредѣленные соединительныя отношенія. Валентности въ общемъ выражаются цѣлыми числами, но болѣе глубокое изслѣдованіе химическихъ явленій привело не только къ принятію существованія парціальныхъ и контравалентностей, но выяснило также, что кристаллическія соединенія могутъ показывать колебанія состава (правда, небольшія, но во всякомъ случаѣ аналитически обнаруживаемыя) въ зависимости отъ

способа получения ихъ изъ маточнаго раствора, напр., быстрой или медленной кристаллизаціей, при высокой или низкой температурѣ, въ присутствіи различныхъ другихъ солей и т. п.

Независимо отъ этого мы наблюдаемъ, что сѣрнокислая мѣдь имѣетъ формулу $CuSO_4$ только въ кристаллахъ; въ растворѣ она показываетъ кислую реакцію, что означаетъ, что въ ней кислота сильнѣе основанія; у соды, которая имѣетъ формулу Na_2CO_3 тоже только въ кристаллическомъ видѣ, наблюдается обратное явленіе.

Въ растворѣ должны поэтому существовать другія отношенія, въ которомъ химическія величины выравниваются.

Напр., растворы $FeCl_3$ и $AlCl_3$, обладающіе кислотою реакціей, могутъ быть нейтрализованы прибавленіемъ гидрата окиси какого-нибудь металла, но отдѣльные компоненты не будутъ уже находиться тогда въ простыхъ стехиометрическихъ отношеніяхъ. Различіе между валентностью и химической величиной заключается въ томъ, что въ то время какъ первая выводится изъ электролитическихъ явленій, вторая опредѣляется величинами разности потенціаловъ, давленія растворенія и т. д.

Химическая величина стоитъ въ прямой зависимости отъ степени іонизаціи. Чѣмъ больше послѣдняя, тѣмъ комплексъ устойчивѣе, т. е. тѣмъ больше въ соединеніи выравнены химическія величины и тѣмъ меньше возможность дальнѣйшихъ химическихъ взаимодействій.

Химическія величины поэтому не представляютъ собой простыя и цѣлыя числа, какъ эквиваленты, а дробныя; отсюда понятно, что соединенія изъ многихъ веществъ (комплексныя соли) имѣютъ другой характеръ, чѣмъ простыя соли. Этимъ объясняется и то обстоятельство, что въ такихъ комплексахъ химическія свойства нѣкоторыхъ компонентовъ совершенно пропадаютъ; когда химическія величины ихъ вполне насыщены, онѣ не могутъ проявлять своего дѣйствія и химическія реакціи прекращаются.

Нельзя удивляться тому, что въ гидрозолѣ наблюдаются не совсѣмъ обычныя свойства, встрѣчающіяся также и въ гидролизированныхъ растворахъ; такъ какъ, имѣя дѣло съ послѣдними, мы говоримъ о химическихъ соединеніяхъ, то необходимо признать, что между коллоидными соедине-

ніями какого-нибудь гидрозоль и соответствующими кристаллоидами существует только количественная разница. 70 лѣтъ тому назадъ Фуксъ показалъ, что мы имѣемъ полное право считать аморфное состояніе единственнымъ, въ которомъ могутъ происходить химическія реакціи; въ силу этого, если какое-нибудь кристаллическое вещество превращается въ другое тоже кристаллическое, то нужно предположить, что переходъ этотъ совершается черезъ аморфное состояніе. Аморфное состояніе является такимъ образомъ неустойчивымъ, а кристаллическое устойчивымъ.

Для нашей задачи очень важно, что аморфное состояніе не испытываетъ такихъ пространственныхъ ограниченій, какъ кристаллическое, поэтому въ немъ мы можемъ встрѣтить всевозможныя соединительныя отношенія, но, если бы въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ не было опредѣленныхъ особенно выступающихъ отношеній, а именно такихъ, при которыхъ химическія величины всего лучше выравнены, то мы имѣли бы дѣло съ полнымъ хаосомъ.

163. Взглядъ на коллоиды, какъ на химическія соединенія, противорѣчитъ, повидимому, существованію полученныхъ по методу Бредига зольей металловъ въ чистой водѣ; нужно вспомнить, однако, что вода эта сохраняется въ стеклянной посудѣ и соприкасается съ воздухомъ; даже самые чистые металлы получаютъ изъ расплавленнаго состоянія, а потому и содержатъ разные газы, а особенно углекислоту; кромѣ того электроды трогаются руками и содержатъ органическія вещества, сама же вода содержитъ *O* и *N* изъ которыхъ при электрическомъ разрядѣ образуется *NO*₂. Все это—не только теоретическія разсужденія, такъ какъ, напр., въ Бредиговскихъ гидрозольяхъ металловъ могутъ развиваться микроорганизмы, что доказываетъ присутствіе въ нихъ органическихъ и неорганическихъ веществъ.

Исслѣдованія Сведберга фактически показали, что въ абсолютно чистой средѣ по методу Бредига никогда не получаютъ гидрозольи. Что касается вопроса о томъ, какимъ образомъ частицы остаются взвѣшенными въ дисперсионной средѣ, Йордисъ согласенъ, что въ этомъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ чисто физическимъ явленіемъ и совместно съ Бредигомъ, Перрэнномъ и др. принимаетъ, что высшая устойчивость наступаетъ тогда, когда поверхностное натяженіе на

границъ частицъ съ дисперсионной средой равно нулю. Относительно Броуновскаго движенія Юрдисъ замѣчаетъ, что оно наблюдается въ микроскопѣ, гдѣ коллоиды находятся въ совершенно особыхъ условіяхъ, а именно въ видѣ очень тонкаго слоя, находящагося подъ вліяніемъ стѣнокъ и интенсивнаго освѣщенія; по его мнѣнію до сихъ поръ еще не доказано, что это движеніе совершается и въ большихъ массахъ жидкости и не зависитъ отъ свѣтовой энергіи ¹⁾).

Несмотря на то, что раньше Юрдисъ приписывалъ зольямъ характеръ суспензій и разсматривалъ ихъ какъ неоднородныя системы, въ новѣйшей работѣ [Koll. Zeitsch. 12 (1908)] онъ утверждаетъ, что они однородны такъ же какъ и настоящіе растворы; аргументы, которые онъ приводитъ въ доказательство справедливости этого мнѣнія, мы разсмотримъ нѣсколько позднѣе.

Теорія П. П. фонъ-Веймарна.

164. Въ цѣломъ рядѣ работъ, появившихся въ промежуткѣ между 1906 и 1911 г. въ Kolloid-Zeitschrift. П. П. фонъ-Веймарнъ стремился дать общую теорію образованія, устойчивости и структуры дисперсныхъ системъ, основанную единственно на опытныхъ изслѣдованіяхъ явленій кристаллизаціи, и такимъ образомъ сдѣлать ученіе о коллоидахъ спеціальнымъ отдѣломъ физической химіи, въ частности кристаллографической химіи.

Задача трактуется съ такой интересной и оригинальной точки зрѣнія, что В. Оствальдъ, безъ преувеличенія, считаетъ работы Веймарна началомъ новой эпохи ученія о коллоидахъ. П. П. фонъ-Веймарнъ намѣренъ собрать всѣ свои результаты въ отдѣльную монографію, выходя въ свѣтъ которой предстоитъ въ ближайшемъ будущемъ (Kolloidwissenschaft und Structur des Materie); другая монографія, содержащая главнѣйшіе опыты и теоретическія разсужденія вышла пока только въ объемѣ одной части; поэтому, не имѣя возможности изложить здѣсь теорію Веймарна пол

¹⁾ Выше уже указывалось, что это предположеніе вполне опровергнуто опытомъ.

ностью, ограничимся описаніемъ ея главнѣйшихъ положеній.

П. П. фонъ Веймарнъ задался цѣлью показать, что коллоидное состояніе матеріи является всеобщимъ, наступающимъ тогда, когда процессъ кристаллизаціи пересыщенныхъ растворовъ происходитъ при опредѣленныхъ условіяхъ концентраціи, давленія и температуры. Въ началѣ онъ утверждаетъ, что силы притяженія между молекулами обладаютъ векторіальнымъ характеромъ, т.-е. стремятся (расположить молекулы въ пространствѣ такъ, чтобы онѣ отвѣчали опредѣленнымъ формамъ. У твердыхъ тѣлъ, гдѣ молекулярныя движенія совершаются медленно, эти силы могутъ вызвать образованіе кристалла; существуя также въ жидкостяхъ и газахъ, онѣ не могутъ, однако, проявляться въ нихъ вслѣдствіе беспорядочнаго движенія молекулъ, а въ газахъ также и вслѣдствіе большого разстоянія между молекулами. Уменьшая разстояніе между молекулами или замедляя ихъ движеніе, можно придать силамъ сдѣвленія такую интенсивность, что въ результатѣ образуются кристаллы. Дѣйствительно Спрингу удалось превратить металлическіе опилки сильнымъ сжатіемъ въ кристаллическую массу. Что касается кристаллизаціи при охлажденіи раствора или сплава, то эти явленія настолько извѣстны, что о нихъ нѣтъ надобности распространяться.

Если мы будемъ разсматривать растворенное вещество, то увидимъ, что силѣ сдѣвленія противодѣйствуютъ притяженія между его молекулами и молекулами растворителя. Поэтому кристаллизацію пересыщеннаго раствора мы можемъ считать кондензаціоннымъ процессомъ, при которомъ однородная система переходитъ въ неоднородную, благодаря перевѣсу силъ сдѣвленія раствореннаго вещества надъ давленіемъ растворенія.

Этотъ процессъ можно разсматривать какъ состоящій изъ двухъ другихъ: первый замѣчается въ образованіи въ различныхъ точкахъ системы векторіальныхъ комплексовъ молекулъ раствореннаго вещества, а второй въ увеличеніи этихъ комплексовъ посредствомъ соединенія ихъ между собою, а также и за счетъ находящихся еще въ растворѣ молекулъ.

