

В. А. НАУМОВЪ.

Практическое введеніе въ химію  
неорганическихъ коллоидовъ.

Съ 68 рисунками.

Изданіе книжнаго магазина  
„ВЫСШАЯ ШКОЛА“.



МОСКВА.

1913.

В. А. НАУМОВЪ.

Практическое введеніе въ химію  
неорганическихъ коллоидовъ.

Съ 68 рисунками.

Изданіе книжнаго магазина  
„ВЫСШАЯ ШКОЛА“.



МОСКВА.

—  
1917.



## ПРЕДИСЛОВІЕ.

Появленіе этой книжки можетъ показаться преждевременнымъ. Въ самомъ дѣлѣ, коллоидальная химія еще не приобрѣла права гражданства въ русскихъ высшихъ учебныхъ заведеніяхъ, ея курсы читаются то въ одномъ, то въ другомъ изъ нихъ лишь эпизодически. Единственнымъ доцентомъ коллоидальной химіи въ Россіи до послѣдняго времени является только проф. П. П. фонъ-Веймарнъ. При такихъ условіяхъ, казалось бы, нѣтъ никакой нужды въ печатномъ руководствѣ къ веденію практическихъ занятій по этому предмету. Но такъ какъ введеніе коллоидальной химіи въ программы нашей высшей школы несомнѣнно есть вопросъ очень недалекаго будущаго, то мы и рѣшили выпустить въ свѣтъ предлагаемое руководство, въ надеждѣ, что оно, хотя на первыхъ порахъ, сослужитъ службу для насажденія знаній въ этой области въ Россіи, что оно облегчитъ занимающимся изученіе этой дисциплины.

Учебная литература другихъ экспериментальныхъ наукъ насчитываетъ порою большое число руководствъ къ веденію практическихъ занятій, но въ области коллоидальной химіи, насколько извѣстно автору, не только въ русской литературѣ, но и въ иностранной не имѣется соответствующихъ сочиненій. Описанія способовъ приготовленія отдѣльныхъ коллоидально-химическихъ препаратовъ разбѣяны по различнымъ учебникамъ, не приведены въ строгую систему, помѣщены среди другихъ химическихъ препаратовъ, не имѣющихъ съ ними ничего общаго. Превосходнымъ, полнымъ руководствомъ для приготовленія коллоидальныхъ растворовъ является книга The Svedberg'a „Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe“, но, во-первыхъ, она по своему объему совершенно не подходитъ для студентовъ, во-вторыхъ, описаніе методовъ изслѣдованія

коллоидальных системъ выходить за предѣлы ея задачи, а между тѣмъ эти послѣдніе до того важны, до того отличаются отъ обычныхъ пріемовъ химіи, что должны быть положены въ основу практическаго изученія коллоидальной химіи.

Матеріаломъ для составленія этого „Практическаго введенія въ химію неорганическихъ коллоидовъ“ послужили журнальныя статьи, упомянутая книга Svedberg'a, нѣкоторыя другія сочиненія, приведенныя въ текстѣ, постановка работъ въ Институтѣ неорганической химіи профессора R. Zsigmondy въ Геттингенскомъ университетѣ и работы слушателей Московскаго Коммерческаго Института.

Въ соотвѣтствіи съ заглавіемъ, въ эту книгу вошли только неорганическіе коллоиды, какъ имѣющіе наибольшее значеніе для изученія основныхъ принциповъ коллоидальной химіи, органическіе же введены лишь постольку, поскольку они оказались необходимыми для проведенія тѣхъ или другихъ опытовъ, для приготовленія того или другого препарата.

Какъ первый опытъ, книжка, конечно, будетъ имѣть много промаховъ и недостатковъ, какъ въ выборѣ, такъ и въ распредѣленіи матеріала, но мы льстимъ себя надеждой, что лица, заинтересованныя въ постановкѣ практическихъ работъ по коллоидальной химіи въ нашей высшей школѣ, не откажутъ сдѣлать намъ свои указанія, за что мы заранѣе приносимъ имъ свою благодарность.

Считаю особенно пріятнымъ долгомъ выразить здѣсь мою глубочайшую благодарность профессору *Н. А. Шилову* какъ за то, что онъ далъ мнѣ возможность организовать въ лабораторіи неорганической химіи Московскаго Коммерческаго Института практическія занятія по коллоидальной химіи, такъ и за то сочувствіе, съ которымъ онъ всегда относился къ моимъ занятіямъ въ этой области.

*В. Наумовъ.*

Москва, 16 марта, 1917 года.

## ЧАСТЬ I.

### Работы препаративныя.

Коллоидальные растворы, или „золи“, представляют собою системы, состоящія изъ растворителя — „дисперзионной среды“, — и другого высоко раздробленнаго, распыленнаго тѣла — „дисперзированной фазы“. Частицы этой послѣдней равномерно распредѣлены по всему объему растворителя. Величины частицъ дисперзированной фазы обычно лежатъ между размѣрами молекулъ съ одной стороны и размѣрами частицъ взмученныхъ, самостоятельно легко осаждающихся порошкообразныхъ тѣлъ съ другой. Хотя и нельзя установить точныя границы между суспензіями, коллоидальными и молекулярными растворами, но можно принять, что

частицы настоящихъ суспензій	
имѣють размѣры . . . . .	отъ 0,1 м. и выше,
частицы дисперзированной фазы	
золей . . . . .	отъ 0,1 м. до 1,0 м.
молекулы въ растворахъ кристаллоидовъ . . . . .	отъ 1,0 м. до 0,1 м.

Это среднее положеніе коллоидальныхъ растворовъ въ смыслѣ величины частицъ ихъ дисперзированной фазы даетъ возможность воспользоваться для полученія зелей двумя способами, позволяетъ притти къ цѣли двумя различными путями: съ одной стороны, можно исходить отъ массивныхъ тѣлъ, раздробляя ихъ до частицъ, свойственныхъ коллоидальнымъ системамъ, съ другой, имѣя растворъ кристаллоида, можно заставить его іоны или молекулы соединяться другъ съ другомъ въ большіе агрегаты. Первый изъ этихъ методовъ называется „дисперзионнымъ“ второй — „конденсационнымъ“.

При приготовленіи золей тѣмъ или другимъ способомъ приходится соблюдать цѣлый рядъ условій. Такъ, вещество, долженствующее образовать дисперзировавшую фазу, должно быть практически нерастворимо въ данномъ растворителѣ; всѣ вліянія, заставляющія частицы соединяться другъ съ другомъ, должны быть устранены; растворы относительно дисперзированной фазы должны быть очень слабыми, такъ какъ только такіе золи бываютъ достаточно прочны (подъ это правило, конечно, не подходятъ „защищенные коллоиды“; см. ч. II, стр. 62-63) и т. д.

## А. Конденсаціонный методъ.

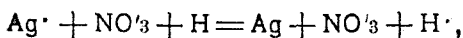
Соединеніе іоновъ или молекулъ въ большіе агрегаты можетъ быть достигнуто различными способами, почему конденсаціонный методъ и распадается на нѣсколько отдѣльныхъ приѣмовъ, изъ которыхъ здѣсь будутъ описаны лишь главнѣйшіе.

### I. Методъ возстановленія.

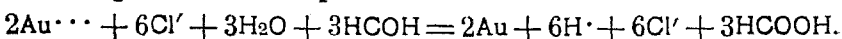
Чтобы заставить іоны соединяться другъ съ другомъ въ большіе комплексы, необходимо отнять отъ нихъ присущіе имъ заряды. Но отнятіе зарядовъ отъ іоновъ есть не что иное, какъ возстановленіе, почему описываемый способъ полученія золей и называется „методомъ возстановленія“.

Практически разряженіе іоновъ можетъ быть произведено различными способами.

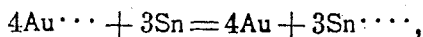
Можно, во-первыхъ, перенести заряды іоновъ на газообразный водородъ, который переходитъ при этомъ въ состояніе іона:



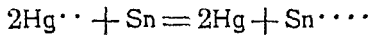
но чаще переносятъ этотъ зарядъ при помощи подходящаго выбраннаго возстановителя не на газообразный водородъ, а на водородъ воды напр.:



Далѣе, можно перенести заряды іоновъ на электрически нейтральные металлы:



или же повысить валентность восстанавливающего іона за счет восстанавливаемаго:



Результатом всѣхъ этихъ реакцій является соединеніе іоновъ, потерявшихъ свои заряды, въ коллоидальныя частицы. Во избѣжаніе сомнѣній, считаемъ не лишнимъ напомнить, что, хотя коллоидальныя частицы и несутъ извѣстный зарядъ, но происхожденіе его иное (за исключеніемъ случаевъ диссоціаціи такихъ молекулъ, размѣры іоновъ которыхъ равняются ультрамикронамъ), нежели заряды іоновъ. Появленіе заряда коллоидальной частицы есть явленіе вторичное, сначала же для образованія ультрамикроновъ изъ іоновъ необходимо, чтобы эти послѣдніе потеряли присущіе имъ заряды.

### I. Гидрозоль золота по Zsigmondy.

(Возстановленіе формальдегидомъ).

(R. Zsigmondy. Lieb. Ann. 301, 30, 1898; Z. f. analyt. Ch. 40, 711, 1901).

При полученіи коллоидальныхъ растворовъ вообще, и золота въ особенности, необходимо соблюдать возможную чистоту. Посуда, въ которой ведется реакція, должна быть тщательно вычищена, вода перегнана, вещества, употребляемая для реакціи, не должны содержать никакихъ примѣсей. Всѣ эти предосторожности необходимы потому, что часто ничтожное содержаніе постороннихъ веществъ въ реакціонной смѣси вызываетъ коагуляцію приготовляемаго гидрозоля или же, по крайней мѣрѣ, ведетъ къ образованію низко дисперзированныхъ растворовъ.

Реакцію полученія коллоидальнаго раствора золота ведутъ или въ стаканѣ вмѣстимостью въ 300 куб. сант., или, что удобнѣе, въ плоскодонной колбѣ того же объема. Какъ посуда, такъ и стеклянныя палочки для перемѣшиванія, пипетки и градуированные цилиндры для отмѣриванія должны быть изъ іенскаго (Шоттовскаго) стекла. Чистка сте-



клянной посуды производится такъ, какъ то описано въ „Приложеніи“ (см. стр. 150, № 2).

Для полученія чистой воды, годной для данной реакціи, обыкновенную дистиллированную воду перегоняють одинъ или два раза черезъ золотой или серебряный холодильникъ. Въ литературѣ имѣются указанія на то, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ можетъ быть употребляема вода, полученная перегонкой черезъ оловянный или даже стеклянный (изъ іенскаго стекла) холодильникъ. Но гораздо лучшихъ результатовъ все же достигаютъ при пользованіи водою изъ золотого или серебрянаго холодильника. Подробности очистки и перегонки воды даны въ „Приложеніи“ стр. 158, № 12.

Для приготовленія коллоидальныхъ растворовъ золота необходимо имѣть въ запасѣ слѣдующіе растворы, которые могутъ, не портясь, сохраняться неопредѣленно долгое время. 1. Растворъ 6 гр. кристаллическаго хлорнаго золота, собственно золотохлористоводородной кислоты \*),  $\text{AuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  въ одномъ литрѣ воды. 2. Растворъ самаго чистаго углекислаго калия 0,18 нормальный. 3. Растворъ формальдегида: 3 куб. сант. 40% формальдегида въ 1 литрѣ воды. Эти растворы, какъ и вообще всѣ золи, необходимо охранять исключительно въ склянкахъ изъ іенскаго стекла, которыя не должны имѣть стеклянныхъ притертыхъ пробокъ. Онѣ моются и опариваются такъ, какъ то описано въ „Приложеніи“, и закрываются хорошо очищенными и обмятыми корковыми пробками, которыя полезно для устраненія возможнаго проникновенія въ растворъ пыли изъ воздуха обертывать станніолемъ.

Реакція ведется слѣдующимъ образомъ. Къ 120 куб. сант. воды, находящимся въ колбѣ или стаканѣ, указанныхъ выше размѣровъ, приливаются 2,5 куб. сант. раствора хлорнаго золота и 3—4 куб. сант. раствора поташа. Эту смѣсь нагреваютъ на сѣткѣ на голомъ огнѣ до кипѣнія, снимаютъ съ огня и сейчасъ же вливаютъ въ 4 куб. сант. раствора формальдегида, быстро, но по порціямъ, тщательно при этомъ перемѣшивая простымъ взбалтываніемъ, если реакція ведется въ колбѣ, или посредствомъ шоттовской палочки, если

---

\*) Въ дальнѣйшемъ мы будемъ для краткости это вещество называть просто „хлорнымъ золотомъ“.

работаютъ въ стаканѣ. Отмѣриваніе воды дѣлается шоттовскимъ градуированнымъ цилиндромъ, растворовъ же — помощью пипетокъ (см. стр. 148, № 1).

Въ зависимости отъ качества воды и другихъ условій опыта иногда сразу, обычно же черезъ 1—2 минуты послѣ приливанія формальдегида, жидкость окрашивается въ розовый цвѣтъ, который въ нѣсколько секундъ дѣлается интенсивнымъ чисто-краснымъ и далѣе уже не измѣняется.

Для сравненія, слѣдуетъ приготовить гидрозолі золота тѣмъ же способомъ, но одинъ разъ съ обыкновенной дистиллированной водой, другой — съ водой водопроводной.

Въ зависимости отъ чистоты воды цвѣтъ гидрозолей бываетъ не всегда чисто краснымъ. Онъ можетъ носить различныя оттѣнки фіолетоваго и даже быть синимъ.

Чѣмъ чище красный цвѣтъ золя, тѣмъ выше его степень дисперзности, тѣмъ прочнѣе будетъ полученный растворъ. Фіолетовые растворы, будучи не высоко дисперзированными, при сохраненіи болѣе или менѣе легко и скоро выдѣляютъ часть или даже все свое золото въ осадокъ, синіе же — коагулируютъ очень скоро и нацѣло.

Чѣмъ чище была вода, тѣмъ медленнѣе идетъ возстановленіе, тѣмъ болѣе высоко дисперзированными получаютъ золи. Нормально, при очень хорошей водѣ, полученной изъ серебрянаго холодильника, первое порозовѣніе раствора наступаетъ черезъ 1 — 2 минуты.

Кромѣ чистоты воды на успѣхъ опыта вліяютъ и другія условія, между прочимъ чистота посуды и пипетокъ. При пользованіи плохо вымытой посудой не только получаютъ фіолетовые или синіе растворы, но часть золота отлагается даже на стѣнкахъ колбы въ видѣ зеркала.

Кромѣ цвѣта, параллельно съ измѣненіемъ степени дисперзности, измѣняются и другія свойства растворовъ. Гидрозолі золота тѣхъ высшихъ степеней дисперзности, которыхъ можно достигнуть при возстановленіи посредствомъ формальдегида, имѣютъ въ отраженномъ свѣтѣ слабую буроватую опалесценцію, помутнѣніе, но въ проходящемъ свѣтѣ они совершенно прозрачны, гомогенны. По мѣрѣ уменьшенія степени дисперзности постепенно усиливается опалесценція, и растворы, наконецъ, дѣлаются синими, мутными даже въ проходящемъ свѣтѣ. При извѣст-

номъ навѣкъ уже по одному виду золь можно, хотя и приблизительно, судить о степени раздробленности его дисперзированной фазы. Обычно гидрозоль, приготовленные описаннымъ способомъ, содержатъ частицы золота отъ 10  $\mu$ . до 40  $\mu$ .

Хорошіе, чисто красные растворы золота могутъ быть сконцентрированы выпариваніемъ, при чемъ не наступаетъ коагуляціи; но они крайне легко коагулируютъ отъ прибавленія даже весьма малыхъ количествъ электролитовъ. (См. ч. II, стр. 58).

## 2. Гидрозоль золота.

(Возстановленіе фосфоромъ).

(R. Zsigmondy. Zur Erkenntnis d. Kolloide, 100).

Наиболѣе высоко дисперзированные коллоидальные растворы золота получаютъ при возстановленіи посредствомъ эфирнаго раствора фосфора. Этотъ послѣдній готовится разбавленіемъ (лучше передъ самымъ возстановленіемъ) насыщеннаго эфирнаго раствора фосфора эфиромъ же въ 5 разъ. Насыщенный растворъ фосфора можетъ довольно долго сохраняться въ оранжевой, хорошо закрытой склянкѣ, слабый же скоро портится, въ немъ образуется фосфорная кислота, и онъ не даетъ хорошихъ зелей.

Та же смѣсь хлорнаго золота и углекислаго калия, какая употребляется при формальдегидномъ методѣ, возстанавливается на холоду 1 куб. сант. разбавленнаго раствора фосфора при очень хорошемъ помѣшиваніи. Черезъ короткое время растворъ постепенно бурѣетъ и переходитъ, наконецъ, въ чистѣйшій красный. Иногда золи получаютъ коричневыми, которые черезъ болѣе или менѣе долгій промежутокъ времени обычно становятся чисто красными; это болѣе высоко дисперзированные растворы. Возстановленіе можно ускорить, нагрѣвши растворъ почти до кипѣнія. Какъ бы ни было произведено возстановленіе, покраснѣвшій коллоидальный растворъ кипятятъ до полного прекращенія запаха эфиромъ и фосфоромъ. Золь, полученный по этому способу, обладаетъ совершенно чистымъ краснымъ цвѣтомъ, не имѣетъ опалесценціи и кажется совершенно прѣзрачнымъ,

## Замѣченныя опечатки.

Стран.	Строка	Напечатано:	Слѣдуетъ:
6	10	сверху	62—63
13	11	„	61—62
14	13	„	вычисленія
19	6	„	1 gr.
		0,1 норм.) даетъ	0,1 норм.) въ присут- ствіи нѣсколькихъ капель уксусноки- слаго натрія даетъ
23	11	снизу	платина
35	3	сверху	ртуть
38	15	„	1/500 норм.растворы
44		Рис. № 4 поставленъ въ обратномъ положеніи	№ 30
51	11	сверху	№ 31
52	15	снизу	Мülleer'у
53	14	сверху	Мüller'у
59	7	снизу	Калба
63	10	сверху	стр. 20, опытъ № 30
63	10	„	стр. 37, опытъ № 31
64	9	снизу	1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> -ныхъ
64	7	„	0,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> -ныхъ
70	10	сверху	третьемъ
74	5	снизу	второмъ
93	6	„	0,01
108	9	„	0,01 mgr.
109		Рис. № 38 поставленъ въ обратномъ положеніи	5,0
112	12	снизу	005
112	11	„	0,05
117	14	„	92
119	15	сверху	служашій
123	4	„	содержашій
128	11	„	вытаскивають
128	10	„	выталкивають
128	9	„	а
128	7	„	а
128	4	„	а
128	3	„	а
128	14	„	а
129	14	„	а
137	2	снизу	а
138	18	сверху	а
		но слѣдующую линзу системы	но слѣдующія линзы системъ
		ультрамикроскопу,	ультрамикроскопу
			Siedentopf'a и Zsigmondy,

<i>Стран.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано:</i>	<i>Слѣдуетъ:</i>
140	2 сверху	53	52
143	18 снизу	Siedentopta	Siedentof'a
149	1 сверху	узкогорлыми,	узкогорлыми съ при- тертыми пробками.
150	15 снизу	ихъ	посуду
150	12 „	въ нихъ	въ склянки
154	13 „	продажный 6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> -ный растворъ колло- дима—400 куб.	400 куб. сант. продаж- наго 6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> -наго рас- твора коллодима.
154	14 „	Слово „санти.“	слѣдуетъ выпустить
156	14 „	Вольта	вольта
157	4 „	выбиваютъ	вбиваютъ ихъ
161	5 сверху	53	83
161	9 „	44, 78	44, 75, 78
161	14 „	55	55, 56
161	8 снизу	33, 53	33, 40, 53
162	Между 5 и 6	строками снизу вставить:	Schulze 29, 58
162	4 снизу	145.	145, 147.
163	1 „	146	143, 145,
166	17 „	Глицеринъ	Глицерогели
166	8 „	78	79
166	7 „	83	82, 83, 84,
167	1 сверху	Діализъ 15	Діализъ
167	1 „	33, 37	33.
167	11 „	21, 60, 72, 68, 100	60, 72, 100
167	20 „	77	61
168	15 „	12, 33	12
169	6 снизу	100, 10, 21	100, 21
170	9 сверху	41, 6.	41.
171	5 „	13, 14, 20, 27.	14, 15, 19, 27,
171	14 снизу	69	70
172	8 „	Слова „Billitzer'a 24“	слѣдуетъ выпустить
173	9 сверху	28	50
173	13 „	29	30
173	16 „	30	31
173	12 снизу	29	19
174	7 сверху	68	52
174	17 „	157	158
176	послѣ 19 строки	вставить: Коллоидальный растворъ сѣрнокислаго барія . . . . . 34 Гидрозоли сѣры и фосфора . 35 Этерозоль селена . . . . . 35	
178	17 сверху	Діализъ	Діализаторъ
178	8 снизу	Въ столбцѣ счета страницъ	пропущено „100“.
179	4 „	164	165
179	3 „	174	164

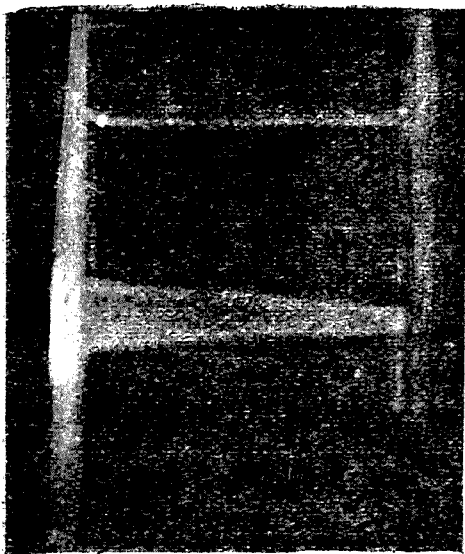


Рис. 14, стр. 57,

однороднымъ какъ въ отраженномъ, такъ и въ проходящемъ свѣтѣ. Величина частицъ золота въ такомъ растворѣ въ зависимости отъ условій приготовленія колеблется отъ 6 м.<sup>к</sup> до 1 м.

Такъ какъ этотъ гидрозоль примѣняется для полученія золей различныхъ степеней дисперзности, при чемъ частицы его играютъ роль центровъ конденсаци, онъ получилъ названіе „зародышеваго раствора“.

### 3. Зародышевый методъ полученія гидрозолей золота различныхъ степеней дисперзности.

(R. Zsigmondy, Z. f. phys. Ch. 56, 65—76, 1906).

Гидрозоль золота, полученный возстановленіемъ фосфоромъ, какъ сказано, обладаетъ частицами чрезвычайно малыхъ размѣровъ, близко подходящихъ къ той предѣльной величинѣ, которая еще свойственна частицамъ дисперзированной фазы коллоидальныхъ растворовъ. Число частицъ въ одномъ куб. миллиметрѣ такого раствора доходитъ до 100 миллиардовъ. Вотъ эти-то свойства зародышеваго раствора и позволяютъ получать гидрозолы золота въ извѣстныхъ предѣлахъ произвольной степени дисперзности. Число частицъ золота въ его гидрозолѣ, приготовленномъ при помощи формальдегида, гораздо меньше, нежели въ зародышевомъ растворѣ, почему, понятно, и величина ихъ соотвѣтственно больше (такъ какъ растворы готовятся изъ одного и того же количества золота).

Если до прибавленія формальдегида въ смѣсь хлорнаго золота и поташа влить нѣкоторое количество зародышеваго раствора, то тѣмъ самымъ будетъ введено громадное количество амикроновъ золота, которые при послѣдующемъ возстановленіи будутъ играть роль центровъ осажденія. Данное количество золота при возстановленіи распредѣляется между массою введенныхъ зародышей, почему каждая изъ вновь образующихся коллоидальныхъ частицъ будетъ обладать меньшими размѣрами, нежели при приготовленіи золя по формальдегидному методу, гдѣ образованіе ультрамикроновъ идетъ неправильно, ничѣмъ не регулируясь. Кромѣ того, при возстановленіи формальдегидомъ образованіе кол-

лондальныхъ частицъ въ различныхъ точкахъ реакціонной смѣси идетъ не одинаково: тамъ, гдѣ частицъ почему-либо образуется больше, онѣ будутъ меньшаго размѣра, чѣмъ въ мѣстахъ, гдѣ возстановленіе протекаетъ медленнѣе. Это влечетъ за собою большую неоднородность раствора, въ которомъ на ряду съ амикронами могутъ встрѣчаться большія, грубыя частицы. Вводимый зародышевой растворъ вызываетъ болѣе равномерное возстановленіе по всей массѣ жидкости и, такимъ образомъ, дѣлаетъ золь въ отношеніи величины частицъ болѣе однороднымъ. Чѣмъ болѣе было введено въ реакціонную смѣсь зародышеваго раствора, тѣмъ выше будетъ степень дисперзности полученнаго золя, и тѣмъ онъ будетъ однороднѣе.

*Пріемъ I.* Въ нѣсколькихъ колбочкахъ готовятъ обычныя смѣси хлорнаго золота и поташа. Нагрѣвъ жидкости до кипѣнія, въ первую колбочку прибавляютъ 4 куб. сант. формальдегида, во вторую, третью, четвертую, пятую...—смѣси того же количества формальдегида съ соответственно 5, 10, 15, 20... куб. сант. зародышеваго раствора. Чѣмъ больше было прибавлено зародышеваго раствора, тѣмъ чище будетъ окраска золя, тѣмъ онъ будетъ прочнѣе и будетъ показывать болѣе слабую опалесценцію.

Часто зародышевой растворъ и возстановитель прибавляются отдѣльно.

Въ этомъ случаѣ необходимо вливать формальдегидъ непосредственно за введеніемъ золя золота.

Еще яснѣе выступаетъ разница между зольми съ различнымъ содержаніемъ зародышеваго раствора, если возстановленіе вести на холоду. Въ первой колбочкѣ реакція наступаетъ лишь спустя нѣсколько часовъ и даетъ мутные, фіолетовые растворы, тогда какъ въ остальныхъ реакція протекаетъ быстро, и въ результатѣ ея получаютъ очень хорошіе золи, тѣмъ лучше, чѣмъ былъ введенъ большій объемъ зародышеваго раствора. (Menz, Z. f. phys. Ch. 66, 132, 1909).

*Пріемъ II.* Последовательный зародышевой методъ.

Иногда для приготовленія гидрозолей золота желаемой степени дисперзности поступаютъ нѣсколько иначе. Сначала готовятъ золь по первому пріему, напр. съ 20 куб.



сант. зародышевого раствора. (Растворъ А). Затѣмъ, 20 куб. сант. раствора А прибавляютъ до введенія возстановителя къ обычной смѣси хлорнаго золота и поташа и возстанавливаютъ въ описанныхъ ранѣ условіяхъ формальдегидомъ. (Растворъ В). Далѣе, 20 куб. сант. этого послѣдняго раствора В приливаютъ къ новой реакціонной смѣси (Растворъ С) и возстанавливаютъ ее и т. д. Вообще, опредѣленное количество каждаго предшествующаго раствора вводятъ въ каждый изъ послѣдующихъ и производятъ возстановленіе формальдегидомъ на холоду или при нагрѣваніи.

Въ III части описаны способы опредѣленія величины частицъ коллоидальныхъ растворовъ золота, приготовленныхъ этими способами. (№ 93 и 94, стр. 132-134).

#### 4. Гидрозоль золота.

(Возстановленіе гидрохинономъ).

(F. Henrich, Ber. d. Deut. Chem. Ges. 36, 609—616, 1903).

Для приготовленія этого и другихъ, описанныхъ ниже, коллоидальныхъ растворовъ золота примѣняются растворы хлорнаго золота иныхъ концентрацій, чѣмъ тѣ, которыя были даны выше. Но, имѣя въ запасѣ указанный раствор хлорнаго золота, можно изъ него приготовить растворъ любой низшей концентраціи, разбавляя опредѣленный объемъ его вычисленнымъ количествомъ воды. Мы не приводимъ здѣсь этого вычисленія, такъ какъ оно настолько просто, что занимающійся не затруднится самъ высчитать то количество воды, которое необходимо для разбавленія взятаго имъ объема раствора хлорнаго золота до желаемой концентраціи.

100 куб. сант. 0,001 нормальн. раствора хлорнаго золота ( $\text{AuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) нагрѣваютъ до кипѣнія и прибавляютъ къ нему 20 куб. сант. горячаго 0,01 норм. воднаго раствора гидрохинона при очень хорошемъ перемѣшиваніи. Жидкость при этомъ окрашивается въ темносиній цвѣтъ. Синій гидрозоль золота въ проходящемъ свѣтѣ прозраченъ, въ отраженномъ же кажется мутнымъ и имѣетъ мѣдный металлическій блескъ.

### 5. Гидрозоль золота.

(Возстановленіе пирокатехиномъ).

(F. Henrich, цитир. статья).

150 куб. сант. 1/500 норм. раствора хлорнаго золота нагрѣвають до кипѣнія и къ кипящей жидкости приливають 40 капель 23% раствора соды. Смѣсь возстанавливають 45 куб. сант. 0,01 норм. горячаго раствора пирокатехина. Жидкость постепенно окрашивается въ интенсивный красный цвѣтъ.

### 6. Гидрозоль золота.

(Возстановленіе гидразингидратомъ).

(A. Gutbier, Z. f. anorg. Ch. 31, 448—450, 1902).

Растворъ хлорнаго золота долженъ содержать изъ 1 гр. золотохлороводородной кислоты въ одномъ литрѣ воды. Нѣкоторый объемъ этого раствора точно нейтрализуется очень слабымъ растворомъ соды и къ нему на холоду прибавляется по каплямъ сильно разбавленный растворъ гидразингидрата (продажный 50% гидразингидратъ разбавляется въ отношеніи 1:2000). Уже первая капля гидразингидрата вызываетъ посинѣніе раствора, для полнаго же возстановленія всего золота требуется нѣсколько куб. сантиметровъ возстановителя. Реакцію надо считать оконченной тогда, когда гидрозоль будетъ какъ въ отраженномъ, такъ и въ проходящемъ свѣтѣ, казаться темносинимъ. Надо старательно избѣгать избытка возстановителя, такъ какъ получающіеся въ этомъ случаѣ гидрозоль, имѣющіе въ отраженномъ свѣтѣ золотой блескъ, очень непрочны и весьма скоро выдѣляютъ все свое золото въ осадокъ. Хорошо приготовленные синіе, какъ индиго, гидрозоль могутъ быть діализованы и въ такомъ видѣ сохраняются неопредѣленно долгое время.

## 7. Гидрозоль серебра по Carey Lea.

(Возстановленіе декстриномъ):

(Carey Lea, Am. J. Science (3) 41, 482—489; Phil. Mag. (5) 31, 497—504 и статьи, цитированныя въ №№ 8 и 9).

25 куб. сант. 4% раствора ѣдкаго натра смѣшиваются съ 25 куб. сант. 4% раствора декстрина. При тщательномъ перемѣшиваніи къ этой смѣси приливаютъ 7 куб. сант. 10% раствора азотнокислаго серебра. Растворъ азотнокислаго серебра прибавляютъ небольшими порціями, и послѣ каждой прибавки ожидаютъ, пока, сначала образовавшійся осадокъ, ни растворится. Въ результатъ получается темная, буро-черная жидкость, которая кажется непрозрачной, при разбавленіи же и въ тонкихъ слояхъ становятся ясно видимыми ея гомогенность и коричнево-красная окраска.

## 8. Серебро Carey Lea модификація А.

(Carey Lea, Am. J. Science (3) 37, 476—491; 38, 47—50; 38, 129—130; 38, 237—242).

Въ стаканъ смѣшиваютъ 40 куб. сант. 30%-наго раствора желѣзнаго купороса съ 50 куб. сант. 40%-наго раствора лимоннокислаго натрія. Жидкость, реагирующую кисло, нейтрализуютъ растворомъ соды. Приготовленную, такимъ образомъ смѣсь вливаютъ въ 40 куб. сант. 10%-наго раствора азотнокислаго серебра, при чемъ сразу образуется синефіолетовый осадокъ. Давши осадку отстояться, сливаютъ съ него большую часть жидкости, остальную же часть ея отфильтровываютъ. Осадокъ смываютъ съ фильтра въ стаканъ небольшимъ количествомъ воды и осаждаютъ серебро спиртомъ. При этомъ коллоидальное серебро выпадаетъ въ видѣ черно-синяго осадка, легко и безъ остатка растворяющагося въ водѣ съ образованіемъ гидрозоля серебра. Это твердое, обратимое коллоидальное серебро можетъ быть сохраняемо въ хорошо закупоренной склянкѣ подъ спиртомъ въ темнотѣ.

### 9. Серебро Carey Lea модификація С.

(Carey Lea, Am. J. Science (3) 41, 179—190; 41, 259—267;  
Phil. Mag. (5) 31, 238; 320).

Для полученія этой модификаціи коллоидальнаго серебра приготавливаютъ два раствора: I. 50 куб. сант. 10% азотнокислаго серебра и 50 куб. сант. 20% раствора Сегнетовой соли въ 200 куб. сант. воды, и II. 27 куб. сант. 30% раствора желѣзнаго купороса и 50 куб. сант. 20% раствора Сегнетовой соли въ 200 куб. сант. воды. Второй изъ этихъ растворовъ вливается въ первый тонкой струей при тщательномъ перемѣшиваніи. Въ первый моментъ выпадаетъ красный осадокъ, который очень скоро дѣлается чернымъ. Отфильтрованный, онъ имѣетъ темно-бронзовый цвѣтъ. Осадокъ промываютъ водою на фильтрѣ, кладутъ его на часовое стекло и даютъ ему высохнуть на воздухѣ. Куски этого осадка имѣютъ цвѣтъ и блескъ золота и совершенно напоминаютъ собою слитки этого металла. Если же еще мокрый осадокъ намазать тонкимъ слоемъ на бумагу, то по высыханіи бумага кажется позолоченною. Намазанный на стекло осадокъ даетъ золотое зеркало.

При продолжительномъ промываніи осадка цвѣтъ его переходитъ въ бронзовый, тѣмъ болѣе ясный, чѣмъ долѣе велось промываніе. Сухіе куски осадка при встряхиваніи въ склянкѣ, обычно черезъ болѣе или менѣе долгое время и при храненіи, теряютъ свою золотую окраску и принимаютъ видъ чистаго серебра. Равнымъ образомъ, при давленіи или потираніи какимъ-либо твердымъ предметомъ осадка, намазаннаго на бумагѣ, онъ переходитъ изъ золотого въ серебряный. Окислители, сѣрнокислыя соли щелочныхъ металловъ и особенно желѣзосинеродистый калий вызываютъ на поверхности золотого слоя серебра прекраснѣйшее интерференціонное окрашиваніе. Нормальный серебряный видъ эта модификація принимаетъ также при освѣщеніи, нагрѣваніи, дѣйствии электричества. Эта модификація серебра необратима, т. е. при смѣшеніи съ водою не даетъ золя. Содержаніе чистаго серебра въ сухомъ остаткѣ доходитъ до 99%.

## 10. Серебро по зародышевому методу.

(R. Zsigmondy, Z. f. phys. Ch. 56, 77).

Амикроны золота зародышевого раствора могут играть роль центров осаждения не только для возстаиваемаго золота, но и для серебра, и, повидимому, для другихъ веществъ. Наиболе подходящія условия получения коллоидальныхъ растворовъ серебра различныхъ степеней дисперзности слѣдующія.

Приготовляютъ смѣсь изъ  
 200 куб. сант. воды,  
 10 " " 0,1% раствора азотнокислаго серебра,  
 2 " " амміака уд. вѣса 0,925, т. е. приблизительно 25%,  
 20 " " формальдегида (1—3 части продажнаго 40% формальдегида на 1000 частей воды).