Первый процессъ, отвѣчающій образованію маленькихъ

кристаллическихъ центровъ, немного большихъ чѣмъ молекулы, протекаетъ по молекулярно-кинетической теоріи аналогично реакціямъ въ растворахъ, Скорость его W должна быть равна, поэтому:

$$W = K \frac{S}{L} \quad (1)$$

гдѣ S — степень насыщенья, а L — растворимость дисперсного вещества; частное $\frac{S}{L}$ можно назвать относительнымъ пересыщеніемъ. Второй процессъ, съ своей стороны, можетъ быть разложенъ на два: во-первыхъ, на молекулярную кристаллизацию, по мѣрѣ того какъ ростъ комплексовъ совершается за счетъ растворенныхъ молекулъ, скорость которой по теоріи Нойесъ-Хернста равна:

$$V = K_1 \frac{D}{d} (C - l) \quad (2)$$

гдѣ D — коэффициентъ диффузии молекулъ, C — концентрація въ данный моментъ, l — растворимость образовавшихся комплексовъ (измѣняющаяся вообще въ зависимости отъ размѣровъ ихъ), а d — толщина слоя въ которомъ происходитъ весь процессъ. Во вторыхъ, если ростъ совершается путемъ соединенія комплексовъ между собой, то это отвѣчаетъ агрегативной кристаллизацин.

При помощи этихъ новыхъ представленій можно довольно хорошо прослѣдить процессъ кристаллизацин и въ этомъ смыслѣ особенно полезна формула (1). Можно различать три случая:

1. Если W очень мало (т.е. S очень мало по сравненію съ L), то образуется очень мало кристаллизационныхъ центровъ, а такъ какъ тогда и C очень близко къ l , то центры эти будутъ расти очень медленно и получаютъ обыкновенно амикроскопическіе кристаллы. Только когда объемъ раствора очень великъ, такъ что растворенное вещество имѣется въ большомъ количествѣ, послѣ очень продолжительнаго времени, иногда нѣсколькихъ лѣтъ, могутъ получиться большіе кристаллы.

Въ этомъ случаѣ ростъ первоначальныхъ центровъ совершается исключительно путемъ молекулярной кристал-

лизацин, такъ какъ ихъ очень мало и они настолько значительно удалены другъ отъ друга, что не могутъ по малой подвижности вліять другъ на друга,

2. Когда W достаточно велико (S почти равно L), т.-е. когда труднорастворимыя вещества находятся въ слабо пересыщенномъ растворѣ, то образованіе центровъ кристаллизацин совершается во многихъ точкахъ системы; эти центры растутъ далѣе посредствомъ какъ молекулярной, такъ и агрегативной кристаллизацин.

3. Когда, наконецъ, W очень велико (т.-е. S велико въ сравненіи съ L) тогда кристаллизационные центры образуются въ такомъ большомъ числѣ, что почти совершенно уничтожаютъ пересыщенность. Дальнѣйшій ростъ ихъ совершается почти исключительно путемъ образованія агрегатовъ, но вслѣдствіе малой подвижности ихъ, процессъ этотъ требуетъ очень продолжительнаго времени.

Во всѣхъ трехъ случаяхъ кристаллизациа замедляется дѣйствіемъ всѣхъ факторовъ, вліяющихъ на коэффициентъ диффузиn какъ молекулъ такъ и кристаллизационныхъ центровъ, т. е. увеличивающихъ вязкость среды. Кромѣ того скорость V постепенно измѣняется не только съ прогрессирующимъ уменьшеніемъ концентрациn C , но также и растворимости l , зависящей отъ величины кристаллизационныхъ центровъ: опытъ показалъ, что растворимость какого либо вещества понижается съ уменьшеніемъ степени дисперсности.

Во второмъ случаѣ первоначальные кристаллическіе центры находятся въ ограниченномъ числѣ, но они растутъ очень быстро преимущественно путемъ молекулярной кристаллизацин—это самый обычный типъ кристаллизацин пересыщенныхъ растворовъ.

Въ первомъ и третьемъ случаяхъ, наоборотъ, ростъ кристаллизационныхъ центровъ совершается чрезвычайно медленно съ одной стороны—въ первомъ случаѣ—благодаря относительно слабому насыщенію, а съ другой—въ третьемъ—вслѣдствіе того, что увеличеніе размѣровъ можетъ происходить только посредствомъ образованія агрегатовъ.

Пересыщенные растворы перваго и третьяго типовъ,

т.-е. такіе, у которыхъ $\frac{S}{L}$ или очень мало или очень велико, приводятъ, согласно Веймарну, къ образованію коллоидныхъ системъ: въ первомъ случаѣ всегда получаются золи, во второмъ нужно различать, почему велико W , потому ли, что S велико въ сравненіи съ L (которое не должно быть слишкомъ мало), или потому, что L очень мало въ сравненіи съ S (которое не должно быть слишкомъ велико). Когда L мало по отношенію къ S , то центры кристаллизаціи не особенно многочисленны, а потому и сравнительно отдалены другъ отъ друга, такъ что система сохраняетъ внѣшній видъ жидкости; въ этомъ случаѣ мы имѣемъ золи. Если же S очень велико, то центры кристаллизаціи сильно сближены, въ результатѣ чего получаются гели.

Какимъ же образомъ можно на практикѣ осуществить три указанныхъ типа пересыщенныхъ растворовъ? Очевидно достаточно соединить два раствора, которые послѣ реакціи обмѣннаго разложенія дадутъ соединеніе въ такомъ количествѣ, которое будетъ избыточнымъ для общаго объема смѣси. Концентрація продукта реакціи будетъ тѣмъ больше, чѣмъ больше концентрація реагирующихъ растворовъ, поэтому въ случаѣ крайняго разбавленія, а также высшей концентраціи, получатся коллоидные растворы. При среднихъ же концентраціяхъ будутъ образовываться макроскопическія системы.

П. П. фонъ-Веймарну дѣйствительно удалось получить этимъ методомъ болѣе 200 веществъ въ коллоидномъ состояніи.

Резюмируя, можно сказать слѣдующее: При реакціяхъ двойного обмѣна, ведущихъ къ образованію трудно растворимыхъ соединеній; съ повышеніемъ концентраціи, т.-е. съ увеличеніемъ числа молекулъ, образующихся въ единицу времени, можно наблюдать постепенное измѣненіе внѣшняго вида и структуры осадка. Оно выражается сперва въ уменьшеніи величины кристалловъ до микрокристаллическаго состоянія, затѣмъ осадокъ становится аморфнымъ, величина частицъ его убываетъ съ повышеніемъ концентраціи, и послѣ всѣхъ стадій осажденія въ концѣ концовъ получается вполне прозрачный студень.

165. Изъ всего сказаннаго слѣдуетъ, что такъ назы-

ваемое аморфное состояніе непосредственно связано съ кристаллическимъ; частицы аморфнаго осадка представляютъ собой кристаллическіе индивидуумы съ неправильной поверхностью или ультрамикроскопическіе комплексы кристалловъ. Размѣры ихъ и неправильность поверхности находятся въ прямой зависимости отъ степени относительнаго пересыщенія исходнаго раствора.

Коллоидный гель нужно разсматривать какъ пересыщенный растворъ, который, вслѣдствіе чрезвычайно высокой относительной пересыщенности или слабой тенденции къ кристаллизациі, или обѣихъ причинъ вмѣстѣ, не раздѣляется на отдѣльныя твердыя частицы. Поэтому студни, содержащія твердыя частицы, по структурѣ должны быть разсматриваемы какъ непосредственное продолженіе кристаллическаго состоянія.

Въ предѣльныхъ случаяхъ, совершенно прозрачныя студни, не содержащія никакихъ твердыхъ частицъ, аналогичны не насыщеннымъ растворамъ.

Эти положенія выведены Веймарномъ сначала чисто теоретическимъ путемъ изъ прежнихъ опытовъ; впоследствии микроскопическія и ультрамикроскопическія изслѣдованія, а также рядъ прекрасныхъ микрофотографій, вполне подтвердили ихъ.

166. Все сказанное о кристаллизациі пересыщенныхъ растворовъ непосредственно приложимо къ кристаллизациі при охлажденіи; дѣйствительно, пересыщенные растворы при обыкновенной температурѣ можно разсматривать какъ сильно охлажденные растворы, при болѣе высокихъ температурахъ находящіеся въ ненасыщенномъ состояніи.

Въ этомъ случаѣ относительное пересыщеніе будетъ тѣмъ больше, чѣмъ выше степень охлажденія, и скорость конденсаціи приблизительно пропорціональна скорости охлажденія.

Такимъ путемъ получаютъ также студни, оказывающіеся смѣсью ультрамикроскопическихъ неправильныхъ кристалловъ. Прекрасной иллюстраціей кристаллизациі при охлажденіи служатъ подробно изученные Жигмонди (Zig Ekenntn. d. Kolloide 1905) рубиновыя стекла.

Съ теоретической точки зрѣнія нужно предположить, что процессъ кристаллизациі однородныхъ веществъ при

охлажденіи идентиченъ съ процессомъ образованія кристалловъ изъ растворовъ, такъ какъ очевидно, что по кинетической теоріи повышеніе давленія и пониженіе температуры усилываютъ вліяніе векторіальныхъ силъ, дѣйствующихъ между молекулами однородной жидкости и стремящихся расположить ихъ въ кристаллъ. Въ этомъ случаѣ при медленномъ охлажденіи возникнетъ также процессъ кристаллизаціи, при быстромъ же, наоборотъ, будутъ образовываться стекла, представляющія собою конгломераты чрезвычайно большого числа кристалловъ, которые будутъ тѣмъ многочисленнѣе и меньше по размѣрамъ, чѣмъ больше скорость охлажденія; такія стекла, слѣдовательно, вполне аналогичны студнямъ. Кристаллизація, могущая происходить только путемъ образованія агрегатовъ, у стеколъ и студней сильно затруднена большимъ сопротивленіемъ, оказываемымъ дисперсионной средой движенію уже образовавшихся кристаллическихъ центровъ.

Можно заключить, слѣдовательно, что изъ системъ, въ которыхъ кристаллизація можетъ совершаться лишь агрегативнымъ путемъ, получаютъ концентрированныя золи, гели и студни, а въ случаѣ однородныхъ жидкостей — стекла; такія системы, въ которыхъ кристаллизація можетъ происходить лишь молекулярно, вслѣдствіе незначительнаго числа кристаллизационныхъ центровъ, даютъ разбавленныя золи; въ промежуточныхъ условіяхъ образуются обыкновенныя кристаллы.

167. Продолжимъ разсмотрѣніе кристаллизаціи пересыщенныхъ растворовъ. Мы уже видѣли, что изъ нихъ не только образуются кристаллическіе комплексы различныхъ степеней дисперсности, но что эти комплексы постепенно увеличиваются, при чемъ въ первомъ и третьемъ изъ упомянутыхъ типовъ прогрессивный ростъ совершается очень медленно, а во второмъ съ достаточной скоростью.