Эта смѣсь раздѣляется на 7 порцій, изъ которыхъ въ каждую прибавляютъ измѣняющіяся количества зародышевого раствора, а именно:

къ 1 порціи зародышевый растворъ не прибавляется (контрольный растворъ),  
 " 2 " прибавляется 0,5 куб. сант. зародышевого раствора,  
 " 3 " " 1,0 " " " "  
 " 4 " " 2,0 " " " "  
 " 5 " " 4,0 " " " "  
 " 6 " " 6,0 " " " "  
 " 7 " " 8,0 " " " "

Опытъ слѣдуетъ производить въ такомъ порядкѣ: въ маленькіе стаканчики наливаются указанные количества зародышевого раствора и затѣмъ въ каждый изъ нихъ при очень хорошемъ помѣшиваніи прибавляютъ отмѣренные объемы указанной смѣси и оставляютъ стоять. Черезъ нѣкоторое время жидкости въ стаканчикахъ окрашиваются въ цвѣта отъ желтаго до бураго, показывая при этомъ различной интенсивности опалесценцію: смѣси съ малыми количествами зародышевого раствора (обычно № № 2 и 3) желтаго цвѣта съ зеленой опалесценціей, въ отраженномъ свѣтѣ онѣ кажутся мутными; растворы же съ большимъ содержаніемъ золота совершенно прозрачны, не имѣютъ опалесцен-

ціи и окрашены въ различные оттѣнки коричневаго цвѣта тѣмъ болѣе темнаго, чѣмъ болѣе большой объемъ коллоидальнаго золота они содержатъ. Жидкость въ первомъ стаканчикѣ, въ которую вовсе не было прибавлено золя золота, совершенно не измѣняется; въ такомъ видѣ она можетъ сохраняться неопредѣленно долгое время, при чемъ возстапвленія вовсе не происходитъ. Эти растворы могутъ довольно долго сохраняться въ маленькихъ склянкахъ изъ іенскаго стекла, плотно закрытыхъ и налитыхъ по возможности полно для избѣжанія окисленія кислородомъ воздуха, оставшагося въ свободныхъ частяхъ склянокъ.

### II. Гидрозоль серебра по Kohlschütter'y.

(Z. f. Elektroch. 14, 49—63, 1908).

Въ круглодонную колбу изъ іенскаго стекла, поставленную наклонно и содержащую насыщенный растворъ окиси серебра съ большимъ количествомъ нерастворившейся окиси на днѣ, необходимой для поддержанія постоянной концентрации ея въ растворѣ, пропускаютъ при  $50^{\circ}$ — $60^{\circ}$  токъ чистаго водорода въ теченіе 8—10 часовъ. Газопроводная трубка должна почти касаться дна колбы. Нужно по возможности точно держать указанную температуру водяной бани, въ которую погружена колба съ реакціонной смѣсью, такъ какъ при температурахъ низшихъ  $50^{\circ}$  реакція идетъ очень медленно, при высшихъ же, напр., при  $80^{\circ}$ , золи получаютъ весьма непрочными, и даже вообще сомнительно, что при этой температурѣ они образуются.

Возстапавливаемое серебро частью переходитъ въ коллоидальный растворъ, частью же покрываетъ стѣнки колбы серебрянымъ зеркаломъ. Эта реакція не происходитъ во всей массѣ жидкости, какъ мы то встрѣчали въ предшествовавшихъ примѣрахъ, но лишь на поверхности сосуда, въ которомъ ведется реакція, почему всякое увеличеніе этой послѣдней облегчаетъ образованіе золя. Само собою понятно, что и матеріалъ сосуда не остается безъ вліянія на свойства образующагося золя: такъ, въ сосудахъ изъ іенскаго стекла растворы получаютъ красными, въ колбахъ же изъ обыкновеннаго стекла или изъ кварца — желтыми.

## 12. Гидрозоль серебра.

(Возстановленіе пирогаллоломъ).

(F. Henrich. цит. ст.).

Возстановленіе на холоду азотнокислаго серебра (70 куб. сант., 1/200 норм.) посредствомъ воднаго раствора пирогаллола (1—2 куб. сант. 0,1 норм.) даетъ послѣ діализа прочныя въ теченіе нѣсколькихъ недѣль, прозрачныя, свѣтло-бурокрасныя растворы, въ отраженномъ свѣтѣ кажушіеся сильно мутными.

## 13. Гидрозоль платины.

(Возстановленіе пирокатехиномъ).

(F. Henrich. цит. ст.).

Растворъ платинохлористоводородной кислоты (50 куб. сант. 0,1 норм.) нейтрализуется содой до появленія слабощелочной реакціи и при нагрѣваніи возстанавливается воднымъ растворомъ пирокатехина (7,5 куб. сант. 0,1 норм.). Гидрозоль имѣетъ темно-бурю окраску.

## 14. Гидрозоль палладія.

(Paal u Amberger Ber. d. deut. chem. Gesell. 37, 124—139, 1904; J. f. pr. Ch. (2) 71, 358, 1904; Ber. d. deut. ch. Ges. 38, 1398; 40, 1392).

Изъ альбумина, какъ то будетъ описано ниже, могутъ быть получены протальбиновая и лизальбиновая кислоты. Натронныя соли этихъ кислотъ обмѣннымъ разложеніемъ съ солями тяжелыхъ металловъ даютъ осадки протальбиново- и лизальбиновокислыхъ солей этихъ металловъ. При раствореніи этихъ солей въ щелочахъ гидраты окисей тяжелыхъ металловъ не осаждаются, такъ какъ они остаются въ растворѣ въ коллоидальномъ состояніи, получая особую прочность вслѣдствіе присутствія солей названныхъ кислотъ. Гидраты являются, какъ говорятъ, „защищенными“.

При нагрѣваніи золи гидратовъ превращаются въ золи металловъ.

Но для металловъ платиновой группы эти производные бѣлка слишкомъ слабые возстановители, почему и не удается этимъ способомъ получить гидрозоль платины, палладія и пр. Въ такихъ случаяхъ прибѣгаютъ къ помощи другихъ возстановителей, напр., гидразингидрата.

Для примѣра здѣсь будетъ описано приготовленіе гидрозоль палладія, имѣющаго весьма большое значеніе въ качествѣ возстановителя въ органической химіи.

Хлористый палладій растворяютъ въ водѣ съ прибавленіемъ нѣкотораго количества соляной кислоты. Въ этомъ растворѣ должны быть предварительно опредѣлено содержаніе палладія и соляной кислоты. Для опредѣленія палладія выпариваютъ нѣкоторый, точно отмѣренный объемъ, до суха, прокалываютъ и опредѣляютъ количество полученнаго такимъ образомъ палладія взвѣшиваніемъ. Соляную кислоту титруютъ ѣдкимъ натромъ въ присутствіи фенолфталеина.

Далѣе, растворяютъ при нагрѣваніи 1 гр. протальбиново-кислаго натрія въ 100 куб. сант. воды съ прибавленіемъ такого количества титрованнаго раствора ѣдкаго натра, которое необходимо для нейтрализаціи всей соляной кислоты, имѣющей быть прибавленной съ взятымъ объемомъ раствора хлористаго палладія.

Къ полученному раствору приливаютъ по каплямъ такое количество раствора соли палладія, которое содержитъ 0,25 гр. палладія. Образуется темно-бурый растворъ. Когда приливаніе раствора закончено, жидкости даютъ охладиться и возстанавливаютъ ее нѣсколькими каплями гидразингидрата. Возстановленіе происходитъ моментально, и жидкость становится черною. Черезъ 3 часа растворъ подвергается діализу для удаленія ѣдкаго натра, гидразингидрата и хлористаго натрія. Діализъ надо считать законченнымъ, когда во внѣшней водѣ нельзя уже будетъ обнаружить присутствія хлора. При высыханіи гидрозоль палладія оставляетъ сухой остатокъ, растворимый въ водѣ съ образованіемъ первоначальнаго коллоидальнаго раствора.



## 15. Лизальбиново- и протальбиново-кислый натрій по Раал'ю.

(Raal, Ber. d. deut. chem. Ges. 35, 2195, 1902).

Въ растворъ 15 гр. ѣдкаго натра въ 500 куб. сант. воды, нагрѣваемый въ большой фарфоровой чашкѣ на водяной банѣ, вносятся небольшими порціями при тщательномъ перемѣщиваніи 100 гр. продажнаго альбумина. Для ускоренія растворенія полезно большіе сгустки альбумина раздавливать стеклянною палочкою. Нагрѣваніе продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока почти весь альбуминъ ни перейдетъ въ растворъ. Еще теплымъ полученный растворъ отфильтровываютъ отъ небольшого нерастворившагося остатка въ большую фарфоровую чашку, даютъ ему охладиться и затѣмъ прибавляютъ въ него понемногу слабой сѣрной кислоты, пока ни прекратится выпаденіе въ осадокъ протальбиновой кислоты. Надо избѣгать употребленія большого избытка сѣрной кислоты, такъ какъ протальбиновая кислота, обладая между прочимъ и слабыми основными свойствами, растворяется въ избыткѣ минеральной кислоты. Смѣси даютъ нѣкоторое время постоять, фильтруютъ и промываютъ на фильтрѣ небольшимъ количествомъ воды. Приготовленную такимъ образомъ протальбиновую кислоту растворяютъ въ избыткѣ ѣдкаго натра и діализуютъ относительно воды. Очень полезно къ діализуемому раствору прибавляютъ время отъ времени по нѣскольку капель ѣдкаго натра. Конецъ діализа узнается, во-первыхъ, по исчезновенію во внѣшней водѣ реакціи на сѣрную кислоту съ растворомъ хлористаго кальція. Когда вся сѣрная кислота уже удалена изъ раствора, испытываютъ внѣшнюю воду на присутствіе въ ней щелочи. Для этой цѣли нельзя пользоваться лакмусомъ, такъ какъ протальбиновокислый натрій, распадаясь гидролитически, реагируетъ щелочно. Поэтому открытіе щелочи дѣлается помощью азотнокислаго серебра. Отъ дѣйствія азотнокислаго серебра, пока въ растворѣ еще присутствуетъ щелочь, получается черный или бурый осадокъ окиси серебра ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ). Діализъ надо признать вполне законченнымъ лишь тогда, когда внѣшняя жидкость съ растворомъ азотнокислаго серебра образуетъ

чисто-бѣлый осадокъ, нацѣло растворяющійся въ азотной кислотѣ. Если при этой пробѣ остается небольшое помутнѣніе, не растворяющееся въ азотной кислотѣ, то это указываетъ на присутствіе хлора, содержавшагося въ продажномъ альбуминѣ. Въ такомъ случаѣ діализъ необходимо продолжить до тѣхъ поръ, пока бѣлое помутнѣніе отъ азотнокислаго серебра не будетъ безъ остатка растворяться въ азотной кислотѣ.

Постоянное появленіе осадка отъ азотнокислаго серебра, осадка, совершенно растворяющагося въ азотной кислотѣ, не должно считаться признакомъ неполноты діализа, такъ какъ объясняется тѣмъ, что протальбиновокислый натрій, хотя и весьма мало, но все же диффундируетъ черезъ пергаментъ. Его то растворъ и даетъ съ солями серебра бѣлый, растворимый въ азотной кислотѣ осадокъ протальбиновокислаго серебра. По окончаніи діализа растворъ упаривается до густоты сиропа и высушивается въ вакуумэксиккаторѣ надъ сѣрною кислотою. Время отъ времени для ускоренія высушиванія массу нагреваютъ и снова помещаютъ въ вакуумъ.

Для полученія лизальбиновокислаго натрія фильтратъ отъ протальбиновой кислоты нейтрализуютъ ѣдкимъ натромъ, пользуясь при этомъ лакмусомъ, какъ индикаторомъ. нѣсколько сгущаютъ выпариваніемъ и діализуютъ относительно воды, прибавляя время отъ времени понемногу щелочи. Эти прибавки необходимы по той причинѣ, что при весьма долго текущемъ діализѣ соль протальбиновой кислоты вслѣдствіе гидролитическаго распада слишкомъ сильно обѣднѣваетъ натріемъ.

Въ остальномъ поступаютъ совершенно такъ же, какъ то было описано при полученіи протальбиновокислаго натрія.

## 16. Гидрозоль платины по Lottermoser'у.

(А. Lottermoser, „Ueber anorganische Kolloide“ 1901, p. 33).

75 куб. сант. раствора платино-хлористо-водородной кислоты, содержащаго 0,6 gr. этого вещества въ литрѣ, смѣшиваютъ съ 4 куб. сант.  $\frac{1}{5}$  норм. раствора ѣдкаго натра и

нагрѣваютъ до кипѣнія. Снявъ съ огня, къ жидкости прибавляютъ 5 куб. сант. раствора формальдегида (1 куб. сант. 40%-наго формальдегида въ 100 куб. сант. воды). Послѣ этого растворъ снова нагрѣваютъ и во время кипѣнія прибавляютъ еще 5 куб. сант. того же раствора формальдегида. Жидкость, ставшую свѣтло-желтой, продолжаютъ кипятить, при чемъ она скоро дѣлается темной, непрозрачной. Этотъ золь очень легко выдѣляетъ платину въ осадокъ, для избѣжанія чего его разбавляютъ вдвое водою и сейчасъ же подвергаютъ діализу. Діализованный гидрозоль прозраченъ и можетъ быть сконцентрированъ выпариваніемъ.

Какъ и при золотѣ, здѣсь необходимо соблюдать возможную чистоту и пользоваться исключительно водою, перегнанною черезъ серебряный холодильникъ.

### 17. Гидрозоль ртути по Henrich'y.

(Henrich, цит. ст.).

150 куб. сант. 0,001 норм. раствора азотнокислой закиси ртути смѣшивается съ 10 каплями насыщеннаго раствора уксуснокислаго натрія и 10 куб. сант. 0,01 норм. раствора пирогаллола, при чемъ получается темная, въ проходящемъ свѣтѣ буро-желтая, въ отраженномъ — сѣровато-бѣлая жидкость. Послѣ діализа относительно 3 литровъ воды, смѣняемыхъ 3 раза, гидрозоль становится достаточно прочнымъ. При кипяченіи золь не измѣняется, при вымораживаніи же и дѣйствіи электролитовъ платина коагулируетъ.

### 18. Гидрозоль ртути по Billitzer'y.

(J. Billitzer, Ber. d. deut. chemisch. Ges. 35, 1929, 1902).

Какъ было уже сказано въ началѣ этого отдѣла, іоны для того, чтобы быть въ состояніи соединиться въ ультрамикроны, должны прежде всего потерять свой зарядъ. Но, кромѣ указанныхъ выше способовъ, можно представить себѣ возможность и прямой нейтрализаціи положительныхъ зарядовъ металлическихъ іоновъ отрицательными электронами. И въ самомъ дѣлѣ, оказывается, что такая нейтразація ведетъ къ образованію коллоидальныхъ частицъ. На

этомъ и основывается получение гидрозолей ртути, серебра и др., изъ которыхъ здѣсь будетъ описано приготовленіе лишь золя ртути.

Возстановленіе ведется въ аппаратѣ, изображенномъ на рис. 1, состоящемъ изъ широкой U-образной трубки съ двумя

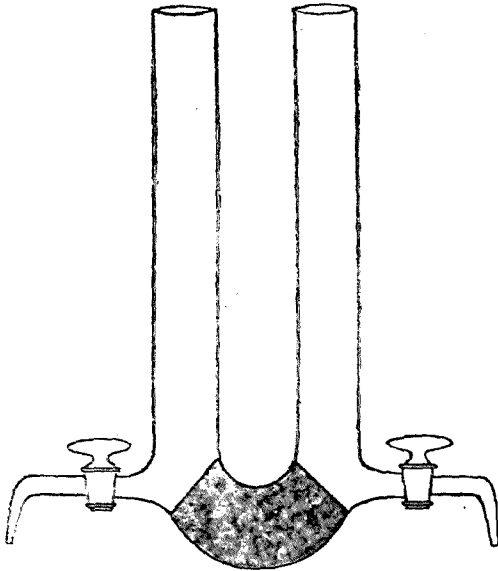


Рис. № 1.

кранами внизу. Эти краны позволяютъ по окончаніи опыта отдѣлить другъ отъ друга части раствора, бывшія въ той и другой вѣтвяхъ трубки. Въ согнутую часть между кранами кладется кусокъ стекляннй ваты и наливается 0,004 норм. растворъ азотнокислой закиси ртути. Вставивъ платиновые электроды, жидкость подвергаютъ дѣйствию тока въ 220 вольтъ и 0,2—0,3 амперъ. Ртуть при этомъ выдѣляется частью на катодѣ, частью же переходитъ въ коллоидальный растворъ, окрашивая жидкость въ катодной части трубки въ темно-бурый цвѣтъ. Если электролизъ велся слишкомъ долгое время, то гидрозоль коагулируетъ, и жидкость становится мутной, сѣрой. Когда приготовленіе коллоидальнаго раствора закончено, сразу открываютъ оба крана и отдѣляютъ катодную жидкость отъ анодной.

кранами внизу. Эти краны позволяютъ по окончаніи опыта отдѣлить другъ отъ друга части раствора, бывшія въ той и другой вѣтвяхъ трубки. Въ согнутую часть между кранами кладется кусокъ стекляннй ваты и наливается 0,004 норм. растворъ азотнокислой закиси ртути. Вставивъ платиновые электроды, жидкость подвергаютъ дѣйствию тока въ 220 вольтъ и 0,2—0,3 амперъ. Ртуть при этомъ

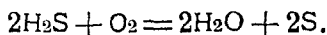
## II. Методъ окисленія.

Тогда какъ методъ возстановленія, будучи чрезвычайно удобнымъ для полученія многихъ коллоидальныхъ растворовъ, получилъ весьма широкое распространеніе, методъ окисленія, напротивъ, примѣняется въ очень небольшомъ числѣ случаевъ.

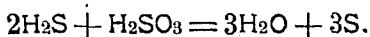
Почти единственнымъ, имѣющимъ значеніе, примѣромъ этого рода реакцій служитъ полученіе гидрозоль сѣры.

Извѣстно, что сѣроводородная вода при стояннн въ со-  
прикосновеннн съ воздухомъ постепенно мутнѣеть и съ  
теченіемъ времени выдѣляетъ бѣлый осадокъ сѣры. Помут-  
нѣвшіе растворы кажутся въ проходящемъ свѣтѣ сначала  
красными, при далеко идущемъ же распадѣ сѣроводорода,  
при большомъ содержаннн въ нихъ сѣры—синими. Появле-  
ннн этихъ окрасокъ и помутнѣннн въ отраженномъ свѣтѣ  
происходятъ отъ того, что при окисленнн сѣроводорода вы-  
дѣляется свободная сѣра въ чрезвычайно мелко-раздроб-  
ленномъ, коллоидальномъ состояннн.

Реакція окисленнн сѣроводорода протекаетъ согласно ра-  
венству:



Образованнн коллоидальной сѣры происходитъ и при  
реакціи сѣроводорода съ сѣрнистой кислотой:



Такое выраженнн реакціи является весьма упрощеннымъ,  
на самомъ же дѣлѣ она гораздо сложнѣе и въ результатѣ  
ея, кромѣ сѣры, образуются еще, между прочимъ, и пента-  
и тетратіоновыя кислоты. Не смотря на это, на практикѣ  
для полученнн коллоидальной сѣры пользуются этой ре-  
акціей.

### 19. Гидрозолю сѣры по Debus.

(Debus, Journ. chem. Soc. 53, 278—357).

Въ почти насыщенный растворъ сѣрнистой кислоты про-  
пускаютъ при температурѣ немного выше 0° въ теченнн  
2—3 часовъ токъ сѣроводорода \*)—послѣ чего жидкость,  
содержащую еще много неразложившейся сѣрнистой кис-  
лоты, оставляютъ стоять въ хорошо закупоренной склянкѣ  
на 24—48 часовъ. Эта операція насыщеннн сѣроводородомъ  
повторяется въ теченнн 10—14 дней. Конечъ реакціи узнается  
по прекращеннн запаха сѣрнистаго газа. Необходимо имѣть  
въ виду, что сейчасъ же по пропусканнн сѣроводорода,

\*) Приготовленнн сѣроводорода и сѣрнистой кислоты извѣстно изъ учебни-  
ковъ по неорганической и аналитической химнн.

если жидкость имѣетъ температуру немного выше  $0^{\circ}$ , не ощущается запаха сѣрнистой кислоты, но онъ можетъ появиться спустя нѣкоторое время. Появленіе запаха есть признакъ того, что реакція еще не закончена. Въ такомъ случаѣ слѣдуетъ повторить пропускание сѣроводорода при указанныхъ условіяхъ. Только тогда, когда послѣ 12-часового храненія, жидкость не будетъ болѣе пахнуть сѣрнистымъ газомъ, реакцію можно считать законченной.

Гидрозоль сѣры, приготовленный описаннымъ способомъ, представляетъ собою въ толстыхъ слояхъ непрозрачную, въ тонкихъ красную жидкость. При нагрѣваніи золь просвѣтлѣваетъ, при охлажденіи же снова становится непрозрачнымъ.

## 20. Гидрозоль сѣры по Raffo.

(Raffo Koll-Zt. 2, 358, 1908).

Къ 70 gr. крѣпкой сѣрной кислоты, находящимся въ охлаждаемомъ снаружи водою стаканѣ, приливаютъ осторожно по каплямъ при постоянномъ помѣшиваніи растворъ 50 gr. кристаллическаго сѣрноватистокислаго натрія въ 30 куб. сант. воды, при чемъ выдѣляются сѣроводородъ, сѣрнистый газъ, и выпадаетъ большой осадокъ сѣры, сначала бѣлый, переходящій затѣмъ въ желтый. Реакція со проводится разогрѣваніемъ, и при неосторожной работѣ образуется чрезчуръ большое количество нерастворимой сѣры. Когда прибавленъ весь растворъ сѣрноватистокислаго натрія, жидкость разбавляютъ 30 куб. сант. воды, взбалтываютъ и нагрѣваютъ 10 минутъ до  $80^{\circ}$  на водяной банѣ. При этомъ выдѣляется сѣрнистый газъ и, сначала густая, мутная жидкость дѣлается прозрачной и принимаетъ свѣтло-желтую окраску. Растворъ фильтруютъ для удаленія нерастворимой сѣры черезъ стеклянную вату и оставляютъ стоять въ прохладномъ мѣстѣ на 12 часовъ. Часть сѣры снова выпадаетъ въ осадокъ. Не отдѣляя сѣры, смѣсь снова нагрѣваютъ на водяной банѣ; когда жидкость просвѣтлѣетъ, ее фильтруютъ и оставляютъ опять стоять на 12 часовъ. Это повторяютъ до тѣхъ поръ, пока вся нерастворимая сѣра ни будетъ удалена. Въ результатѣ получается мутная, желтовато-бѣлая масса, которая при

нагрѣваніи превращается въ прозрачную свѣтло-желтую жидкость. Послѣдующимъ охлажденіемъ заставляютъ сѣру выдѣлиться изъ раствора, центрифугируютъ, промываютъ небольшимъ количествомъ воды, снова центрифугируютъ и растворяютъ осадокъ въ возможно маломъ количествѣ воды. Полученный растворъ нейтрализуютъ углекислымъ натріемъ, при чемъ выдѣляется большая часть сѣры. Изъ этой смѣси центрифугированіемъ выдѣляютъ сѣру, нацѣло растворимую въ водѣ съ образованіемъ золя. При тщательномъ приготовленіи эти гидрозолы содержатъ до 4,58 % сѣры и 1,48% сѣрнокислаго натрія. Подобные растворы не прочны и начинаютъ мутиться уже черезъ  $\frac{1}{2}$  часа, но золи съ количествомъ сѣры, не превышающимъ 1%, значительно устойчивѣе. Опыты діализа показываютъ, что прочность этихъ гидрозолей сѣры обусловлена, между прочимъ, присутствіемъ сѣрнокислаго натрія, такъ какъ постепенно, по мѣрѣ его удаленія, растворы дѣлаются все болѣе бѣдными сѣрой.

Гидрозолы сѣры вполне прозрачны, но при охлажденіи мутятся, при нагрѣваніи же снова просвѣтляются. Нагрѣтые до кипѣнія золи выдѣляютъ бѣлую аморфную сѣру, нерастворимую въ сѣроуглеродѣ. Вся сѣра можетъ быть адсорбирована изъ этихъ растворовъ животнымъ углемъ при кипяченіи. Прибавка электролитовъ вызываетъ коагуляцію.

### III. Методъ гидролиза.

Если при гидролитическомъ распадѣ солей образуются какія-либо нерастворимыя въ водѣ соединенія, то на лицо всѣ условія для образованія коллоидальныхъ растворовъ этихъ веществъ. Всѣмъ хорошо извѣстенъ тотъ фактъ, что слабые водные растворы хлорнаго желѣза постепенно мутнѣютъ при храненіи и могутъ даже выдѣлить осадокъ гидрата окиси желѣза. При гидролизѣ образуется гидратъ окиси желѣза (мы оставляемъ въ сторонѣ подробности этой реакціи) въ настолько мелко раздробленномъ видѣ, что частицы его остаются взвѣшенными, образуя коллоидальный растворъ. Осажденіе окиси желѣза наступаетъ тогда, когда ультрамикронны ея, соединяясь другъ съ другомъ, превращаются въ большія частицы суспензій.

Въ качествѣ примѣра подобныхъ реакцій здѣсь будетъ описано приготовленіе гидрозолей окиси желѣза, хрома и алюминія, проводимое въ условіяхъ, ускоряющихъ образованіе коллоидальнаго раствора и позволяющихъ получать золи болѣе высоко диспергированными.

## 21. Коллоидальный растворъ окиси желѣза.

(F. W. Krecke, J. f. pr. Chem. (2) 3, 286, 1871).

1. 1 куб. сант. 0.1 норм. хлорнаго желѣза вливается въ 1 литръ воды и нагрѣвается почти до кипѣнія. Сначала почти безцвѣтный растворъ постепенно по мѣрѣ повышенія температуры окрашивается въ различные оттѣнки желтаго цвѣта, становясь подъ конецъ коричнево-краснымъ. Растворъ для очищенія подвергается діализу.

2. Иногда эту реакцію ведутъ нѣсколько иначе. Къ одному литру воды, которую кипятятъ въ колбѣ, приливаютъ 1 куб. сант. 30% раствора хлорнаго желѣза; при этомъ сразу получается красно-бурая жидкость.

Что въ этихъ случаяхъ, вслѣдствіе усиленнаго при высшихъ температурахъ гидролиза, дѣйствительно образуется коллоидальная окись желѣза, видно, во-первыхъ, изъ того, что при смѣшеніи на холоду тѣхъ же количествъ воды и хлорнаго желѣза, жидкость имѣетъ едва замѣтную желтую окраску; во-вторыхъ, приготовленный при нагрѣваніи золь осаждается небольшимъ количествомъ слабой сѣрной кислоты и не даетъ берлинской лазури съ желѣзистосинеродистымъ калиемъ.

## 22. Гидрозоли окисей хрома, желѣза и алюминія по W. Biltz'у.

(W. Biltz, Ber. d. deut. chem. Ges. 35, 4431. 1902).

### а) Гидрозоль окиси хрома.

Достаточно концентрированный растворъ азотнокислаго хрома подвергается 2-дневному діализу. При гидролитическомъ разложеніи соли хрома образуется его коллоидальная окись, не диффундирующая сквозь мембрану. Этотъ методъ примѣнимъ лишь для азотнокислыхъ солей; изъ хлоридовъ не удается получить такимъ способомъ коллоидальныхъ растворовъ. Гидрозоль окиси хрома темнозеленаго цвѣта прозраченъ въ проходящемъ свѣтѣ и не имѣетъ помутненія въ отраженномъ.



б) *Гидрозо́ль окиси желе́за.*

Коллоидальный раствор окиси железа готовится совершенно так же, как и окиси хрома. Необходимо лишь наблюдать за тем, чтобы применяемое азотнокислое железо было по возможности свободно от кислот.

Раствор окиси железа в проходящем свету прозрачен, буро-красного цвета, в отраженном—в толстых слоях несколько мутен.

в) *Гидрозо́ль окиси алюми́ния.*

Описанный способ применяется и для приготовления гидрозоля окиси алюминия. Так как при диализе большая часть соли алюминия проходит сквозь мембрану во внешнюю воду, не подвергаясь гидролизу, гидрозоли окиси алюминия получаются очень слабыми.

Методом диализа могут быть приготовлены коллоидальные растворы окисей других металлов, как-то висмута, церия, тория, циркона.

---

#### IV. Другіе приемы конденсаціоннаго метода.

Изъ самого опредѣленія конденсаціоннаго метода слѣдуетъ, что всякая реакція, ведущая къ образованію нерастворимаго въ данномъ растворителѣ вещества, проводимая въ подходяще выбранныхъ условіяхъ, можетъ дать коллоидальный растворъ. Условія должны быть подобраны такимъ образомъ, чтобы образующееся нерастворимое тѣло появлялось въ видѣ мельчайшихъ частицъ, не могущихъ соединяться другъ съ другомъ въ большіе комплексы.

Въ этомъ отдѣлѣ будутъ описаны реакціи, весьма различныя по ихъ химическому характеру, но имѣющія то общее, что получаемое при нихъ новое вещество остается въ растворѣ коллоидально диспергированнымъ.

##### а. Сѣрнистыя соединенія.

#### 23. Гидрозо́ль сѣрнистой сурьмы.

(Schulze, J. f. pr. Chem. (2) 27, 320—322, 1883).

Къ 100 куб. сант. свѣжеприготовленной сѣроводородной воды при помѣшиваніи понемногу приливаются 100 куб. сант. 1<sup>0</sup>/<sub>6</sub>-наго раствора рвотнаго камня и черезъ смѣсь

пропускается въ теченіе 10 минутъ токъ чистаго сѣроводорода. Уже при смѣшеніи растворъ окрашивается въ красный цвѣтъ, но сѣрнистая сурьма изъ него не выпадаетъ даже при послѣдующемъ дѣйствіи сѣроводорода. По окончаніи опыта избытокъ сѣроводорода удаляется кипяченіемъ или же пропусканіемъ чистаго водорода. При удаленіи сѣроводорода кипяченіемъ, если хотять сохранить прежнюю концентрацію золя, то воду добавляют, по мѣрѣ ея испаренія или же заранее въ растворъ прибавляютъ нѣкоторое количество воды и удариваютъ до первоначальнаго объема.

Гидрозоли сурьмы краснаго цвѣта, совершенно прозрачны и не имѣютъ опалесценціи, если они высоко дисперзированы, что обычно имѣетъ мѣсто, если исходили изъ слабыхъ растворовъ рвотнаго камня; если же растворъ рвотнаго камня былъ выше  $\frac{1}{2}$ ‰-наго, то золи получаютъ болѣе или менѣе мутными въ проходящемъ и отраженномъ свѣтѣ. Для сравненія слѣдуетъ приготовить нѣсколько гидрозолей различной концентраціи. При аккуратно проведенномъ опытѣ растворы съ 0,2‰ рвотнаго камня уже совершенно прозрачны.

#### 24. Гидрозоль сѣрнистаго мышьяка.

(E. A. Schneider, Ber. d. deut. chem. Ges. 24, 2241—2247, 1891).

Исходнымъ растворомъ для приготовленія этого гидрозоля служитъ 1,5‰ растворъ мышьяковистой кислоты, приготовляемый кипяченіемъ съ водою окиси мышьяка ( $As_2O_3$ ). Раствореніе идетъ очень трудно и медленно, почему необходимо вести кипяченіе довольно долго, постепенно добавляя испаряющуюся воду, чтобы не измѣнить концентрацію приготовляемаго раствора. По окончаніи нагрѣванія растворъ фильтруютъ и сохраняютъ въ хорошо закрытой склянкѣ. Онъ проченъ и можетъ, разъ приготовленный, служить для многихъ опытовъ.

Для приготовленія золей сѣрнистаго мышьяка этотъ растворъ разбавляютъ въ желаемыхъ отношеніяхъ водою, напр.,

25 куб. сант. раствора	разбавляютъ до 100 куб. сант.,
10 " " "	" " 100 " "
1 " " "	" " 100 " "

Въ эти растворы на холоду пропускають въ теченіе 10 минутъ токъ чистаго сѣроводорода. При этомъ растворы окрашиваются въ болѣе или менѣе интенсивный золотисто-желтый цвѣтъ и показываютъ различной интенсивности опалесценцію.

Болѣе концентрированные золи въ отраженномъ свѣтѣ кажутся мутными, слабые же—совершенно прозрачны. Хорошіе, высоко дисперзированные гидрозолы должны быть совершенно прозрачны въ проходящемъ свѣтѣ, не должны заключать отдѣльныхъ хлопьевъ сѣрнистаго мышьяка, пленокъ на поверхности или общаго помутнѣнія.

Въ отраженномъ свѣтѣ они не должны обладать ни опалесценціей, ни помутнѣніемъ. Избытокъ сѣроводорода, какъ и при сѣрнистой сурьмѣ, удаляется или кипяченіемъ, или водородомъ. Такъ какъ золи сѣрнистаго мышьяка очень легко окисляются при кипяченіи и вслѣдствіе этого обезцвѣчиваются, или окраска ихъ ослабѣваетъ, то удаление сѣроводорода предпочтительнѣе вести при помощи водорода.

## в. Коллоидальные окислы.

### 25. Гидрозоль кремневой кислоты.

(Th. Graham, *Phylos. Transact.* 183, 1861; *Lieb. Ann.* 121, 1, 1862).

Гидрозоль кремневой кислоты получается смѣшеніемъ въ извѣстныхъ отношеніяхъ 10%-наго раствора растворимаго натроннаго стекла съ 10%-ной соляной кислотой. Чтобы опредѣлить эти отношенія, необходимо сдѣлать съ имѣющимися растворами предварительный опытъ. Къ 20 куб. сант. 10%-ной соляной кислоты постепенно при постоянномъ и весьма тщательномъ перемѣшиваніи стеклянной палочкой приливають изъ измѣрительнаго цилиндра растворимое стекло до тѣхъ поръ, пока вся масса ни затвердѣетъ въ студень (см. гель кремневой кислоты стр. 53, № 45).

Для самаго опыта полученія гидрозоля кремневой кислоты на то же количество соляной берутъ половину или двѣ трети того объема растворимаго стекла, которое вызвало образованіе геля. Это необходимо съ одной стороны для того, чтобы при работѣ не выпадалъ осадокъ кремневой кислоты, съ другой же еще и потому, что при большемъ количествѣ взятаго натроннаго растворимаго стекла можетъ

при діализѣ выдѣлится гель кремневой кислоты. Работа ведется такъ же, какъ описано при предварительномъ опытѣ. Полученный гидрозоль очищается отъ электролитовъ діализомъ и, если нужно, концентрируется выпариваніемъ.

### 26. Коллоидальная вольфрамовая кислота.

(Th. Graham, Phil. Transact. 151, 183, 1864; Ann. d. Ch. et de Phys. (4) 127, 1864).

Коллоидальная вольфрамовая кислота готовится осторожнымъ прибавленіемъ слабой соляной кислоты въ небольшомъ избыткѣ къ 5% раствору вольфрамовокислаго натрія. Растворъ діализуютъ въ теченіе трехъ дней, прибавляя къ діализуемой жидкости время отъ времени слабую соляную кислоту для того, чтобы по возможности полно удалить щелочь. При этомъ вслѣдствіе диффузіи теряется до 20% вольфрамовой кислоты. Коллоидальная вольфрамовая кислота не коагулируетъ ни отъ солей, ни отъ кислотъ, ни отъ щелочей. При выпариваніи золь до суха остаются стекловидные листочки вольфрамовой кислоты, которые, прокаленные до 200°, не утрачиваютъ своей способности растворяться въ водѣ; накаливаніе же до красна вызываетъ молекулярное измѣненіе въ вольфрамовой кислотѣ, которая, теряя воду, становится необратимой.

### 27. Коллоидальная молибденовая голубая.

(W. Biltz, Ber. d. deut. ch. Ges. 38, 2964, 1905; Dumanski, A. KZ. 7, 20—21).

Растворяютъ 15 гр. молибденовокислаго аммонія въ 250 куб. сант. воды и для выдѣленія свободной молибденовой кислоты смѣшиваютъ приготовленный растворъ съ 40 куб. сант. 2-норм. сѣрной кислотѣ. Затѣмъ, нагрѣвъ растворъ до кипѣнія, пропускаютъ черезъ него (не прерывая кипяченія) сильный токъ сѣроводорода, при чемъ жидкость окрашивается въ синій цвѣтъ. Обработку сѣроводородомъ продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока растворъ ни станетъ имъ сильно пахнуть. Слишкомъ большое количество сѣрной кислоты понижаетъ выходъ, слишкомъ малое — сопровождается выдѣленіемъ сѣрнистаго молибдена.

Для очищенія золь, отфильтрованный отъ сѣры, подвергаютъ діализу въ продолженіе нѣсколькихъ дней. Діализъ

оканчиваютъ тогда, когда во вѣшней жидкости не будетъ болѣе присутствовать сѣрной кислоты. Кромѣ того, вѣшняя вода должна сдѣлаться совершенно безцвѣтной. Надо имѣть въ виду, что въ началѣ діализа черезъ мембрану проходитъ весьма много молибденовой голубой. Очищенный діализомъ растворъ выпариваютъ до суха и получаютъ темно-синюю, твердую лакообразную массу, растворяющуюся нацѣло въ горячей водѣ. Сухая коллоидальная молибденовая кислота содержитъ до 50% молибденовой голубой МоОв.

### 29. Коллоидальная берлинская лазурь.

Смѣшиваютъ 20 куб. сант. 0,8% раствора хлорнаго желѣза съ 50 куб. сант. 0,8% раствора желѣзистосинеродистаго калия и полученную смѣсь діализуютъ. Соли щелочныхъ металловъ вызываютъ коагуляцію берлинской лазури, будучи прибавлены въ значительныхъ количествахъ.