Между тѣмъ Веймарнъ и другіе ученые показали, что физико-химическія свойства тѣль пзмѣняются со степенью дисперсности: такъ напр. температура плавленія какого нибудь кристалла тѣмъ ниже, чѣмъ выше степень дисперсности его.

Съ другой стороны, съ молекулярно-кинетической точки зрѣнія поверхностный слой микрочристалловъ прибли-

жается по свойствамъ къ сильно сжатой жидкости, что видно изъ того, что реакціонная способность вещества, возрастаетъ со степенью дисперсности. Разсматривая какой нибудь микро- или ультрамикроскопическій кристалль K въ какой нибудь дисперсіонной средѣ (фиг. 18), мы увидимъ, что его поверх-

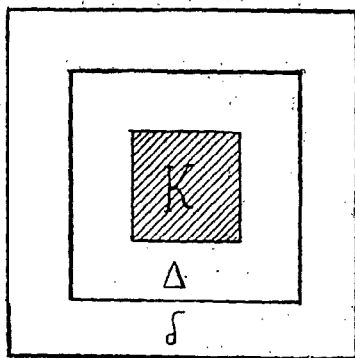


Рис. 18.

ностный слой Δ долженъ состоять изъ концентрированнаго раствора дисперсіонной среды въ жидкомъ поверхностномъ слой кристалла, при чемъ этотъ растворъ находится въ динамическомъ равновѣсїи съ слѣдующимъ слоемъ δ , представляющимъ собой насыщенный растворъ дисперснаго вещества въ дисперсіонной средѣ.

Нужно обратить вниманіе на то, что концентрація дисперсной среды въ слой Δ понижается съ удаленіемъ отъ твердаго внутренняго ядра и зависитъ кромѣ того отъ концентраціи раствора, окружающаго кристалль, а также отъ присутствія постороннихъ веществъ. Въ случаѣ, если кристалль очоь малъ, то большая часть его будетъ состоять изъ слоя Δ . Существованіе этого переходнаго слоя признается всѣми физиками и химиками.

Слѣдовательно химическій составъ маленькаго кристаллика зависитъ главнымъ образомъ отъ отношенія объема поверхностнаго слоя къ объему внутренняго ядра и измѣняется какъ со степенью дисперсности, такъ и съ природой дисперсіонной среды и содержащихся въ ней примѣсей. Вполнѣ понятно, что въ связи съ химическимъ составомъ будутъ измѣняться и всѣ физическія и химическія свойства кристалла.

Съ увеличеніемъ степени дисперсности, однако, измѣняется не только самъ химическій составъ, но также и устойчивость его въ кристаллѣ, ибо жидкій слой Δ увеличивается въ сравненіи съ твердымъ ядромъ и, очевидно, химическая связь между отдѣльными компонентами въ этомъ слое будетъ значительно ослаблена и будетъ приближаться къ связи между веществами, находящимися въ растворѣ и способными реагировать другъ съ другомъ. Обратно, съ уменьшеніемъ степени дисперсности устойчивость возрастаетъ; достаточно вспомнить, что студни необычайно упорно удерживаютъ послѣдніе слѣды воды даже при нагрѣваніи до 100° и что горячимъ промываніемъ нельзя удалить изъ гелей слѣды коагулирующихъ электролитовъ. Такимъ образомъ устойчивость аналогична устойчивости настоящихъ химическихъ соединений.

Слѣдовательно маленькія частицы химическихъ соединений нельзя сравнивать съ обыкновенными соединениями первыя отличаются отъ вторыхъ ослабленіемъ связи, допускающимъ легко варіировать составъ, и могутъ быть названы абсорбціонными или адсорбціонными соединениями.

Такъ какъ въ коллоидныхъ системахъ типовъ I и III происходитъ медленное и постепенное уменьшеніе степени дисперсности, то можно ожидать у нихъ постепенное измѣненіе состава, сопровождаемое повышеніемъ неустойчивости въ сравненіи съ обыкновенными кристаллами.

Резюмируя можно сказать: съ молекулярно кинетической точки зрѣнія между настоящими растворами и золями нѣтъ никакой разницы. Съ точки же зрѣнія теоріи равновѣсія существенное различіе замѣчается въ томъ, что золь представляетъ собой дисперсную систему, въ которой неизбежно, хотя и очень медленно, происходитъ процессъ кондензаціи, т. е. переходъ къ устойчивому равновѣсію, тогда какъ растворъ является абсолютно устойчивой системой.

То же самое различіе заключается между коллоиднымъ гелемъ и кристаллическимъ тѣломъ. Пересыщенные растворы, находящіеся въ подвижномъ равновѣсіи, служатъ границей перехода отъ сильно разбавленныхъ зелей къ истиннымъ растворамъ.

гидрозолей? Веймарнъ выводитъ ихъ изъ формулъ (1) и (2), которыми онъ руководился при всѣхъ разсужденіяхъ.

Разсмотримъ какой нибудь золь. Такъ какъ абсолютно нерастворимыхъ веществъ не существуетъ, то во всякомъ зольѣ всегда будутъ существовать двоякаго рода дисперсныя частицы: коллоидныя частицы α и растворенныя молекулы β . При предположеніи, что система практически устойчива, не должно происходить кристаллизаціи ни агрегаціей частицъ α , ни молекулярнымъ наложеніемъ частицъ β на α ; кромѣ того количество частицъ α и β въ единицѣ объема должно быть очень мало.

Первое условіе достаточно удовлетворяется, если конденсацію вести не слишкомъ быстро и въ разбавленныхъ растворахъ, при чемъ образуется лишь слабо пересыщенный растворъ соединенія. Второе условіе выполняется тогда, когда образованіе частицъ α почти устраняетъ пересыщеніе, и скорость конденсаціи такимъ образомъ не слишкомъ мала, или же когда вещество очень мало растворимо. Оба эти условія отчасти противорѣчатъ другъ другу и достигаются тѣмъ легче, чѣмъ больше нерастворимо вещество, такъ какъ тогда возможно получить разбавленную дисперсную систему, въ единицѣ объема которой находится лишь малое число частицъ α а также и большое число молекулъ β . Это отвѣчаетъ первому типу когда L , а также S малы; въ третьемъ случаѣ, гдѣ L мало, получаютъ не очень устойчивыя гидрозоли.

Въ дисперсной системѣ, частицы которой практически нерастворимы, процессъ конденсаціи посредствомъ агрегаціи происходитъ очень медленно, такъ какъ число частицъ α очень мало, а также потому, что подвижность ихъ за незначительностью L тоже мала, и приводитъ къ образованію необратимыхъ гелей.

Наоборотъ, въ системахъ съ не слишкомъ малымъ L , разбавленіемъ геля легко получить снова золь; такія системы составляютъ обратимые коллоиды.

Устойчивость можетъ быть обыкновенно повышена прибавленіемъ къ дисперсіонной средѣ постороннихъ веществъ (пептизаторовъ), которыя повышаютъ L дисперсныхъ частицъ; этотъ эффектъ вызывается или простымъ механическимъ измѣненіемъ растворимости (у эмульсондовъ) или химиче-

ской реакціей между дисперсными частицами и пептизаторомъ, которая ведетъ къ образованію новыхъ соединений, обладающихъ большей растворимостью (у суспензидовъ). Такимъ же путемъ объясняется и осаждающее дѣйствіе постороннихъ веществъ, прибавленныхъ къ дисперсіонной средѣ (коагуляторы),

169. Нѣкоторыя дальнѣйшія разсужденія помогутъ намъ понять, какимъ образомъ величина L можетъ вліять на обратимость геля.

Обратимся снова къ схематическому строенію кристалла, изображенному на фиг. 18. Растворимость зависить отъ измѣненій состава, вызываемыхъ происходящими въ словѣ A реакціями; съ другой стороны природа дисперсіонной среды вліяетъ на растворимость капиллярными процессами въ словѣ δ .

Начнемъ осаждать самъ по себѣ мало растворимый коллоидъ, понижая еще болѣе его растворимость. Такъ какъ δ очень мало, то осуществить это можно не измѣненіемъ природы дисперсіонной среды, а при помощи химическихъ реакцій въ словѣ A , въ которомъ кристаллъ находится почти въ жидкомъ состояніи. Уменьшеніемъ L увеличивается скорость конденсаціи, почему и образуются большіе кристаллы, въ которыхъ какъ A такъ и δ абсолютно и въ сравненіи съ размѣрами кристалла будутъ меньше. Въ самомъ осадкѣ эти слои будутъ обладать пренебрегаемой толщиной.

Поэтому, разъ наступила коагуляція, то осаждающія вещества трудно удалить, такъ какъ устойчивость состава коллоида повышается съ уменьшеніемъ степени дисперсности; минимальные или бесконечно малые размѣры A и δ предоставляютъ химическому или физическому дѣйствію растворителя очень ограниченную область.

Когда L не очень мало, то A и δ сохраняютъ достаточную толщину чтобы допустить воздѣйствіе химическихъ и физическихъ агентовъ.

Въ совокупности положенія теоріи Веймарна сводятся къ слѣдующему:

1. Кристаллическое состояніе есть общее для всѣхъ не жидкихъ (расплавленныхъ или растворенныхъ) веществъ; при ультрамикроскопическихъ размѣрахъ или находясь въ условіяхъ, допускающихъ пренебречь скоростью роста, кри-

сталлы могут походить на аморфное состояніе: въ такихъ условіяхъ находятся золи и гели.

2. Золи являются неоднородными дисперсными системами, связанными съ настоящими растворами посредствомъ пересыщенныхъ растворовъ, но отличаются отъ нихъ существенно тѣмъ, что въ то время какъ истинные растворы устойчивы, въ золяхъ постоянно происходятъ медленные и постепенные процессы конденсаціи.

3. Благодаря этимъ процессамъ размѣры частицъ золей постоянно растутъ, и параллельно этому измѣняется химическій составъ и всѣ физическія свойства ихъ и возрастаетъ также устойчивость состава.

4. Устойчивость коллоидовъ повышается всѣми факторами, которые понижаютъ скорость роста частицъ и въ чѣтности повышаютъ растворимость L химическими или капиллярными дѣйствіями.

ГЛАВА XIV.

Общій обзоръ теорій коллоиднаго состоянія.