О пептизаціонномъ методѣ полученія коллоидальныхъ берлинской лазури и желѣзистосинеродистой мѣди см. цит. статью Th. Graham'a стр. 48—50.

с. Коллоидальныя соли.

### 28. Коллоидальная желѣзистосинеродистая мѣдь.

(Th. Graham, Phil. Transact. 183, 1861; Lieb. Ann. 121, 1, 1862)  
(Duclaux, J. de chim. phys. 5, 29, 1907).

Для полученія гидрозольа желѣзистосинеродистой мѣди смѣшиваютъ растворы желѣзистосинеродистаго калия и сѣрнокислой мѣди, содержащіе по 1 гр. каждой изъ солей въ 3-хъ литрахъ воды (для той и другой соли) и подвергаютъ этотъ растворъ діализу. Золь коагулируетъ отъ дѣйствія электролитовъ, но можетъ быть безъ вреда нагрѣтъ.

### 30. Коллоидальное галоидное серебро по Lottermoser'у.

(A. Lottermoser, J. f. pr. Chem. (2) 56, 247, 1897).

Коллоидальные растворы галоиднаго серебра приготовляются смѣшеніемъ слабыхъ растворовъ галоидныхъ солей калия и азотнокислаго серебра. Въ зависимости отъ того, приливается ли растворъ серебра къ галоиднымъ солямъ, или наоборотъ, получаютъ золи нѣсколько иныхъ свойствъ.

1. Къ 25 куб. сант. 0,1 норм. раствора бромистаго калия приливается изъ бюретки 1/20 норм. азотнокислое серебро при очень хорошемъ перемѣшиваніи. Образующееся бромистое серебро не выпадаетъ въ осадокъ, такъ какъ оно при этихъ условіяхъ остается въ растворѣ въ видѣ коллоида. Чѣмъ болѣе было прибавлено азотнокислаго серебра, тѣмъ мутнѣе будетъ полученный золь. Онъ становится молочно-бѣлымъ, когда весь бромъ израсходованъ на образованіе бромистаго серебра. Бромистое серебро выпадаетъ въ осадокъ лишь по прибавленіи болѣе, чѣмъ 50 куб. сант. азотнокислаго серебра.

2. При обратномъ сливаніи растворовъ незамѣтно съ внѣшней стороны никакой разницы въ образованіи золя, въ дѣйствительности же получается коллоидальный растворъ, дисперзированная фаза котораго заряжена прямо противоположно коллоидальному бромистому серебру, приготовленному по 1 способу. Но въ обоихъ случаяхъ химическій составъ дисперзированной фазы одинаковъ. Въ 1 растворѣ ультрамикроны бромистаго серебра заряжены отрицательно, во второмъ же они несутъ положительный зарядъ. Эти золи, повятно, движутся подъ вліяніемъ тока къ разнымъ полюсамъ. Какъ всякіе прямо противоположно заряженные коллоиды, оба гидрозоль коагулируютъ при смѣшеніи. Здѣсь могутъ быть наблюдаемы и зависимость полноты коагуляціи отъ относительныхъ количествъ обоихъ коллоидовъ и optimum осажденія.

### Коллоидальный растворъ сѣрно-кислаго барія.

(P. P. von Weimarn, Zur Lehre von den Zuständen der Materie, 38)\*).

Приготавливаютъ по 500 куб. сант. 1/5, 1/20, 1/100 и 1/250 норм. растворовъ сѣрнокислаго кобальта ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) и роданистаго барія ( $\text{Ba}(\text{CNS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) и разбавляютъ ихъ равными объемами 95%-наго спирта. При этомъ изъ перваго

---

\*) Съ глубоко-интересными работами П. П. фонъ-Веймарна занимающиеся могутъ познакомиться по его статьямъ въ ЖРФХО, въ KZ, по его книгамъ „Grundzüge der Dispersoidchemie“, „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“ (на русскомъ языкѣ „Къ ученію о состояніяхъ матеріи“) и по книгѣ А. Янека „Краткій учебникъ дисперсоидологіи“.

раствора выдѣляется нѣкоторое количество сѣрноокислаго кобальта. Полученные такимъ образомъ 1/10, 1/40, 1/200 и 1/500 растворы смѣшиваются попарно. Во всѣхъ случаяхъ образуются коллоидальные растворы сѣрноокислаго барія, прозрачные въ проходящемъ свѣтѣ, въ отраженномъ же показывающіе болѣе или менѣе сильную опалесценцію въ зависимости отъ концентраціи золя.

Необходимо наблюдать, чтобы сѣрнокислый кобальтъ никогда не былъ въ избыткѣ и, кромѣ того, слѣдуетъ вливать растворъ соли кобальта въ растворъ роданистаго барія, а не наоборотъ.

#### d. Коллоидальные сѣра, фосфоръ и селенъ.

##### Гидрозоль сѣры и фосфора.

(П. П. фонъ-Веймарнъ и Н. Н. Малышевъ, ЖРФХО 42, 484, 1910)

Для полученія гидрозолей сѣры и фосфора вливаютъ въ 1 литръ воды при энергичномъ помѣшиваніи 5—25 куб. сант. насыщенныхъ при комнатной температурѣ растворовъ сѣры или фосфора въ абсолютномъ спиртѣ.

Приготовленные такимъ способомъ золи обладаютъ голубовато-бѣлой опалесценціей, и въ зависимости отъ концентраціи, различной степенью прочности. Чѣмъ выше концентрація, тѣмъ легче золи коагулируютъ, тѣмъ мутнѣе они по виду.

##### Этерозоль селена.

(Цитир. статья).

Красный металлическій селенъ растворяется въ сѣроуглеродѣ при кипяченіи въ колбочкѣ съ обратнымъ холодильникомъ. 5—25 куб. сант. этого насыщеннаго раствора селена вливаются при помѣшиваніи въ 1000 куб. сант. эфира, при чемъ сразу образуется этерозоль селена розовато-краснаго цвѣта съ металлическимъ оттѣнкомъ. Растворъ проченъ въ теченіе 7—10 дней.

#### В. Дисперзіонный методъ.

Дисперзіонный методъ полученія коллоидальныхъ растворовъ состоитъ въ томъ, что массивное или порошко-

образное тѣло распыляютъ до величины ультрамикронъ. Распыляемое тѣло, какъ и при конденсаціонномъ способѣ, не должно быть растворимо въ данной дисперзіонной средѣ. Превращеніе массивнаго или порошкообразнаго тѣла въ коллоидально-раздробленное достигается или химическимъ путемъ, или же посредствомъ электричества. Первый изъ этихъ приѣмовъ называется „пептизаціей“, второй — „электрическимъ дисперзіоннымъ методомъ“.

### I. Пептизаціонный методъ.

Пептизаціей называется переведеніе въ коллоидальный растворъ твердаго, обычно получаемаго въ видѣ осадка, тѣла при помощи подходяще выбраннаго химическаго реактива. Въ этомъ случаѣ не происходитъ химической реакціи въ строгомъ смыслѣ, подобной, напр., растворенію въ кислотѣ нерастворимаго въ водѣ тѣла. Тамъ протекаетъ настоящая химическая реакція, тамъ сохраняются стехиометрическія отношенія между растворяющимъ и растворяемымъ веществами, въ результатъ чего образуется опредѣленное химическое соединеніе, при томъ молекулярно или іонно-дисперзирванное. Напротивъ, при пептизаціи порою весьма малое количество пептизирующаго вещества переводитъ въ растворъ большія массы пептизируемаго тѣла. Стехиометрическія отношенія здѣсь не соблюдаются, не получается, слѣдовательно, опредѣленнаго химическаго соединенія. Кромѣ того, распыленіе не идетъ до столь высокой степени дисперзности, какъ при молекулярномъ раствореніи: пептизируемое тѣло переходитъ въ растворъ дисперзирваннымъ не выше амикронъ.

Этотъ методъ имѣетъ широкое примѣненіе для полученія коллоидальныхъ растворовъ и большой теоретической интересъ.

#### 31. Гидрозоль оловянной кислоты.

(R. Zsigmondy, Ann. 391, 369, 1898).

1 способъ. 0,5 куб. сант. разбавленнаго вдвое водою дымящаго четыреххлористаго олова растворяется въ 100 куб. сант. воды, и жидкость подвергается кипяченію, во



время котораго гидратъ окиси олова выпадаетъ въ видѣ хлопьевиднаго осадка. Осадокъ отфильтровывается, промывается водою до полного удаленія соляной кислоты, смывается съ фильтра въ стаканчикъ возможно малымъ количествомъ воды и растворяется въ нѣсколькихъ капляхъ амміака при хорошемъ помѣшиваніи. Растворъ разбавляютъ водою и кипятятъ до полного прекращенія запаха амміака. Пептизацію можно вести и посредствомъ ѣдкой щелочи, избытокъ которой удаляется послѣдующимъ діализомъ.

2 способъ. Растворъ 2 гр. дымящаго четыреххлористаго олова въ 3-хъ литрахъ воды оставляется стоять при обыкновенной температурѣ въ теченіе нѣсколькихъ дней. Черезъ нѣсколько часовъ жидкость начинаетъ мутиться отъ образующагося вслѣдствіе гидролиза гидрата окиси олова, который по прошествіи 2 — 3-хъ дней выпадаетъ въ видѣ бѣлаго, объемистаго осадка. Осадокъ отфильтровывается, промывается и пептизуется такъ же, какъ то было описано выше.

### 32. Кассіевъ пурпуръ.

(R. Zsigmondy, Ann. 301, 365, 1898).

Весьма замѣчательнымъ коллоидомъ является *Кассіевъ пурпуръ*, представляющій собою адсорбціонное соединеніе коллоидальныхъ золота и оловянной кислоты.

Для полученія Кассіева пурпура растворъ 10 куб. сант. хлорнаго золота, содержащаго 3 гр. золота въ литрѣ, разбавленный до 200 куб. сант. водою, быстро смѣшиваютъ съ 20 куб. сант. раствора хлористаго олова, содержащаго 3 гр. олова въ литрѣ, (5,7 гр.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Пурпуръ выпадаетъ черезъ нѣкоторое время, часто же сразу, въ видѣ темно-краснаго хлопьевиднаго осадка. Кипяченіе облегчаетъ выдѣленіе осадка. Давши пурпуру отстояться, сливаютъ съ него жидкость, промываютъ на фильтрѣ горячей водою, смываютъ въ стаканъ возможно малымъ количествомъ воды и пептизуютъ прибавленіемъ нѣсколькихъ капель концентрированнаго амміака, избытокъ котораго затѣмъ удаляется кипяченіемъ. Въ результатѣ получается чисто - красный растворъ, напоминающій собою растворъ коллоидальнаго золота.

### 33. Синтетическій Кассіевъ пурпуръ по Zsigmondy.

(R. Zsigmondy, Ann. 301, 375, 1898).

Очень долгое время природа Кассіева пурпура оставалась невыясненной. Только Zsigmondy въ 1898 году окончательно установилъ, что это вещество есть адсорбціонное соединеніе коллоидальныхъ золота и оловянной кислоты. Однимъ изъ главнѣйшихъ доказательствъ этого было приготовленіе имъ „синтетическаго Кассіева пурпура“.

Zsigmondy исходилъ изъ готовыхъ гидрозолей золота и оловянной кислоты, смѣшеніемъ которыхъ получилъ вещество по своимъ свойствамъ совершенно идентичное съ обыкновеннымъ Кассіевымъ пурпуромъ.

Небольшое количество коллоидальнаго раствора оловянной кислоты (приготовленнаго 1 или 2 способомъ, препаратъ № 30) смѣшивается съ 20 куб. сант. гидрозоля золота, при чемъ сразу образуется Кассіевъ пурпуръ, пока еще остающійся въ растворѣ. Для его выдѣленія растворъ кипятятъ и прибавляютъ къ нему одну каплю соляной кислоты. Если одной капли соляной кислоты не хватаетъ на осажденіе пурпура, то пробуютъ вызвать его прибавленіемъ новой капли кислоты. Осадокъ пурпура промывается декантаціей и пептизуется нѣсколькими каплями амміака.

### 34. Аналоги Кассіева пурпура.

(L. Wöhler, KZ. 2. Suppl. 1. S. III, 1907; KZ. 7, 243, 1910;

A. Lottermoser „Anorganische Kolloide“ p. 53).

Не только оловянная кислота, но и другіе коллоидальные окислы и соли способны образовывать съ коллоидальнымъ золотомъ адсорбціонныя соединенія аналогичныя Кассіеву пурпуру. Если производить возстановленіе золота въ средѣ, въ которой суспендированы нерастворимыя окиси или соли, (гидраты окисей алюминія, магнія, свинца, цинка, сѣрнокислый барій, углекислыя и фосфорнокислыя соли кальція и пр.), то онѣ окрашиваются въ желтый или фіолетовый цвѣтъ, переходящій самостоятельно или же при накаливаніи въ красный. Въ качествѣ примѣра приве-

дезь способъ получения адсорбціоннаго соединенія золота съ окисью алюминія.

Къ смѣси растворовъ хлорнаго золота и калиино-алюминевыхъ квасцовъ прибавляется растворъ винограднаго сахара (возстановитель) и такое количество углекислаго калия, чтобы реакція жидкости сдѣлалась щелочною. При кипяченіи образуется осадокъ гидрата окиси алюминія, окрашенный въ красный цвѣтъ.

### 35. Гидрозоль сѣрнистой мѣди.

(W. Spring, Ber. d. deut. chem. Ges. 16, 1142—1143, 1883).

Сначала изъ амміачнаго раствора сѣрнокислой мѣди приготавливается дѣйствіемъ сѣроводорода осадокъ сѣрнистой мѣди. Осадокъ отфильтровывается и промывается на фильтрѣ сѣроводородной водой. Пока еще не вполне отмыты сѣрнокислый аммоній и сульфгидратъ аммонія, осадокъ остается безъ измѣненія, но какъ только эти вещества будутъ нацѣло удалены, сѣрнистая мѣдь начинаетъ постепенно переходить въ растворъ, пептизуясь сѣроводородомъ. Тогда съ фильтра начинаетъ стекать, вмѣсто прежней безцвѣтной жидкости, черный растворъ, обладающій зеленой флюоресценціей.

Коллоидальный растворъ сѣрнистой мѣди въ тонкихъ слояхъ окрашенъ въ бурый цвѣтъ и совершенно прозраченъ: въ немъ нельзя обнаружить отдѣльныхъ частицъ сѣрнистой мѣди. Золь не измѣняется при кипяченіи, растворы солей его коагулируютъ.

### 36. Гидрозоль сѣрнистаго кадмія.

(E. Prost, Bull. Acad. Roy. Belg. (3) 14, 312—321, 1887).

Подобно сѣрнистой мѣди, сначала осаждаютъ изъ амміачнаго раствора сѣрнокислаго кадмія посредствомъ сѣроводорода сѣрнистый кадмій, отфильтровываютъ образовавшійся осадокъ и, послѣ промыванія дистиллированной водою, взмучиваютъ въ водѣ. Черезъ эту суспензію снова пропускаютъ токъ чистаго сѣроводорода, отчего сѣрнистый кадмій, сначала бывшій хлопьевиднымъ, начинаетъ постепенно образовывать мутную жидкость; подъ конецъ все

превращается въ совершенно прозрачный растворъ. Избытокъ сѣроводорода удаляется кипяченіемъ.

Гидрозоли сѣрнистаго кадмія окрашены въ золотисто-желтый цвѣтъ, тѣмъ болѣе густой, чѣмъ концентрированнѣе коллоидальный растворъ. Въ отраженномъ свѣтѣ золи флуоресцируютъ.

### 37. Гидрозоли окисей желѣза, алюминія, хрома.

(Th. Graham, Phil. Transact. 1861, 123; Lieb. Ann. 121, 45, 1862).

Гидрозоли окисей желѣза, алюминія и хрома приготовляются пептизаціей ихъ гидратовъ окисей растворами хлористыхъ солей тѣхъ же металловъ.

Изъ хлоридовъ этихъ металловъ осаждается дѣйствіемъ ѣдкой щелочи гидратъ окиси. Основательно промытый до полного исчезновенія реакціи на хлоръ, осадокъ смывается водою съ фильтра въ стаканъ и обливается небольшимъ количествомъ раствора хлористой соли того же металла. При помѣшиваніи и стояніи, а если нужно, то прибавленіемъ новаго количества хлористой соли, осадокъ гидрата переводится въ растворъ. Жидкость отфильтровываютъ отъ могущаго остаться нераствореннымъ осадка и подвергаютъ продолжительному діализу. Конецъ діализа узнается по исчезновенію во внѣшней жидкости реакцій на хлоръ и тотъ металлъ, золь котораго приготовлялся.

Пептизація гидратовъ какого-либо изъ этихъ металловъ можетъ быть сдѣлана не только хлоридомъ того же металла, но и хлористыми солями другихъ: такъ, гидратъ желѣза можно пептизировать посредствомъ хлористыхъ алюминія и хрома, гидратъ хрома — хлористыми желѣзомъ и алюминіемъ и, наконецъ, гидратъ алюминія — хлоридами желѣза и хрома.

## II. Электрическій дисперзіонный методъ.

Способъ электрическаго распыленія состоитъ въ томъ, что внутри данной дисперзіонной среды пропускаютъ рядъ электрическихъ искръ между электродами изъ того ме-

талла, коллоидальный растворъ котораго имѣють въ виду получить.

Механизмъ этого процесса еще не можетъ считаться вполне выясненнымъ: надо думать, что ультрамикронны образуются частью механическимъ отрываніемъ весьма маленькихъ частицъ отъ электродовъ, частью же конденсаціей паровъ металла, изъ котораго состоятъ электроды.

Этимъ методомъ могутъ быть получены гидро-и органо-золи какъ благородныхъ, такъ и другихъ, даже щелочныхъ металловъ.

### 38. Методъ Bredig'a.

G. Bredig, Z. f. Elektrochem. 4, 514—515, 1898; G. Bredig u. F. Haber, Ber. d. deut. chem. Ges. 31, 2741—2752, 1899; G. Bredig, Z. f. phys. Ch. 32, 127—128, 1900).

а) *Гидрозоль золота.* Для работы по методу Bredig'a пользуются постояннымъ токомъ; въ частности, для получения коллоидального золота примѣняется токъ въ 5—12 амперъ при напряженіи въ 110 вольтъ. Концы цѣпи, иду-

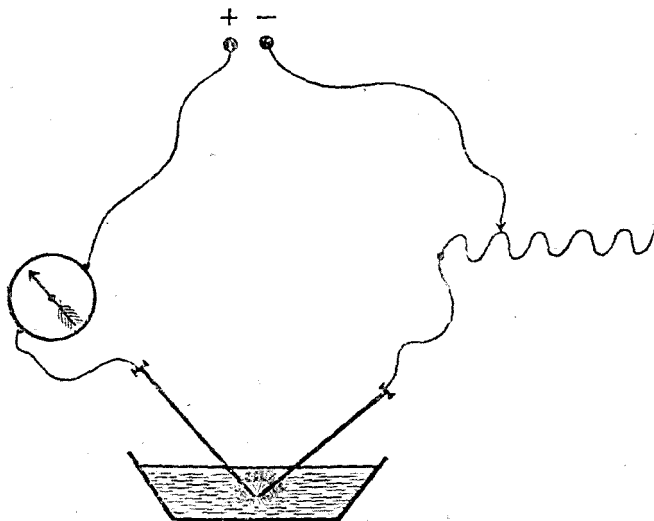


Рис. № 2.

щей отъ амперметра и реостата (расположеніе см. рис. 2), соединяются съ золотыми электродами, подлежащими распыленію. Всего удобнѣе для этой цѣли пользоваться осо-

быми держалками (рис. 3). Небольшие медные стержни, сантиметровъ 15 — 20 длиною, несутъ на своихъ концахъ клеммы, нѣсколько большаго диаметра, нежели стержни. Эти клеммы навинчиваются на стержни и потому могутъ быть легко сняты. Снявши одну изъ клеммъ, на стержень надѣваютъ подходяще выбраннаго диаметра стеклянную трубку и снова навинчиваютъ клемму. Это дѣлается для того, чтобы во время работы можно было держать электродъ въ рукѣ. Одну изъ клеммъ стержня соединяютъ съ проводомъ, въ другую вставляютъ проволоку изъ подлежащаго распыленію металла. Наболѣе подходящій размѣръ проволоки въ 1 — 2 миллиметра толщиною и въ 3 — 5 сантиметровъ длиною. Одинъ изъ электродовъ укрѣпляютъ неподвижно въ зажимѣ, другой при работѣ держать въ рукѣ. Въ фарфоровую или стеклянную чашку (изъ іенскаго стекла) наливаютъ 50—100 куб. сант. очень чистой воды (электропр.  $2 - 3 \cdot 10^{-6}$ ) и погружаютъ въ нее оба электрода. Держа одинъ изъ электродовъ въ рукѣ, прикасаются имъ къ неподвижному и затѣмъ раздвигаютъ ихъ на 1 — 2 миллиметра, слѣдя, чтобы между ними установилась электрическая дуга.

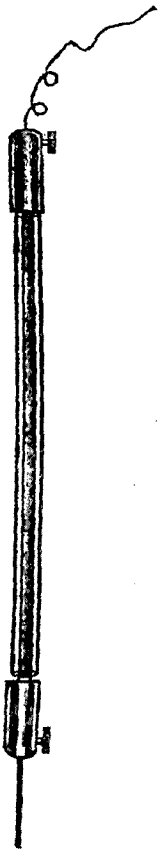


Рис. № 3.

Держать электроды все время на такомъ разстояніи, чтобы между ними перескакивалъ непрерывный рядъ искръ очень трудно: постоянно приходится двигать подвижнымъ электродомъ, то устанавливая короткое замыканіе, то раздвигая электроды. Но все же при известномъ навыкѣ удается, хотя и короткое время, поддерживать непрерывное перескакиваніе искръ. Такъ какъ при работѣ вода сильно разогрѣвается, то полезно охлаждать чашку снаружи, поставивъ ее въ холодную воду или въ ледь.

Когда работа идетъ полнымъ ходомъ, когда искры непрерывно перескакиваютъ между электродами, съ катода поднимаются, распространяясь въ жидкости, снѣія или чернубурья облака коллоидальнаго золота. Приготовленные такимъ

образомъ золи содержать золото низко дисперзированное и потому не обладают достаточной прочностью. Лучшихъ результатовъ достигаютъ, прибавляя къ водѣ во время работы нѣсколько капель щелочи и тщательно перемѣшивая. Роль щелочи не вполне выяснена, перемѣшиваніе же, расpredѣляя равномернѣе субмикроны золота по всему раствору, устраняетъ черезчуръ сильное мѣстное повышеніе концентрации и тѣмъ самымъ не даетъ возможности частицамъ соединяться другъ съ другомъ. Въ этомъ случаѣ золи получаются темно-красными. Даже наиболѣе высоко-дисперзированные золи при фильтраціи оставляютъ часть своего золота на фильтрѣ, часть же выдѣляютъ при стояніи черезъ нѣкоторое время. Золи получаются тѣмъ менѣе прочными, чѣмъ сильнѣе нагрѣвалась вода во время опыта, почему и необходимо охлаждать чашку, какъ то было сказано выше. Опытъ не слѣдуетъ вести болѣе 3—5 минутъ, такъ какъ въ противномъ случаѣ образуются слишкомъ концентрированные и очень непрочные растворы.

в) *Гидрозоли платины*. Для полученія гидрозоля платины употребляется тотъ же аппаратъ, что и при золотѣ. Прибавка щелочи въ данномъ случаѣ не нужна. Электроды имѣютъ 2 миллиметра въ діаметрѣ; сила тока въ 5—6 амперъ. Вообще золи получаются тѣмъ прочнѣе, чѣмъ слабѣе былъ токъ по отношенію къ толщинѣ электродовъ. Такъ, чѣмъ тоньше употребляемый электродъ, тѣмъ долженъ быть взятъ болѣе слабый токъ. Конечно, это уменьшеніе силы тока имѣетъ извѣстный предѣлъ, такъ какъ при весьма низкомъ амперажѣ не будетъ появляться дуга, или же она будетъ весьма легко тухнуть.

Концентрація получаемыхъ такимъ способомъ золей золота не болѣе 14 mgr. въ 100 куб. сант., для платины — 20 mgr.

При попыткахъ приготовленія по способу Bredig'a золей неблагородныхъ металловъ одинъ только кадмій даетъ настоящіе коллоидальные растворы, другіе же металлы или образуютъ очень непрочные, грубые гидрозоли, или же растворы не чистыхъ металловъ, а ихъ окисловъ.

Только что описанное расположеніе опыта очень не удобно. Установка отъ руки дуги такъ трудна и утомительна, что надо имѣть большой навыкъ, чтобы покойно и

съ увѣренностью вести распыленіе. Поэтому былъ сконструированъ другой аппаратъ, который позволяетъ производить установку дуги посредствомъ винта съ мелкою наръзкой. Это исключаетъ необходимость постоянного движенія электрода съ одной стороны, съ другой же—позволяетъ болѣе долгое время поддерживать непрерывное перескакиваніе искръ, регулируя разстояніе между электродами вращеніемъ винта. Этотъ аппаратъ представленъ на рис. 4.

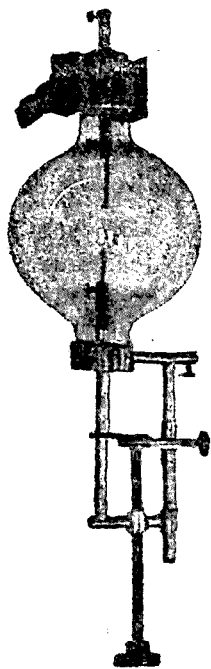


Рис. № 4.

Стеклянный шаръ, до 200 куб. сант. вмѣстимостью, имѣеть два тубуса. Въ нижній—на каучуковой пробкѣ вставляется электродъ, во внутренней клеммѣ котораго зажата проволока изъ металла, подлежащаго распыленію, во внѣшнюю же клемму вставляется проводъ отъ источника электричества. Сверху, черезъ второй незакрытый тубусъ къ нижнему электроду подходитъ другой, могущій передвигаться посредствомъ винта въ вертикальномъ направленіи и несущій вторую проволоку изъ того же, какъ и нижняя, металла. Въ шаръ наливаютъ воду и, вращая винтъ, приближаютъ верхній электродъ къ нижнему. Когда они коснутся другъ друга, ихъ осторожно разводять, и тогда между ними появляется дуга. По мѣрѣ распыленія и плавленія проволокъ ихъ постепенно сдвигаютъ. Нужно помнить, что верхній электродъ долженъ быть соединенъ съ отрицательнымъ полюсомъ, нижній—съ положительнымъ. Это важно по тому, что во время работы при обрат-

номъ расположеніи съ положительнаго электрода, какъ плавящагося легче, стекаетъ расплавленный металлъ, который при близкомъ положеніи электродовъ можетъ ихъ спаять. Когда же положительнымъ электродомъ будетъ нижній, расплавленный металлъ стекаетъ по его длинѣ или же образуетъ на его концѣ хорошо держащуюся каплю, и спайваніе электродовъ почти совершенно исключается. Въ остальномъ всѣ условія работы остаются тѣ же, какъ и при описанномъ классическомъ опытѣ Bredig'a.



### Методъ The Svedberg'a.

(The Svedberg, Ber. d. deut. chem. Ges. 38, 3616—3620, 1905; 39, 1705—1714, 1906; Koll-Zt. 1, 229—243, 257—271, 1907; 2 Sp. 2, XXIX—XLIV, 1908; Ark. f. Kemi, etc. 2, Nr 14, 1905; 2, Nr 21, 1906; 2, Nr 40, 1907; 3, Nr 9, 1908; Nova acta etc. ser. IV, vol. 2 up 1, 1907).

Цѣлый рядъ явленій, сопровождающихъ распыленіе по методу Bredig'a, какъ то плавленіе и спаиваніе электродовъ, воспламененіе и обугливаніе органическаго растворителя при приготовленіи органозолей, дѣлають почти невозможнымъ примѣненіе его во многихъ случаяхъ. Необходимость пользованія токомъ такихъ малыхъ плотностей, при которыхъ не происходило бы обугливаніе органическаго растворителя, заставляетъ настолько понизить силу тока, что почти прекращается распыленіе металла. Для устраненія всѣхъ этихъ и многихъ другихъ недостатковъ, Svedberg выработалъ методъ распыленія посредствомъ переменнаго тока весьма высокаго напряженія, давшимъ возможность получать даже органозоли щелочныхъ металловъ.

### 39. Коллоидальные растворы тяжелыхъ металловъ.

а) *Аппараты.* (Рис. 5) Отрицательный полюсъ батареи аккумуляторовъ (70—110 вольтъ) соединяется съ одной изъ клеммъ внутренней обмотки сильной индукціонной спирали, дающей искру не менѣе 12—15 сант. длиною. Катушка разобщается какъ отъ прерывателя, такъ и отъ конденсатора, которыми обыкновенно снабжаются спирали. \*) Другой конецъ внутренней обмотки присоединяется къ свинцовому листу прерывателя Венельта, внутренней стержень котораго соединяется съ положительнымъ полюсомъ батареи. Клеммы вѣшной обмотки индукціонной спирали соединяются одна съ внутренней, другая съ вѣшной обкладкой батареи

\*) Подробности о выборѣ индукціонной спирали, напряженіи тока и пр. занимающійся найдетъ въ указанныхъ работахъ Svedberg'a. Здѣсь даны лишь самыя необходимыя указанія въ предположеніи, что въ лабораторіи имѣется уже установленный аппаратъ Svedberg'a.

лейденскихъ банокъ, соединенныхъ между собою параллельно. (Обычно бываетъ достаточно 2-хъ банокъ) Далѣе, внут-

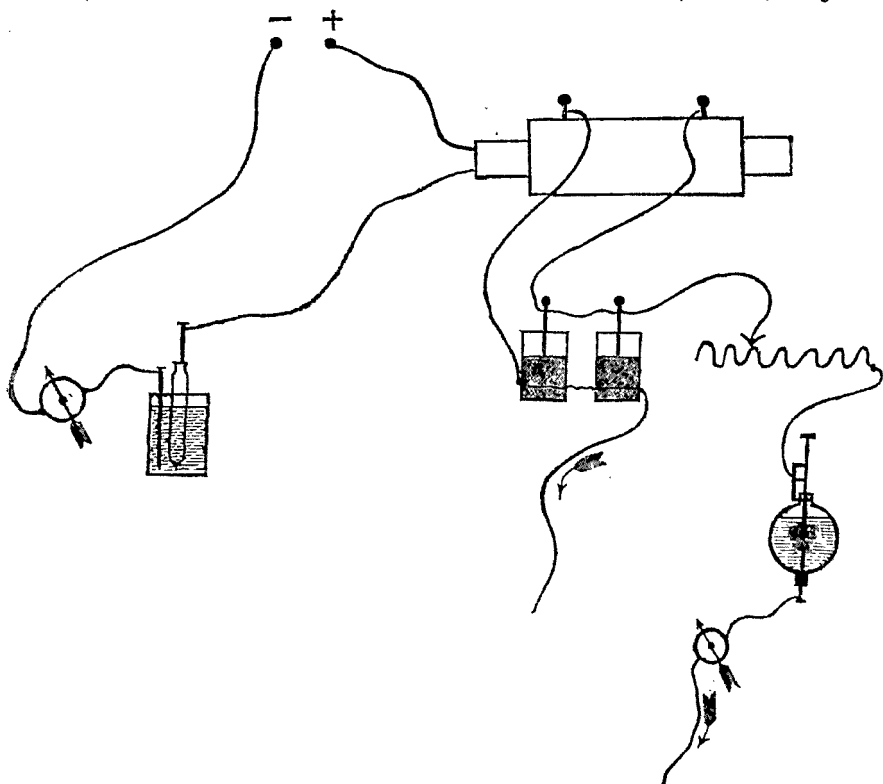


Рис. № 5.

ренняя обкладка лейденскихъ банокъ сообщается посредствомъ провода съ однимъ изъ электродовъ изъ распыляемаго металла, внѣшняя же съ землею. Съ землею же соединяется и другой электродъ распылительнаго аппарата, каковымъ можетъ служить съ удобствомъ шарообразный приборъ, описанный на стр. 44.

б) *Растворитель и условія работы.*

Распыленіе описываемымъ способомъ особенно удобно при полученіи органозолей, но можетъ съ успѣхомъ примѣняться и для приготовления гидрозолей. Изъ органическихъ растворителей наиболѣе пригодными являются вещества жирнаго ряда, такъ какъ ароматическія соединенія все же довольно сильно обугливаются даже при этомъ методѣ. Всего удобнѣе пользоваться алифатическими высшими спир-

тамп, такъ какъ низшіе, съ одной стороны, могутъ образовывать алкогольаты, съ другой же, по своей гигроскопичности не примѣнны для распыленія щелочныхъ металловъ. Высшіе алкоголи, начиная съ амилового, обладаютъ способностью нѣсколько обугливаться, что заставляеть остановиться главнымъ образомъ на пропиловомъ и бутиловымъ спиртахъ. Хорошими растворителями являются, далѣе, кетоны, альдегиды, эфиры, хлороформъ.

Наиболѣе прочными золи получаютъся при работѣ при низкихъ температурахъ.

Стабилизирующимъ же образомъ дѣйствуетъ прибавка къ растворителю во время распыленія мало диссоціированныхъ электролитовъ. Эти электролиты должны быть выбраны такъ, чтобы они обладали большимъ катиономъ или аниономъ соотвѣтственно тому получается ли отрицательно или положительно заряженный коллоидъ. Кромѣ того, іонъ, противоположно заряженный коллоидальнымъ частицамъ, долженъ имѣть меньшую скорость переноса, нежели имѣющій съ ними одноименный зарядъ. Весьма удобно къ этерозолямъ прибавлять нѣсколько капель монобромбензола.

Коллоидальные растворы различныхъ металловъ обладаютъ различной окраской и неодинаковой степенью прочности. Здѣсь приводится сокращенная таблица Svedberg'a нѣкоторыхъ свойствъ коллоидальныхъ растворовъ:

Металлы.	Цвѣтъ въ проходящемъ свѣтѣ.	Цвѣтъ въ отраженномъ свѣтѣ.	Прочность.
Цинкъ.	Бурокрасный.	Сѣрочерный.	Неогран.
Кадмій.	Бурый.	Сѣрочерный.	Неогран.
Ртуть.	Краснобурый.	Сѣрый.	1—2 часа.
Мѣдь.	Черный съ зеленоватымъ оттѣнк.	Синечерный.	20 часовъ.
Серебро.	Зеленоватобурый.	Черный.	24 часа.
Золото.	Темнофіолетовый.	Черный.	28 часовъ.
Олово.	Бурокрасный.	Сѣрый.	Неогран.
Свинець.	Бурый.	Черный.	Неогран.

#### 40. Этерозоли щелочныхъ металловъ.

Распыленіе щелочныхъ металловъ должно вестись съ особыми предосторожностями въ атмосферѣ индифферент-

наго газа, напр., водорода. Поэтому и приборъ, въ которомъ происходитъ самое распыленіе, долженъ быть сконструированъ совершенно иначе.

Въ маленькую круглодонную колбочку съ длиннымъ горломъ (Рис. 6). наливается чистый, сухой эфиръ, приблизительно до половины ея шарообразной части, и вставляется трубка изъ тугоплавнаго стекла, доходящая почти до дна колбы. Въ верхней конецъ этой трубки впаяны двѣ платиновыя проволоки, которыя, проходя по внутренней поверхности ея, впаяны въ стекло на нижнемъ концѣ. Этотъ конецъ запаянъ и снабженъ нѣсколькими отверстиями, черезъ которыя эфиръ изъ колбы поступаетъ внутрь трубки. Горло колбы для устраненія доступа воздуха соединяется съ трубкой посредствомъ отръзка каучука или шлифа.

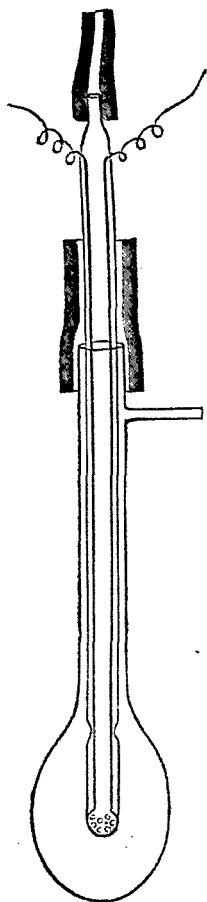


Рис. № 6.