170. Краткое изложеніе сущности различныхъ теорій, позволяетъ свести ихъ къ четыремъ главнѣйшимъ типамъ

Электрическія теоріи	Перрэнъ.
Адсорбціонныя теоріи	Фрейндлихъ.
Химическія теоріи	Дюкло, Йордисъ.
Физико-химическія теоріи	Веймарнъ,

изъ которыхъ всѣ, исключая послѣднія работы Йордиса, разсматриваютъ золи какъ неоднородныя системы.

Теоріи Перрэна, Фрейндлиха и Дюкло должны быть разсматриваемы какъ особыя теоріи, стремящіяся объяснить свойства коллоиднаго состоянія на основаніи небольшого числа признаковъ и болѣе или менѣе сложныхъ гипотезъ, нисколько не считаясь съ условіями, при которыхъ матерія принимаетъ это состояніе.

Въ каждомъ удобномъ случаѣ мы упоминали уже о главнѣйшихъ возраженіяхъ, высказываемыхъ противъ отдѣльныхъ теорій въ отношеніи справедливости объясненія различныхъ группъ явленій, теперь же вкратцѣ изслѣдуемъ главнѣйшія положенія.

ТЕОРІЯ ПЕРРЭНА.

171. Теорія Перрэна считаетъ необходимымъ условіемъ устойчивости, если поверхностное натяженіе τ , обусловленное силами сцѣпленія и электрическими силами, не многимъ больше нуля: оно было бы равнымъ нулю, если бы не существовало стабилизирующаго дѣйствія броуновскаго дви-

женія. Величина τ зависитъ отъ природы дисперсионной среды и величины частицъ, но разъ удовлетворено вышеупомянутое условіе, гидрозоль оказывается совершенно устойчивымъ.

Противъ этой теоріи говорятъ не только всѣ динамическія явленія, наблюдаемая при коагуляціи зелей (привычка, старѣніе и т. д.), но и безспорная постоянная эволюція коллоидовъ, ясное всего выражающаяся въ томъ, что до сихъ поръ не найденъ ни одинъ коллоидъ, свойства котораго не измѣнялись бы со временемъ.

Перрэнъ пробуетъ объяснить это обстоятельство предположеніемъ, что во все время постепеннаго образованія гидрозоля, благодаря электрокапиллярнымъ силамъ τ , амикроскопическія частицы переходятъ въ частицы большихъ размѣровъ. Этотъ переходъ сопровождается уменьшеніемъ объема и поверхностнаго натяженія τ и долженъ происходить до тѣхъ поръ пока дисперсная фаза не достигнетъ минимума объема, возможнаго при $\tau = 0$. Губчатая и неправильная структура частицъ не даетъ намъ права считать, что объемъ тотчасъ же приметъ ту величину, которая отвѣчаетъ соответствующему значенію τ : нужно думать, что мы встрѣчаемся съ своего рода гистерезисомъ, въ силу котораго объемъ всегда немного больше требуемаго и уменьшается до минимальныхъ размѣровъ очень медленно, пока въ его распоряженіи имѣется свободная энергія.

Не говоря о томъ, что такая гипотеза недоступна экспериментальной провѣркѣ, она способна объяснить только постепенный ростъ частицъ, а не постоянное измѣненіе состава ихъ. Гипотеза, что напр. осаждающій іонъ увлекается только чисто механически, неудовлетворительна, такъ какъ, съ одной стороны его нельзя удалить промываніемъ, а съ другой—наблюденія Дюкло и др., показавшія, что различныя коагулирующіе іоны обыкновенно не только находятся въ осадкѣ въ эквивалентныхъ количествахъ, какъ бы соединяясь съ частицей, но и замѣщаютъ такъ называемые стабилизирующіе іоны, совершенно исключаютъ предположеніе о томъ, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ чисто физическимъ процессомъ. Теорію Перрэна нужно считать поэтому только хорошей приближенной теоріей.

АДЗОРБЦІОННАЯ ТЕОРІЯ.

172. Адзорбціонная теорія ёсць несомнівы і шагъ вперёдъ. Какъ мы уже видѣли, она основана на теоремѣ Джиббса, которая, въ сущности говоря, ничто иное, какъ слѣдствіе другого болѣе общаго принципа энергетики, такъ называемаго „принципа единственнаго направленія“, который утверждаетъ, что всегда, когда какой-нибудь процессъ можетъ произвольно наступить, онъ фактически и наступаетъ.

Однако, само понятіе „адзорбціи“ въ этой теоріи определено не достаточно точно: вопросъ о томъ, какого рода связь заключается между частицами въ такъ называемыхъ „адзорбціонныхъ соединеніяхъ“, остается открытымъ.

Сторонники адзорбціонной теоріи считаютъ ихъ до нѣкоторой степени аналогичными химическимъ соединеніямъ, такъ какъ и тѣ и другія образуются въ высокодисперсныхъ системахъ.

Во всякомъ случаѣ такой аналогіи отрицать нельзя, такъ какъ, для того чтобы объяснить себѣ, почему въ осадкѣ различные іоны находятся въ эквивалентныхъ количествахъ, нужно предположить, что они адзорбируются въ равномолекулярныхъ количествахъ, подразумевая подъ этимъ несомнѣнно явленіе химической природы.

Несмотря на это, по адзорбціонной теоріи химическія соединенія существенно отличаются отъ адзорбціонныхъ. В. Оствальдъ (*Grundris d. Kolloidchemie* стр. 399) считаетъ что главное отличіе замѣчается въ томъ, что при выдѣленіи обѣихъ химически связанныхъ фазъ (кристаллизацией, перегонкой и т. д.) обѣ онѣ оказываются въ соединеніи въ отношеніяхъ, выражаемыхъ цѣлыми числами (т. е. стехиометрическихъ); тогда какъ анализъ адзорбціонныхъ соединеній никогда не даетъ такихъ количественныхъ отношеній. Другими словами химическія соединенія мѣняются составъ скачками, тогда какъ адзорбціонныя измѣняются постепенно.

Сторонники химической теоріи адзорбціи (Лордисъ, Робертсонъ и др.) утверждають, что и при химическихъ реакціяхъ растворенныхъ веществъ вслѣдствіе диссоціи, гидролиза и т. д. соотвѣтственно концентраціи компонен-

товъ образуются измѣнчивыя количества продуктовъ, такъ что составъ всей системы постепенно измѣняется. Такой составъ можетъ отвѣчать какъ химическимъ такъ и адсорбціоннымъ соединеніямъ, но такъ какъ нѣтъ повода разсматривать послѣднія, предпочитая физическую точку зрѣнія химической, то упомянутые ученые считаютъ болѣе цѣлесообразнымъ причислять адсорбціонные процессы къ химическимъ реакціямъ. В. Оствальдъ замѣчаетъ, однако, что понятіе о стехиометрическихъ отношеніяхъ выводится исключительно изъ анализа изолированныхъ соединеній и позволяетъ поэтому противопоставлять адсорбціоннымъ соединеніямъ изолированныя химическія соединенія, а не растворы. Сторонники химическихъ теорій смѣшиваютъ такимъ образомъ химическія системы, въ которыхъ происходятъ реакціи, съ продуктами этихъ реакцій.

Замѣчаніе В. Оствальда повидимому правильно и аргументы Лордиса и Робертсона не имѣютъ цѣны. Понятіе о химическомъ соединеніи тождественно съ понятіемъ о веществѣ и опирается на законъ постоянныхъ отношеній и это ограниченіе совершенно произвольно. Считать химическими реакціями только такія, которыя приводятъ къ образованію веществъ, такая же ошибка, какъ и та, которую дѣлали химики прошлаго столѣтія, понимавшіе слово атомъ въ абсолютномъ смыслѣ только потому, что въ химіи не ощущалось необходимости разсматривать частицы матеріи меньше атома; поэтому открытіе радиоактивныхъ веществъ не потрясло основъ химіи, а устранило нѣкоторыя произвольныя понятія.

Извѣстные намъ законы химіи выведены при изученіи макроскопическихъ кристалловъ; въ силу этого нѣтъ ничего страннаго въ томъ, что эти законы оказываются недѣйствительными для тѣлъ въ состояніи высокой дисперсіи, какими являются коллоиды. И если окажется, что это дѣйствительно такъ и есть, то мы не имѣемъ права говорить, что наблюдаемыя явленія не химическія, а должны стремиться разгадать, приложимы ли извѣстные намъ законы только къ грубой матеріи, или крайніе случаи руководятся болѣе общими законами.

Такъ напр. второе начало термодинамики сохраняетъ свое значеніе до тѣхъ поръ, пока мы ограничиваемся раз-

смотримъ тѣль, обыкновенно доступныхъ нашему опыту, къ коллоиднымъ же растворамъ оно не примѣнимо, какъ это блестяще доказывается броуновскимъ движеніемъ.

Съ другой стороны многочисленныя изслѣдованія показываютъ, что не только физическія свойства, но и реакціонная способность и другія химическія свойства тѣла измѣняются со степенью дисперсности, и схематическое изображеніе поверхностной структуры микро-кристалловъ, предложенное Веймарномъ, служить тому прекраснымъ объясненіемъ. Поэтому нечего удивляться, что здѣсь не приложимы законы опредѣленныхъ пропорцій, такъ какъ было бы болѣе удивительно, если бы они сохраняли свою силу.

Отклоненія, наблюдаемая у коллоидовъ, являются послѣдствіемъ жидкой поверхности частицъ, представляющей собой концентрированный растворъ, къ которымъ, какъ мы знаемъ, стехиометрическія отношенія не приложимы. У обыкновенныхъ кристалловъ можно пренебречь вліяніемъ того жидкаго слоя, такъ какъ объемъ его составляетъ лишь незначительную часть общаго объема кристалла; у микро-кристалловъ же, составляя почти весь кристаллъ, этотъ слой играетъ значительную роль.

Мы уже видѣли, что у высокодисперсныхъ веществъ химическая связь между отдѣльными компонентами менѣе прочна. Нѣкоторые изъ нихъ бываютъ связаны равновѣсными отношеніями къ дисперсіонной средѣ; согласно наблюденію Дюкло и др. это число іоновъ, образующихъ такъ называемую „активную часть“, зависитъ отъ числа іоновъ, находящихся въ дисперсіонной средѣ; этимъ объясняется между прочимъ возможность удаленія ихъ посредствомъ діализа.

Относя слабую связь къ меньшей химической активности, можно объяснить то кажущееся противорѣчіе, которое заключается въ томъ, что напр. іонъ калия при избыткѣ $SiCl_4$ остается связаннымъ съ частицами желѣзосинеродистой мѣди или что іонъ хлора не можетъ быть удаленъ изъ частицъ гидрата окиси желѣза даже при избыткѣ амміака.