Эфиръ, служащій дисперзійной средой, очищается такъ же, какъ то дѣлается въ органической химіи для полученія магній-органическихъ соединений. Сначала эфиръ взбалтываютъ для удаленія содержащагося въ немъ спирта разъ пять въ дѣлительной воронкѣ съ водою и затѣмъ высушиваютъ, оставляя на сутки съ большимъ количествомъ хлористаго кальція. Если бы при этомъ весь хлористый кальцій расплылся, то, сливъ съ него эфиръ, оставляютъ его стоять съ новой порціей хлористаго кальція. Эту операцію продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока хлористый кальцій не будетъ болѣе расплываться.

Остатки влажности удаляютъ изъ высушенномъ такимъ образомъ эфира посредствомъ металлическаго натрія, который вводятъ въ склянку съ эфиромъ въ видѣ проволоки. Склянка, въ которой производится эта окончательная просушка, должна быть хорошо закрыта пробкой, несущей большую трубку съ сухимъ хлористымъ кальціемъ. Пероксиды удаляются обработкой эфира ртутью или амальгамой натрія. Очищен-

ный такимъ путемъ эфиръ полезно перегнать надъ металлическимъ натріемъ.

Работа получения этерозоля натрія ведется слѣдующимъ образомъ. Въ описанную выше колбочку наливается эфиръ, а въ трубку кладутся кусочки металлическаго натрія, нарѣзанные подъ эфиромъ. Толщина слоя кусочковъ натрія должна быть въ трубкѣ въ 0,5—2 сант. Этотъ аппаратъ соединяется посредствомъ каучука съ трубкой В (рис. 7), наполненной кусками ѣдкаго калия, которая въ свою очередь при посредствѣ Т-образной трубки А соединяется съ промывной склянкой съ крѣпкой сѣрной кислотой S и, далѣе, съ аппаратомъ для получения водорода. И или съ газометромъ, содержащимъ этотъ газъ. Третій конецъ Т-образной трубки А соединяется, во-первыхъ, съ обратно поставленной промывной склянкой (пустой), во - вторыхъ, съ промывной склянкой съ сѣрной кислотой и, наконецъ, съ колбой для отсасыванія и водоструйнымъ насосомъ.

Прежде всего, выкачавши воздухъ изъ аппарата, пропускаютъ черезъ него въ теченіе  $\frac{1}{2}$ —5 часовъ водородъ, при чемъ для свободнаго выхода его изъ расшилительнаго прибора

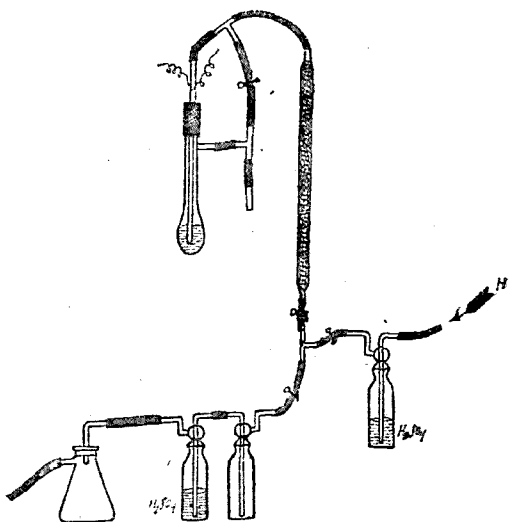


Рис. № 7.

между каучукомъ и трубкой В, содержащей натрій, вставляется кусокъ проволоки С. Если внутренняя трубка пришлифована къ колбѣ, то послѣдняя несетъ въ верхней части горла боковую трубку, закрываемую посредствомъ каучука и винтового зажима.

Когда пропусканіе водорода закончено, и весь воздухъ вытѣсненъ изъ аппарата, проволоку С вынимаютъ (или запираютъ винтовой зажимъ), всасываютъ насосомъ такое количество эфиръ въ трубку В чтобы весь натрій находился подъ эфиромъ, и соединяютъ верхніе концы пла-

тиновыхъ проволокъ съ источникомъ электричества. (Расположеніе остальныхъ аппаратовъ такое же, какъ то было описано выше). Тотчасъ же начинается перескакиваніе искръ между кусками натрія и образованіе коллоидальнаго раствора. Если бы при замыканіи тока искры, не появились то надо во время работы слегка постукивать аппаратъ.

При полученіи этерозолей калия и литія необходимо сильно охлаждать аппаратъ. Въ случаѣ литія, удѣльно болѣе легкаго, нежели эфиръ, и потому въ немъ всплывающаго, пользуются соотвѣтственно измѣненнымъ приборомъ.

Окраска этерозолей щелочныхъ металловъ измѣняется съ возрастаніемъ атомнаго вѣса элемента, переходя отъ цвѣтовъ съ короткими волнами въ цвѣта съ длинными волнами. Въ ту же сторону происходитъ смѣщеніе окраски при увеличеніи размѣровъ коллоидальныхъ частицъ, при начинающейся коагуляціи.

Металлы.	Окраска золя, содержащаго малыя частицы.	Окраска золя, содержащаго большія частицы.
Литій.	Бурый.	Бурый.
Натрій.	Пурпуровый, фіолетов.	Спіній.
Калій.	Синій.	Синезеленый.
Рубидій.	Зеленоватосиній.	Зеленоватый.
Цезій.	Синезеленый.	Зеленоватосѣрый.

#### 41. Изобутилкалькозоль сѣры.

Для полученія алькозолей веществъ, имѣющихъ весьма малую электропроводность, употребляется аппаратъ, изображенный на рис. 8. Въ стеклянной воронкѣ помѣщается хорошо подходящій къ ней алюминіевый конусъ, служащій въ одно и то же время и сосудомъ для распыленія, и электродомъ. Къ краю этого конуса припаяна алюминіевая проволока, посредствомъ которой приборъ соединяется съ однимъ изъ полюсовъ источника электричества. Другимъ электродомъ служитъ алюминіевая прово-

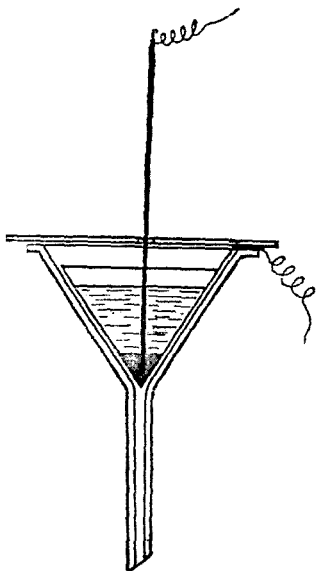


Рис. № 8.

лока, погружающаяся своимъ концомъ въ порошокъ подлежащаго распыленію тѣла, напр., сѣры, насыщеннымъ небольшимъ слоемъ въ алюминіевый конусъ. Поверхъ сѣры наливается изобутиловый алкоголь и устанавливается перескакиваніе искръ между обоими электродами. Если бы во время работы прекратилось перескакиваніе искръ, то слѣдуетъ вновь вызвать его передвиганіемъ вертикальнаго электрода вверхъ или внизъ.

При помощи этого прибора удается приготовить органо-золи сѣры, фосфора, окисей ртути, мѣди и др.

#### 42. Гидрозоли сѣры, селена и теллура по Müller'у.

(E. Müller u. R. Lucas, Z. f. Elektroch. 11, 521—525, 1905; E. Müller u. R. Nowkowski Ber. d. deut. chem. Ges. 38, 3779—3781, 1905; Z. f. Elektroch. 11, 931—936, 1905; E. Müller, Z. f. Elektroch. 11, 701—702, 1905.).

На платиновой пластинкѣ, служащей катодомъ, расплавляютъ немного сѣры или селена и, послѣ затвердѣванія ихъ, погружаютъ электродъ въ ванночку съ чистою дистиллиро-ванной водою. (Рис. 9). Въ небольшомъ разстояніи отъ кадота помѣщаютъ платиновую проволоку, которую соединяютъ съ положительнымъ полюсомъ источника постоянного тока до 220 вольтъ напряженія. Тотчасъ же по замыканіи тока съ мѣста соприкосновенія сплавленнаго вещества съ платиновой пластинкой начинаютъ итти токи коллоидальнаго раствора. Черезъ часъ получается молочно-бѣлая жидкость, сильно пахнущая сѣроводородомъ, въ случаѣ сѣры, и розовая при дисперзироваіи селена.

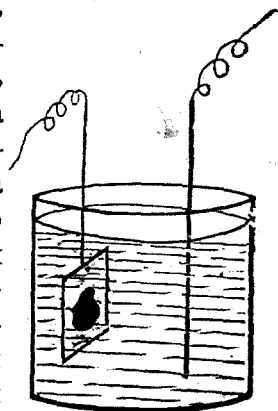


Рис. № 9.

Такъ какъ электропроводность теллура выше, нежели таковая селена и сѣры, то обстановка опыта полученія его гидрозоля нѣсколько измѣняется. Катодомъ служитъ палочка теллура, подвѣшенная въ ваннѣ на платиновой проволокѣ. Разстояніе между электродами можетъ быть доведено до 5 сантиметровъ. Уже при 4 вольтахъ образуется коллоидальный растворъ теллура.

## С. Г Е Л И.

### 43. Гидрогель желатины.

Для приготовления гидрогеля желатины определенной концентрации отвшенное количество ея кладется на  $\frac{1}{2}$  часа въ дистиллированную воду. Послѣ этого набухшую желатину растворяютъ въ желаемомъ количествѣ воды, при нагрѣваніи на водяной банѣ до  $40^{\circ}$ — $50^{\circ}$ . Полученный такимъ образомъ золь, постепенно остывая, превращается въ гель. Системы изъ желатины и воды, въ зависимости отъ относительнаго содержанія обоихъ веществъ, могутъ быть различной степени вязкости отъ легко текучихъ зольей до твердыхъ самостоятельно сохраняющихъ свою форму гелей. Уже 0,5%-ные золи застываютъ въ твердые гели.

Продажные сорта желатины рѣдко бываютъ достаточно чисты. Поэтому, если желатина назначается для болѣе или менѣе тонкой и точной работы, она должна быть очищена отъ этихъ загрязненій. Растворимыя въ водѣ примѣси удаляются долгимъ промываніемъ желатины въ текущей водѣ, твердыя же, суспендированныя загрязненія отфильтровываются. Но обычная фильтрація при большой вязкости растворовъ желатины является операціей очень затруднительной и не приводитъ обычно къ цѣли. Поэтому фильтрацію зольей желатины производятъ черезъ пористыя глиняныя перегородки подъ давленіемъ. Наиболѣе удобнымъ аппаратомъ можно считать представленный на рис. 10. Колба Рикал'я герметически закрывается каучуковой пробкой, черезъ которую про-

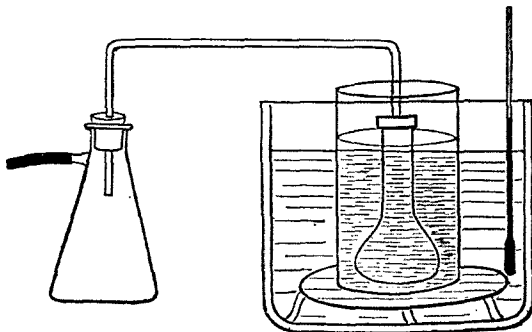


Рис. № 10.

ходитъ стеклянная трубка, соединяющаяся посредствомъ толстостѣннаго каучука съ колбой для отсасыванія В, которая въ свою очередь присоединена къ водоструйному разрѣжающему насосу.

Между насосомъ и колбой В, какъ это дѣлается всегда, включается другая предохранительная, колба для отсасыванія,



поставленная обратно, колба Рикал'я погружается въ стаканъ съ растворомъ желатинны, нагрѣваемый на водяной банѣ (стаканъ удобнѣе весь погрузить въ горячую воду). Стаканъ долженъ быть выбранъ по возможности узкій и высокій, чтобы глиняная колба была погружена какъ можно глубже въ растворъ желатинны. Когда все готово, насосъ приводятъ въ дѣйствіе, регулируя его работу такъ, чтобы желатина медленно фильтровалась изъ стакана въ колбу. Когда глиняная колба наполнится чистымъ растворомъ желатинны, этотъ послѣдній начинаетъ перетекать по трубкѣ въ колбу для фильтраціи В.

#### 44. Гель оловянной кислоты.

Полученіе геля оловянной кислоты было уже описано на стр. 20, опытъ № 30. Кромѣ того, этотъ гель можетъ быть приготовленъ осажденіемъ золь оловянной кислоты минимальными количествами кислотъ или же посредствомъ выпариванія ея коллоидальнаго раствора. При коагуляціи электролитами образуется хлопьевидный гель, при испареніи же золь застываетъ въ просвѣчивающую, стеклообразную массу, весьма похожую по виду на гель кремневой кислоты. Вполнѣ высохшій гель оловянной кислоты не можетъ быть пептизированъ.

#### 45. Гидрогель кремневой кислоты.

(Th. Graham, пит. ст.)

1. 100 куб. сант. 25%-наго растворимаго натроннаго стекла разбавляются водою до 300 куб. сант. и вливаются понемногу при очень хорошемъ перемѣшиваніи въ 33 куб. сант. крѣпкой, дымящей соляной кислоты, при чемъ смѣсь разогрѣвается и постепенно мутнѣетъ. Къ полученному раствору прибавляютъ еще 9 куб. сант. растворимаго стекла, разбавленнаго водою въ отношеніи 1:6, и отфильтровываютъ могущій образоваться осадокъ. Затѣмъ 300 куб. сант. этого фильтрата осторожно смѣшиваются съ 120 куб. сант. растворимаго стекла, разбавленнаго также въ отношеніи 1:6. Подъ конецъ работы вся масса затвердѣваетъ въ однообразный, стекловидный гель. Хорошо приготовленный гель не долженъ имѣть молочно-бѣлаго цвѣта и содержать неоднородныхъ съ остальною массою хлопьевъ.

2. Къ 30 куб. сант. крѣпкой соляной кислоты медленно при тщательномъ помѣшиваніи стеклянной палочкой приливаютъ 170 куб. сант. 10%-наго натроннаго растворимаго стекла. Къ полученной смѣси, которая не должна содержать коагулировавшихъ хлопьевъ, приливаютъ еще 75 куб. сант. вдвое разбавленнаго водою того же 10%-наго раствора растворимаго стекла и совершенно прозрачную, однородную жидкость оставляютъ стоять въ покоѣ.

Черезъ нѣсколько часовъ жидкость начинаетъ постепенно мутнѣть, часовъ же черезъ 30 начинается коагуляція, идущая настолько медленно, что ее можно считать законченной лишь дней черезъ 8. Дней черезъ пять гель кремневой кислоты, приготовленный въ тонкостѣнномъ стаканѣ, приобретаетъ замѣчательное свойство издавать при легкомъ ударѣ звукъ, хотя и не громкій, но совершенно напоминающій звонъ колокола. Спустя нѣкоторое, болѣе или менѣе долгое, время изъ геля выдѣляется часть воды, онъ получаетъ трещины, отстаетъ отъ стѣнокъ стакана и утрачиваетъ способность звучать. Гель кремневой кислоты представляетъ собою прозрачную, однородную, стеклообразную массу, обладающую ясной опалепенціей.

Въ гидрогель кремневой кислоты вода можетъ быть замѣнена посредствомъ другихъ растворителей. Такъ, напр., для полученія алькогеля кладутъ куски гидрогеля кремневой кислоты въ абсолютный спиртъ, который, вытѣсняя воду, постепенно становится на ея мѣсто. Смѣняя нѣсколько разъ спиртъ, можно совершенно удалить изъ геля всю воду. Глицерогель получается подобнымъ же способомъ.

#### 46. Гель малоновокислаго барія.

(Fr. Flade, Z. f. anorg. Ch. 82, 174).

Сначала готовятъ нормальный растворъ гидрата окиси барія и двунормальный растворъ малоновой кислоты въ метиловомъ спиртѣ. Для растворенія барита его кипятятъ съ древеснымъ спиртомъ съ обратнымъ холодильникомъ. Далѣе, берутъ 5 куб. сант. раствора малоновой кислоты и 20 куб. сант. барита и прибавляютъ къ нимъ такія количества глицерина уд. вѣса 1,23, чтобы въ обоихъ растворахъ содержалось его 7,5 куб. сант. Чтобы удалить образующіеся при этомъ въ жидкостяхъ пузырьки, ихъ остав-

ляютъ стоять на нѣкоторое время въ вакуумѣ. Послѣ этого растворы смѣшиваютъ другъ съ другомъ, при чемъ сразу или спустя нѣкоторое время образуется гель малоновокислаго барія  $\text{BaC}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  въ количествѣ до 1,3 гр.

## ЧАСТЬ II.

### Свойства коллоидальныхъ системъ.

#### 47. Опредѣленіе знака заряда коллоидальныхъ частицъ. (A. Coehn, Z. f. Elektroch, 15, 653, 1909).

Для опредѣленія знака заряда коллоидальныхъ частицъ пользуются приборомъ, изображенномъ на рис. 11. Обѣ вѣтви U-образной трубки А, раздѣленная на миллиметры по длинѣ, снабжены кранами В, В, ширина хода которыхъ равна внутреннему діаметру трубки А. Примѣненіе подобныхъ крановъ необходимо по той причинѣ, что при меньшемъ діаметрѣ ихъ по сравненію съ внутреннею шириною трубки коллоидальный растворъ поступаетъ изъ воронки С въ воду, налитую въ обѣ вѣтви аппарата, тонкою, высоко поднимающеюся струею, слѣдствіемъ чего будетъ смѣшеніе гидрозоль съ водою; при широкихъ же кранахъ поверхность раздѣла воды и коллоидального раствора рѣзко обозначена. Внизу къ аппарату припаяна длинная, тонкая трубка D, снабженная краномъ E и несущая на верхнемъ концѣ воронку С.

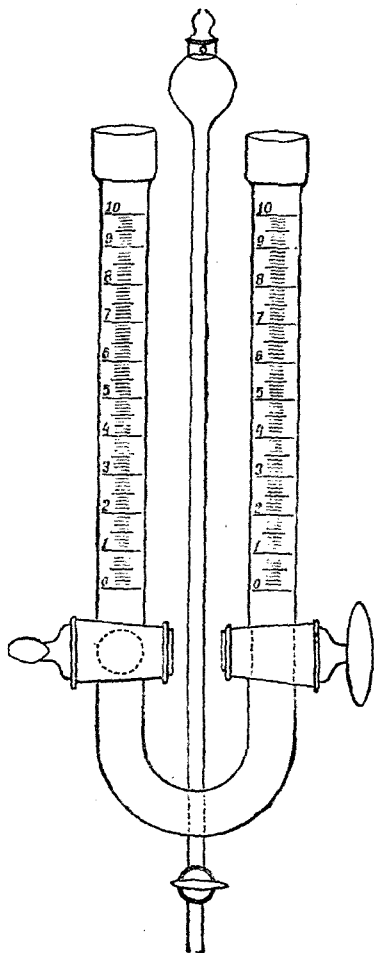


Рис. № 11.

Тщательно промытый аппаратъ наполняютъ черезъ воронку С коллоидальнымъ раст-

воромъ при всѣхъ открытыхъ кранахъ. Когда золь заполнить нижнюю часть прибора и немного выступить въ оба колѣна трубки А изъ широкихъ крановъ, эти послѣдніе закрываютъ, закрываютъ и кранъ Е на тонкой трубкѣ и затѣмъ наполняютъ воронку до верху коллоидальнымъ растворомъ. Закрывъ воронку пробкой Н такъ, чтобы отверстія въ пробкѣ и горлѣ воронки а и б не совпадали, выливаютъ коллоидальный растворъ изъ обѣихъ вѣтвей U-образной трубки и тщательно споласкиваютъ ихъ нѣсколько разъ водою. Послѣ этого аппаратъ укрѣпляется въ штативѣ вертикально; это положеніе должно быть по возможности точно соблюдено. Вслѣдъ за этимъ въ оба колѣна аппарата наливаютъ до одного и того же дѣленія, напр., до 5, очень чистую (электролитическую) воду. Когда все готово, осторожно и одновременно, избѣгая встряхиванія прибора, вполнѣ открываютъ оба широкихъ крана В.

Повернувъ пробку Н такъ, чтобы отверстія въ ней и горлѣ воронки совпали, осторожно и понемногу открываютъ кранъ Е, впуская коллоидальный растворъ въ оба колѣна прибора. Когда вода (не смѣшавшаяся съ золью) поднимется настолько, что нѣсколько вступитъ въ расширения F, F, кранъ Е закрываютъ, вставляютъ въ обѣ вѣтви трубки электроды (приготовленіе ихъ см. „Приложеніе“ стр. 155 № 9) и пропускаютъ постоянный токъ въ 60—70 вольтъ. Черезъ нѣкоторое время замѣчаютъ направленіе переноса коллоидального раствора, откуда и опредѣляется знакъ заряда ультрамикронъ. Для этого опыта можно воспользоваться, напр., гидрозолью золота или сѣрнистаго мышьяка. До нѣ-

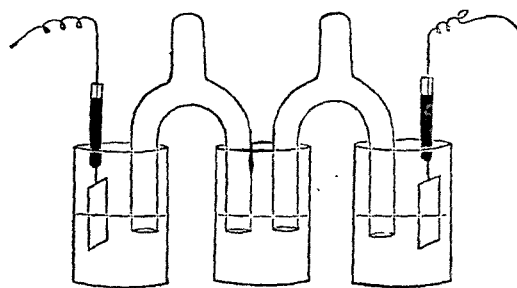


Рис. № 12.

которой степени можно судить и о скорости переноса, точное же опредѣленіе его дѣ-

ляется такъ, какъ то описано въ курсахъ физической — и электрохиміи.

2. Въмѣсто описаннаго аппарата, можно для той же цѣли пользоваться слѣдующимъ болѣе простымъ приспособ-

содержать дистиллированную воду съ погруженными въ нее платиновыми электродами, а С — коллоидальный растворъ, вставляются стеклянныя трубки D и E, также заполненныя водою. Пропуская токъ, наблюдаютъ направленіе переноса коллоидального раствора.

З. Н. Vechhold сконструировалъ аппаратъ (Рис. 13), состоящій изъ двухъ стеклянныхъ колоколовъ, соединенныхъ между собою трубкою.

Къ этой послѣдней припаяна еще небольшая открытая трубочка, позволяющая свободно расширяться нагреваемому токомъ коллоидальному раствору.

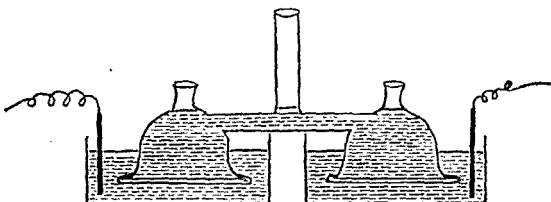


Рис. № 13.

Оба колокола затягиваются снизу полупроницаемой перегородкой и погружаются въ двѣ кристаллизационныя чашки съ водою. Коллоидальный растворъ наливается въ оба колокола и горизонтальную трубку, электроды же помѣщаются въ обоихъ кристаллизаторахъ.

## Коагуляція.

Коагуляція отъ дѣйствія электролитовъ.

### 48. Коагуляція гидрозолей золота.

Къ нѣкоторому количеству гидрозолѣ золота чисто-краснаго цвѣта, налитому въ узкій бокалъ, для того, чтобы легче можно было наблюдать перемѣну окраски, приливаютъ немного 10%-наго раствора хлористаго натрія и быстро перемѣшиваютъ. Тотчасъ же цвѣтъ коллоидального раствора золота начинаетъ мѣняться, постепенно переходя черезъ различныя отѣнки фіолетоваго цвѣта въ синій. Это и есть коагуляція, состоящая въ соединеніи ультрамикронновъ между собою въ большіе агрегаты. Перемѣна цвѣта раствора есть внѣшній признакъ происходящей внутри жидкости агрегации частицъ. Ростъ частицъ при коагуляціи обычно идетъ такъ далеко, что спустя нѣкоторое время онѣ достигаютъ размѣровъ частицъ грубыхъ

суспензій и выпадають въ осадокъ. Но, надо помнить, явленія осажденія и коагуляціи, связанныя другъ съ другомъ, какъ слѣдствіе съ причиной, не представляютъ одного явленія: возможна коагуляція, приводящая къ столь малымъ частицамъ, которыя остаются взвѣшенными въ жидкости. Коагуляція вызывается дѣйствіемъ весьма малаго по сравненію съ объемомъ осаждаемаго коллоида количествомъ электролитовъ.

Коагуляція идетъ настолько быстро, что обгоняетъ реакцію, могущую протекать между прибавляемымъ электролитомъ и дисперзированной фазой. Такъ, при дѣйствіи ціанистаго калия, который является очень хорошимъ растворителемъ золота, сначала наступаетъ перемѣна красной окраски его гидрозоль въ фіолетовую и синюю, т. е. коагуляція, и только послѣ этого постепенно происходитъ обезцвѣчиваніе раствора вслѣдствіе растворенія золота въ ціанистомъ калии. Этотъ опытъ лучше дѣлать съ концентрированными растворами коллоидальнаго золота, такъ какъ въ слабыхъ очень трудно слѣдить за перемѣной окраски. (О концентрованіи золей золота см. стр. 75). Осадокъ коагулировавшаго золота необратимъ.

#### 49. Коагуляція сѣрнистаго мышьяка и др.

При дѣйствіи электролитовъ на золи сѣрнистаго мышьяка, сѣрнистой сурьмы и другихъ необратимыхъ коллоидовъ наступаетъ коагуляція, болѣе или менѣе скоро влекущая за собою осажденіе дисперзированной фазы. Опыты въ этихъ случаяхъ производятся такъ же, какъ то было описано выше.

#### 50. Правило значности.

(Schulze, J. f. pr. Ch. (2) 25, 431, 1881; 27, 320, 1883; Hardy, Proc. Roy. Soc. London. 66, 110, 1899. Z. f. phys. Ch. 33, 385, 1900).

Ультрамикроны несутъ опредѣленные по величинѣ и знаку заряды, присутствіемъ которыхъ, между прочимъ, объясняется прочность коллоидальныхъ растворовъ. Нейтрализація этихъ зарядовъ, давая возможность частицамъ соединиться между собою, вызываетъ коагуляцію. Такъ какъ коллоидальныя частицы различныхъ золей заряжены

или положительно, или отрицательно, то при разрядѣ ихъ электролитами главную роль играютъ соответственно аніоны или катионы. Такъ, гидрозоль золота, ультрамикроны котораго несутъ отрицательный зарядъ, коагулируютъ отъ дѣйствія катионовъ, тогда какъ роль аніоновъ при этомъ незначительна. Полная коагуляція золя будетъ достигнута, конечно, лишь тогда, когда количество электричества, введеннаго съ даннымъ электролитомъ, будетъ достаточно для нейтрализаціи зарядовъ всѣхъ коллоидальныхъ частицъ. Отсюда слѣдуетъ, что коагулирующее дѣйствіе электролита должно возрастать съ повышеніемъ его концентраціи и значности его дѣйствующихъ іоновъ. Иными словами, для коагулированія одного и того же объема даннаго коллоида должно быть примѣнено тѣмъ меньшее количество электролита, чѣмъ выше значность дѣйствующихъ іоновъ. Совершенно точной пропорціональности здѣсь не существуетъ, имѣется много уклоненій, но все же законность настолько ясна, что можетъ быть весьма легко наблюдаема.

Для опыта воспользуемся гидрозолемъ сѣрнистаго мышьяка (ч. 1, стр. 30. № 24), (10 куб. сант. мышьяковистой кислоты: 100 куб. сант. воды). Въ три высокіе бокала наливаютъ по 25 куб. сант. гидрозоль сѣрнистаго мышьяка, и къ нему при помѣшиваніи приливаютъ по 50 куб. сант. слѣдующихъ растворовъ:

въ 1-й растворъ	15 гр.	хлорист. натрія	въ 1000 куб. сант. воды,
во 2-й	0,5	барія	„ 1000 „ „ „
въ 3-й	0,05	алюмин.	„ 1000 „ „ „

Не смотря на весьма большую разницу въ количествахъ прибавленныхъ въ каждый изъ бокаловъ электролитовъ, эффектъ во всѣхъ трехъ случаяхъ будетъ одинъ и тотъ же, коагуляція всюду протекаетъ одинаково быстро.

Въ другіе три бокала, содержащіе по 25 куб. сант. того же коллоидальнаго раствора сѣрнистаго мышьяка, прибавляютъ по 5 куб. сант. 1%-ныхъ растворовъ тѣхъ же солей. Въ бокалѣ съ хлористымъ алюминіемъ полная коагуляція наступаетъ моментально; въ бокалѣ съ хлористымъ баріемъ появляется болѣе или менѣе сильная муть, и только спустя нѣкоторое время выпадаетъ осадокъ; наконецъ, въ растворѣ, къ которому былъ прибавленъ хлористый натрій, не происходитъ никакихъ измѣненій.

## 51. Коагуляція коллоидовъ коллоидами.

(W. Biltz. Ber. d. deut. chem. Ges. 37, 1095, 1904)..

Разряженіе коллоидальныхъ частицъ можетъ быть про-  
изведено не только электролитами, но и противоположно  
заряженными коллоидами. Для полной коагуляціи обоихъ  
коллоидовъ они должны быть смѣшаны въ такихъ отноше-  
ніяхъ, чтобы они нацѣло разрядили другъ друга. Если это не  
соблюдено, то коагулируетъ лишь дѣйствительно разрядив-  
шаяся часть коллоидальныхъ частицъ, избытокъ же одного  
изъ коллоидовъ, не разряженный противоположнымъ заря-  
домъ ультрачастицъ другого коллоида, остается въ растворѣ  
безъ измѣненія. Если, далѣе, количество одного изъ смѣш-  
ваемыхъ коллоидовъ значительно превышаетъ количество  
другого, то коагуляція можетъ совершенно не наступить,  
такъ какъ коллоидъ, находящійся въ избыткѣ, перезаряжаетъ  
всѣ ультрамикроны другого зольа. Слѣдовательно, лишь при  
извѣстныхъ количественныхъ отношеніяхъ обоихъ зольей на-  
ступаетъ полное осажденіе всѣхъ ихъ частицъ, достигается,  
такъ называемый, „optimum“ коагуляціи, въ обѣ стороны отъ  
котораго количество осадка постепенно измѣняется, при  
чемъ въ растворѣ съ одной стороны остается болѣе одного,  
съ другой—другого коллоида. Вдали отъ optimum'a осажде-  
нія совсѣмъ не наблюдается.

Весьма удобно это явленіе прослѣдить на коллоидальныхъ  
смѣсяхъ золота и окиси желѣза, при чемъ послѣдняя  
должна быть хорошо діализована.

Въ стаканчики или маленькіе, высокіе цилиндрическіе  
бокалы наливаютъ слѣдующіе объемы гидрозольа золота и  
окиси желѣза и хорошо перемѣшиваютъ:

Золото . . . . .	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Окись желѣза . .	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Золото . . . . .	9,2	9,4	9,6	9,8	10	куб. сант.				
Окись желѣза. .	0,8	0,6	0,4	0,2	0	куб. сант.				

Наблюдаютъ разницу въ осажденіи въ разныхъ бокалахъ  
и устанавливаютъ optimum коагуляціи.



## З а щ и т а.

(E. v. Meyer u. A. Lottermoser. J. f. pr. Ch. (2) 56, 241, 1897.  
C. A. Lobry de Bruyn. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 19, 236, 1900.  
Lottermoser, A. „Ueber anorg. Kolloide“ p. 50).

Одно изъ основныхъ отличій обратимыхъ коллоидовъ отъ необратимыхъ есть отношеніе ихъ къ электролитамъ: тогда какъ первые мало чувствительны къ солямъ легкихъ металловъ и осаждаются лишь очень большими ихъ количествами, вторые, напротивъ, чрезвычайно легко коагулируютъ отъ самыхъ малыхъ прибавокъ электролитовъ. Но эта особенность необратимыхъ коллоидовъ замѣчательнымъ образомъ измѣняется отъ прибавленія къ ихъ солямъ даже весьма малыхъ количествъ растворовъ обратимыхъ коллоидовъ: необратимые коллоиды, сохраняя всѣ свои свойства, утрачиваютъ лишь способность осаждаться отъ дѣйствія электролитовъ и становятся обратимыми. Это дѣйствіе обратимыхъ коллоидовъ, не позволяющее электролитамъ вызывать коагуляцію необратимыхъ, носитъ названіе „защиты“.

### 52. Защита золота посредствомъ желатины.

Желатина является однимъ изъ наиболѣе сильно защищающихъ коллоидовъ. И другіе обратимые коллоиды оказываютъ это же дѣйствіе, но по силѣ всѣ они уступаютъ желатинѣ.

Самая защита производится слѣдующимъ образомъ: 0,1 gr. сухой желатины, набухавшей въ теченіе  $\frac{1}{2}$  часа въ водѣ, растворяютъ при нагрѣваніи въ небольшомъ количествѣ воды и полученный растворъ прибавляютъ къ 100 куб. сант. гидрозолѣ золота, хорошо перемѣшиваютъ и нагрѣваютъ минутъ 20 на водяной банѣ до 40°—50°. Этимъ гидрозоль золота защищается отъ дѣйствія электролитовъ: даже отъ прибавки большихъ количествъ раствора поваренной соли онъ не коагулируетъ и не измѣняетъ своей красной окраски.

Конечно, чрезвычайно сильная защита можетъ быть прекрасно наблюдаема почти непосредственно вслѣдъ за

смѣшеніемъ желатины съ гидрозолемъ золота, но для того, чтобы вполне использовать всю защитительную способность желатины, необходимо поступать описаннымъ способомъ.

Отультрафильтрованное защищенное коллоидальное золото легко и нацѣло растворимо въ горячей водѣ.

### 53. Золотое число.

R. Zsigmondy. Z. f. analyt. Ch. 40, 697—719, 1901; R. Zsigmondy u. Fr. Schulz, Hofm. Btr. 3, 137—160, 1902).

Чтобы произвести полную защиту, необходимо соблюдать извѣстныя количественныя соотношенія между защищающимъ и защищаемымъ коллоидами. Поэтому то и должно быть опредѣлено для каждаго коллоида то количество его, которое необходимо для полной защиты даннаго объема гидрозоя. Это количество обратимаго коллоида получило названіе „золотого числа“. Точнѣе: *золотымъ числомъ называется то количество миллиграммовъ защищающаго коллоида, которое только что не хватаетъ для защиты 10 куб. сант. чисто-краснаго раствора золота отъ дѣйствія 1 куб. сант. 10%-наго раствора хлористаго натрія.* Для опредѣленія золотого числа пользуются гидрозолемъ золота, полученнымъ возстановленіемъ формальдегидомъ. Этотъ золь долженъ быть чисто-краснымъ и имѣть въ отраженномъ свѣтѣ легкую буроватую опалесценцію. Такіе коллоидальные растворы содержатъ субмикроны отъ 20 $\mu$  до 30 $\mu$ .

Въ 3 маленькихъ стаканчика (желательно изъ іенскаго стекла) наливаютъ измѣняющіяся количества 0,1%-наго, или даже 0,01%-наго раствора желатины, напр.: въ первый—0,01, во второй—0,1, въ третій—1 куб. сант. Къ этимъ растворамъ прибавляютъ изъ пипетки по 10 куб. сант. коллоидальнаго раствора золота, хорошо перемѣшиваютъ и выжидаютъ минуты 3, такъ какъ процессъ защиты не протекаетъ моментально. Послѣ этого въ каждый изъ стаканчиковъ приливаютъ изъ пипетки по 1 куб. сант. 10%-наго раствора хлористаго натрія и замѣчаютъ, въ какомъ именно стаканчикѣ наступила перемѣна окраски, и въ какомъ ея не произошло. Нужно весьма точно опредѣлять перемѣну окраски: уже ничтожный фіолетовый оттѣнокъ

говорить за наступление коагуляции и, следовательно, за не полную защиту. Поэтому полезно имѣть контрольный стаканчикъ съ растворомъ золота въ который не прибавляется ни желатины, ни хлористаго натрія. Допустимъ для примѣра, что лишь въ первомъ стаканчикѣ произошла перемѣна окраски, въ двухъ же другихъ растворъ остался, какъ и раньше, чисто-краснымъ. Изъ этого заключаемъ, что золотое число испытуемой желатины заключается между количествами миллиграммовъ ея, содержащихся въ первомъ и третьемъ стаканѣ, т. е. между 0,1 и 0,01. (если былъ взятъ 0,1%-ный растворъ желатины). Для болѣе точной установки золотого числа берутъ новую серію стаканчиковъ съ измѣняющимися количествами раствора желатины, но такими, которыя заключались бы между 0,1 и 0,01 миллиграммами ея, и снова опредѣляютъ описаннымъ способомъ золотое число. Суживая постепенно границы, между которыми заключается золотое число, можно опредѣлить его съ достаточной степенью точности. Золотое число будетъ заключаться между количествами миллиграммовъ желатины, находящимися въ двухъ рядомъ стоящихъ стаканчикахъ, изъ которыхъ въ одномъ произошла, а въ другомъ не произошла перемѣна окраски. Удобно при опредѣленіи золотого числа итти постепенно или отъ низшихъ концентрацій къ высшимъ, или наоборотъ, но такъ, чтобы каждый разъ ближайшая большая концентрація въ опредѣленное число разъ превышала ближайшую меньшую.