Опыты Дюкло и Гюрдиса указываютъ кромѣ того на то очень важное обстоятельство, что при уменьшеніи степени

дисперсности системы (достигаемомъ увеличеніемъ концентрации реагирующихъ растворовъ) получаемый продуктъ все больше приближается къ химическому соединенію въ собственномъ смыслѣ слова. Такъ напр. желѣзосинеродистая мѣдь, образуемая изъ желѣзосинеродистаго калия и хлористой мѣди, обладаетъ по опытамъ Дюкло переменнымъ составомъ, колеблющимся между $Fe(CN)_6Cu_{1.36}K_{1.38}$ и $Fe(CN)_6Cu_{1.04}K_{0.12}$. Отсюда видно, что съ уменьшеніемъ степени дисперсности эта формула приближается къ $Fe(CN)_6Cu_2$, ожидаемой на основаніи обычныхъ законовъ химіи.

Поэтому нельзя сравнивать, какъ это предлагалъ В. Оствальдъ, изолированные кристаллы съ изолированными адсорбционными соединеніями, такъ какъ мы имѣемъ дѣло съ несоизмѣрными системами: первые находятся въ устойчивомъ равновѣсін, вторыя въ неустойчивомъ и стремятся къ предѣльному состоянію, выражаемому обыкновеннымъ кристаллическимъ состояніемъ.

Слѣдовательно для упомянутыхъ тѣлъ можно сохранить названіе „адсорбционныхъ соединеній“, понимая подъ этимъ ничто иное, какъ химическое соединеніе въ микрокристаллическомъ состояніи. Адсорбционная теорія превращается такимъ образомъ въ теорію химическихъ явленій въ микрокристаллахъ и адсорбционная формула приобретаетъ новое значеніе, представляя собой не только эмпирическую формулу, относящуюся къ изолированной группѣ явленій, но и математическое выраженіе новаго химическаго закона.

ТЕОРІЯ ДЮКЛО.

173. Теорія Дюкло возникла въ качествѣ протеста противъ физическихъ теорій, но мы уже видѣли, что, наоборотъ, ее слѣдуетъ считать скорѣе дополненіемъ къ нимъ, такъ какъ она принимаетъ во вниманіе небольшія измѣненія въ составѣ коллоидовъ, до нѣкоторой степени упускаемыя изъ вида физическими теоріями.

Если принять совмѣстно съ Дюкло, что коагуляція состоитъ въ простомъ замѣщеніи осаждающаго іона активнымъ, то эквивалентное отношеніе находящихся въ осадкѣ іоновъ получаетъ весьма простое объясненіе. Нужно замѣ-

туть, что адсорбціонная теорія, для объясненія этого явленія должна была бы предположить, что различные іоны адсорбируются въ эквивалентныхъ количествахъ, каковая гипотеза представляла бы собою *circulus viciosus*.

Большая заслуга Дюкло заключается въ томъ, что онъ при помощи очень точныхъ аналитическихъ изслѣдованій поставилъ внѣ сомнѣнія постепенную измѣняемость состава коллоидныхъ частицъ и химическую природу коагуляціи, хотя гипотезы его о структурѣ мицеллъ и не кажутся намъ безусловно необходимыми.

Принимая во вниманіе постоянный обмѣнъ іоновъ между внѣшнимъ слоемъ частицъ и дисперсіонной средой, обмѣнъ, существованіе котораго необходимо предположить для объясненія явленій катафореза, не совсѣмъ понятно, въ какомъ смыслѣ можно говорить о нейтральной сферѣ или утверждать, что внѣшніе іоны удаляются отъ частицъ на разстояніе въ среднемъ не больше 10 μ . Кромѣ того нейтрализующіе іоны всегда содержатся въ растворѣ; другими словами мицелла и интермицеллярная жидкость имѣютъ общій іонъ, который распределенъ между ними согласно условіямъ равновѣсія и, по выраженію Дюкло, составляетъ активную часть золь. Напримѣръ въ гидратѣ окиси желѣза іонъ хлора находится въ мицеллѣ въ тѣмъ большихъ количествахъ, тѣмъ интермицеллярная жидкость богаче *HCl*.

Изъ всего сказаннаго слѣдуетъ, что то, что Дюкло обозначаетъ „нейтральной сферой“, составляетъ всегда, а не только, какъ думаетъ Дюкло, у концентрированныхъ зольей, всю массу золья, такъ какъ отдѣльныя мицеллы всегда общаются между собою посредствомъ іоновъ внѣшняго слоя, находящихся также и въ интермицеллярной жидкости; дѣйствительно, если попробовать удалить эти іоны изъ дисперсіонной среды, чтобы реализовать случай изолированныхъ мицеллъ, т. е. получить раздѣленные нейтральныя сферы, то золь свернется, иначе говоря, мицеллы опять сблизятся, такъ что нейтральная сфера вновь будетъ образована всей коллоидной массой.

Быстрое возрастаніе мицеллярнаго давленія и мицеллярной электропроводности съ концентраціей не требуетъ гипотезы Дюкло относительно повышенія диссоціаціи мицеллъ въ зависимости отъ увеличенія и слиянія нейтраль-

ныхъ мицеллярныхъ сферъ. Въ дѣйствительности повышение диссоціаціи можно объяснить болѣе просто.

Въ самомъ дѣлѣ опытъ показываетъ, что повышение концентраціи какого-нибудь золь, вызываетъ увеличеніе размѣровъ частицъ; такимъ образомъ золь приближается къ состоянію геля. По изслѣдованіямъ Дюкло и Иордиса увеличеніе размѣровъ частицъ сопровождается потерей мицеллами активныхъ іоновъ, и съ этимъ вполне согласуется уменьшеніе заряда частицъ. Такъ напр. мицелла гидрата окиси желѣза всегда содержитъ іоны хлора, но всегда тѣмъ меньше, чѣмъ болѣе величина частицъ.

При дальнѣйшемъ повышеніи концентраціи коллоида временно связанные съ частицами іоны вполне освобождаются, т.-е. отдаются дисперсионной средѣ; вполне естественно, что подъ вліяніемъ этихъ іоновъ осмотическое давленіе и электропроводность повышаются; при помощи діализа, однако, возможно удалить эти іоны и понизить такимъ образомъ осмотическое давленіе и электропроводность (опыты Дюкло и Мальфитано).

Нужно еще обратить вниманіе на то, что мицеллярное давленіе и электропроводность зольей не представляютъ собой опредѣленныхъ величинъ, такъ какъ они находятся подъ вліяніемъ іоновъ, образующихъ активную часть. Произвольное измѣненіе количества этихъ іоновъ даетъ возможность измѣнять также и эти величины.

Для того чтобы понятіе о мицеллярномъ давленіи и электропроводности пріобрѣло должное значеніе при изслѣдованіи коллоидовъ, необходимо прежде всего сократить активные іоны до такого количества, которое необходимо для существованія коллоида при извѣстной концентраціи, т.-е. при опредѣленной степени дисперсности. Однако, если выполнить это и удалить діализомъ лишніе активные іоны, то величины осмотическаго давленія и электропроводности падаютъ почти до нуля и слѣдовательно слишкомъ малы, чтобы дать возможность установить какія либо закономерности.

ТЕОРИЯ ИОРДИСА.

174. Иордисъ принимаетъ, что обычные химическіе законы сохраняютъ свое значеніе и у коллоидовъ, а потому и

стремится объяснить наблюдаемые отклонения вторичными продуктами реакции, возникающими главнымъ образомъ благодаря сложному составу (вслѣдствіе гидролиза и диссоціаціи) реагирующихъ растворовъ.

Этимъ путемъ ему удастся объяснить многія явленія; но часто такія объясненія настолько сложны и затруднительны, что практически обезцѣниваютъ всю теорію. Кромѣ того, какъ уже указывалось, по чисто экспериментальнымъ причинамъ необходимо признать, что химія дисперсныхъ системъ не одинакова съ химіей макроскопическихъ системъ, а потому и невозможно объяснять явленія, происходящія въ коллоидахъ, основываясь на обыкновенныхъ химическихъ законахъ.

Однако, Гордису принадлежитъ несомнѣнная заслуга энергичной защиты химической природы измѣненія состоянія коллоидовъ и первой попытки ближе подойти къ проблемѣ образования коллоидовъ.

ТЕОРІЯ ВЕЙМАРНА.

175. Что касается теоріи Веймарна, къ которой мы вполнѣ присоединяемся, то она еще только начинаетъ развивать свои основныя положенія; поэтому сейчасъ еще трудно сказать, какія затрудненія представятся ей при объясненіи отдѣльныхъ явленій. Во всякомъ случаѣ теперь уже она даетъ прекрасное и замѣчательное по простотѣ и оригинальности объясненіе образования, неустойчивой природы и условій устойчивости коллоидовъ. Съ другой стороны, признавая лишь два возможныхъ состоянія матеріи—жидкое и твердое, она принимаетъ существованіе постепеннаго перехода въ слѣдующемъ рядѣ: суспензіи, суспензоиды, эмульсоиды истинные растворы.

Эта теорія даетъ отчетъ въ многочисленныхъ аналогіяхъ, существующихъ между суспензіями и суспензоидами (съ малымъ $L \times D$), а также между эмульсоидами и истинными растворами, аналогіяхъ, которыя особенно ярко выражены въ явленіяхъ, относящихся къ измѣненію состоянія и въ особенности къ дѣйствию электролитовъ на обѣ группы системъ.

Представленія Веймарна прекрасно удовлетворяютъ

основному требованію, прилагаемому къ каждой теоріи: объяснять факты такимъ образомъ, который всего яснѣе выражаетъ непрерывность и единство процессовъ, происходящихъ въ природѣ.

ГЛАВА XV.

Систематика коллоидовъ.

НЕОДНОРОДНОСТЬ КОЛЛОИДНЫХЪ СИСТЕМЪ.

176. Коллоидныя системы обычно считаются неоднородными; только Юрдисъ [Koll. Zeitch. II. 361 (1907); III. 13-153. (1908)] и, въ новѣйшей своей работѣ, Ботацци [Atti Soc. Ital. Prog. Sc. IV. 353. (1911); Kolloidchem. Beiheft. 3. 161. (1912)] разсматриваютъ какъ неоднородныя системы только гели, считая золи однородными.

Юрдисъ возражаетъ противъ указанной точки зрѣнія на коллоиды замѣчая, что тѣ ученые, которые находятъ существенное различіе между золями и истинными растворами въ томъ, что первые являются неоднородными дисперсными системами, а вторые однородными, опираются на слѣдующіе три факта: на отсутствіе у золь осмотическаго давленія, на оптическую неоднородность, обнаруживаемую феноменомъ Тиндаля и ультрамикроскопическими наблюденіями, и, наконецъ, на возможность раздѣленія частицъ на группы различной величины, пользуясь методомъ ультрафильтрованія, предложеннымъ Бехгольдомъ.

Для того чтобы убѣдиться въ томъ, достаточно ли этихъ фактовъ для отрицанія однородности золь, напомнимъ сперва, что растворы обычно считаются однородными смѣсями. Однако, что такое однородная система?

Въ математическомъ смыслѣ однороднымъ называется такое пространство, которое одинаково во всѣхъ точкахъ. Принимая во вниманіе атомистическую структуру физическихъ системъ, ни одну матеріальную систему нельзя называть однородной.

Поэтому нельзя считать признакомъ однородности ра-

венство всѣхъ свойствъ по всѣмъ направлѣніямъ и необходимо сѣзуть понятіе, условно выбирая одно или нѣкоторыя свойства, остающіяся неизмѣнными въ системѣ, и предоставляя другимъ произвольно измѣняться. Понятіе однородности получаетъ при этомъ относительный а не абсолютный смыслъ, но такое ограниченіе его неизбежно, если мы вообще намѣрены пользоваться имъ.

Теперь возникаетъ вопросъ: какія же изъ многочисленныхъ свойствъ должны оставаться постоянными? Обыкновенно молча принимаютъ, что это будутъ оптическія свойства. Іордисъ совершенно правильно замѣчаетъ по этому поводу, что въ этомъ случаѣ всѣ кристаллы, исключая одноосные, оказались бы неоднородными, тогда какъ газовыя смѣси—однородными; съ другой же стороны мы знаемъ, что послѣднія въ дѣйствительности неоднородны, такъ какъ составныя части ихъ можно отдѣлить пористой діафрагмой, пользуясь ихъ различной споростью диффузіи. Точно также система, состоящая изъ канадскаго бальзама и стекла, въ этомъ смыслѣ должна была бы считаться однородной.

По нашему мнѣнію опредѣленіе Дель Торре уже лучше: „Всякая система признается однородной тогда, когда части, изъ которыхъ она состоитъ, не могутъ быть механически раздѣлены“. Однако и это опредѣленіе не точно: дѣйствительно, достаточно вспомнить, что у двухъ растворовъ съ различными осмотическими давленіями, которые раздѣлены полупроницаемой перепонкой, вода переходитъ отъ раствора съ меньшимъ осмотическимъ давленіемъ къ раствору съ большимъ, пока давленія не сравняются.

Поэтому правильнѣе всего опредѣленіе Іордиса: Всякая однородная дисперсная система, а въ особенности всякій растворъ, есть смѣсь веществъ любого агрегатнаго состоянія, не отдѣляющихся другъ отъ друга самопроизвольно.

Такимъ образомъ понятіе объ однородности сталкивается съ понятіемъ о фазахъ. Анализируя различныя опредѣленія, Іордисъ заключаетъ, что фазы представляютъ собой части матеріальной пространственно неоднородной системы, отдѣленные другъ отъ друга физическими поверхностями. Въ промежуткѣ между отдѣльными фазами нѣкоторыя свойства остаются постоянными и прерывисто измѣняются на пограничныхъ поверхностяхъ; отдѣльныя фазы могутъ быть

раздѣлены механически, безъ измѣненія свободной и связанной энергій ихъ.

Это послѣднее ограниченіе необходимо потому, что Спрингу [Bull. Acad. Roy. Belg. 193. (1907)] удалось при давленіи въ нѣсколько сотъ атмосферъ расщепить 2NaHSO_4 на Na_2SO_4 и H_2SO_4 , а мы видѣли также, что Калькаръ и Лобри де Брейнь получили кристаллическую соль Na_2SO_4 энергичнымъ центрифугированіемъ ея растворовъ.

Существованіе физической поверхности очень характерно для фазъ; Юрдисъ замѣчаетъ, однако, что необходимо дѣлать различіе между поверхностью вообще и физической поверхностью раздѣла. Строго говоря, каждая молекула, напр., обладаетъ поверхностью, но въ цѣлой фазѣ поверхности молекулъ не являются поверхностями раздѣла.

Для того, чтобы опредѣлить, многофазна ли данная система, нужно изслѣдовать, находятся ли въ ней физическія поверхности раздѣла. Оптическіе критеріи оказываются, однако, недостаточными: напр. смѣсь жидкихъ и твердыхъ тѣлъ можетъ казаться однородной, когда компоненты обладаютъ одинаковымъ показателемъ преломленія, съ другой же стороны въ каждой смѣси, какъ показываетъ само слово, сохраняется индивидуальность отдѣльныхъ компонентовъ, которые поэтому должны обладать собственными поверхностями, хотя и нельзя утверждать, что послѣднія должны быть поверхностями раздѣла.

Опыты съ фильтрованіемъ еще меньше доказываютъ неоднородность зелей, такъ какъ въ смѣси твердаго вещества съ жидкостью твердыя частицы будутъ сохранять основное свойство—устойчивость формы—и не будутъ въ состояніи пройти сквозь болѣе мелкія поры.

Что касается отсутствія осмотическаго давленія, то это ничего не доказываетъ, такъ какъ въ опредѣленіе понятія раствора не входитъ наличность такого давленія.

Поэтому, по мнѣнію Юрдиса, ничто не мѣшаетъ намъ считать золи однородными системами.

Къ такому же выводу, только другимъ путемъ, приходитъ и Ботацци. Онъ признаетъ неоднородность суспензій, но причисляетъ ихъ къ суспензіямъ, сохраняя названіе гидрозоль или, лучше, коллоиднаго раствора для эмульсионныхъ зелей, которые онъ рассматриваетъ какъ одно-

родныя системы, аналогичныя растворамъ. Такое нововведеніе, по нашему мнѣнію, не имѣетъ никакого основанія, тѣмъ болѣе что самъ Ботацци вовсе не указываетъ причинъ, по которымъ онъ исключаетъ суспензонды изъ коллоидныхъ системъ и считаетъ эмульсоиды однородными.

Возраженія Іордиса касаются аргументовъ, приводимыхъ обыкновенно (напр. В. Оствальдомъ) въ пользу неоднородности зелей, однако ихъ не трудно опровергнуть. Изъ опредѣленія понятія фазы, данного самимъ Іордисомъ, слѣдуетъ, что послѣ перемѣшиванія многофазной системы до тѣхъ поръ, пока не образуется смѣсь слагающихъ фазъ, при дальнѣйшемъ стояніи послѣднія самопроизвольно отдѣляются вновь другъ отъ друга; то же самое происходитъ и съ золями.

По теоріи Веймарна, а также на основаніи всѣхъ опытныхъ данныхъ, относящихся къ опредѣленію измѣненій состава и устойчивости зелей, слѣдуетъ, что золи представляютъ собою системы, находящіяся въ неустойчивомъ равновѣсіи и стремящіяся въ силу прогрессивнаго, хотя и медленнаго, роста частицъ къ конечному состоянію, въ которомъ онѣ оказываются состоящими изъ двухъ отличимыхъ фазъ: осадка и дисперсионной среды. Процессъ этотъ происходитъ у очень разведенныхъ гидрозелей и почти нерастворимыхъ веществъ крайне медленно и не можетъ быть прослѣженъ обычными наблюденіями; несмотря на это, по аналогіи съ другими случаями мы должны принять, что онъ всегда происходитъ, хотя и продолжается десятки лѣтъ.

Существованіе такого процесса конденсаціи, который согласно Веймарну рѣзко отличаетъ золи отъ растворовъ, служить, по нашему мнѣнію, рѣшающимъ аргументомъ въ пользу неоднородности зелей. Правда, можно было бы предположить, какъ это дѣлаетъ Іордисъ въ первой редакціи своей работы, что обычные золи представляютъ собою гели въ стадіи образованія (какъ мы говорили выше) и что настоящіе золи существуютъ лишь при крайнихъ разбавленіяхъ, при которыхъ коллоидное вещество можетъ оставаться раствореннымъ ¹⁾; въ этомъ случаѣ, однако, мы имѣли бы уже не золь, а настоящій растворъ.

¹⁾ Возможность этого предполагается также Веймарномъ.

Слѣдовательно отличительными признаками золей мы должны считать неоднородность и самопроизвольное прогрессивное уменьшеніе степени дисперсности. Прибавимъ еще вмѣстѣ съ Веймарномъ, что, оставляя въ сторонѣ сильно разбавленные золи, такое уменьшеніе заключается единственно въ процессѣ кристаллизаціи посредствомъ агрегаціи частицъ, чѣмъ и объясняется его медленность.

178. Съ этимъ ходомъ мыслей отчасти совпадаетъ опредѣленіе коллоидовъ, развитое Мальфитано въ новѣйшей работѣ [Atti Soc. It. Prog. Sc. IV. 375. (1911)]. Мальфитано различаетъ два процесса конденсаціи: 1. *кристаллизацію*, при которой тождественныя молекулы въ отдѣльности и въ неограниченномъ числѣ приводятъ къ образованію кристалловъ, которые способны расти и лишь случайно находятся изолированными въ жидкости; 2. *флокуляцію*, при которой ограниченное, а можетъ быть и опредѣленное, число молекулъ соединяется въ частицы, неспособныя къ дальнѣйшему росту, но способныя существовать въ изолированномъ состояніи. Такія физическія единицы второго порядка могутъ группироваться въ единицы третьяго и другихъ порядковъ.

Единицы высшихъ порядковъ (мицеллы) обладаютъ по этому, смотря по внѣшнимъ условіямъ и составу интермицеллярной жидкости, различной величиной и составомъ, между тѣмъ какъ кристаллы въ широкихъ предѣлахъ температуры и концентрации среды отличаются постоянствомъ состава. Другими словами мицеллы являются физическими единицами, всецѣло зависящими отъ измѣненій окружающій среды.

На основаніи этого Мальфитано заключаетъ, что коллоиды суть вещества, образующіяся и измѣняющіяся путемъ флокуляціи, коллоидные же растворы суть такіе, въ которыхъ матерія, независимо отъ степени неоднородности, способна къ флокуляціи. Мицеллы представляютъ собой комплексныя молекулы, неспособныя постепенно расщепляться или расти.