Если испытуемый коллоидъ самъ вызываетъ коагуляцію, то это обычно указываетъ на содержаніе въ немъ электролитовъ.

Золотое число выражается или количествомъ миллиграммовъ защищающаго коллоида, или, что удобнѣе, обратнымъ числомъ.

Коллоиды по силѣ ихъ защитительной способности раздѣляются на классы. Ниже приведены золотыя числа наиболѣе важныхъ защитительныхъ коллоидовъ (см. 64 стр.).

При опредѣленіи золотого числа слѣдуетъ брать свѣжеприготовленный растворъ защищающаго коллоида, такъ какъ съ теченіемъ времени, вслѣдствіе различныхъ протекающихъ въ немъ процессовъ, постепенно падаетъ его защитительная способность.

КОЛЛОИДЫ.	Золотое число.	Обратная величина.	Классъ.
Желатина . . . . .	0,005—0,01	200—100	I
Казеинъ . . . . .	0,01	100	
Протальбиновокислый натрій . . . . .	0,03—0,08	33,3—12,5	II
Лизальбиновокислый натрій . . . . .	0,02—0,06	50,0—16,7	
Гумми-арабикъ . . . . .	0,15—0,25	6,7—4,0	
Гумми-арабикъ плохія сорта . . . . .	0,4—0,5	2,5—2,0	
Оленновокислый натрій . . . . .	0,4—1,0	2,5—1,0	
Трагантъ . . . . .	около 2,0	около 5,0	III
Декстринь . . . . .	6,0—12	0,17—0,08	
Картофельный крахмалъ . . . . .	10—20	0,1—0,05	
Картофельный крахмалъ . . . . .	около 25	около 0,04	
Коллоидальная кремневая кислота . . . . .	$\infty$	0	IV
Старая оловянная кислота . . . . .	$\infty$	0	

Другіе факторы коагуляціи.

Кромѣ дѣйствія электролитовъ существуетъ еще цѣлый рядъ способовъ вызвать коагуляцію коллоидальнаго раство-

ра. Большинство методовъ коагуляціи могутъ быть сведены или къ удаленію тѣмъ или инымъ способомъ растворителя, или же къ прямому разряду коллоидальныхъ частицъ. Такъ, съ одной стороны, коагуляція можетъ быть произведена выпариваніемъ и ультрафильтровываніемъ части растворителя, вымораживаніемъ его, центрифугированіемъ, которое, въ сущности есть также мѣстное концентрированіе и потому можетъ быть причислено къ той же группѣ явленій. Коагуляціи разрядомъ ультрачастицъ имѣетъ мѣсто при дѣйствіи лучей радія, при прямомъ разрядѣ на электродахъ. Здѣсь будутъ рассмотрѣны только нѣкоторые изъ указанныхъ способовъ коагуляціи, наиболѣе часто встрѣчающіеся въ коллоидально-химической практикѣ. Другіе же или слишкомъ рѣдки, какъ дѣйствіе лучей радія, или настолько хорошо извѣстны изъ практики въ другихъ областяхъ, что могутъ быть здѣсь опущены.

#### 54. Коагуляція выпариваніемъ.

Въ колбѣ на голомъ огнѣ кипятятъ нѣкоторыя количества гидрозолей золота или сѣрнистаго мышьяка. Сначала не происходитъ никакого глубокаго измѣненія: золи остаются прозрачны, только цвѣтъ ихъ становится интенсивнѣе. Но, когда будетъ достигнута извѣстный для даннаго раствора предѣлъ концентраціи, онъ нацѣло коагулируетъ, и его дисперзирванная фаза выпадаетъ въ осадокъ.

То же происходитъ и при постепенномъ испареніи растворителя при обыкновенной температурѣ.

#### 55. Коагуляція ультрафильтраціей.

При отфильтровываніи растворителя отъ дисперзированной фазы способомъ, указаннымъ въ III части этого руководства, ультрафильтраціей, также при переходѣ за извѣстный предѣлъ концентраціи наступаетъ коагуляція. Золото, напр., при этомъ сначала выдѣляется въ видѣ тонкихъ блестящихъ пленокъ какъ на свободной поверхности жидкости, такъ и на стѣнкахъ фильтра.

### 56. Коагуляція вымораживаніємъ.

Замораживая коллоидальный растворъ золота и затѣмъ снова его расплавляя, получаютъ все золото въ видѣ необратимаго осадка, не образующаго снова со своимъ растворителемъ гидрозоль.

### 57. Электролизъ недіализованнаго гидрозоль золота.

Въ аппаратъ Coehn'a (стр. 55) или же въ обыкновенную U-образную трубку наливается недіализованный растворъ коллоидального золота и подвергается электролизу при электродахъ, погруженныхъ прямо въ золь. При этомъ золото выдѣляется на анодѣ въ очень небольшомъ количествѣ, главная же масса его, перезаряжаясь у положительнаго электрода <sup>1)</sup>, отталкивается отъ него, струями стекаетъ внизъ трубки. Здѣсь при встрѣчѣ съ отрицательно заряженными ультрамикронами золота, двигающимися къ аноду, какъ тѣ, такъ и другія коллоидальныя частицы взаимно разряжаются и коагулируютъ, вслѣдствіе чего внизу трубки появляется синій слой.

### 58. Электролизъ діализованнаго гидрозоль золота.

При электролизѣ хорошо діализованнаго гидрозоль золота въ условіяхъ предшествующаго опыта оно выдѣляется на анодѣ въ видѣ чернаго порошка, при высыханіи пріобрѣтающаго золотой блескъ. Этотъ опытъ лучше производить съ концентрированными зольями.

Гидрозоль не долженъ содержать примѣсей защищающихъ коллоидовъ, такъ какъ въ ихъ присутствіи происходитъ лишь концентрированіе зольи у положительнаго полюса, но не осажденіе на немъ металла.

### 59. Коагуляція красокъ при электролизѣ.

Въ U-образной трубкѣ или кюветѣ съ плоско-параллельными стѣнками подвергаютъ дѣйствию тока водные растворы метилоранжа, конгоротъ или бензопурпурина, которые коагулируютъ въ области положительнаго полюса. При перемѣнѣ направленія тока образовавшіеся осадки растворяются.

<sup>1)</sup> J. Billitzer, Z. f., phys. Ch. 45, 307—330, 1903 J. C. Blake, Z. f., anorg. Ch. 39, 72—83, 1904.

## Оптическія свойства.

### 60. Опалесценція.

Хорошо приготовленные, высоко дисперзированные коллоидальные растворы должны быть совершенно прозрачны въ проходящемъ свѣтѣ, въ нихъ не должны быть замѣтны ни отдѣльныя плавающія частицы, ни общее помутнѣніе. Но въ отраженномъ свѣтѣ большинство изъ нихъ обладаетъ болѣе или менѣе сильной опалесценціей. Чтобы яснѣе видѣть измѣненія ея съ уменьшеніемъ степени дисперзности, бросаютъ яркій лучъ свѣта, напр., на рядъ коллоидальныхъ растворовъ золота различной степени дисперзности, приготовленныхъ по зародышевому методу, и наблюдаютъ опалесценцію этихъ растворовъ. Какъ зародышевый растворъ, такъ и тѣ золи, которые получены съ большимъ количествомъ зародышеваго золота, не имѣютъ опалесценціи. Впрочемъ, интенсивность опалесценціи зависитъ и отъ силы свѣта освѣщающаго источника.

### 61. Явленіе Tyndall'я.

Гораздо болѣе чувствительнымъ методомъ констатирования гетерогенности коллоидальныхъ растворовъ является наблюденія луча Tyndall'я. Въ темной комнатѣ, въ кювету, съ плоскопараллельными стѣнками, содержащую золь, пропускается тонкій пучекъ яркаго свѣта, напр., солнечнаго или отъ дуговой лампы. Лучъ въ коллоидальномъ растворѣ ясно видимъ на всемъ своемъ протяженіи внутри жидкости, становясь тѣмъ ярче, чѣмъ ниже степень дисперзаности золя, при одной и той же интенсивности источника свѣта (Рис. 14). (Точную законность см. въ учебникахъ коллоид. химіи; законъ Rayleigh'я).

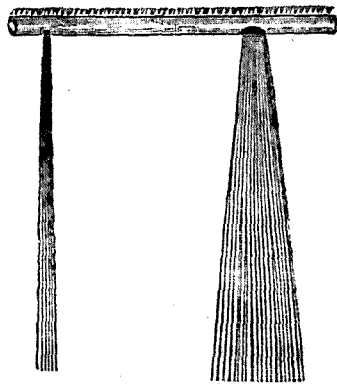


Рис. № 14.

Свѣтъ, разсѣиваемый коллоидальными частицами, поляризованъ. Если между источникомъ свѣта и кюветой помѣстить призму Николя, то при вращеніи ея можно наблюдать попеременное и постепенное затуханіе и появленіе луча.

Отдѣленіе дисперзированной фазы отъ растворителя.

Какъ слѣдствіе высокой степени раздробленности дисперзированной фазы коллоидальныхъ растворовъ есть невозможность отдѣлить ее посредствомъ обычной фильтраціи отъ дисперзионной среды. Для раздѣленія обѣихъ фазъ пользуются ультрафильтраціей, о которой подробнѣе сказано въ III части. Но обычная фильтрація часто примѣняется для характеристики того или другого коллоидальнаго раствора.

## 62. Фильтрація.

Гидрозоли золота или сѣрнистаго мышьяка различныхъ степеней дисперзности отъ совершенно прозрачныхъ, не опалесцирующихъ, до мутныхъ даже въ проходящемъ свѣтѣ, пробуютъ фильтровать черезъ обыкновенный бумажный фильтръ (лучше изъ очень чистой бумаги, напр., количественный). Тогда какъ настоящіе золи проходятъ сквозь фильтръ, не оставляя на немъ рѣшительно никакого остатка, низко дисперзированные, уже съ частично протекшею коагуляціей, почти ставшіе тонкой суспензіей, растворы при фильтраціи покрываютъ фильтръ болѣе или менѣе значительнымъ налетомъ; настоящія же суспензіи отфильтровываются нацѣло отъ взвѣшенныхъ въ нихъ частицъ.

Диффузія и осмотическое давленіе.

## 63. Диффузія.

Экспериментальное опредѣленіе скорости диффузіи коллоидовъ не можетъ найти мѣста въ элементарномъ практикѣ, такъ какъ сопряжено съ цѣлымъ рядомъ затрудненій и требуетъ для точнаго проведенія обстановки, не всегда доступной въ лабораторіи, назначенной для студенческихъ работъ. Поэтому мы и ограничимся здѣсь лишь самыми общими замѣчаніями и приведеніемъ главнѣйшей литературы, къ которой мы и отсылаемъ желающихъ ближе познакомиться съ даннымъ вопросомъ.

Опытъ производится слѣдующимъ образомъ. Въ высокій цилиндръ содержащій чистый растворитель, очень осторожно наливается посредствомъ пипетки, опущенной до дна, исследуемый коллоидальный растворъ. Приливаніе этого по-



слѣдующаго должно быть сдѣлано настолько осторожно, чтобы не произошло смѣшенія его съ растворителемъ. Сосудъ оставляютъ стоять въ помѣщеніи съ постоянной температурой на болѣе или менѣе долгое время (отъ нѣсколькихъ часовъ до многихъ дней) и затѣмъ осторожно отбираютъ изъ него послѣдовательно одинъ за другимъ нѣсколько слоевъ жидкости одинаковой толщины и дѣлаютъ опредѣленіе количествъ протиффундировавшаго въ нихъ вещества. Изъ этихъ данныхъ и вычисляютъ коэффициентъ диффузіи по формулѣ:

$$dq = -ks \frac{du}{dx} dt,$$

гдѣ  $dq$ —количество вещества, проходящее въ теченіе времени  $dt$  по вертикальному направленію снизу вверхъ черезъ площадь  $s$ ;  $x$ —разстоянія между слоями жидкости,  $k$ —коэффициентъ диффузіи;  $du$  — количество вещества въ единицѣ объема. Отрицательный знакъ показываетъ, что передвиженіе происходитъ въ сторону низшей концентраціи.

Подробности интересующіеся найдутъ въ слѣдующихъ работахъ.

Th. Graham. Phil. Transact. 1861, 138—224; Ann. 121, 1—77. 1862.

Stefan. Wien. Sitz. Ber. 79, 161, 1879.

Scheffer. Z. f. phys. Ch. 2, 390, 1888.

Arrhenius. Z. f. phys. Ch. 10, 51, 1892.

Arrhenius. Immunochemie p. 17, 1907.

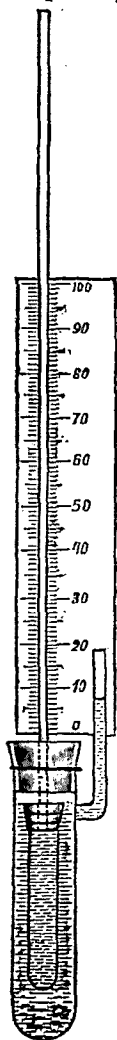
Herzog. Z. f. Elektroch. 13, 533, 1907.

#### 64. Осмотическое давленіе.

Для опредѣленія осмотическаго давленія употребляется слѣдующій рядъ приборовъ. Одинъ, хотя и наиболѣе простой по устройству, но примѣнимый во многихъ случаяхъ, представленъ на рис. 15.

Этотъ осмометръ состоитъ изъ широкой пробирки А, въ верхней части которой припаяна трубка В меньшаго діаметра. Въ пробирку наливаютъ воду, ультрафильтратъ или другой растворитель, смотря по дисперзіонной средѣ того золя, осмотическое давленіе котораго имѣютъ въ виду опре-

дѣлать, настолько, чтобы жидкость стояла выше края пробирки. Длинный, узкій мѣшочекъ изъ коллодіума В (приготовление такихъ мѣшковъ см. III ч. стр. 88) осторожно надѣваютъ на резиновую пробку съ проходящею сквозь нее тонкою стеклянною (лучше изъ іенскаго стекла) трубкою до 30 сант. длиною и не болѣе трехъ миллиметровъ въ діаметрѣ, привязываютъ резиновымъ шнуркомъ и наполняютъ коллоидальнымъ растворомъ такъ, какъ это описано при аппаратѣ Malfitano въ III части на стр. 92.



Часть жидкости послѣ наполненія выжимаютъ изъ трубки С, сдавливая слегка мѣшечекъ. Растворъ долженъ едва подниматься надъ пробкой. Необходимо слѣдить, чтобы въ коллодіонномъ мѣшечкѣ не оставалось воздуха. Удаленіе этого послѣдняго достигается выжиманіемъ части жидкости въ тонкую трубку (всѣ подробности о работѣ съ аппаратами, имѣющими части изъ коллодіума, занимающіеся найдутъ въ III части при описаніи діализа и ультрафильтраціи). Когда все готово, коллодіонный мѣшокъ, держа его вертикально, погружаютъ въ пробирку А (при чемъ часть жидкости изъ нея выливается) и плотно закрываютъ пробирку пробкой. Если при этомъ жидкость слишкомъ сильно поднимется въ боковой трубкѣ В, то надо часть ея отсосать пипеткой: уровень жидкости въ этой трубкѣ долженъ на 1—2 сантиметра быть выше пробки. Въ пробиркѣ подъ пробкою не должно оставаться пузырьковъ воздуха. Впрочемъ, это послѣднее совершенно исключено, если коллодіонный мѣшокъ погружаютъ въ пробирку, наполненную жидкостью выше края. Послѣ этого

Рис. № 15. на тонкую трубку надѣваютъ осмометрическую шкалу (см. „Приложеніе“ стр. 157, № 11), ставятъ аппаратъ вертикально въ термостатъ и наблюдаютъ осмотическое давленіе.

Конечно, осмотическое давленіе можетъ быть опредѣляемо и при комнатной, но не измѣняющейся во все время опыта, температурѣ, но удобнѣе вести работу въ термостатѣ. Чтобы тотчасъ же по погруженіи осмометра въ термо-

стать можно было начать наблюдение, что совершенно необходимо во многих случаях, такъ какъ очень часто осмотическое давленіе, достигнувъ быстро своего maximum'a, вдругъ начинаетъ падать, необходимо предварительно нагрѣть какъ коллоидальный растворъ, такъ и жидкость въ пробиркѣ до температуры воды въ термостатѣ. Для этой цѣли пробирку А съ жидкостью устанавливаютъ до составленія прибора въ термостатѣ, мѣшокъ же съ коллоидальнымъ растворомъ, уже присоединенный къ осмометрической трубкѣ С, погружаютъ въ широкую пробирку съ тѣмъ же коллоидальнымъ растворомъ и ставятъ термостатъ. Спустя нѣкоторое время, когда температура жидкости въ пробиркѣ А и коллоидального раствора въ мѣшкѣ В сдѣлается равной температурѣ воды въ термостатѣ, приборъ составляютъ, какъ сказано, и опредѣляютъ осмотическое давленіе.

Это давленіе отсчитывается по разницѣ уровней въ трубкахъ В и С. Чтобы опредѣлить maximum давленія, надо тщательно слѣдить за его повышеніемъ записывая показанія прибора черезъ болѣе или менѣе короткіе промежутки времени, смотря по быстротѣ поднятія жидкости въ осмометрической трубкѣ.

Когда давленіе сдѣлается постояннымъ, провѣряютъ правильность опредѣленія. Для этого часть дисперзионной среды отфильтровываютъ изъ мѣшка во внѣшнюю жидкость, что достигается помощью аппарата, представленнаго на рис. 16. Онъ состоитъ изъ двухъ колонокъ, употребляе-

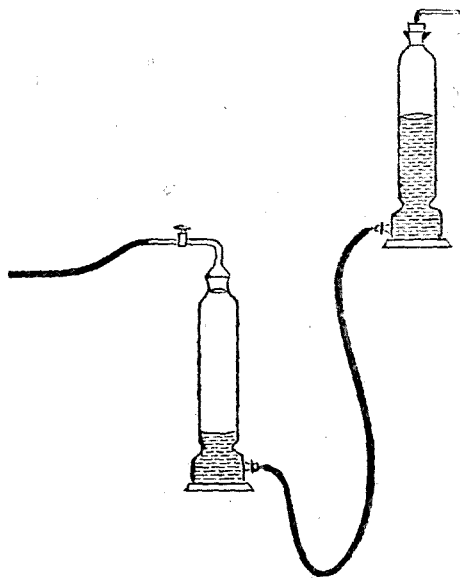


Рис. № 16.

мыхъ для просушки и очистки газовъ, соединенныхъ такъ, какъ это показано на рисункѣ. Поднимая колонку А вверхъ, при всѣхъ открытыхъ кранахъ, переводятъ въ цилиндръ В

всю налитую въ приборъ воду, закрываютъ кранъ а и цилиндръ В ставятъ выше цилиндра А. Каучукъ С соединяютъ съ открытой частью осмометрической трубки С и осторожно открываютъ кранъ а. Тогда вода, перетекая изъ верхней колонки въ нижнюю, повышаетъ давленіе внутри осмометра и заставляеть часть дисперзіонной жидкости профильтроваться черезъ стѣнки мѣшка во внѣшнюю жидкость, въ пробирку А. Послѣ этого кранъ а закрываютъ и очень осторожно снимаютъ каучукъ съ осмометрической трубки. Если послѣ этого давленіе въ осмометрѣ повысится до прежняго уровня, то наблюденное осмотическое давленіе было правильнымъ.

Нужно крайне внимательно и осторожно вести повышение давленія въ осмометрѣ. Часто, открывая сразу слишкомъ сильно кранъ а, можно вогнать воздухъ изъ осмометрической трубки въ коллоидный мѣшокъ, а это повлечетъ за собою неудачу опыта. Если бы это случилось, необходимо разобрать аппаратъ, снова вытѣснить воздухъ изъ мембраны и приступить лишь тогда къ новому опредѣленію осмотического давленія.

Для опыта очень хорошо пользоваться діализованнымъ растворомъ коллоидальной окиси желѣза. Гидрозоли золота не даютъ постояннаго давленія. Оно мѣняется вслѣдствіе различныхъ причинъ.

Что касается жидкости, относительно которой слѣдуетъ вести опредѣленіе осмотического давленія, то, понятно, слѣдуетъ выбирать ее какъ разъ такую же по составу, какъ дисперзіонная среда коллоида. Если онъ очень хорошо діализованъ и не содержитъ электролитовъ, то въ пробирку А наливается чистая вода, если же есть основаніе предполагать, что въ немъ содержатся тѣ или другіе кристаллоиды, то они должны и при томъ въ той же концентраціи присутствовать и во внѣшней жидкости. Поэтому часто ведутъ опредѣленіе осмотического давленія золью относительно ихъ ультрафильтрата.

Набуханіе и потеря гелями дисперзіонной среды.

#### 66. Набуханіе.

Въ рядъ небольшихъ стаканчиковъ или баночекъ съ пробками, въ случаѣ легко улетающихъ жидкостей,

кладуть небольшія количества различныхъ веществъ и наблюдаютъ набуханіе и сопровождающія его явленія.

Въ воду кладутъ желатину, агарь-агарь, гумми-арабикъ, кусокъ каучуковой трубки; въ спиртъ помѣщаютъ желатину; каучукъ—въ сѣроуглеродъ, бензолъ, хлороформъ.

Желатина, набухая въ водѣ при обыкновенной температурѣ, не растворяется въ ней, гумми-арабикъ же растворяется; набухшая желатина даетъ золь только при нагреваніи съ водою. Слѣдуетъ обратить вниманіе на эти явленія и продѣлать соотвѣтствующіе опыты.

### 67. Потеря гелемъ растворителя.

Въ гелѣ одна жидкость можетъ быть замѣнена другою. Но для даннаго геля не всякая жидкость можетъ произвести замѣну содержащагося уже въ немъ растворителя. Случается, что дисперзійная среда удаляется изъ геля при погруженіи его въ извѣстный растворитель, но этотъ послѣдній не адсорбируется веществомъ геля, не становится на мѣсто вытѣсненной жидкости.

Листокъ набухшей желатины или кусочки ея гидрогеля кладутъ въ винный спиртъ: спустя нѣкоторое время желатина совершенно высыхаетъ.

### 68. Кольца Liesegang'a и образованіе мембранъ.

R. E. Liesegang, „Ueber chemische Reaktionen in Gallerten“, Düsseldorf, 1898).

Скорость диффузій въ геляхъ иная, нежели въ жидкостяхъ, почему при реакціяхъ въ геляхъ наблюдаются явленія, не имѣющія мѣста въ растворахъ.

Опытъ I. Приготавливаютъ 2%-ный растворъ чистой желатины и дѣлятъ его на три порціи. Первую смѣшиваютъ съ растворомъ азотнокислаго серебра, вторую съ растворомъ двуххромовокислаго калия, къ третьей ничего не прибавляютъ.

Въ высокій и узкій цилиндръ или пробирку наливаютъ на одну ея треть желатину, содержащую двуххромовокислый калий, стараясь не испачкать при этомъ стѣнокъ сосуда, лежащихъ выше слоя желатины. Когда желатина застынетъ,

поверхъ ея наливають чистой желатины слоемъ толщиною въ 1—2 сантиметра. Послѣ застыванія и этого слоя, на него наливають желатину съ азотнокислымъ серебромъ.

Растворенныя соли медленно диффундируютъ въ чистую желатину, и въ томъ мѣстѣ, гдѣ онѣ встрѣтятся, образуется пленка хромовокислаго серебра. Положеніе пленки ближе къ тому или другому концу зависитъ отъ скорости диффузіи и концентраціи обоихъ кристаллоидовъ.

Можно для подобныхъ же опытовъ пользоваться и другими солями, дающими осадки другъ съ другомъ.

Опытъ 2. Совершенно иную картину получаютъ въ томъ случаѣ, когда одно изъ веществъ равномерно распределено по всей массѣ геля, другое же диффундируетъ въ него.

Приготовляютъ растворъ желатины изъ 2 гр. ея въ 60 куб. сант. воды и хорошо смѣшиваютъ его еще горячимъ съ 0,06 гр. двухромовокислаго калия, раствореннаго въ возможно маломъ количествѣ воды. Эта смѣсь тонкимъ слоемъ разливается въ чашки Петри. Давши ей застыть (но не высохнуть!), на средину геля помѣщаютъ небольшую каплю 10%-наго (или даже 80%-наго) раствора азотнокислаго серебра. Открытыя чашки ставятъ въ эксиккаторъ съ водою. Черезъ 24 часа вокругъ капли образуются правильно расположенныя кольца осадка хромово-кислаго серебра. Хорошо удавшіеся препараты можно сохранить, для чего, удаливъ каплю жидкости съ поверхности геля фильтровальною бумажкой, даютъ гелю высохнуть.

Этотъ опытъ, произведенный въ пробиркѣ, даетъ не кольца, а слои хромово-кислаго серебра, тѣсно расположенные близко къ раствору серебра и отстоящіе другъ отъ друга все на большія разстоянія по мѣрѣ удаленія отъ раствора серебра.

Въ пробирку наливають приведенный выше растворъ желатины, служацій двухромово-кислымъ калий, настолько, чтобы 2—3 сантиметра въ пробиркѣ оставались свободными. Когда желатина застынетъ, на поверхность ея наливають тонкимъ слоемъ растворъ серебра и оставляютъ покойно стоять на сутки.

## 68. Катализъ.

Коллоидальные растворы металловъ, напр., платины, являются хорошими катализаторами.

Приготавливаютъ гидрозоль платины распыленіемъ по Bredig'у и прибавляютъ небольшое количество его къ 3%-ному раствору перекиси водорода: начинается сильное выдѣленіе кислорода. Но это каталитическое дѣйствіе коллоидальныхъ металловъ можетъ быть уничтожено или ослаблено „отравленіемъ“ ихъ. Къ перекиси водорода въ пробиркахъ прибавляютъ по немногу растворовъ сулемы, ціанистаго калия, сѣрнистаго аммонія и затѣмъ во всѣ вливаютъ коллоидальную платину. Выдѣленіе кислорода идетъ очень слабо или даже совершенно не происходитъ.

### Концентрированіе коллоидальныхъ растворовъ.

Золи необратимыхъ коллоидовъ бываютъ обычно очень низко концентрированными. Но до извѣстнаго предѣла можно различными способами повысить содержаніе въ нихъ дисперзированной фазы.

## 69. Концентрированіе выпариваніемъ.

Концентрированіе выпариваніемъ производится кипяченіемъ раствора на голомъ огнѣ. Гидрозоли золота такимъ путемъ могутъ быть сконцентрированы вдвое, иногда даже и болѣе. Другіе золи, смотря по ихъ природѣ, удается сконцентрировать въ большей или меньшей степени.

Концентрированные золи, вообще говоря, менѣе прочны, нежели слабые, и при храненіи легче коагулируютъ. Часто при попыткахъ сконцентрировать золь выше извѣстнаго предѣла онъ нацѣло коагулируетъ.

## 70. Концентрированіе ультрафильтраціей.

Одинъ изъ весьма удобныхъ способовъ концентрированія коллоидальныхъ растворовъ, особенно, когда золь не выдерживаетъ нагрѣванія, есть концентрированіе посредствомъ ультрафильтраціи. О самомъ методѣ подробно будетъ сказано въ III части настоящаго руководства, здѣсь же замѣтимъ, что для указанной цѣли всего удобнѣе пользоваться аппаратами Zsigmondy и Malfitano.

Коллоидальный растворъ необратимаго, незащищеннаго коллоида не должно концентрировать выше пзвѣстнаго предѣла, такъ какъ влѣдъ за тѣмъ уже наступаетъ коагуляція; тѣмъ болѣе не слѣдуетъ нацѣло отфильтровывать всю жидкость отъ дисперзировааннаго тѣла. Ультрафильтрація до суха допустима лишь при обратимыхъ или защищенныхъ необратимыхъ коллоидахъ, когда послѣдующимъ раствореніемъ въ дисперзійной средѣ отультрафильтрованного остатка можно получить прежній золь желаемой степени крѣпости. При этихъ послѣднихъ коллоидахъ отфильтровываніе до суха имѣетъ то преимущество, что осадокъ на ультрафильтрѣ можетъ быть до растворенія основательно промытъ. Такимъ образомъ можно удалить кристаллоидныя примѣси.

### 71. Способъ Zsigmondy.

(R. Zsigmondy. K. Z. XIII. 105).

Zsigmondy въ 1913 году предложилъ новый способъ концентрированія, состоящій въ томъ, что къ гидрозолу приливаютъ въ избыткѣ такой растворитель, въ которомъ отчасти растворима дисперзійная среда золя. Тогда наступаетъ перераспредѣленіе растворителей, и вода поглощается подходяще выбранной жидкостью въ большемъ количествѣ, нежели сама растворяетъ эту послѣднюю, слѣдствиемъ чего и будетъ обѣднѣніе золя растворителемъ.

а) *Концентрированіе сѣрнистаго мышьяка.* 20 куб. сант. 0,075% гидрозоль сѣрнистаго мышьяка смѣшиваютъ въ градуированномъ цилиндрѣ съ пробкою съ 50 куб. сант. абсолютнаго спирта, прибавляютъ 10—20 куб. сант. эфира и взбалтываютъ. Полученную однородную прозрачную жидкость доливаютъ эфиромъ до 140-го дѣленія цилиндра и снова сильно взбалтываютъ. По отстаиваніи объемъ гидрозоль сокращается до 8 куб. сант.

б) *Концентрированіе золота.* Въ градуированный цилиндръ съ пробкой наливаютъ 20 куб. сант. зародышеваго раствора золота и смѣшиваютъ его съ 20 куб. сант. абсолютнаго алкоголя и 10 куб. сант. эфира. Хорошо взболтавъ, доливаютъ эфиромъ до 100—140 дѣленія. Послѣ отстаиванія получаютъ болѣе концентрированный растворъ золота, занимающій меньшій объемъ.



## Адсорбція.

### 72. Адсорбція золота.

Въ качествѣ тѣлъ, прекрасно адсорбирующихъ золото изъ его коллоидальнаго раствора, могутъ служить сѣрно-кислый барій, гидраты алюминія, желѣза и другія вещества. Всѣ эти тѣла въ удобномъ для наблюденія адсорбціи видѣ прпготовляются осажденіемъ ихъ изъ растворовъ подходяще выбранными реактивами.

Полученные осадки должны быть тщательно промыты водою, чтобы оставшіеся при нихъ электролиты не вызвали коагуляціи адсорбируемой дисперзированной фазы.

Совершенно чистыми они разбалтываются въ водѣ и прибавляются къ раствору поглощаемого вещества.

Примѣръ. Гидратъ окиси алюминія осаждается посредствомъ амміака изъ раствора соли алюминія, отфильтровывается, тщательно промывается горячею водою и по возможности малымъ количествомъ воды смывается въ стеклянный цилиндръ или колбу съ пробкой. Къ этому осадку приливаютъ нѣкоторое количество гидрозолѣ золота и энергично взбалтываютъ нѣсколько минутъ. Послѣ этого все содержимое цилиндра выливаютъ на фильтръ и получаютъ совершенно прозрачный, безцвѣтный фильтратъ, осадокъ же гидрата окиси алюминія на фильтрѣ приобретаетъ розовую окраску.

Совершенно такъ же производится адсорбированіе золота сѣрно-кислымъ баріемъ и другими тѣлами.

### 73. Адсорбція красокъ.

Коллоидально растворенныя краски, какъ-то, малахитовая зелень, фуксинъ и др. легко поглощаются изъ ихъ водныхъ растворовъ животнымъ углемъ. Тонкая суспензія кармина прекрасно адсорбируется гидратомъ окиси алюминія. Самый опытъ адсорбированія производится такъ же, какъ то описано въ опытѣ № 72.

Адсорбціей же объясняются описанные ранѣе опыты приготвленія Кассіева пурпура и его аналоговъ, коагуляція коллоидовъ коллоидами, защита и пр.

## ЧАСТЬ III.

Главнѣйшіе методы изслѣдованія коллоидальныхъ системъ.

## А. Діализъ.

Коллоидальные растворы, приготовленные тѣмъ или другимъ способомъ, рѣдко бываютъ достаточно чисты: они содержатъ электролиты, присутствовавшіе при реакціи, избытокъ восстановителя и продукты происшедшей реакціи. Почти совершенно свободными отъ примѣсей можно считать лишь золи, полученные распыленіемъ по Bredig'у и Svedberg'у. Эти примѣси обычно сильно вліяютъ на свойства коллоидальныхъ системъ, почему и является необходимымъ ихъ удаленіе. Это достигается *діализомъ*, введеннымъ въ науку Th. Graham'омъ.

Діализъ основанъ на способности полупроницаемыхъ перепонокъ задерживать коллоиды и пропускать черезъ себя одни кристаллоиды. Если золь, содержащій большее или меньшее количество молекулярно - и іонно-диспергированныхъ веществъ, отдѣлить полупроницаемой мембраной отъ чистаго растворителя, то растворенныя вещества, стремясь выравнить свою концентрацію по всему объему жидкости, по обѣ стороны мембраны, начинаютъ давить на перепонку. Тѣ изъ нихъ, которыя по малымъ размѣрамъ ихъ частицъ способны проникнуть сквозь поры мембраны, безпрепятственно переходятъ въ чистый растворитель: таковыми будутъ іоны и молекулы кристаллоидно-растворенныхъ веществъ. Коллоидальные же частицы настолько велики, что не въ состояніи пройти черезъ перепонку въ чистый растворитель. Когда концентрація кристаллоидовъ сдѣлается одинаковой по ту и другую стороны мембраны, замѣняютъ отработавшій растворитель свѣжимъ. Этимъ нарушается равновѣсіе, кристаллоиды снова начинаютъ диффундировать въ чистый растворитель и выравниваютъ свою концентрацію по всему объему жидкости. Понятно, что въ результатъ концентрація молекулярныхъ веществъ въ растворѣ будетъ ниже, чѣмъ то было въ началѣ опыта. Перемѣняя такимъ

образомъ время отъ времени растворитель, можно понизить концентрацію кристаллоидовъ въ коллоидальномъ растворѣ практически до нуля.

Скорость діализа, кромѣ другихъ условій, зависитъ отъ разницы концентрацій по обѣимъ сторонамъ мембраны. Чѣмъ она значительнѣе, тѣмъ скорѣе будетъ итти діализъ. Отсюда ясно, что свѣжій растворитель только въ первое время будетъ заставлятъ кристаллоиды энергично диффундировать, по мѣрѣ же насыщенья его этими послѣдними скорость діализа должна постепенно падать. Этотъ фактъ требуетъ также возможно частой смѣны внѣшней жидкости.

Весьма важнымъ факторомъ, вліяющимъ на скорость діализа, является величина поверхности соприкосновенія золь съ чистымъ растворителемъ. Чѣмъ она больше, тѣмъ, конечно, быстрѣе будетъ протекать очистка коллоидальнаго раствора отъ кристаллоидныхъ примѣсей.

Діализъ ведется въ особыхъ приборахъ, называемыхъ *діализаторами*, конструкція которыхъ весьма различна и въ большей или меньшей степени полно отвѣчаетъ указаннымъ требованіямъ.

#### 74. Плавающий діализаторъ Graham'a.

(Th. Graham. цитир. статья).

Этотъ діализаторъ представляетъ собою эбонитовое кольцо (рис. 17), высотой въ 4—5 сантиметровъ, различнаго діаметра, смотря по количеству діализуемой жидкости, одна изъ сторонъ котораго затянута пергаментной бумагой (или пленкой изъ другого подходящаго матеріала см. № 78, стр. 84). Діализаторъ наполняютъ коллоидальнымъ растворомъ и пускаютъ плавать въ большой сосудъ съ водою или другой жидкостью, относительно которой ведется діализъ. Мѣняя черезъ извѣстные промежутки времени растворитель во внѣшнемъ сосудѣ, очищаютъ золь отъ примѣси кристаллоидовъ.

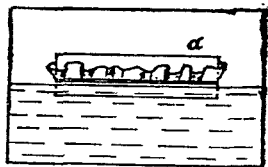


Рис. № 17.

Пользованіе плавающимъ діализаторомъ сопряжено съ чѣлымъ рядомъ неудобствъ и затрудненій. Часто приходится

расходовать весьма большія количества растворителя, чтобы достигнуть сколько нибудь хорошей очистки; необходимо часто смѣнять отработавшую жидкость во внѣшнемъ сосудѣ; діализъ въ этомъ аппаратѣ длится иногда цѣлыми недѣлями. Кромѣ того, вода изъ внѣшняго сосуда, проникая въ коллоидальный растворъ, разбавляетъ его, и объемъ жидкости въ діализаторѣ можетъ увеличиться настолько, что онъ тонетъ. Этому можно избѣжать, подставляя подъ кольцо діализатора во внѣшнемъ сосудѣ внутри жидкости стеклянный треугольникъ съ ножками, или какимъ нибудь способомъ подвѣшивая его. Діализаторъ не слѣдуетъ переполнять коллоидальнымъ растворомъ. Кольцо не должно погружаться въ жидкость глубже, чѣмъ на половину его высоты.