Поэтому Мальфитано отличаетъ суспензіи отъ коллоидныхъ и истинныхъ растворовъ, при чемъ у послѣднихъ диффузія уравновѣшена устойчивымъ равновѣсіемъ, а потому и обратима, тогда какъ у суспензій она неравновѣрна, а потому и неустойчива.

Замѣтимъ еще, что различіе, которое дѣлаетъ Мальфитано между кристаллизацией и флокуляціей, вполне отвѣчаетъ классификаціи, предложенной Веймарномъ, на молекулярную кристаллизацию и агрегативную кристаллизацию. Однако утверждение, что кристаллы существуютъ лишь случайно въ изолированномъ видѣ — неправильно, наоборотъ, можно считать за правило, что кристаллы ультрамикроскопическихъ размѣровъ, находящіеся въ сильно разведенныхъ растворахъ, остаются изолированными. Точно также не вѣрно, что мицеллы неспособны къ дальнѣйшему росту, такъ какъ это имѣетъ мѣсто только тогда, когда мицеллы находятся въ большомъ количествѣ и когда дисперсионная среда почти не содержитъ болѣе раствореннаго вещества.

Здѣсь повидимому дѣло касается не свойства мицеллъ, а совершенно особыхъ условій, скорѣе всего, что немногія мицеллы въ достаточно пересыщенномъ растворѣ того же самаго вещества даютъ поводъ къ образованію кристалловъ, какъ это экспериментально показано Веймарномъ и другими.

Слѣдовательно нельзя опредѣлять коллоиды какъ вещества образующіяся флокуляціей, такъ какъ всѣ вещества, въ зависимости отъ условій и природы среды, могутъ какъ кристаллизоваться, такъ и флокулироваться.

По нашему мнѣнію, различіе, которое дѣлаетъ Мальфитано между суспензіями, и коллоидными растворами, не совсемъ правильно, потому что, какъ мы неоднократно указывали, коллоидные растворы являются системами въ неустойчивомъ равновѣсіи, а не въ устойчивомъ, какъ думаетъ Мальфитано, и все различіе заключается лишь въ степени растворимости L дисперснаго вещества и въ степени дисперсности D .

179. Предлагаемая нами классификація состоитъ въ слѣдующемъ.

Если произведение $L \times D$ (растворимости на степень дисперсности) минимально или почти равно нулю, мы имѣемъ суспензію; при маломъ $L \times D$ мы говоримъ о суспензоидѣ, при большемъ объ эмульсоидѣ при максимальномъ объ истинномъ растворѣ.

Такимъ образомъ можно объяснить различіе между эмульсоидами и суспензоидами: дѣйствительно, мы видѣли, что толщина перваго жидкаго поверхностнаго слоя, окру-

жающаго микроскопическiй кристаллъ, увеличивается съ растворимостью кристалла и уменьшенiемъ его размѣровъ, т.-е. произведенiе $L \times D$ увеличивается. При такомъ увеличенiи этого слоя кристаллическая частица все больше приближается къ жидкому состоянiю.

Произведенiе $L \times D$ можетъ быть велико, когда L велико, это имѣетъ мѣсто у эмульсиондовъ, частицы которыхъ, въ степени дисперсности одинаковой съ суспензонадами, могутъ считаться жидкими.

Это вполне согласуется со свойствами ихъ: болѣе слабой оптической неоднородностью, болѣе высокимъ [внутреннимъ тренiемъ, слабымъ электрическимъ зарядомъ и т. д. аналогично эмульсиямъ и оправдываетъ классификацiю В. Оствальда и Веймарна, согласно которой суспензонды представляютъ собою двухфазныя системы, состоящiя изъ жидкой и твердой фазы, а эмульсонды—тоже двухфазныя системы, но изъ двухъ жидкостей.

Такое подраздѣленiе не бесполезно, вопреки мнѣнiю Ботацци, такъ какъ оно объясняетъ большую часть отличительныхъ чертъ эмульсиондовъ отъ суспензондовъ.

Если L мало, а D велико, то въ результатѣ окажутся почти жидкiя, частицы, т.-е. при соответственномъ увеличенiи степени дисперсности суспензонды все болѣе приближаются къ эмульсондамъ.

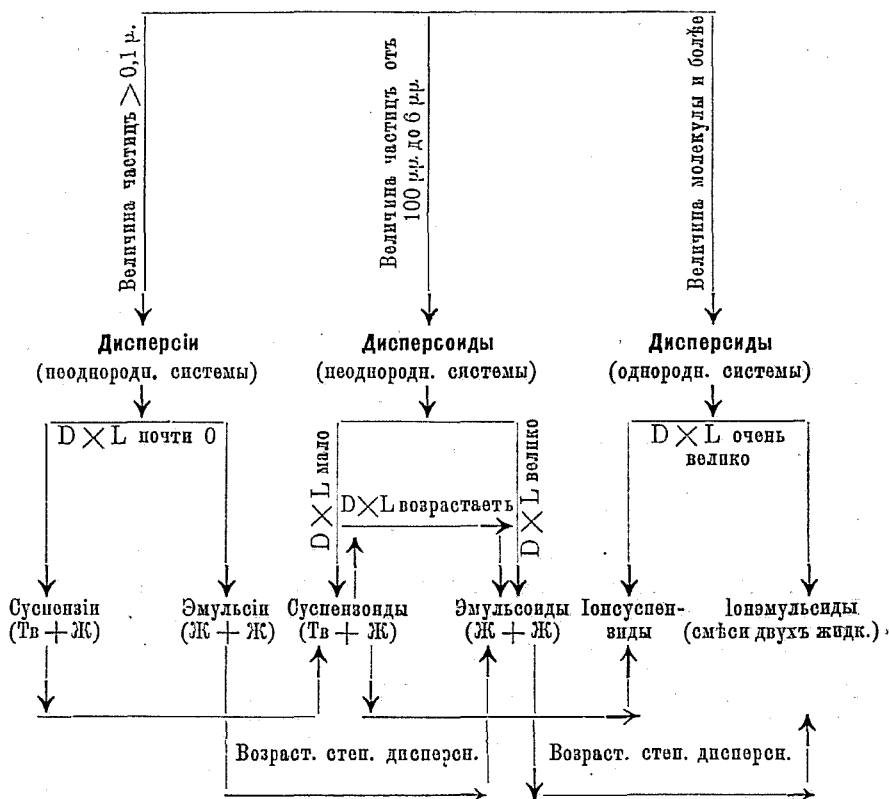
Въ общемъ, слѣдовательно, при большомъ $D \times L$ имѣются эмульсонды, при маломъ $D \times L$ —суспензонды; промежуточнымъ значенiямъ $D \times L$ отвѣчаютъ системы со смѣшанными свойствами.

Что касается отличiя суспензiй отъ суспензондовъ, то оно заключается, по нашему мнѣнiю, единственно въ меньшей степени дисперсности первыхъ, которая даетъ возможность проявленiя силы тяжести. Это отличiе не очень значительно, такъ какъ обѣ фазы мало отличаются другъ отъ друга.

По мнѣнiю Ботацци, кромѣ того нужно различать дисперсныя системы по отношенiямъ дисперсной части къ дисперсионной средѣ; эти отношенiя у электролитовъ тѣснѣе чѣмъ у коллоидовъ, а у суспензiй почти равны нулю. Отчасти это предложенiе совпадаетъ съ даннымъ нами опредѣленiемъ, такъ какъ растворимость является мѣриломъ этихъ отношенiй.

На основаніи всего сказаннаго мы примемъ съ небольшими измѣненіями предложенную Веймарномъ схему классификаціи коллоидовъ, гдѣ стрѣлки обозначаютъ направленіе, въ которомъ возможенъ переходъ отъ одной системы къ другой путемъ увеличенія степени дисперсности.

Дисперсныя системы.



ПРАКТИЧЕСКІЕ СПОСОБЫ РАСПОЗНАВАНІЯ ЗОЛЕЙ.

180. Принятая нами систематика коллоидовъ, въ частности золей, имѣетъ преимущественно теоретическое значеніе и въ рѣдкихъ случаяхъ даетъ возможность узнать, имѣемъ ли мы дѣло съ коллоиднымъ веществомъ или нѣтъ. Поэтому необходимо установить главнѣйшіе характерные признаки коллоидовъ, легко обнаруживаемые на практикѣ.

Употребительнѣе всего слѣдующіе критеріи:

1. Медленность диффузіи и діализа золей (Грэмъ).

2. Осаждаемость электролитами (Грэмъ),

3. Оптическая неоднородность и главнымъ образомъ появленіе феномена Тиндаля (Спрингъ, Дюкло).

Первый признакъ не даетъ рѣзкаго отличія золей отъ растворовъ, особенно если не производить діализа, который собственно обнаруживаетъ свойства не системы, а пористой перепонки. Третій критерій также не особенно надеженъ, въ особенности когда дѣло касается очень разбавленныхъ золей и эмульсиондовъ.

Такимъ образомъ остается лишь второй критерій, дѣйствительно самый лучший, но и здѣсь мы встрѣчаемся съ затрудненіями, такъ какъ различіе между коагуляціей золей и осажденіемъ кристаллоидовъ не такъ значительно и можетъ быть установлено лишь при помощи микроскопическаго анализа.

Предлагаемый нами критерій основанъ одновременно на оптическихъ и электрическихъ свойствахъ золей. Мы называемъ золями такія системы, въ которыхъ наблюдается явленіе катафореза. Противъ этого можно возразить, что существуютъ устойчивые электрически вполнѣ нейтральные золи, но мы знаемъ вѣдь, что прибавленіе къ такимъ системамъ іоновъ H или OH можетъ сообщить частицамъ зарядъ. Слѣдовательно необходимо лишь дополнить данное выше опредѣленіе: золи представляютъ собой такія системы, въ которыхъ прибавленіемъ, если нужно, іоновъ H и OH можно вызвать катафоретическія движенія.

Надежность этого критерія составляетъ его большое преимущество, такъ какъ продолжительный катафорезъ даже разбавленныхъ золей приводитъ къ увеличенію концентраціи вблизи одного изъ электродовъ, давая этимъ возможность убѣдиться въ присутствіи въ системѣ коллоидныхъ частицъ.