### 75. Діализаторъ со смѣняющейся жидкостью.

Чтобы избѣжать необходимости часто мѣнять растворитель во внѣшнемъ сосудѣ, чтобы постоянно поддерживать по возможности большую разницу концентрацій кристаллоидовъ во внѣшней и внутренней частяхъ діализатора, пользуются приборами съ постоянно текущей жидкостью. Рис. 18). Кольцо плавающего діализатора замѣнено здѣсь

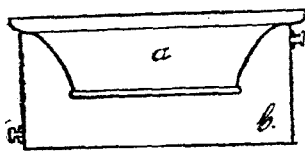


Рис. № 18.

стекляннымъ воронкообразнымъ сосудомъ, въ нижней своей части несущимъ мембрану, который кладется на края большой кристаллизационной чашки, играющей роль внѣшняго сосуда. Въ эту послѣднюю проведены двѣ трубки, по одной изъ которыхъ поступаетъ чистая жидкость, по другой — вытекаетъ отработавшій растворъ изъ аппарата. Хотя описанный приборъ и имѣетъ большія преимущества передъ плавающимъ діализаторомъ, но многіе изъ недостатковъ послѣдняго все же въ немъ не устранены. Для возможно полнаго и скорѣйшаго діализа необходимъ быстрый токъ растворителя, что сопряжено съ весьма большимъ расходомъ его. Кромѣ того, чистый растворитель смѣшивается съ уже обогащеннымъ электролитами, что, понятно, замедляетъ діализъ.

### 76. Звѣздчатый діализаторъ.

(R. Zsigmondy. K. Z. 8, 123, 1911). (R. Zsigmondy u. R. Heyer. Z. f. anorg. Ch. 68, 169, 1910).

Наиболѣе цѣлесообразнымъ, не имѣющимъ многихъ изъ указанныхъ недостатковъ, слѣдуетъ считать „звѣздчатый“ діализаторъ Zsigmondy и Heyer'a. (Рис. 19 и 20). Этотъ приборъ состоитъ изъ обычнаго діализатора D, накладываемаго

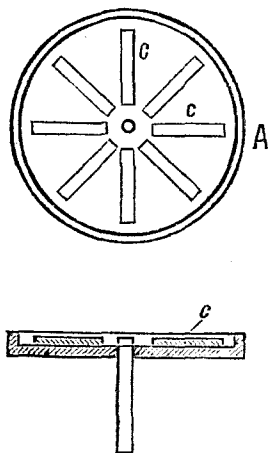


Рис. № 19.

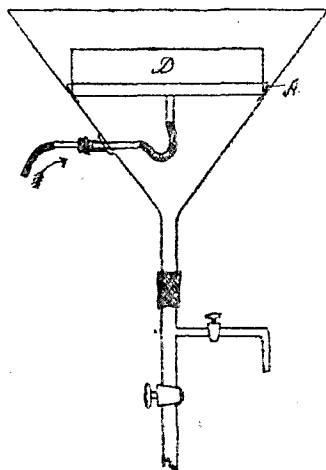


Рис. № 20.

на плоскую, миллиметра въ 3—4 глубину эбонитовую тарелку А. Въ центрѣ тарелки имѣется небольшое отверстіе, черезъ которое по трубкѣ В поступаетъ въ нее снизу вода. Тарелка внутри снабжена восемью тонкими направляющими пластинками С, начинающимися на нѣкоторомъ разстояніи отъ центральнаго отверстія и идущими радіально почти до самыхъ бортовъ тарелки. Эти направляющія имѣютъ толщину равную глубинѣ тарелки. Вода, вливающаяся снизу въ тарелку, распредѣляется тонкимъ слоемъ между направляющими и стекаетъ затѣмъ черезъ края тарелки въ воронку, въ которой помѣщается весь аппаратъ. Для большей равномерности вытеканія воды изъ тарелки въ различныхъ частяхъ ея, въ промежутки между направляющими кладутъ маленькія полоски фильтровальной бумаги такъ, чтобы половина каждой изъ нихъ погружалась въ жидкость въ тарелкѣ, другая же половина свѣшивалась бы наружу, за

края тарелки. Когда вода равномерно заполнит всю тарелку и медленно начнет стекать съ бумажекъ въ воронку, накладываютъ діализаторъ, стараясь, чтобы между нижней поверхностью его мембраны и жидкостью въ тарелкѣ не заключалось пузырьковъ воздуха. Кольцо должно быть положено аккуратно, такъ, чтобы оно точно совпадало съ тарелкой. Послѣ этого наливаютъ въ діализаторъ подлежащій діализу коллоидальный растворъ. Растворитель, напр., дистиллированная вода, поступаетъ въ діализаторъ изъ склянки, поставленной вверху, самотекомъ. Отработавшая жидкость изъ воронки стекаетъ черезъ кранъ Е въ раковину. Вода должна течь медленно, такъ, чтобы можно было считать вытекающія изъ крана капли. Кранъ F назначенъ для собиранія жидкости для испытанія ея на полноту діализа. Конечно, можно собирать эту воду и изъ крана Е, но, такъ какъ удобно установить весь аппаратъ неподвижно на одномъ опредѣленномъ мѣстѣ въ лабораторіи и отвести стокъ воды изъ воронки въ раковину посредствомъ трубки, то снабженіе прибора краномъ F очень облегчаетъ взятіе пробъ. Для этой цѣли кранъ Е закрываютъ, и, давши накопиться въ нижней части воронки нѣкоторому количеству жидкости, спускаютъ ее черезъ кранъ F въ подставленный сосудъ.

Малое количество жидкости, находящееся въ каждый данный моментъ въ соприкосновеніи съ мембраной, позволяетъ смѣнять ее настолько быстро, что концентрація прошедшаго въ нее кристаллоида будетъ крайне мала, и діализъ все время будетъ итти полнымъ ходомъ, почему продолжительность его весьма сокращается. вмѣстѣ съ тѣмъ и расходъ жидкости для діализа очень незначителенъ.

## 77. Діализъ малыхъ количествъ жидкости.

Если количество коллоидального раствора, подлежащаго діализу, незначительно, то пользуются нѣсколько иными приборами.

### а) Пергаментный мѣшокъ.

Открытый съ двухъ сторонъ пергаментный рукавъ наполняется коллоидальнымъ растворомъ (рис. 21) и погружается въ стаканъ съ водою. Концы мѣшка тѣмъ или другимъ способомъ закрѣпляются на краяхъ стакана. Только

нижняя, наполненная золемъ часть U-образно согнутаго мѣшка, погружается въ воду. Вода смѣняется, какъ при работѣ съ плавающимъ діализаторомъ.

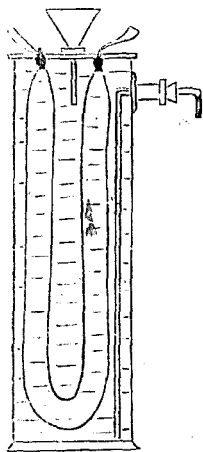


Рис. № 21.

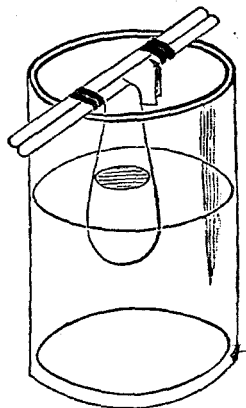


Рис. № 22.

в) *Рыбій пузырь*. Хорошимъ матеріаломъ въ качествѣ мембраны служить рыбій пузырь, который, наполняется золемъ и погружается въ растворитель. Укрѣпляютъ такіе мѣшки различно. Очень удобенъ способъ, предложенный Н. Вешхолдомъ. (*Die Kolloide in Biologie und Medizin.* 83, 1912). Открытый конецъ наполненнаго мѣшка зажимается между двумя стеклянными палочками, которыя связываются между собою кольцами, отрѣзками каучуковыхъ трубокъ. (Рис. 22).

с) *Пергаментныя гильзы*.

Діализъ очень малыхъ количествъ жидкости съ успѣхомъ производится въ особыхъ гильзахъ изъ пергаментной бумаги, имѣющихъ видъ маленькихъ пробирокъ. Такія гильзы имѣются въ продажѣ. (Schleicher & Schüll)

д) *Коллодіонныя мѣшки*.

Чрезвычайно удобны и даютъ превосходные результаты мѣшочки изъ коллодіума, которые долженъ научиться готовить самъ занимающійся. (См. № 78). Такой мѣшочекъ надѣвается или на стеклянную трубку съ расширеніемъ

(рис. 23), или на резиновую пробку, сквозь которую проходит стеклянная трубка. (Рис. 24). Въ первомъ случаѣ

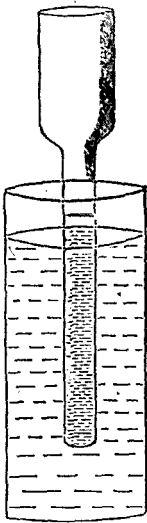


Рис. № 23.

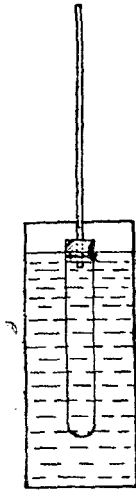


Рис. № 24.

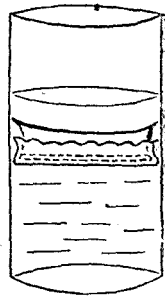


Рис. № 25.

коллоидальный растворъ прямо наливается въ мѣшокъ черезъ расширение стеклянной трубки, во второмъ наполненіе производится такъ, какъ это описано на стр. 94.

е) Часто для діализа пользуются маленькимъ приборомъ, напоминающимъ по формѣ діализаторъ съ текучей жидкостью (Рис. 25). Верхъ стеклянной банки на  $\frac{2}{3}$  отъ ея дна, аккуратно отрѣзываютъ. Горло банки затягиваютъ перепонкой, наполняютъ приготовленный такимъ образомъ діализаторъ золемъ и погружаютъ въ растворитель, налитый въ нижнюю часть разрѣзанной банки.

## 78. Выборъ и приготовленіе мембранъ.

### А) Выборъ и испытаніе мембранъ:

Мембраны должны отвѣчать цѣлому ряду требованій.

Прежде всего мембрана должна быть подобрана такъ, чтобы матеріалъ, изъ котораго она сдѣлана, и обѣ фазы подлежащаго діализу золя не вліяли другъ на друга никакимъ образомъ. Растворитель не долженъ извлекать составныхъ частей мембраны, а тѣмъ болѣе растворять ее;



онъ не долженъ вступать съ нею и ни въ какія химическія реакціи; равнымъ образомъ и дисперзирванная фаза не должна ни реагировать съ веществомъ мембраны, ни давать съ нимъ адсорбціонныхъ соединеній. Если бы свойства применяемой мембраны были неизвѣстны, или возбуждали сомнѣніе въ указанныхъ отношеніяхъ, то она должна быть подвергнута предварительному изслѣдованію. Напр., она испытывается на растворимость ея въ дисперзіонной средѣ, на возможность измѣненія ея свойствъ отъ дѣйствія растворителя. Такъ, въ коллодіонныхъ мембранахъ нельзя вести діализа этерозолей, такъ какъ эфиръ растворяетъ нитроцеллюлозу. Нельзя въ нихъ діализовать и сильно щелочныя жидкости по той причинѣ, что щелочи дѣлають коллодіумъ крайне рыхлымъ и мембраны изъ него подъ вліяніемъ щелочей становятся непрочными, легко разрываются. Если мембрана, не теряя свойствъ полупроницаемой перепонки, отдаетъ растворителю одну изъ своихъ частей, то передъ діализомъ эта составная часть должна быть соотвѣтствующей обработкой удалена изъ мембраны, особенно въ томъ случаѣ, если присутствіе ея въ золь измѣняетъ свойства послѣдняго.

Мембрана не должна, по понятнымъ причинамъ, адсорбировать дисперзирванную фазу. Если эта адсорбція сравнительно не велика, то часто не обращаютъ на нее вниманія. При значительной же адсорбирующей способности мембрана совершенно непримѣнима. Для опредѣленія адсорбирующей способности мембраны куски ея кладутъ на нѣкоторое время, напр., на сутки, въ отдѣльную порцію того коллоидальнаго раствора, который предполагають діализовать черезъ эту перепонку. Наблюдаютъ, въ какой степени дисперзирванная фаза поглотилась мембраной.

Если почему либо является необходимымъ діализовать золь черезъ мембрану, адсорбирующую его дисперзирванную фазу, то, въ ущербъ скорости діализа, надо выбрать діализаторъ съ возможно малой поверхностью мембраны, такъ какъ въ такомъ случаѣ количество адсорбированнаго вещества будетъ наименьшее.

Мембрана необходимо должна хорошо смачиваться и пропитываться растворителемъ, она должна разбухать въ немъ, давать съ нимъ гель. Если бы смачиваніе перепонки

не происходило отъ тѣхъ загрязненій, которыя могутъ быть на мембранѣ, то эти послѣднія должны быть тщательнѣйшимъ образомъ удалены. Напр., если пергаментная мембрана не смачивается водою, не размякаетъ въ ней, то изъ нея должны быть удалены повторнымъ промываніемъ тѣ жировыя вещества, которыя препятствуютъ набуханію.

Кромѣ всего этого, мембрана должна быть испытана на равномерность ея полупроницаемыхъ свойствъ и отсутствіе трещинъ и разрывовъ на всей ея поверхности. Натянувъ перепонку на діализаторъ, приступаютъ къ этой пробѣ.

Въ діализаторъ, свободно подвѣшенный и не погруженный въ жидкость, наливается растворитель, подкрашенный нѣсколькими каплями коллоидальнаго раствора серебра или гемоглобина. Черезъ нѣсколько часовъ наблюдаютъ, не проникли ли сквозь перепонку капли *окрашенной* жидкости. Особенно внимательно надо осмотрѣть мѣсто, гдѣ мембрана прикрѣпляется къ діализатору. Окрашенныхъ капель не должно выступать, такъ какъ серебро и гемоглобинъ, какъ коллоиды, не могутъ проникать черезъ прочную, дѣйствительно полупроницаемую мембрану. Проникновеніе же ихъ наружу указываетъ или на существованіе въ мембранѣ разрывовъ, или неплотныхъ, проницаемыхъ мѣстъ. Такая мембрана не можетъ быть примѣняема.

### В) *Приготовленіе діализатора.*

Для діализа употребляются перепонки изъ различныхъ матеріаловъ. Здѣсь будетъ подробно описано обращеніе только съ пергаментными и коллодіонными мембранами, какъ наиболѣе удобными и наиболѣе часто примѣняемыми.

#### а) *Пергаментныя мембраны.*

Натягиваніе пергаментной бумаги на діализаторъ должно быть произведено чрезвычайно тщательно и крайне осторожно. Не достаточно тщательное натягиваніе мембраны можетъ повести къ образованію складокъ, черезъ которыя будетъ вытекать коллоидальный растворъ наружу, слѣдствіемъ же неосторожной работы часто бываетъ образованіе трещинъ и даже разрывъ оболочки.

Изъ пергаментной бумаги вырѣзывается кругъ на 10—15 сантиметровъ большаго діаметра, чѣмъ діаметръ кольца діализатора. Бумага смачивается водою настолько, чтобы она сдѣлалась совершенно мягкой. Затѣмъ закрываютъ ею,

возможно центрально, кольцо діализатора и, загнувъ выступающіе края бумаги и плотно прижавъ ихъ къ вѣшнымъ стѣнкамъ діализатора, крѣпко привязываютъ мембрану прочнымъ шнуркомъ, приблизительно на половинѣ высоты кольца діализатора.

Гораздо удобнѣе привязывать резиновымъ шнуркомъ или тонкой каучуковой трубкой. Для этого, сильно растянувъ трубку, завязываютъ ее на кольцо діализатора (безъ бумаги), снимаютъ ее, накладываютъ на діализаторъ бумагу такъ, какъ это только что было описано, и надѣваютъ резиновое кольцо на діализаторъ *со стороны мембраны*. Какъ только бумага будетъ привязана, діализаторъ перевертываютъ, кладутъ на столъ (при извѣстномъ навыкѣ дальнѣйшее дѣлаютъ и на вѣсу) и сильно натягиваютъ мембрану. Для этого захватываютъ выступающіе изъ подъ шнура концы бумаги и осторожно, но сильно тянутъ бумагу съ противоположныхъ сторонъ вверхъ, стремясь уничтожить всѣ волнистости и складки на поверхности мембраны. Она должна быть натянута такъ сильно, чтобы при легкомъ ударѣ издавала звукъ, подобный бубну. Этимъ работа еще не оканчивается. Предстоитъ самая трудная для начинающаго часть ея: надо расправить всѣ складки и на поверхности бумаги, прилегающей къ стѣнкамъ кольца. Это дѣлаютъ такъ: берутъ выступающіе края бумаги въ двухъ, близъ лежащихъ частяхъ и одновременно тянутъ ихъ *вверхъ* и нѣсколько *врозь*. Этимъ достигается разглаживаніе складокъ. Часто приходится такимъ образомъ пройти по всей окружности діализатора 4—5 разъ прежде, чѣмъ будутъ достигнуты желаемые результаты. При извѣстномъ навыкѣ эта операція не представляетъ затрудненій. Надо бумагу тянуть осторожно, такъ какъ края ея могутъ оторваться. Если разрывъ пройдетъ ниже шнура, то, если можно, спускаютъ послѣдній ниже, если нельзя,—надо взять новую бумагу. Когда бумага натянута, верхніе, выступающіе края ея обрѣзываютъ ножницами настолько, чтобы они приподнимались надъ шнуркомъ на 1—2 сантиметра. Промывъ мембрану растворителемъ, тотчасъ же приступаютъ къ діализу. Мембрану, высохшую на діализаторѣ, необходимо снова натянуть, хотя бы въ сухомъ состояніи она и была совершенно натянута: не снимая съ діализатора, не развязывая шнура, мембрану

смачиваютъ водою и натягиваютъ такъ, какъ это было описано выше. Чистыя, не адсорбировавшія диспергированной фазы мембраны могутъ быть примѣняемы много разъ.

в) Коллодіонныя мембраны.

1. Коллодіонныя мѣшки.

Тщательнѣйшимъ образомъ промытую и высушенную пробирку, подходяще выбранной величины, наполняютъ до  $1/3$ — $1/4$  ея растворомъ коллодіума (См. „Приложеніе“, стр. 154, № 7), который тотчасъ же выливаютъ изъ нея въ ту же склянку съ коллодіумомъ. Выливаніе должно производиться при постоянномъ вращеніи пробирки. При этомъ необходимо наблюдать, чтобы слой коллодіума покрывалъ собою стѣнки пробирки *нацѣло, не оставляя пустыхъ мѣстъ*. Выливаніе должно продолжаться до тѣхъ поръ, пока струя коллодіума не сдѣлается настолько вязкой, что будетъ застывать въ болѣе или менѣе толстыя нити. Тогда пробирку закрѣпляютъ въ зажимъ вверхъ дномъ, подставляютъ подъ нее чашечку для принятія могущаго еще стекать коллодіума и оставляютъ ее въ этомъ положеніи до тѣхъ поръ, пока она совершенно ни перестанетъ пахнуть эфиромъ. Она должна продолжать пахнуть лишь спиртомъ. Для этого требуется 20—30 минутъ. Затѣмъ въ пробирку наливаютъ до ея края воды, или просто погружаютъ ее совсѣмъ въ воду. Черезъ 15—30 минутъ пробирку вынимаютъ, берутъ ее въ одну руку, а другою, взявъ за торчащія усы коллодіума (если таковыхъ не осталось, то вставляютъ нѣсколько палецъ внутрь пробирки) и осторожно тянутъ прямо вверхъ, не вращая. Иногда передъ этимъ выливаютъ всю воду изъ пробирки. При извѣстномъ навыкѣ, пріобрѣтаемомъ очень скоро, этимъ способомъ вынимаютъ совершенно правильный, цилиндрической, прочный мѣшечекъ. Если тянутъ очень сильно, то, не говоря уже о возможномъ разрывѣ коллодіоннаго мѣшка, его получаютъ крайне неровнымъ, съ вздутіями во многихъ мѣстахъ. Такой мѣшокъ, не говоря уже о его не красивой формѣ, не надеженъ: въ немъ могутъ образоваться очень тонкія, непрочныя мѣста, въ смыслѣ проницаемости различныя части его будутъ неодинаковы, онъ можетъ во время работы получить трещины.

Когда дѣлается выливаніе коллодіума изъ пробирки, то необходимо слѣдить за тѣмъ, чтобы онъ по возможности *равномернымъ слоемъ* покрывалъ стѣнки пробирки. При несоблюденіи этого условія могутъ получиться мѣшки съ неодинаковой степенью прочности и проницаемости въ разныхъ мѣстахъ поверхности.

Слишкомъ раннее наливаніе воды въ пробирку съ коллодіумомъ можетъ повлечь за собою полную порчу мембраны. Стѣнки ея дѣлаются слишкомъ легко проницаемыми, теряютъ въ большей или меньшей степени свойства полупроницаемой перегородки. Это узнается по появленію на мембранѣ бѣлыхъ съ голубоватой флюоресценціей мѣстъ. Хорошая мембрана должна быть совершенно прозрачна. Не слѣдуетъ чрезмѣрно повышать толщину стѣнокъ мѣшка, такъ какъ это влечетъ за собою медленность діализа, трудную проницаемость мембраны.

Мембрана можетъ имѣть еще одинъ недостатокъ, котораго надо старательнѣйшимъ образомъ избѣгать. Именно, внутри стѣнокъ мембраны часто заключено большое количество пузырьковъ. Это происходитъ или отъ того, что коллодіумъ былъ налитъ въ еще теплую пробирку, или отъ встряхиванія передъ наливаніемъ склянки съ растворомъ коллодіума, или, наконецъ, отъ нагрѣванія, происшедшаго при приготовленіи или высыханіи мембраны. Всѣ эти вліянія должны быть устранены.

Приготовленную мембрану испытываютъ на прочность и отсутствіе поръ и разрывовъ.

## 2. Пленки для діализаторовъ.

Привязываніе коллодіонныхъ пленокъ къ кольцу діализатора, какъ то дѣлается съ бумагой, не выполнимо вслѣдствіе ихъ непрочности. Поэтому пленку получаютъ прямо на кольцѣ діализатора.

Берутъ кругъ изъ очень ровнаго, чистаго стекла, сантиметровъ на 10 въ діаметрѣ большій, нежели кольцо діализатора. Его чистятъ и моютъ самымъ тщательнымъ образомъ. Сначала отмываютъ отъ него всю грязь обычнымъ путемъ. Затѣмъ, вытерши его полотенцемъ, кругъ кладутъ на какую либо подставку (или держать въ рукѣ), наливаютъ на него немного хромовой смѣси или просто крѣпкой сѣрной кислоты и пробкой протираютъ всю его поверхность.

Смывъ послѣ этого кислоту, тщательно вытирають стекло полотенцемъ, не оставляющимъ волоконъ. Ни въ какомъ случаѣ съ момента смыванія кислоты *нельзя* къ вымытой сторонѣ круга *прикасаться руками*. Насухо вытертый кругъ кладутъ на столъ, вымытой стороной вверхъ, на него центрально помѣщаютъ діализаторъ, внутрь котораго наливаютъ такое количество раствора коллодіума, чтобы онъ покрылъ стекло слоемъ въ 2—3 миллиметра толщиной. Поднявъ осторожно кольцо діализатора ровно на столько времени, сколько нужно для того, чтобы коллодіумъ успѣлъ выступить за предѣлы кольца, послѣднее снова накладываютъ на старое мѣсто и палочкой смазываютъ внѣшнюю поверхность коллодіумомъ, стараясь сдѣлать это такъ, чтобы не было разрывовъ и пустыхъ промежутковъ между выступившимъ коллодіумомъ и тѣмъ, которымъ смазываютъ стѣнки кольца. Смазывать слѣдуетъ не выше какъ на  $\frac{1}{2}$  сантиметра. Послѣ этого оставляютъ стоять стекло съ діализаторомъ въ горизонтальномъ положеніи (которое должно быть соблюдено и при наливаніи коллодіума) до полного испаренія эфира. Когда эфиръ испарится, кругъ съ прилипшимъ къ нему діализаторомъ погружаютъ въ воду и черезъ нѣкоторое время отдѣляютъ діализаторъ вмѣстѣ съ мембраной отъ круга, что легко достигается просто сниманіемъ кольца съ круга. Срѣзавъ излишне выступающія части коллодіума и испытавъ мембрану на прочность, получаютъ готовый діализаторъ. Если діализаторъ (это относится и къ коллодіоннымъ мѣшкамъ) не употребляется тотчасъ же, то его хранятъ подъ водою. (См. „Приложеніе“ стр. 154, № 6). Всѣ предосторожности, указанныя при приготовленіи мѣшечковъ, должны быть соблюдены и здѣсь.

### 79. Контроль діализа.

Діализъ слѣдуетъ считать законченнымъ лишь тогда, когда во внѣшней жидкости нельзя будетъ болѣе обнаружить присутствовавшихъ въ золѣ электролитовъ.

Для сужденія о концѣ или степени полноты діализа, берутъ послѣ извѣстнаго промежутка времени пробу изъ внѣшняго сосуда и дѣлаютъ реакціи на удаляемый электролитъ. Если-бы, какъ это особенно имѣетъ мѣсто при ра-

ботѣ съ звѣздчатымъ діализаторомъ, растворъ кристаллоида былъ очень разбавленный, то предварительно концентрируютъ взятую пробу жидкости.

### В. Ультрафильтрація.

Отдѣленіе дисперзированной фазы отъ растворителя не можетъ быть достигнуто при помощи фильтраціи не только черезъ обыкновенные, но даже и черезъ уплотненные бумажные фильтры. Оставляя въ сторонѣ другія обстоятельства, вліяющія на фильтрацію, которыя, кстати сказать, и не вполне выяснены, можно принять, что лишь то взмученное, или инымъ способомъ распределенное въ жидкости вещество, можетъ быть задержано даннымъ фильтромъ, частицы котораго больше, нежели поры этого фильтра. Отсюда понятно, что для фильтраціи коллоидальныхъ растворовъ необходимо пользоваться матеріалами гораздо болѣе плотными, чѣмъ бумага, поры которыхъ значительно меньше размѣровъ ультрамикронѡвъ.

#### 80. Фильтрація черезъ глиняныя перегородки.

Глиняныя фильтраціонныя сосуды бываютъ нѣсколькихъ типовъ; укажемъ на фильтраціонныя свѣчи Maassen'a (Рис. 26), колбы Pukall'я (Рис. 27) и свѣчи Chamberland'a (Рис. 28).



Рис. № 26.



Рис. № 27.



Рис. № 28.

Даже свѣчи Chamberland'a, обладающія наиболѣе узкими порами, пропускаютъ ультрамикроны въ 30 м $\mu$ , часто и еще болѣе крупныя, двѣ же первыя, особенно свѣчи Maassen'a, не способны задерживать даже еще болѣе грубыя частицы. Кромѣ того, структура глиняныхъ стѣнокъ до того неравно-мѣрна, что въ то время, какъ въ одномъ мѣстѣ свѣчи можетъ образовываться осадокъ, въ другомъ—золь проходитъ сквозь ея стѣнки совершенно безъ измѣненія.

Кромѣ величины поръ, большую роль играетъ адсорбція дисперзированной фазы матеріаломъ фильтра. Такъ, золь золота, оставляющій на стѣнкахъ свѣчи осадокъ, будучи защищенъ, фильтруется на-цѣло, безо всякаго измѣненія.

Фильтрація въ этихъ сосудахъ производится подобно тому, какъ это дѣлается при желатинѣ. (См. № 42).

### 31. Аппаратъ Malfitano.

(Malfitano, C. rend. 139, 1221, 1904).

Если фильтрація черезъ указаннаго пористыя тѣла не даетъ желаемыхъ результатовъ, то примѣненіе перепонокъ изъ еще болѣе плотныхъ матеріаловъ, прямо приводитъ къ цѣли. При діализѣ ультрамикроны не проникаютъ черезъ мембрану, не проникнуть они сквозь нее и при фильтраціи, т. е. тогда, когда діализаторъ будетъ не погруженъ въ жидкость, а свободно подвѣшенъ въ воздухѣ.

Но вслѣдствіе очень большой плотности коллоидальныхъ мембранъ фильтрація черезъ нихъ въ обычныхъ условіяхъ протекала бы настолько медленно, что не имѣла бы никакого практическаго значенія; это вызвало необходимость сконструировать приборы, въ которыхъ фильтрація производилась бы подъ давленіемъ.

Наиболѣе простымъ аппаратомъ подобнаго рода будетъ діализаторъ для малыхъ количествъ жидкости № 77d, Рис. 24, стеклянная трубка котораго для повышенія давленія имѣетъ длину до 1 метра. Наверху эта трубка снабжена воронкой, служащей какъ для наливанія въ приборъ золь,



такъ и для того, чтобы имѣть достаточный запасъ его въ аппаратъ, что необходимо для поддержанія давленія. (Рис. 29).

У коллоиднаго мѣшка, приготовленнаго ранѣе описаннымъ способомъ, отрѣзываютъ его верхній край съ усами и надѣваютъ его на каучуковую пробку, которой снабжена въ своемъ нижнемъ концѣ стеклянная трубка аппарата. Эта пробка должна имѣть нижній диаметръ немного меньшій, нежели ширина мѣшка. Стеклянная трубка не должна выставляться изъ пробки. Снявъ съ трубки пришлифованную къ ней воронку, кладутъ ее горизонтально и, смочивъ пробку водою, осторожно надѣваютъ на нее мѣшечекъ. Этотъ послѣдній постепенно надвигаютъ на пробку, держа его въ рукѣ нѣсколько ниже его отверстія; при этомъ не должно мѣшечекъ сжимать въ рукѣ. Не слѣдуетъ натягивать мѣшечекъ за его края, такъ какъ въ этомъ случаѣ онъ легко разрывается. Когда мѣшечекъ продвинется почти до верхняго края пробки, его привязываютъ къ ней тонкимъ резиновымъ шнуркомъ. Такими шнурками, въ видѣ колечекъ, пользуются въ аптекахъ для завязыванія попупокъ. Ровно обрѣзанные края мѣшка должны повсюду отстоять на одинаковомъ разстоянii отъ верхняго края пробки. Если это не сдѣлано, то привязанный мѣшечекъ будетъ торчать въ сторону отъ оси трубки.



Рис. № 29.

Когда все готово, аппаратъ вертикально зажимаютъ въ штативѣ, вставляютъ въ верхнюю часть трубки воронку и наливаютъ въ нее коллоидальный растворъ. Очень небольшая часть его входитъ въ мѣшечекъ, остальная же давленіемъ воздуха внутри прибора удерживается въ воронкѣ. Для того чтобы наполнить весь мѣшечекъ растворомъ, берутъ его въ руку и осторожно сдавливаютъ, вытаскиваютъ воздухъ пузырьками наружу. Очень осторожно послѣ этого отпускаютъ руку: часть раствора вливается въ трубку и мѣшечекъ. Снова сдавливаютъ послѣдній и вводятъ новое количество жидкости въ аппаратъ. Такъ продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока весь приборъ не будетъ совершенно за-

полненъ золемъ. Подъ пробкой не должно оставаться пузырьковъ воздуха.

Когда все готово, подставляютъ подъ аппаратъ цилиндръ такъ, чтобы мѣшечекъ висѣлъ на довольно значительномъ разстояніи отъ дна цилиндра. Давленіемъ столба жидкости растворитель медленно профильтровывается въ цилиндръ. Время отъ времени подливаютъ золь въ воронку, слѣдя за тѣмъ, чтобы въ трубку не вошелъ воздухъ. Ультрафилтрація въ этомъ аппаратѣ идетъ не до конца, въ мѣшкѣ остается отъ  $\frac{1}{3}$  до  $\frac{1}{4}$  его объема жидкости. Въ этомъ уже заключается одинъ изъ большихъ недостатковъ аппарата: нацѣло отфильтровать весь растворитель не удастся. Другой недостатокъ — крайняя медленность филтраціи. Ее нельзя ускорить повышеніемъ давленіе, хотя бы увеличеніемъ длины трубки, такъ какъ мѣшки при этомъ легко разрываются.

## 82. Аппаратъ Zsigmondy.

(Z. f. angew. Ch. 26, 447, 1913).

Оба недостатка аппарата Malfitano устранены въ приборѣ Zsigmondy. (Рис. 30).

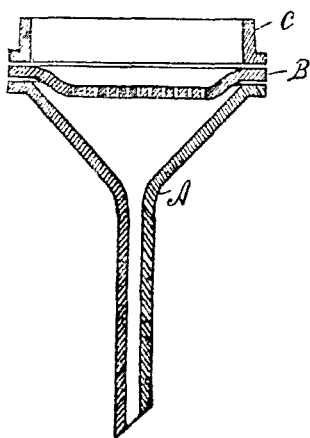


Рис. № 30.

Въ колбу, употребляемую для филтраціи подъ давленіемъ, на каучуковой пробкѣ вставляется стеклянная воронка А съ плоско-шлифованнымъ краемъ. На этой воронкѣ помѣщается фарфоровое или эбонитовое сито В, на которое въ свою очередь накладывается обыкновенный бумажный круглый фильтръ, такого размѣра, чтобы онъ прикрывалъ только продыравленную часть сита. Для большей герметичности между воронкой и ситомъ кладется резиновое кольцо. Смочивъ фильтръ водою, сито покрываютъ тонкой, круглой пленкой изъ коллодіума, слѣдя за тѣмъ, чтобы на ней не образовывалось складокъ. Обычно коллодіонную мембрану берутъ нѣсколько большаго діаметра,

нежели сито, такъ что края ея выставляются наружу приблизительно на 0,5 сантиметра. Пленка, затѣмъ, придавливается къ ситѣ стекляннымъ кольцомъ С, и весь аппаратъ свинчивается тремя винтами. (Осторожно, чтобы не раздавить кольца или воронки). (Рис. 31).

Когда все готово, на пленку, которая обычно не прилегаетъ къ ситѣ и болѣе или менѣе сильно натянута, наливаютъ немного воды, присоединяютъ аппаратъ къ водяному насосу и приводятъ этотъ послѣдній въ слабое дѣйствіе. Когда будетъ достигнуто извѣстное разряженіе, пленка плотно приляжетъ ко всему ситѣ.

При фильтраціи воды наблюдаютъ, хорошо ли мембрана пропускаетъ черезъ себя воду: равномерно на всей нижней поверхности сита должны появиться капли, которыя, быстро увеличиваясь стекаютъ въ воронку.

Испытаніе мембраны на прочность, отсутствіе разрывовъ и необходимую плотность дѣлается, фильтруя черезъ нее тотъ или другой коллоидальный растворъ, всего лучше небольшую часть того, который долженъ быть ультрафильтрованъ: стекающая съ ультрафильтра жидкость должна быть совершенно прозрачна и безцвѣтна.

Только послѣ этихъ испытаній приступаютъ къ ультрафильтраціи самого золя.

Коллоидальный растворъ наливаютъ на фильтръ въ такомъ количествѣ, чтобы жидкость стояла лишь немного выше продырявленной части сита. По мѣрѣ ультрафильтраціи растворъ добавляютъ. При помощи этого аппарата распыленное тѣло можно отфильтровать до суха. Послѣ окончанія ультрафильтраціи въ аппаратъ осторожно впускаютъ воздухъ, развинчиваютъ его и снимаютъ пленку, приподнимая ее съ одного края.

Для приготовленія пленокъ пользуются стекляннымъ кругомъ въ 16 сант. въ діаметрѣ. Этотъ кругъ долженъ быть вымытъ такъ, какъ то описано на стр. 90.

Положивъ кругъ вымытой стороною вверхъ на концы всѣхъ пальцевъ правой руки, лѣвою наливаютъ въ средину его 6—10 куб. сант. раствора коллодіума (См. стр. 154, № 7)

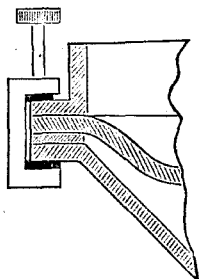


Рис. № 31.

и тотчас же, нагибая кругъ въ разныя стороны, стараются возможно равномернымъ слоемъ распредѣлить коллодіумъ по всей поверхности стекла. Это надо дѣлать очень быстро, чтобы коллодіумъ, испаряя свой эфиръ, не успѣлъ сдѣлаться трудно-текучимъ. Не прикасаясь къ слою коллодіума, стекло кладутъ на какую-либо горизонтальную подставку и даютъ эфиру испариться. Кругъ съ коллодіонной пленкой, пахнувшей только спиртомъ, погружаютъ въ воду минутъ на 20. Для этого очень удобно пользоваться большой, стеклянной фотографической ванной. Черезъ нѣкоторое время пленка сама отстаетъ отъ круга. Если бы это не произошло самостоятельно, то можно помочь отдѣленію мембраны, слегка надавливая и сдвигая радіально къ центру края пленки пальцами. Конечно, ни въ какомъ случаѣ къ пленкѣ нельзя прикасаться ногтями. Если только одинъ край пленки отстанетъ, остальная же часть остается на стеклѣ, то подъ водою берутъ за приподнявшійся край мембрану и осторожно снимаютъ ее съ круга. Очень хорошо пленки отстаютъ при погруженіи круга въ горячую воду (въ фарфоровую чашку). Структура мембраны при этомъ не нарушается.

Готовыя пленки сохраняютъ такъ, какъ это сказано на стр. 154.

### 83. Аппаратъ Vechhold'a.

(H. Vechhold, Z. f. phys. Ch. 60, 257—318, 1907).

(64, 328—342, 1908).

Еще удобнѣе для многихъ цѣлей, хотя и гораздо сложнѣе, аппаратъ Vechhold'a.

Приборъ состоитъ изъ цилиндрическаго стального сосуда Н (Рис. 32), имѣющаго въ днѣ большой круглый вырѣзъ, на флянцы котораго помѣщается круглая толстая металлическая пластинка В, снабженная многими довольно большими отверстиями. На эту пластинку кладутся: резиновое кольцо  $g'$ , металлическая круглая сѣтка  $k$ , фильтръ  $F$  и, наконецъ, снова резиновое кольцо  $g''$ . Затѣмъ въ сосудъ Н вкладывается воронка  $D$ , въ которую наливается ультрафильтруемый растворъ. На верхнее отверстие воронки помѣщается металлическая пластинка  $P$ , и весь аппаратъ

закрывается крышкой S, имѣющей въ срединѣ тубусъ, посредствомъ котораго впоследствии приборъ соединяется съ бомбой съ какимъ-нибудь индифферентнымъ газомъ. Весь

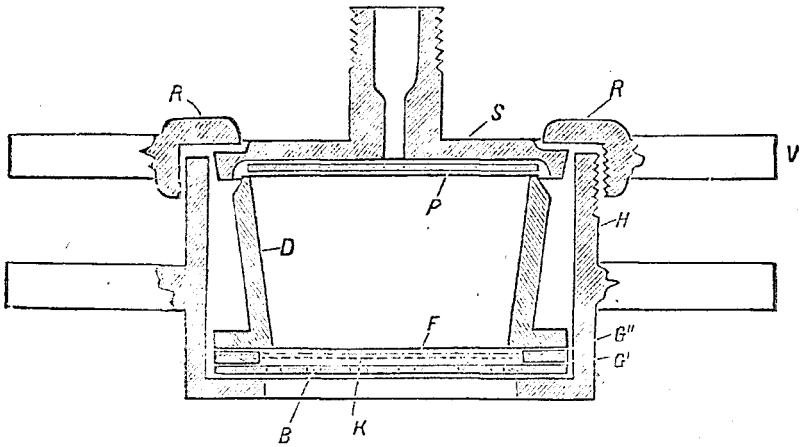


Рис № 32.

аппаратъ завинчиваютъ металлическимъ кольцомъ R. Для удобства и облегченія завинчиванія, какъ это кольцо, такъ и сосудъ H снабжены тремя стержнями V каждый, на ко-

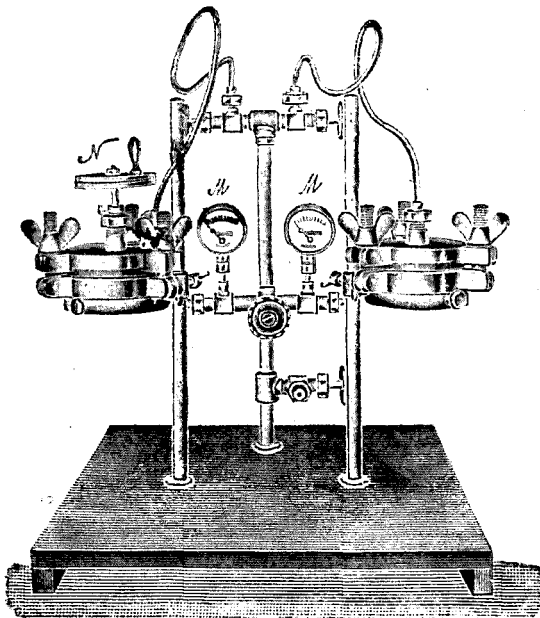


Рис. № 33.

торые надѣваются во время завинчиванія отръзки газовыхъ трубокъ. Новая модель аппарата вмѣсто этихъ стержней свинчивается откидными болтами. Давленіе въ приборѣ измѣряется манометромъ M. Часто аппаратъ снабжается мѣшалкой N, (Рис. 33). Обычно ультрафильтрацію ведутъ подъ давленіемъ отъ 1,5 до 6 атмосферъ, но иногда примѣняются давленія и до 20

атмосферь. Ультрафильтратъ стекаетъ въ подставленный подь аппаратъ стаканъ.

Такъ какъ здѣсь ультрафильтрація производится подь высшими, нежели въ предшествовавшемъ приборѣ, давленіями, то работа значительно ускоряется.

Хотя фильтры для этого аппарата и имѣются готовыми въ продажѣ, но здѣсь все же будетъ дано описаніе и приготовления ихъ.

Въ качествѣ фильтровъ служитъ бумага, пропитанная коллоидальнымъ растворомъ, который потомъ на ней же желатинируется. Пользуясь растворами различной концентрации, готовятъ фильтры не одинаковой степени плотности, а, слѣдовательно, и проицаемости. Это послѣднее очень важно и есть одно изъ очень большихъ преимуществъ аппарата Вешхолд'а, какъ то будетъ сказано ниже.

Приготовление фильтровъ дѣлается слѣдующимъ образомъ. Въ толстостѣнный прямоугольный сосудъ Т (Рис. 34)

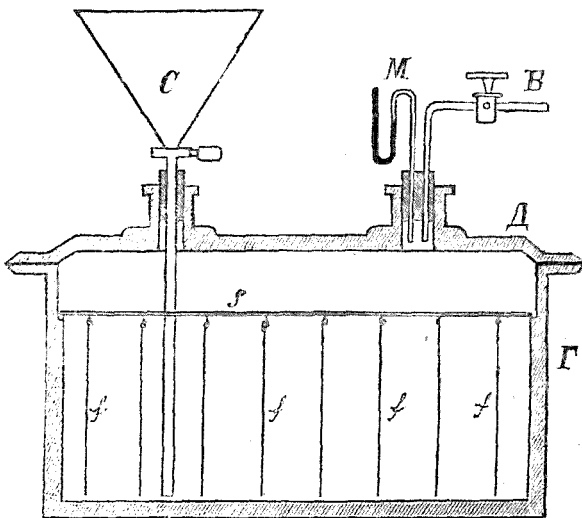


Рис. № 34.

подвѣшиваютъ на горизонтальномъ стержнѣ S рядъ круглыхъ бумажныхъ фильтровъ f, подходящаго къ аппарату размѣра, такъ, чтобы они не прикасались одинъ къ другому. Смазавъ края сосуда, накладываютъ на него пришли-

фованную крышку D, снабженную двумя отверстиями, изъ которыхъ въ первое на резиновой пробкѣ вставляется воронка С съ крапомъ, конецъ которой достигаетъ почти до дна сосуда Т: (иногда эта воронка бываетъ пришлифована къ тубусу крышки); второй тубусъ крышки закрывается резиновой пробкой, въ которую вставлены манометръ М и трубка съ крапомъ В.

Въ воронку С наливають коллоидальный растворъ, которымъ желаютъ пропитать фильтры, а кранъ В соединяютъ съ водоструйнымъ разряжающимъ насосомъ. Приведя насосъ въ дѣйствіе, разряжаютъ воздухъ въ сосудѣ Т, послѣ чего, закрывъ кранъ В, впускаютъ изъ воронки растворъ въ сосудъ настолько, чтобы онъ покрылъ всѣ фильтры. Тогда впускаютъ въ приборъ воздухъ, подъ давленіемъ котораго фильтры и насыщаются коллоидальнымъ растворомъ. Операцию разряженія и впусканія воздуха иногда повторяютъ нѣсколько разъ. Послѣ каждаго впусканія воздуха слѣдуетъ подождать нѣкоторое, тѣмъ болѣе долгое время, чѣмъ концентрированнѣе былъ золь, для того, чтобы дать возможность раствору проникнуть во всѣ поры фильтра, по возможности хорошо пропитать его. При слабыхъ растворахъ вся работа заканчивается въ 10—20 минутъ, при крѣпкихъ же—на нее требуется отъ 1 до 2 часовъ.

Закончивъ пропитываніе фильтровъ, стержень S вынимаютъ и даютъ стечь избытку коллоидального раствора. Послѣ этого желатинируютъ фильтры, погружая ихъ въ подходяще выбранную жидкость. Такъ, при уксусно-кисломъ коллодіумѣ, наиболѣе часто примѣнимымъ, фильтры опускаютъ просто въ воду.

При насыщеніи фильтровъ желатиной сосудъ Т ставятъ въ теплую воду. Желатинированіе такихъ фильтровъ происходитъ самостоятельно на воздухѣ. Ихъ уплотняютъ, погружая еще сырыми на нѣкоторое время въ охлажденный 2—4%—ный растворъ формальдегида.

Какимъ бы способомъ ни были приготовлены фильтры, они должны быть промыты въ теченіе нѣсколькихъ дней въ текучей водѣ. Ихъ сохраняютъ въ плоскихъ банкахъ или жестяныхъ коробкахъ въ водѣ, къ которой прибавлено немного хлороформа.

Готовый фильтр долженъ быть испытанъ на его проницаемость, должны быть опредѣлены размѣры его поръ, для чего пользуются тремя способами.

1. *Гемоглобиновый способъ*: Черезъ испытываемый фильтр ультрафильтруютъ 1%-ный растворъ гемоглобина и наблюдаютъ, пропускаетъ ли онъ безцвѣтную или окрашенную и въ какой степени жидкость. Если жидкость безцвѣтна, то сквозь этотъ фильтр не проникнуть и большинство неорганическихъ коллоидовъ, за исключеніемъ свѣже-приготовленной кремневой кислоты.

Здѣсь будетъ полезно привести таблицу коллоидальныхъ растворовъ Veitchold'a, расположенныхъ по возрастающей степени ихъ дисперзности, которая можетъ служить для ближайшей ориентировки при испытаніи фильтра.

Берлинская лазурь	Гемоглобинъ 1% (Мол. в.
Золь платины по Bredig'y	около 16000)
Гидрозоль окиси желѣза	Альбуминъ (Мол. в. 5000 —
Казеинъ	15000)
Сѣрнистый мышьякъ	Дифтерійный токсинъ
Золь золота (Zsigmondy	Протоальбумоза.
№ 4, 40 мд)	Коллоидальная кремневая
Бисмонъ (кол. окись висмута	кислота
по Paal'ю)	Лизальбиновая кислота
Лизаргинъ (кол. серебро	Деутероальбумоза А
по Paal'ю)	" В (Мол. в.
Колларголь (кол. серебро	ок. 2400)
по v. Heyden'y, 20 мд)	" С
Золь золота (Zsigmondy	Лакмусъ
№ 0, 20 мд)	Декстринъ (Мол. в. ок. 965)
Желатина 1%	Кристаллоиды.

## 2. Методъ пропрессовыванія воздуха.

Поры, пронизывающія ультрафильтръ, представляютъ собою капилляры, большаго или меньшаго діаметра, смотря по его матеріалу и структурѣ. Оставляя въ сторонѣ другіе факторы, вліяющіе на проницаемость коллоидальнымъ растворомъ даннаго ультрафильтра, какъ то, адсорбированіе имъ ультрафильтруемаго вещества, форму ультрамикронъ, не-



правильность формы капиллярных поръ, можно принять, что она зависит главнымъ образомъ отъ ширины его поръ.

Чтобы пропрессовать воздухъ черезъ капилляръ, погруженный въ воду, стѣнки котораго вполнѣ ею смочены, необходимо произвести нѣкоторое опредѣленное давленіе, зависящее отъ поверхностнаго натяженія воды относительно воздуха и радіуса капилляра. Если извѣстны поверхностное натяженіе и давленіе, подъ которымъ происходитъ пропрессовываніе воздуха черезъ ультрафильтръ, совершенно пропитанный водою, то можно опредѣлить радіусъ капиллярныхъ поръ по формулѣ:

$$r = \frac{2\beta 10^{-5}}{p \cdot 1,033}$$

или діаметръ

$$D = \frac{4\beta 10^{-5}}{p \cdot 1,033},$$

гдѣ  $r$ —радіусъ капилляра,

$D$ —его діаметръ,

$\beta$ —константа капиллярности, при  $18^\circ$  равная 7,7.

$p$ —давленіе въ атмосферахъ.

Для опытнаго опредѣленія величины поръ, т. е. того давленія, подъ которымъ происходитъ пропрессовываніе воздуха, ультрафильтраціонный аппаратъ, вполнѣ собранный и снабженный уже тѣмъ ультрафильтромъ, ширину поръ котораго желаютъ опредѣлить, перевертывается такъ, чтобы нижнее отверстіе его, закрытое сѣткой, было обращено вверхъ (Рис. 35). На поверхность ультрафильтра наливаютъ слой воды  $A$  въ нѣсколько миллиметровъ толщиною и постепенно повышаютъ давленіе въ аппаратѣ. Тогда какъ ультрафильтрація зелей происходитъ обычно уже при 2 атмосферахъ, въ случаѣ же очень плотныхъ ультрафильтровъ при 4 — 5 атмосферахъ, для пропрессовыванія воздуха сквозь неплотные ультрафильтры приходится пользоваться давленіемъ до 6 атмосферъ, черезъ плотные же—до 10—16 атмосферъ.

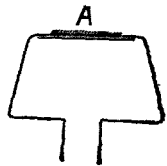


Рис. № 35.

Такъ какъ невозможно избѣжать перегибовъ въ томъ мѣстѣ ультрафильтра, гдѣ онъ соприкасается съ резиновыми

кольцами, то пузырьки воздуха, продавливаемого сквозь поры, прежде всего появляются по периферии ультрафильтра. Но на них не слѣдуетъ обращать вниманіе. Только пузырьки, появляющіеся въ центральныхъ частяхъ ультрафильтра имѣютъ значеніе для сужденія о проникновеніи воздуха.

Есть еще одно обстоятельство, на которое занимающійся долженъ обратить вниманіе. Вода совершенно пропитываетъ всю толщу ультрафильтра. Та часть ея, которая находится на сторонѣ ультрафильтра, обращенной внутрь аппарата, находясь подъ высшимъ давленіемъ, нежели пропитывающая наружную поверхность его и налитая слоемъ вода, растворяетъ соотвѣтственно большее количество воздуха. Будучи пропрессована наружу, вода выдѣляетъ это избыточное количество раствореннаго въ ней воздуха въ видѣ пузырьковъ, равномерно покрывающихъ всю поверхность ультрафильтра и прочно держащихся на ней. Понятно, что для сужденія о проникновеніи воздуха сквозь поры и эти пузырьки не имѣютъ никакого значенія.

Воздухъ, дѣйствительно пропрессовывающійся сквозь капилляры, появляется въ видѣ пузырьковъ на вполне опредѣленныхъ мѣстахъ ультрафильтра, пузырьковъ легко и скоро отрывающихся и замѣняющихся новыми. Только появленіе такихъ токовъ воздуха съ поверхности ультрафильтра должно быть признано за достиженіе момента проникновенія воздуха изъ аппарата наружу черезъ капиллярныя поры.

По одному характеру появленія этихъ пузырьковъ можно уже составить представленіе о структурѣ ультрафильтра: если при возрастающемъ давленіи увеличивается число поръ, и притомъ сильно съ малымъ повышеніемъ давленія, то поры обладаютъ приблизительно одинаковой величиной и структура ультрафильтра весьма равномерная.

Когда по всей поверхности ультрафильтра во многихъ мѣстахъ его появятся токи пузырьковъ воздуха, замѣчаютъ давленіе и вычисляютъ по приведенной формулѣ діаметръ поръ.

Чтобы составить себѣ представленіе о размѣрахъ поръ, вычисленныхъ при разныхъ давленіяхъ, приводимъ таб-

лицу Veckhold'a, изъ его работы въ Z. f. phys. Ch. 64, 331. 1908.

$p = 1$	атмосф.	дiаметръ поръ	300 $\mu$
$p = 10$	"	"	30 $\mu$
$p = 100$	"	"	3 $\mu$
$p = 1000$	"	"	0,3 $\mu$

### 3. Методъ измѣренiя скорости фильтрации воды.

Диаметръ поръ ультрафильтра можетъ быть опредѣленъ и по скорости профильтровыванiя черезъ него воды. Количество воды, протекающее въ единицу времени сквозь капилляръ подъ даннымъ давленiемъ опредѣляется формулой:

$$Q = k \frac{S \cdot D^2}{L}, \quad (1)$$

гдѣ  $Q$ —количество воды, вытекающее изъ капилляра въ данное время,

$S$ —давленiе,

$L$ —длина капиллярной трубки,

$D$ —площадь поперечнаго сѣченiя ея,

$k$ —постоянная, зависящая отъ температуры и природы жидкости.

Допустимъ, что ультрафильтръ пронизанъ  $n$  одинаковыми капиллярными порами, тогда формула (1) приметъ видъ:

$$Q = k \frac{S \cdot nD^2}{L}. \quad (2)$$

Такъ какъ число поръ  $n$  неизвѣстно и прямо не можетъ быть опредѣлено, то формулу (2) преобразовываютъ слѣдующимъ образомъ.

Опредѣлимъ сначала величину всей поверхности ультрафильтра  $F$ —какъ сумму поверхностей: 1) занятой всеми порами и 2) занятой сплошной, непроницаемой массой ультрафильтра. Первая изъ этихъ поверхностей, конечно, равняется  $nD$ , а объемъ всѣхъ капиллярныхъ каналовъ ультрафильтра  $V = nDL$ .

Допустимъ, что объемъ всей сплошной, занятой массой ультрафильтра части Р, тогда поверхность этой части будетъ

$$\frac{P}{L}$$

такъ какъ толщина ультрафильтра равняется длинѣ капиллярной поры.

Отсюда

$$F = nD + \frac{P}{L} \quad (3)$$

Назовемъ отношеніе объемовъ пустой и сплошной частей ультрафильтра R, которое равняется

$$R = \frac{V}{P} \quad (4)$$

и вставимъ въ (3) формулу вмѣсто nD и P ихъ значенія изъ формулъ (2) и (4)

$$F = \frac{QL}{kSD} + \frac{V}{RL}$$

И далѣе

$$F = \frac{QLR + (nD)kSD}{kSDR} = \frac{QLR + QL}{kSDR} = \frac{QL(R + 1)}{kSRD}$$

Откуда

$$D = \frac{QL(R + 1)}{kSRF} \quad (5)$$

Перейдемъ къ опредѣленію каждой изъ величинъ формулы (5).

Q есть количество воды вытекающее изъ фильтра данной поверхности F подъ давленіемъ S. Хотя всѣ ультрафильтры данного аппарата имѣютъ одни и тѣ же размѣры, но удобнѣе опредѣлять объемъ жидкости стекающей съ поверхности въ 1 квадратный сантиметръ, что дѣлается простымъ вычисленіемъ (зная дѣйствительную поверхность ультрафильтра и количество профильтровавшейся черезъ него воды).

Давленіе S опредѣляется по манометру. Для не очень плотныхъ ультрафильтровъ его держать въ 2 атмосферы.

Длина капиллярныхъ поръ L, какъ уже замѣчено выше, равняется толщинѣ ультрафильтра въ мокромъ состояніи.

Послѣдняя опредѣляется прямымъ измѣреніемъ (въ миллиметрахъ) толщины нѣсколькихъ положенныхъ другъ на друга ультрафильтровъ. Необходимо изъ полученной величины вычесть толщину слоя бумаги. Для удобства вычисления количество вытекающей воды относится къ 1 миллиметру толщины ультрафильтра.

Зная %-ное содержаніе твердаго вещества въ гелѣ, пропитывающемъ ультрафильтръ, прямо опредѣляютъ  $R$ . Напр. при 5%-номъ коллодіумѣ отношеніе пустого — къ заполненному пространству ультрафильтра равняется 95:5, слѣд.  $R=19$ , при 4%-номъ —  $R=24$  и т. д.

Такимъ образомъ при опредѣленіи размѣровъ поръ, величины  $k$ ,  $S$ ,  $L$  и  $F$  постоянныя, постояннымъ будетъ и коэффициентъ

$$\frac{L}{k \cdot S \cdot F} = C$$

въ формулѣ (5):

$$D = \frac{Q(R+1)}{R} \cdot \frac{L}{kSF} = \frac{Q(R+1)}{R} \cdot C$$

Для воды и указанныхъ значеній  $L$ ,  $S$  и  $F$  постоянная  $C=0,023$ .

$D$  опредѣляется въ квадратныхъ  $\mu$ , откуда и вычисляется діаметръ капиллярной поры.

Для выполненія описаннаго опредѣленія на практикѣ требуется два лица, изъ которыхъ одно слѣдитъ за давленіемъ, регулируя его, другое собираетъ черезъ извѣстные промежутки времени воду. Ультрафильтраціонный аппаратъ наполняется водою, подъ него подставляютъ воронку, на горло которой надѣтъ отрѣзокъ каучуковой трубки, закрываемый зажимомъ. Когда достигнуто желаемое давленіе, закрываютъ зажимъ и собираютъ въ теченіе извѣстнаго промежутка времени, напр., въ теченіе одной минуты, вытекающую изъ аппарата воду. Время опредѣляютъ по секундомѣру. Надо произвести большое число опредѣленій и взять среднее изъ полученныхъ результатовъ.

Размѣры поръ, опредѣляемые по этому методу нѣсколько ниже, нежели по второму. Подробности и частныя примѣры занимающіеся найдутъ въ указанной работѣ Vechhold'a.

#### 84. Раздѣленіе коллоидовъ при помощи ультрафильтраціи.

Въ аппаратѣ Veschold'a ультрафильтруютъ черезъ подходяще выбранный фильтръ смѣсь 1% гемоглобина съ другимъ изъ коллоидовъ, помѣщенныхъ въ первомъ столбцѣ лучше съ какимъ либо изъ цвѣтныхъ. Если фильтръ подобранъ такъ, что онъ пропускаетъ только гемоглобинъ, а не дисперзировавшую фазу другого золь, то при ультрафильтраціи стекаетъ только розовый растворъ гемоглобина.

Можно эти опыты разнообразить, беря растворы съ различными степенями дисперзности.

### С. Ультрамикроскопія.

#### *Принципъ темнаго поля зрѣнія.*

Присутствіе ультрамикронныхъ въ коллоидальныхъ системахъ не можетъ быть обнаружено при помощи обыкновенныхъ микроскоповъ. Оставляя въ сторонѣ подробности, которыя занимающіеся найдутъ въ спеціальной литературѣ и учебникахъ, здѣсь будетъ достаточно напомнить основанія ультрамикроскопіи, выяснитъ принципъ такъ называемаго „темнаго поля зрѣнія“.

Лучъ свѣта, падающій на малыя частицы, взвѣшенныя въ какой либо средѣ, разсѣивается ими и поляризуется. Для наблюдателя такія частицы будутъ казаться самосвѣтящимися, будутъ играть роль самостоятельныхъ источниковъ свѣта. При одной и той же силѣ и природѣ освѣщающаго луча, интенсивность разсѣиваемаго частицей свѣта прямо пропорціональна квадрату объема ея. Такимъ образомъ, чѣмъ меньше частица, тѣмъ болѣе слабо свѣтящейся точкой будетъ она казаться наблюдателю.

Въ обыкновенныхъ микроскопахъ свѣтъ, отразившись отъ зеркала и пройдя сквозь кондензоръ и препаратъ, поступаетъ въ глазъ наблюдателя. При такомъ ходѣ лучей поле зрѣнія кажется ярко освѣщеннымъ. Ультрамикроны, находящіеся въ препаратѣ, посылаютъ въ глазъ наблюдателя отраженный ими свѣтъ, но такой малой интенсивности, что глазъ, ослѣпленный ярко свѣтящимся полемъ зрѣнія, не въ силахъ ощутить его. Если же при той же интенсивности излучаемаго коллоидальной частицей свѣта

сдѣлать поле зрѣнія чернымъ, то глазъ будетъ видѣть и слабо свѣтящіеся ультрамикроны. Итакъ, первое условіе видимости малыхъ частицъ есть возможно темное поле зрѣнія.

Но яркость излучаемаго частицею свѣта возрастаетъ по мѣрѣ усиленія интенсивности падающаго луча. Следовательно, чѣмъ ярче этотъ послѣдній, тѣмъ легче становится наблюдать ультрамикроны.

Эти два главнѣйшія условія и должны быть приняты прежде всего во вниманіе при разрѣшеніи вопроса о возможности видѣть коллоидальныя частицы.

Что касается источника свѣта, то всего лучше для этихъ цѣлей пользоваться солнечнымъ свѣтомъ, или же свѣтомъ дуговой лампы.

Темное же поле зрѣнія осуществляется на практикѣ двумя различными способами.

### 85. Кардіондъ-кондензоръ.

[Siedentopf, H. Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesell. 12, № 1; Zeiss, Mikro 306].

Темное поле зрѣнія можетъ быть получено, во-первыхъ, при помощи кондензоровъ. Здѣсь будетъ описанъ только кардіондъ-кондензоръ, какъ имѣющій для коллоидальной химіи наибольшее значеніе.

#### 1. Устройство кондензора. (Рис. 36).

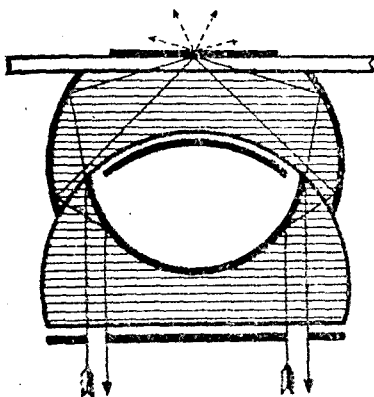


Рис. № 36.

Кардіондъ-кондензоръ состоитъ изъ двухъ оптическихъ стеколъ, плотно соединенныхъ другъ съ другомъ и вставленныхъ въ общую оправу. Поверхность нижняго стекла А сферическая, поверхность же верхней линзы С теоретически должна была бы быть кардіондная, но такъ какъ эта послѣдняя очень мало отличается отъ сферической, то на практикѣ ей такъ же придають сферическую форму. На плос-

кой нижней поверхности линзы А, обращенной къ источнику свѣта, наклеена кольцевая металлическая діафрагма, задерживающая всѣ центральные лучи. Металлическимъ же листомъ закрыта и нижняя вогнутая поверхность линзы В. Свѣтовой лучъ, вступивъ черезъ узкое кольцевое отверстие Е, претерпѣваетъ въ тѣлѣ кондензора цѣлый рядъ полныхъ внутреннихъ отраженій, выходитъ изъ него, проникаетъ сквозь предметное стекло, освѣщаетъ препаратъ и наконецъ отражается отъ нижней поверхности покровнаго стекла. Такимъ образомъ, ультрамикроны будутъ освѣщены, сдѣлаются какъ бы самостоятельными источниками свѣта, но поле зрѣнія останется чернымъ, такъ какъ ни одинъ лучъ не проникнетъ сквозь покровное стекло въ глазъ наблюдателя.

2. Расположеніе частей ультрамикроскопа. (Рис. 37).

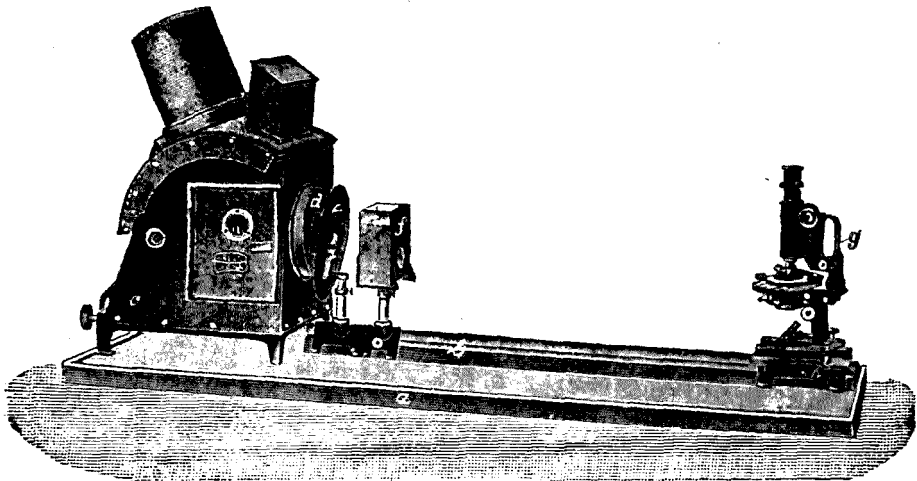


Рис. № 37.

На прочный, устраненный отъ всякихъ сотрясеній столъ кладется доска А съ привинченной къ ней оптической скамейкей въ видѣ фигурнаго стального рельса в. Часть доски не занята рельсомъ и назначена для помѣщенія источника свѣта с. Непосредственно за источникомъ свѣта помѣщается діафрагма d и далѣе, приблизительно въ 8 сантиметрахъ отъ кратера, освѣтительная линза е, вдѣлапная также въ діафрагму. Эта линза представляетъ собою двояковыпуклую чечевицу, болѣе плоская поверхность которой должна быть обращена къ источнику свѣта. Діафрагма вмѣстѣ съ лин-



зой может нагибаться, что позволяет направлять лучъ свѣта прямо на зеркало микроскопа. Въ нѣкоторомъ разстояніи отъ линзы укрѣпляется въ рейтерѣ стеклянный сосудъ *f* съ плоско-параллельными стѣнками, въ который наливается или вода, или же 20%-ный растворъ желѣзно-аміачныхъ квасцовъ. Назначеніе этого сосуда задерживать тепловые лучи и не допускать весьма вреднаго нагрѣванія для нѣкоторыхъ частей прибора, а такъ же и для препарата. Чтобы избѣжать нежелательнаго побочнаго свѣта, на одну изъ сторонъ сосуда наклеиваютъ, или какимъ либо другимъ образомъ укрѣпляютъ, картонъ съ круглымъ вырѣзомъ такого же діаметра, какъ ширина луча свѣта. На самомъ концѣ оптической скамьи укрѣпляется посредствомъ винтовъ подставка *h*, къ которой привинчивается микроскопъ *g*. Въ гильзу подъ столикомъ микроскопа вставляется кардіондъ-кондензоръ. Штативъ микроскопа при работѣ долженъ быть вертикаленъ.

### 3. Приготовленіе препаратовъ.

Для наблюдений въ кардіондъ-ультрамикроскопъ надо пользоваться особой кюветой изъ кварца. Выборъ матеріала для кюветы остановленъ именно на кварцѣ по слѣдующимъ причинамъ. Во-первыхъ, стекло имѣетъ способность адсорбировать ультрамикроны, вслѣдствіе чего они останавливаются, прилипаютъ къ стеклу, осѣдаютъ одинъ на другомъ, что совершенно исключаетъ возможность точнаго изслѣдованія, не позволяетъ вести не только количественное, но часто и качественное изученіе данной коллоидальной системы. Съ другой стороны, почти нѣтъ возможности имѣть настолько равномерное во всѣхъ своихъ частяхъ стекло, которое бы въ большей или меньшей степени не нарушало изслѣдованіе. Кварцъ не имѣетъ ни того, ни другого недостатка, почему и можетъ быть примѣняемъ съ большимъ успѣхомъ.

Итакъ, кювета дѣлается изъ кварца и состоитъ изъ двухъ частей. (Рис. 38). Первая, исполняющая роль предметнаго стекла, представляетъ собою круглую пластинку около 20 миллиметровъ въ діаметрѣ и въ 1 миллиметръ толщиною. На ея поверх-

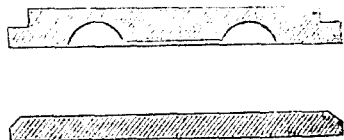


Рис. № 38.

ности, обращенной при работѣ кверху, сдѣланъ кольцеобразный желобокъ; верхняя площадка образовавшагося такимъ образомъ въ серединѣ пластинки возвышенія на 1—2 мм ниже, нежели поверхность кольца, находящагося снаружки отъ желобка. Круглая покровная пластинка имѣетъ тотъ же діаметръ, что и предметная; сверху она плоская, край же нижней поверхности ея сошлифованъ на конусъ. Покровную пластинку накладываютъ на предметную, всегда сошлифованной стороной внизъ.

Передъ работой кювета должна быть тщательнѣйшимъ образомъ вычищена и вымыта. На чистку кюветъ должно быть обращено все вниманіе занимающагося, потому что отъ нея зависитъ успѣхъ дальнѣйшей работы. Сначала очень хорошо моютъ обѣ части кюветы водою и спиртомъ. Затѣмъ, помѣстивъ каждую изъ частей отдѣльно въ платиновую

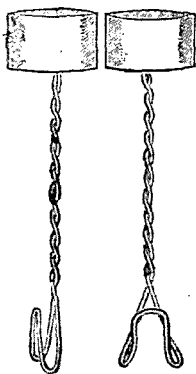


Рис. № 39.

проволоку, согнутую въ видѣ петли и загнутую крючкомъ (Рис. 39) (проволоку обыкновенно для удобства втыкаютъ въ довольно большую пробку), погружаютъ ихъ минутъ на 20 въ очень концентрированную кипящую хромовую смѣсь. Хромовая смѣсь должна быть настолько концентрирована, чтобы въ холодномъ состояніи она выдѣляла большой осадокъ хромового ангидрида. Прокипятивъ указанное время, пластинки вынимаютъ и, не снимая ихъ съ проволоки, обмываютъ сначала водою, потомъ абсолютнымъ спиртомъ.

Надо помнить, что съ момента очистки кюветъ хромовой смѣсью она не должна ни къ чему прикасаться, къ ней нельзя прикасаться руками. Кювету, еще мокрую отъ спирта, высушиваютъ, держа довольно высоко надъ маленькимъ пламенемъ. Послѣ этого берутъ кювету крестообразнымъ пинцетомъ съ платиновыми наконечниками, которые должны быть передъ работою хорошо вымыты и прокалены, и вводятъ ее въ большое несвѣтящееся пламя Бунзеновской горѣлки и прокаливаютъ кювету до слабокраснаго накаливанія платины. Давши немного остыть, кладутъ кювету на особый конусъ, назначеніе котораго выяснится изъ дальнѣйшаго.

Кювета при наблюдении заключается в особаго рода держатель, состоящий из трех частей (Рис. 40): собственно держателя А, конического кольца В и кольца с винтовой нарезкой С. Держатель представляет собою довольно толстое металлическое кольцо, внутри сошлифованное

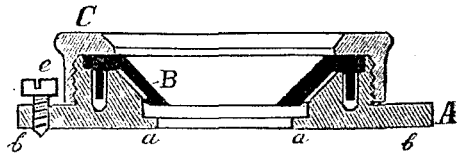


Рис. № 40.

на конусъ и снабженное флянцами а; снаружи кольцо имѣетъ винтовую нарезку и фланецъ б съ тремя винтами с. Держатель, предварительно хорошо вычищенный, надѣвается на высокій металлическій усѣченный конусъ, діаметръ нижняго основанія котораго нѣсколько больше отверстія держателя, ширина же верхняго основанія немного меньше діаметра кюветы: держатель при этомъ долженъ быть обращенъ своимъ раструбомъ вверхъ. Прокаленную предметную пластинку кюветы кладутъ на верхнюю площадку усѣченнаго конуса гладкой стороной внизъ, т. е. такъ, чтобы кольцеобразный желобокъ былъ обращенъ кверху. Чистой прокаленной платиновой проволокой, согнутой въ ушко, наносится въ центръ средняго возвышенія кюветы капля изслѣдуемой жидкости и осторожно накрывается покровной пластинкой конически срезанной поверхностью внизъ. Передъ приготовленіемъ препарата покровная пластинка послѣ прокаливанія должна сохраняться на усѣченномъ конусѣ, верхнее основаніе котораго имѣетъ углубленіе для помѣщенія покровной пластинки, въ высокой чашкѣ Петри, или же подъ стекляннымъ колоколомъ. Для установки микроскопа можно взять или растворъ золота, или желатины. Когда препаратъ готовъ, осторожно снимаютъ держатель съ конуса. При своемъ движеніи вверхъ держатель захватываетъ лежащій на конусѣ препаратъ, который и остается на флянцѣ внутри держателя. Послѣ этого въ держатель вкладываютъ кольцо В такъ, чтобы шины его вошли въ соответствующія углубленія въ держатель. Это кольцо назначено для укрѣпленія препарата внутри держателя. На собранный такимъ образомъ держатель навинчивается кольцо С. Навинчиваніе слѣдуетъ производить очень осторожно и внимательно: слишкомъ сильное завинчиваніе можетъ по-

вредить препаратъ; неаккуратное же — можетъ повлечь за собою неравномѣрное давленіе кольца В на различныя части кюветы, что узнается по искаженію ультрамикроскопической картины: ультрамикроны, видимые обычно, какъ круглыя свѣтящіяся точки, дѣлаются вдругъ вытянутыми въ ту сторону, гдѣ покровное стекло придавлено слишкомъ слабо; кромѣ того, тѣ эластическія напряженія, которыя появляются при неправильномъ завинчиваніи, вызываютъ перетеканіе жидкости. Если нужно сохранить окончательно собранный препаратъ, то его кладутъ въ чистую сухую чашку Петри нижней стороною, т. е. держателемъ, вверхъ. Вообще всѣ части держателя, конусы и т. д. должны сохраняться всегда въ чашкахъ Петри.