181. До сихъ поръ мы занимались только золями. О геляхъ и студняхъ многого сказать нельзя. По работамъ Веймарна слѣдуетъ, что гели являются аморфными системами микрокристаллической структуры, близкія къ конечному состоянію, къ которому стремятся золи. Что касается студней и эмульсионныхъ гелей, то мы уже видѣли, что микроскопическое изученіе ихъ даетъ возможность считать ихъ высококонцентрированными эмульсионными системами

высшаго порядка, сходными со стеклами и твердыми растворами съ той только разницей, что составныя фазы ихъ находятся въ жидкомъ состояніи.

Заключеніе.

182. Общее свойство коллоидовъ, признаваемое всѣми теоріями, заключается въ эволютивномъ характерѣ; эта основная черта, показывающая, что коллоиды представляютъ собой системы, находящіяся въ неустойчивомъ равновѣсіи и стремящіяся достигъ состоянія устойчиваго равновѣсія, исключаетъ возможность примѣненія къ нимъ физическихъ и химическихъ законовъ, дѣйствительныхъ для устойчивыхъ системъ.

Этотъ эволютивный характеръ проявляется въ прогрессивномъ уменьшеніи заряда, а также въ постоянномъ измѣненіи химическаго состава. Выдвигая на первый планъ то или другое, мы будемъ имѣть электрическія или химическія теоріи.

Изъ имѣющихся въ нашемъ распоряженіи данныхъ слѣдуетъ далѣе, что эти измѣненія со своей стороны являются слѣдствіями другого, крайне существеннаго явленія присущаго коллоиднымъ системамъ, именно прогрессивнаго роста частицъ, т. - е. перехода изъ микрокристаллическаго состоянія въ кристаллическое (Веймарнъ). Отъ него зависятъ всѣ измѣненія свойствъ коллоидовъ. По моему мнѣнію, наука о коллоидахъ сводится, слѣдовательно, къ рѣшенію слѣдующей проблемы: *Опредѣлить какимъ образомъ физическія и химическія свойства вещества зависятъ отъ его степени дисперсности.*

В. Оствальдъ первый поставилъ этотъ основной вопросъ; на него раздавались возраженія, указывавшія, что химическая сторона проблемы остается при этомъ въ тѣни; но эти возраженія не имѣютъ подъ собой почвы, такъ какъ многочисленные опыты и теоретическія разсужденія (Веймарнъ) показали, что и химическія свойства (составъ и реакціонная способность) существенно зависятъ также отъ степени дисперсности.

Такимъ образомъ обрисовываются контуры трудной задачи, предстоящей ученымъ XX столѣтія: *созданіе физики и химии микрокристаллическаго состоянія.*

О Г Л А В Л Е Н І Е.

	Стр.
I. Введеніе	5
II. Оптическія свойства дисперсныхъ системъ	13
Макроскопическія свойства. — Микроскопическія свойства.—Феноменъ Тиндала.	
III. Ультрамикроскопъ	18
Граница микроскопической видимости.—Наблюденіе микроскопически невидимыхъ частиць.—Принципъ ультрамикроскопическаго наблюденія.—Система Зидентонфа и Жигмонди.—Система Коттона и Мутона.—Параболоид-кондензоръ.—Кардіоидный ультрамикроскопъ. — Сравненіе различныхъ аппаратовъ.	
IV. Опредѣленіе степени дисперсности	32
Механическіе методы.—Оптическіе методы.	
V. Дисперсныя системы и электрической энергія	38
Электролизъ. — Катафорезъ. — Электроэндосмозъ.—Явленія катафореза въ коллоидныхъ растворахъ.—Теорія катафореза.—Заключеніе. — Электризація при соприкосновеніи.	
VI. Броуновское движеніе.	56
Броуновскія движенія.—Теорія явленія.—Первая теорія Эйнштейна.—Теорія Смолуховскаго.—Вторая теорія Эйнштейна.—Теорія Корбино.—Обсужденіе теорій.—Обсужденіе теоретическихъ выводовъ.—Экспериментальная проверка теорій. — Исслѣдованія Перрэна. — Работы Шодезэга.—Заключеніе.	
VII. Осмотическое давленіе	83
Диффузія.—Осмозъ.—Осмотическое давленіе.—Исслѣдованія Дюкло.—Исслѣдованія другихъ ученыхъ.—Заклученіе.	
VIII. Коагуляція	97
Объ измѣненіяхъ состоянія вообще.—О коагуляціи вообще.—Коагуляція отъ прибавленія электролитовъ.—Коагуляція неустойчивыхъ гидрозолей. — Различныя исслѣдованія надъ коагуляціонной способностью. — Правило Гарди.—Вліяніе концентраціи.—Параллелизмъ между правилами коагуляціи и правилами электризаціи при соприкосновеніи.—Коагуляція устойчивыхъ коллоидовъ.—Коагуляція отъ прибавленія нейтральныхъ солей. — Ряды Гофмейстера. — Исслѣдованія Паули. — Коагуляція отъ прибавленія солей тяжелыхъ металловъ.—Дѣйствіе коллоидовъ.—Взаимная коагуляція коллоидовъ.—Защитное дѣйствіе устойчивыхъ коллоидовъ.—Числа золота Жигмонди.—Осажденіе суспензій.—Коагуляція при концентрированіи. — Коагуляція при испареніи. — Коагуляція при центрифугированіи.—Суспензонды и эмульсонды.	

IX.	Набуханіе и желатинированіе	122
	Ислѣдованія фанъ Беммелена. — Явленіе набуханія. — Вліяніе природы присутствующихъ веществъ. — Вліяніе примѣсей. — Вліяніе давленія и температуры. — Оптическія свойства. — Скорость набуханія. — Процессъ желатинированія. — Скорость желатинированія. — Вліяніе прибавленія къ системѣ примѣсей. — Вліяніе концентраціи эмульсондовъ. — Вліяніе температуры. — Свойства, структура и составъ гелей и студней. — Механическія свойства. — Диффузія въ студняхъ. — Химическія реакціи въ студняхъ. — Микроструктура студней. — Микроскопическая структура набухающихъ тѣлъ. — Свойства эмульсионныхъ гелей.	
X.	Адзорбція	146
	Твердыя адзорбирующія тѣла. — Жидкія адзорбирующія тѣла. — Газообразныя адзорбирующія тѣла. — Коллоидныя адзорбирующія тѣла. — Гели. — Избирательная адзорбція. — Адзорбціонныя соединенія. — Обзоръ явленій адзорбціи. — Формула адзорбціи. — Электрическая адзорбція. — Вліяніе температуры.	
XI.	Факторы устойчивости коллоидныхъ системъ	158
	Коэффициенты устойчивости. — Степень дисперсности. — Внутреннее треніе. — Электрической зарядъ частицъ. — Химическая природа дисперсионной среды и дисперсной части. — Факторы устойчивости и неустойчивости. — Температура. — Прибавленіе къ системѣ постороннихъ веществъ. — Стабилизирующіе іоны. — Концентрація. — Защитное дѣйствіе эмульсондовъ. — Самопроизвольная дисперсія и кондензація. — Вліяніе силы тяжести.	
XII.	Методы полученія коллоидныхъ системъ	171
	Методы раздробленія. — Механическіе методы. — Электрическіе методы. — Физико-химическіе и химическіе методы. — Кондензаціонные методы. — Косвенные методы.	
XIII.	Теоріи коллоиднаго состоянія	179
	„Растворная“ теорія. — „Суспензійная“ теорія. — Теорія Гарди. — Теорія Вредига. — Теорія Перрѣна. — Теорія Биллитцера. — „Адзорбціонная“ теорія. — Электрическая адзорбція. — Общая теорема адзорбціи. — Теорія электрической коагуляціи. — Механическая коагуляція эмульсондовъ. — Химическія теоріи. — Теорія Дюкло. — Теорія Юрдиса. — Теорія фонъ Веймарна.	
XIV.	Общій обзоръ теорій коллоиднаго состоянія	234
	Теорія Перрѣна. — Адзорбціонная теорія. — Теорія Дюкло. — Теорія Юрдиса. — Теорія фонъ Веймарна.	
XV.	Систематика коллоидовъ	244
	Неоднородность коллоидныхъ системъ. — Практически отличительные признаки коллоидовъ.	
XVI.	Заключеніе	254

КНИГОИЗДАТЕЛЬСТВО

„ЕСТЕСТВОИСПЫТАТЕЛЬ“.

Новыя изданія:

САВИЧЪ, С. Е. проф. Теорія функцій комплекснаго
перемѣннаго. 1—216. Изданіе 2-е. Ц. 2 р. 25 к.

КАССУТО, ЛЕОНАРДО. Общая коллоидная химія.
(Учебникъ для біологовъ, врачей и студентовъ).
Переводъ *Б. В. Бызова*. Съ предисловіемъ
проф. *П. П. фонъ-Веймарна*. 1—256. Ц. 2 р. 50 к.

ШУСТЕРЪ, АРТУРЪ. Прогрессъ физики. Переводъ
С. Н. Покровскаго и *В. М. Чулановскаго*,
подъ редакціей проф. *И. И. Боргмана* (†). 1—
167. Ц. 1 р. 50 коп.

ХВОЛЬСОНЪ, О. Д., засл. проф. Сохраненіе и раз-
сѣяніе энергіи. Изданіе второе, исправленное.
1—23. Ц. 25 коп.

П. П. фонъ-Веймарнъ,

проф. Горнаго Института.

КЪ УЧЕНІЮ

○

СОСТОЯНІЯХЪ МАТЕРІИ.

8°. 1—188. Ц. 3 рубля.

Преміи Императорской Академіи Наукъ и
Императорскаго Московскаго Университета.

Отзвы печати:

„Изслѣдованія П. П. фонъ-Веймарна являются первыми въ своемъ родѣ на русскомъ языкѣ. Отличаясь самостоятельностью и смѣлостью мысли и послѣдовательностью практическаго приложенія ея, онъ ввелъ въ молодую науку химіи коллоидовъ цѣлый рядъ новыхъ понятій и оборотовъ и, пользуясь созданными имъ же теоріями, открылъ рядъ новыхъ истинъ. Признавая, въ виду этого за П. П. фонъ-Веймарномъ заслуги автора **фундаментальныхъ** научныхъ изслѣдованій, академикъ *П. И. Вальденъ* считаетъ представленный П. П. фонъ-Веймарномъ трудъ заслуживающимъ преміи Ахматова.

„Отчетъ Императорской Академіи
Наукъ“ за 1912 г., стр. 238.