#### 4. Установка микроскопа.

Когда все подготовлено, приступаютъ къ установкѣ правильнаго освѣщенія.

Смотрятъ въ трубу микроскопа безъ объективовъ и окуляровъ при вставленномъ кардіоидъ-кондензорѣ: при этомъ обычно бываетъ видѣнъ черный эллипсъ, окруженный свѣтлымъ сіяніемъ. Измѣняя положеніе зеркала, стараются достигнуть того, чтобы этотъ эллипсъ превратился въ кругъ. Это показываетъ правильную установку зеркала, которое при дальнѣйшей работѣ уже не должно быть перемѣщаемо. Далѣе, посредствомъ винта перемѣщаютъ кардіоидъ-кондензоръ вверхъ или внизъ до тѣхъ поръ, пока свѣтлое кольцо, постепенно суживаясь, ни превратится въ яркую точку. Этимъ заканчивается установка кондензора. Поставивъ длину трубы микроскопа въ 160 миллиметровъ, навинчиваютъ на нее сухой апохроматическій объективъ Zeiss'a АА, нумеричн. ап. = 0,9,  $f = 3$ , для кварцевыхъ покровныхъ стеколъ въ 0,75 миллиметровъ толщиною и вкладываютъ окуляръ I Гюйгенса. Система должна быть снабжена приспособленіемъ для центрированія. Посредствомъ центрирующихъ винтовъ приводятъ свѣтящуюся точку какъ разъ въ центръ поля зрѣнія микроскопа.

На верхнюю линзу кондензора кладутъ каплю иммерзійной жидкости, которою въ данномъ случаѣ является чистая дистиллированная вода, сохранявшаяся тщательнѣйшимъ образомъ отъ проникновенія въ нее пыли, и накладываютъ на столикъ микроскопа держатель съ заключенной въ немъ

кюветой такъ, чтобы винтами с оны были обращены внизъ. Часть вѣшняго круглаго флянца держателя срѣзана, и этой срѣзанной стороной держатель долженъ быть обращенъ въ сторону подставки микроскопа. Посредствомъ винтовъ с приводять кювету въ горизонтальное положеніе; вѣшній признакъ горизонтальности положенія—отсутствіе вытянутости ультрамикроволь (См. стр. 112).

Наблюденія и измѣренія производятся съ компенсаціоннымъ окуляромъ Zeiss'a 18.

Для количественныхъ измѣреній, для счета коллоидальныхъ частицъ, долженъ быть изъ всего препарата выдѣленъ нѣкоторый точно опредѣленный объемъ. Глубина этого объема есть разстояніе по вертикальному направленію между поверхностями кольца кюветы и средней ея частью, ширина же и длина его опредѣляются посредствомъ сѣтчатаго окуляра. Подробнѣе о подобныхъ опредѣленіяхъ будетъ сказано при другомъ ультрамикроскопѣ.

### Свѣтотыя реакціи.

(Siedentopf, H. KZ. 6, 3—6; Verh. d. Deut. Phys. Ges., 12, Nr. 1).

Оставляя въ сторонѣ обычное наблюденіе различныхъ препаратовъ, мы опишемъ здѣсь лишь нѣсколько явленій, происходящихъ подъ вліяніемъ свѣта, который въ кардіоидъ-кондензорѣ въ 20 разъ сильнѣе, нежели въ щелевомъ ультрамикроскопѣ.

### 86. Гидрозоль золота.

Наблюдаютъ гидрозоль золота, приготовленный по методу съ формальдегидомъ и содержащій ультрамикронны въ 30—40 мкр., преимущественно зеленого цвѣта, совершающіе весьма быстрыя движенія Brown'a—Zsigmondy. Если въ теченіе  $\frac{1}{4}$  часа оставить препаратъ покойно лежать въ кардіоидъ-ультрамикроскопѣ, не передвигая его, т. е. если подвергнуть его дѣйствію интенсивнаго свѣта, то въ немъ происходятъ глубокія измѣненія. И эти измѣненія происходятъ только въ той части препарата, на которыхъ сосредоточено все освѣщеніе, остальные же части золя остаются безо всякой перемѣны. Постепенно быстрота движенія коллоидальныхъ частицъ

уменьшается, онъ теряютъ свою зеленую окраску, смѣняя ее на все болѣе и болѣе яркую бѣлую. Часть частицъ, а затѣмъ и всѣ, наконецъ, останавливаются, адсорбируются кварцемъ. Если посредствомъ винтовъ подвижнаго столика, которымъ всегда снабжается кардіондъ-ультрамикроскопъ, передвинуть препаратъ такъ, чтобы новая часть его подверглась дѣйствию свѣта, то и въ этой части начинаютъ протекать тѣ же явленія. Освѣщеніе препарата синимъ свѣтомъ производитъ тотъ же эффектъ, красный свѣтъ оказывается въ этомъ смыслѣ недѣйательнымъ. Это измѣненіе состоянія необратимо. Что изъ себя представляютъ эти бѣлыя частицы, достоверно не извѣстно: думаютъ, что при дѣйствіи свѣта образуются какія-либо соединенія, можетъ быть окислы.

### 87. Коллоидальная берлинская лазурь.

Амикроскопическій растворъ коллоидальной берлинской лазури въ первое время кажется совершенно гомогеннымъ, но черезъ нѣсколько мгновеній въ препаратѣ появляются отдѣльныя бѣлыя свѣтящіяся точки, которыя быстро увеличиваются въ числѣ. Сначала движеніе этихъ частицъ очень оживленное, но постепенно оно ослабѣваетъ, частицы соединяются другъ съ другомъ и, наконецъ, останавливаются.

### 88. Фосфоръ.

Чрезвычайно интересно превращеніе желтаго фосфора въ красный. Въ качествѣ объекта служить очень концентрированный растворъ желтаго фосфора въ сѣроуглеродѣ. Этотъ растворъ оптически совершенно гомогененъ. Но при освѣщеніи его въ кардіондъ-ультрамикроскопѣ въ немъ моментально появляются оживленно двигающіяся бѣлыя точки. Очень скоро движеніе этихъ частицъ замедляется и черезъ нѣкоторое время онѣ останавливаются и осѣдаютъ на поверхности кюветы. Подводя подъ освѣщеніе все новыя и новыя мѣста препарата, можно это превращеніе наблюдать нѣсколько разъ въ одномъ и томъ же препаратѣ.

### 89. Микрохимическія реакціи.

Очень удобно, пользуясь кардіондъ-ультрамикроскопомъ, наблюдать измѣненія происходящія въ коллоидальныхъ си-

темахъ подѣ вліяніемъ химическихъ реактивовъ. Для этого пользуются кварцевыми покровными стеклами, снабженными двумя небольшими отверстиями, отстоящими другъ отъ друга приблизительно на 8 миллиметровъ. Черезъ одно изъ нихъ вводятъ въ кювету реактивъ, отсасывая въ то же время жидкость изъ другого.

Для примѣра скажемъ лишь о коагуляціи золота. При введеніи въ кювету слабой соляной кислоты зеленые ультрамикронны золота на глазахъ наблюдателя превращаются въ желтые, дѣлаются все менѣ подвижными и, наконецъ, коагулируютъ, превращаются въ бурья, неподвижныя частицы.

### 90. Ультрамикроскопъ Siedentopf'a и Zsigmondy.

(Siedentopf и Zsigmondy. Ann. d. Phys. IV. Folge, 10, 1—39; C. Zeiss. Mikro 164).

#### 1. Темное поле зрѣнія.

Темное поле зрѣнія въ этомъ приборѣ получается иначе, нежели въ кардіоидѣ-ультрамикроскопѣ. (Рис. 41). Лучъ

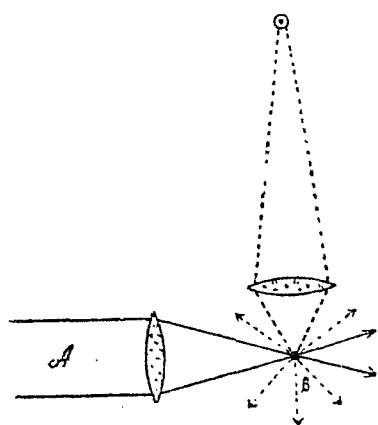


Рис. № 41.

въ темномъ полѣ зрѣнія будутъ видны ярко свѣтящіяся частицы.

2. Устройство аппарата и расположеніе его частей.

На такой же оптической скамьѣ, какую пользуются при

свѣта А вступаетъ въ кювету, содержащую коллоидальный растворъ, сбоку и рассматривается посредствомъ микроскопа, поставленнаго подѣ прямымъ угломъ къ направленію падающаго луча. Само собой понятно, что при такомъ расположеніи ни одинъ изъ горизонтально-идущихъ лучей не попадетъ на фронтальную линзу микроскопа, въ нее вступаютъ лишь лучи, рассеянные частицамп. Въ результатѣ въ

кардиондъ-ультрамикроскопѣ, размѣщаются освѣтительные объективы, диафрагмы и микроскопъ. (Рис. 42).

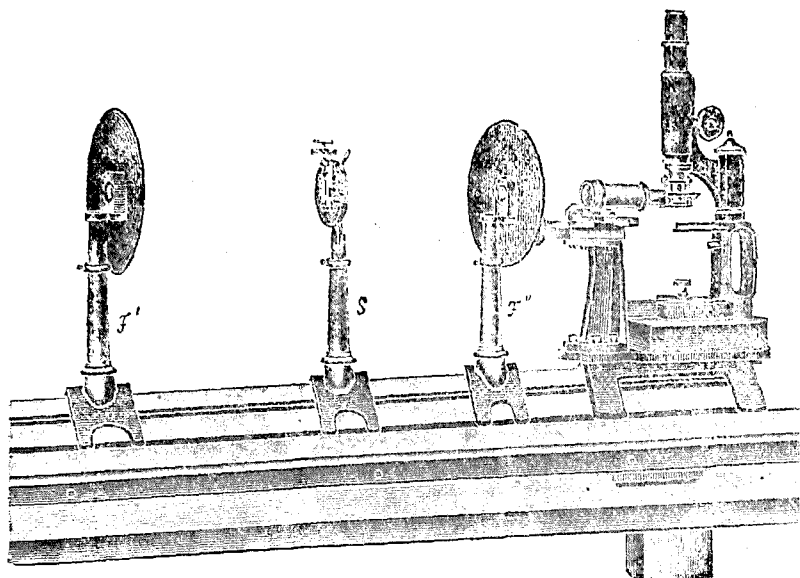


Рис. № 42.

Непосредственно за источникомъ свѣта, обычно на передней стѣнкѣ фонаря, укрѣпляется посредствомъ трехъ шпировъ диафрагма, отверстіе которой окружено небольшою трубкой; посредствомъ этой диафрагмы свѣтовой лучъ направляется параллельно оптической скамьѣ.

Приблизительно въ 40 сантиметрахъ отъ начала рельса помѣщается на рейтерѣ первый освѣтительный объективъ  $F'$ , фокусное разстояніе котораго 80 миллиметровъ. Этотъ объективъ вдѣланъ въ диафрагму въ 15 сантиметровъ въ діаметръ, назначенную для задержанія постороннихъ лучей.

Далѣе слѣдуетъ одна изъ главнѣйшихъ частей прибора—щелевая диафрагма  $S$ .

Она ставится въ такомъ разстояніи отъ освѣтительнаго объектива, чтобы изображеніе кратера приходилось какъ разъ на ея щели. Для количественныхъ измѣреній, производимыхъ при помощи ультрамикроскопа, необходимо точно знать поперечное сѣченіе свѣтового луча, почему описываемая диафрагма и сконструирована такимъ образомъ, что посредствомъ извѣстныхъ приспособленій можно по произ-



волу измѣнять размѣры щели. Круглая металлическая пластинка имѣетъ нѣсколько удлиненный прямоугольный вырѣзь (Рис. 43), закрываемый двумя парами пластинокъ, движущихся во взаимно перпендикулярныхъ направленіяхъ. Первая пара пластинокъ позволяетъ измѣнять размѣры щели въ вертикальномъ направленіи (положеніе 1): одна изъ пластинокъ, именно нижняя, неподвижна, другая же, соединенная съ задней стороны діафрагмы съ пружиной, поднимающей ее вверхъ, можетъ передвигаться посредствомъ упирающагося въ нее винта С. Винтъ снабженъ барабаномъ, по окружности котораго нанесены дѣленія; уголъ вращенія барабана указываетя прикрѣпленнымъ около него штифтомъ. Посредствомъ второй пары пластинокъ измѣняютъ горизонтальные размѣры щели. Одна изъ этихъ пластинокъ неподвижная, другая же передвигается посредствомъ винта А, къ которому она прижимается пружиной. Такъ какъ размѣры свѣтового луча въ этомъ направленіи не имѣютъ особеннаго значенія, то этотъ винтъ и не имѣетъ приспособленія для отчета его поворота. Между обоими винтами прикрѣпленъ рычажокъ в, посредствомъ котораго можно повернуть всю діафрагму на  $90^\circ$  такъ, что винтъ съ барабаномъ приметъ горизонтальное положеніе (положеніе діафрагмы 2). Это второе положеніе діафрагмы важно для подготовки къ количественнымъ измѣреніямъ, при самыхъ же наблюденіяхъ діафрагма всегда ставится въ положеніе 1. Діафрагма обращена своими движущимися пластинками въ сторону источника свѣта.

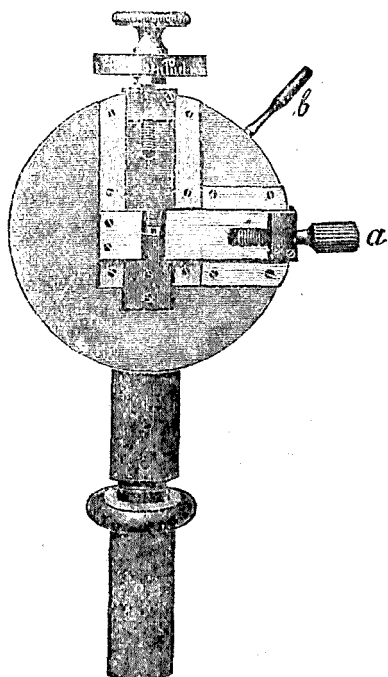


Рис. № 43.

Въ разстояніи около 14 сантиметровъ отъ щелевой діафрагмы ставится второй проэкторный объективъ  $F''$  съ фо-

куснымъ разстояніемъ въ 55 миллиметровъ. Онъ такъ же, какъ и первый вдѣланъ въ діафрагму и укрѣпленъ на рейтерѣ.

На самомъ концѣ оптической скамьи помѣщается подставка для микроскопа. (Рис. 44). Въ передней ея части.

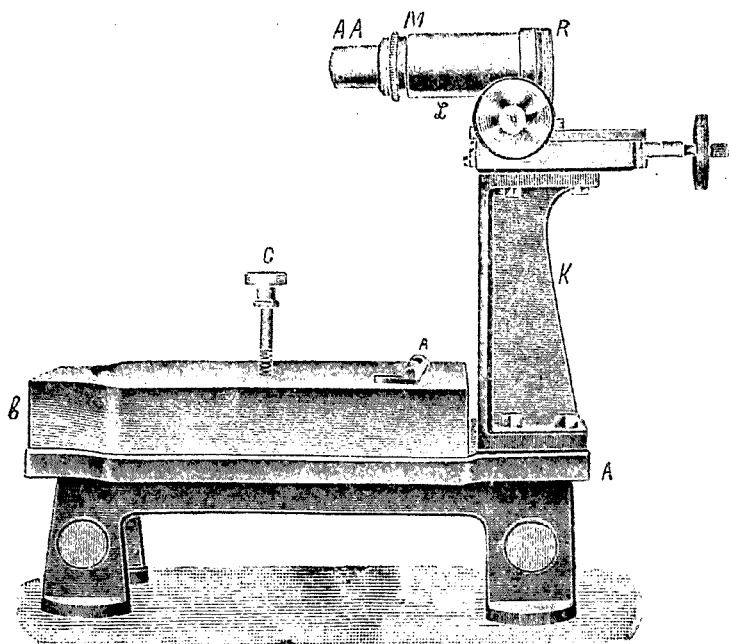


Рис. № 44.

обращенной къ источнику свѣта, прикрѣплены крестообразныя салазки, въ которыхъ закрѣпляется освѣтительный объективъ. Устройство этихъ салазокъ и подставки слѣдующее. Тяжелая металлическая доска А снабжена четырьмя ножками, которыми она надѣвается на рельсъ, и закрѣпляется двумя винтами.

Свободная часть площадкы, не занятая салазками, имѣетъ приспособленіе для привинчиванія и точной установки микроскопа въ опредѣленномъ положеніи. Впереди подставка снабжена пластинкой А такой формы, что ножки микроскопа плотно входятъ въ ея изгибы, чѣмъ устраняется возможность смѣщенія его во время работы. Задній выступъ подставки микроскопа закрѣпляется посредствомъ откидной пластинки. Если аппаратъ имѣетъ малый микро-

скопъ, то къ подставкѣ придѣлывается еще промежуточная деревянная доска в. Въ этомъ случаѣ укрѣпленіе микроскопа достигается посредствомъ одного винта с, находящагося между ножками микроскопа, и металлической, накладываемой на нихъ пластинки. Спереди микроскопъ упирается въ выступы зигзагообразной пластинки.

Крестообразныя салазки прикрѣплены къ подставкѣ на высокой металлической ножкѣ К. Они имѣютъ два микрометрическихъ винта, изъ которыхъ одинъ В, обращенный въ сторону источника свѣта, позволяетъ передвигать придѣланное къ салазкамъ кольцо R въ направленіи параллельномъ оптической скамьѣ, находящейся же съ правой стороны D передвигаетъ салазки въ перпендикулярномъ направленіи.

Въ кольцо ввинченъ цилиндръ Z, въ который вставляется освѣтительный объективъ АА.

Для ультрамикроскопированія примѣняются какъ большіе, такъ и малые штативы \*).

Первые имѣютъ столикъ, отъ вторыхъ онъ отвинчивается. Для наблюденія коллоидальныхъ растворовъ столикъ не нуженъ, во онъ необходимъ при изслѣдованіи твердыхъ коллоидовъ и для установки константъ ультрамикроскопа.

### 3. Оптическая часть.

Въ качествѣ освѣтительнаго объектива служить сухая система Zeiss'a АА, которая ввинчивается въ особую капсулю М и вставляется въ цилиндръ крестообразныхъ салазокъ. Наблюдательный объективъ—водная иммерзійонная, система Zeiss'a D\*, нумеричн. аперт. 0,75 фокусн. разст. 4,4 миллиметра. Въ сочетаніи съ окуляромъ Гюйгенса 4 эта система даетъ увеличеніе въ 390 разъ. Окуляръ снабженъ сѣткой (Рис. 45), назначеніе которой выяснится изъ дальнѣйшаго. Для укрѣпленія кюветы объективъ снабженъ особымъ держа-

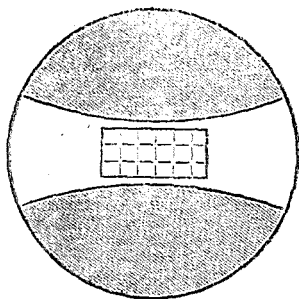


Рис. № 45.

\*) Обычно примѣняются штативы Zeiss'a III, IV и V.

телемъ (Рис. 46 и 47). Между тубусомъ объектива и капсулей, несущей линзы, вкладывается металлическая пластинка А, концы которой снабжены небольшими трубочками  $b$  и  $b$ , направленными внизъ. Снаружи на трубочки надвигаются двѣ пружины  $c$  и  $c$ , внутрь же ихъ вставляются винты само-держателя кюветъ, которые съ верхней стороны пластинки укрѣпляются гайками  $d$  и  $d$ . Держатель состоитъ изъ металлической пластинки  $f$ , согнутой такъ, какъ это показано на рисункахъ, и прикрѣпленной къ ней петлями второй откидной части  $e$ . Обѣ части держателя внутри снабжены пружинами  $s$ , плотно прижимающими къ нимъ кювету.

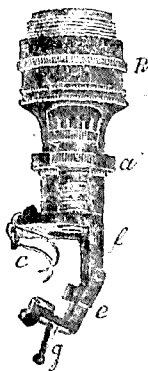


Рис № 46.

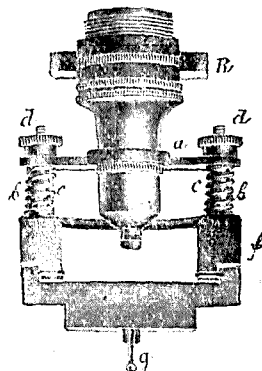


Рис № 47.

Откидная часть  $e$  имѣетъ маленькую рукоятку  $g$ . Наблюдательный объективъ привинчивается къ трубѣ микроскопа посредствомъ кольца  $B$ , что даетъ возможность устанавливать его въ надлежащемъ положеніи, не прибѣгая къ вращенію системы.

Устройство кюветы ясно изъ рис. 48. Она имѣетъ два кварцевыхъ окошечка, изъ которыхъ одно  $C_2$  направлено

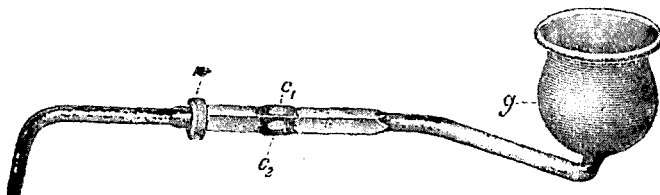


Рис. № 48.

при работѣ въ сторону источника свѣта, черезъ другое  $C_1$ , обращенное вверхъ, производится наблюдение. Часть кюветы около окошечекъ и на небольшомъ отъ нихъ разстояніи сдѣлана изъ темнаго стекла для устраненія посторонняго освѣщенія.

#### 4. Установка микроскопа.

Когда всё части ультрамикроскопа расположены такъ, какъ это описано, приступаютъ къ установкѣ правильнаго освѣщенія и положенія свѣтового луча въ полъ зрѣнія.

Такъ какъ установка правильнаго освѣщенія дѣлается при наблюдении въ ультрамикроскопъ какого-либо коллоидальнаго раствора, напр., гидрозоль золота не высокой степени дисперзности, то необходимо прежде всего научиться обращаться съ кюветой. Сначала кювету тщательно промываютъ водою, спиртомъ и, наконецъ, эфиромъ. Такая промывка совершенно необходима, во-первыхъ, потому, что постороннія загрязненія могутъ мѣшать наблюдению, посылая въ растворъ болѣе или менѣе грубыя частицы, во-вторыхъ, еще и отъ того, что къ стѣнкамъ недостаточно чистой кюветы пристають небольшіе пузырьки воздуха, въ присутствіи которыхъ наблюдение дѣлается абсолютно невозможнымъ. Иногда приходится промывать кювету небольшимъ количествомъ царской водки, которая должна быть сейчасъ же удалена многократнымъ промываніемъ водою.

Наполнивъ вымытую кювету чистой дистиллированной водою, сохранявшейся безъ доступа пыли, смотрятъ, не прилипли ли къ окошечкамъ пузырьки воздуха. Если это имѣетъ мѣсто, то сильнымъ токомъ воды стараются удалить ихъ. Для этого, наливши въ кювету воду, вполне открываютъ зажимъ и даютъ стечь водѣ изъ воронки. При этомъ необходимо наблюдать, чтобы вода не вытекла и изъ трубки кюветы, т. е. чтобы воздухъ не вступилъ въ эту послѣднюю. Выливать слѣдуетъ лишь настолько, чтобы воздухъ едва вступилъ въ самое начало трубки кюветы или даже вовсе не вошелъ бы въ нее. Если все же не удастся смочь пузырьки, то, присоединивъ каучукъ кюветы къ склянкѣ, изъ которой постушаетъ вода, вполне открываютъ зажимъ и сильнымъ токомъ воды снизу вверхъ стараются очистить отъ воздуха окошки кюветы.

На верхнее окошечко С<sub>1</sub> чистой, освобожденной отъ воздуха и наполненной водою кюветы помѣщаютъ каплю очень чистой воды, которая служитъ иммерзійной жидкостью, слѣдя, чтобы боковое окошечко С<sub>2</sub> не было ею залито. Взявъ

затѣмъ кювету въ руки, вставляютъ ее въ держатель. (Рис. 49).

Этотъ послѣдній долженъ быть обращенъ своею откид-

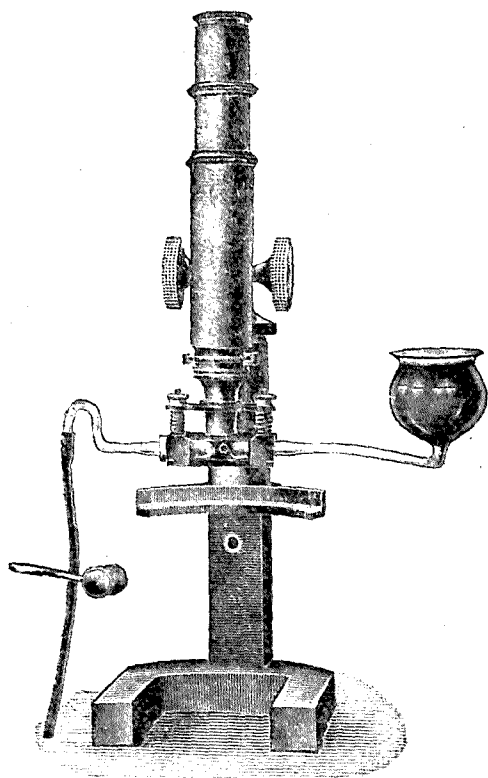


Рис. № 49.

пендикулярное къ оптической скамьѣ. Вставивъ очень легкимъ усиліемъ кювету снизу въ держатель, боковымъ окошечкомъ съ въ сторону источника свѣта, продвигаютъ ее въ горизонтальномъ направленіи такъ, чтобы стеклянное кольцо W, придѣланное къ ней, плотно прижалось къ держателю, и закрываютъ откидную часть.

Послѣ этого замѣняютъ воду въ кюветѣ гидрозолемъ золота: немного открывъ зажимъ, выпускаютъ воду изъ воронки кюветы въ подставленный стаканъ, наливаютъ въ воронку коллоидальный растворъ и, снова открывъ

на короткое время зажимъ, заставляютъ золь заполнить всю кювету.

Направивъ лучъ отъ дуговой лампы или солнечный (посредствомъ гелиостата) параллельно оптической скамьѣ, передвигаютъ щелевую діафрагму такъ, чтобы на ея отверстіи получилось наиболѣе яркое изображеніе источника свѣта, и закрѣпляютъ ее въ этомъ положеніи.

Посредствомъ кремальбернаго винта микроскопа приводятъ кювету въ такое положеніе, чтобы какъ разъ ея окошечко освѣщалось лучомъ, идущимъ изъ объектива АА, передвиженіемъ же послѣдняго впередъ и назадъ дости-

гаютъ того, чтобы его фокусъ находился внутри кюветы: черезъ боковое окошечко внутри кюветы будутъ видны два ярко-свѣтящіеся конуса, соединенные своими вершинами. (Рис. 45).

Дальнѣйшая установка производится уже при наблюдении луча въ микроскопъ.

Поднимая и опуская трубу микроскопа вмѣстѣ съ кюветой, достигаютъ того, чтобы на темномъ полѣ зрѣнія ясно былъ видимъ свѣтовой лучъ, наполненный яркими, быстро движущимися ультрамикронами. Вращая боковой винтъ салазокъ, стараются установить свѣтовой лучъ такъ, чтобы онъ лежалъ по срединѣ поля зрѣнія, другимъ же винтомъ передвигаютъ лучъ въ такое положеніе, чтобы самая узкая, перетянутая часть его пришлась какъ разъ въ центрѣ поля зрѣнія.

Если ультрамикроны кажутся вытянутыми въ одну сторону, то посредствомъ гаекъ  $d$  и  $d'$  приводятъ кювету въ болѣе правильное положеніе.

Иммерзійонная вода держится обыкновенно около часа. При болѣе долгой работѣ приходится время отъ времени класть на кювету новую каплю иммерзійонной воды.

Послѣ каждой работы кювета должна быть тщательно вымыта; понятно, что промываніе должно вести до полного исчезновенія всѣхъ ультрамикроновъ изъ поля зрѣнія, для чего обычно требуется смѣнить воду въ кюветѣ раза три—четыре.

Конечно, при смѣнѣ жидкостей въ кюветѣ и при промываніи слѣдуетъ соблюдать указанныя выше предосторожности. Промываніе ведется не вынимая кюветы изъ держателя.

По окончаніи работы кювету необходимо вынуть и тщательно вытереть какъ верхнее ея окошечко, такъ и фронтальную линзу микроскопа.

При часто и ежедневно повторяющихся работахъ надо кювету оставлять наполненной водою, чтобы избѣжать новой затруднительной очистки внутренней поверхности ея отъ пузырьковъ воздуха.

## 91. Константы ультрамикроскопа.

Для опредѣленія размѣровъ коллоидальныхъ частицъ необходимо звать по возможности точно число ихъ въ еди-

ницѣ объема раствора, т. е., такъ сказать, „коллоидальную концентрацію“ золя. Счетъ ультрамикроскоповъ производится въ опредѣленномъ объемѣ раствора. Но таковымъ не можетъ служить весь освѣщенный объемъ, жидкости, находящейся въ полѣ зрѣнія, такъ какъ, кромѣ другихъ причинъ, еще до такой степени великъ, число частицъ въ немъ такъ огромно, что подсчетъ ихъ при подобныхъ условіяхъ абсолютно не выполнимъ. Это заставило изъ всей освѣщенной части жидкости выдѣлить гораздо меньшій объемъ и въ немъ то и производить счетъ коллоидальныхъ частицъ. Само собою понятно, что этотъ объемъ долженъ быть опредѣленъ съ возможной степенью точности и для каждаго инструмента отдѣльно. Получаемыя при этомъ числовыя значенія будемъ для краткости называть „константами ультрамикроскопа“, такъ какъ размѣры объема, а равно и нѣкоторыя другія числовыя величины опредѣляются для даннаго ультрамикроскопа разъ навсегда.

Объемъ, въ которомъ дѣлается подсчетъ частицъ, имѣетъ форму прямоугольнаго параллелепипеда, верхнимъ и нижнимъ основаніемъ котораго служатъ площади, покрываемыя въ полѣ зрѣнія однимъ квадратомъ сѣтчатого окуляра. О глубинѣ этого объема, о высотѣ этого параллелепипеда будетъ сказано нѣсколько дальше.

Поэтому прежде всего слѣдуетъ приступить къ опредѣленію размѣра стороны квадрата одной изъ кѣлокъ сѣтчатого окуляра.

#### *Опредѣленіе стороны квадрата.*

На столикъ микроскопа помѣщается объектъ-микрометръ, раздѣленный на сотыя доли миллиметра, устанавливается водяная иммерзія и опредѣляется, пользуясь сѣтчатымъ окуляромъ 4 и системою D\*, какое именно число дѣлений микрометра или ихъ частей совпадаетъ со стороною одного квадрата сѣтки окуляра. Оказывается, что, обычно, 0,9 одной сотой миллиметра покрывается стороною квадрата, изъ чего можно заключить, что длина этой послѣдней = 9  $\mu$ . Это число и дается въ руководствѣ Zeiss'a (Mikro 164), прилагаемомъ къ ультрамикроскопу. На самомъ дѣлѣ эта величина нѣсколько больше истинной, такъ какъ штрихи сѣтки очень широки и, не ограничивая дѣйствительно наблюдае-



мый освещенный объемъ, не должны входить въ опредѣленіе длины и ширины основанія параллелепипеда.

Необходимо поэтому измѣрять лишь внутреннее разстояніе между двумя параллельными сторонами одного квадрата. Точное измѣреніе этой величины дало 7,70 д \*). Зная же внутреннюю сторону квадрата, вычисляютъ площадь основанія наблюдаемаго объема—59,29 кв. д.

### *Опредѣленіе глубины объема.*

Само собою понятно, что глубина наблюдаемаго объема должна быть подобрана такимъ образомъ, чтобы были видны всѣ, находящіяся въ немъ, частицы. Но для всякой системы видимость объектовъ начпнается не непосредственно за фронтальной линзой, а въ нѣкоторомъ отъ нея разстояніи, прекращаясь затѣмъ на известной глубинѣ. Разстояніе между крайними точками видимости  $a$  и  $a'$  называется „глубиной поля зрѣнія“ объектива. (Рис. 50).

Такимъ образомъ, чтобы видѣть сразу всѣ частицы въ объемѣ, подлежащемъ измѣренію, глубина его должна быть меньше глубины поля зрѣнія данной системы или же въ крайнемъ случаѣ равна ей. Последнее, впрочемъ, никогда не дѣлается, такъ какъ можетъ повлечь къ большимъ ошибкамъ. Итакъ, глубину объема надо взять меньшей, нежели глубина поля зрѣнія  $D^*$ , почему прежде всего и слѣдуетъ приступить къ опредѣленію послѣдней.

Приготавливаютъ 8%-ный растворъ желатинны и еще теплымъ смѣшиваютъ его съ нѣкоторымъ количествомъ грубо дисперзировааннаго фіолетоваго или синяго гидрозоля золота. Когда желатина застынетъ, вырѣзываютъ изъ нея острымъ ножомъ небольшой кубикъ и на предметномъ стеклѣ кладутъ его на столикъ микроскопа \*\*).

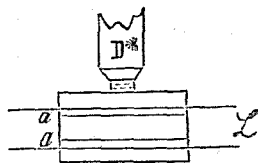


Рис. № 50.

\*) Прямое опредѣленіе разстоянія между двумя штрихами одного квадрата при наблюдении объект-микрометра даетъ очень неточные результаты. Гораздо удобнѣе одновременно сфотографировать сѣтку окуляра и объект-микрометръ или срисовать ихъ посредствомъ того или другого рисовальнаго приспособленія и затѣмъ сдѣлать измѣреніе помощью миллиметровой линейки.

\*\*) Показатель преломленія этого голя желатинны 1,359.

Установивъ водяную иммерзію, приступаютъ къ опредѣленію глубины поля зрѣнія системы.

Въ гель пропускаютъ сбоку горизонтально яркій лучъ свѣта L и наводятъ микроскопъ на фокусъ. (Конечно работаютъ съ тѣми же окуляромъ и объективомъ). Головка микрометрическаго винта микроскопа должна быть снабжена дѣленіями. Глубина перемѣщенія трубы при поворотѣ на одно дѣленіе должна быть равнымъ образомъ извѣстна. По возможности точно замѣчаютъ ультрамикроскопическую картину, расположеніе нѣсколькихъ, ясно видимыхъ частицъ \*). Затѣмъ, осторожно вращая микрометръ въ одну сторону, замѣчаютъ моментъ исчезновенія картины, правильнѣе смѣня ея другою. Записываютъ положеніе микрометра. Вращая далѣе головку микрометрическаго винта въ обратную сторону, наблюдаютъ прежнюю картину и отмѣчаютъ положеніе микрометра въ моментъ новаго исчезновенія ея. Разстояніе, на которое перемѣстилась при этомъ труба микроскопа, равняется глубинѣ поля зрѣнія системы aa. Опредѣленіе должно быть повторено много разъ, пока ни получатся совпадающіе результаты, изъ которыхъ берутъ среднее значеніе. Зная, какому перемѣщенію трубы соответствуетъ вращеніе головки микрометрическаго винта на одно дѣленіе (оно обычно 0,001 мм.), вычисляютъ глубину поля зрѣнія объектива: напр., если отъ начала появленія до исчезновенія картины надо было повернуть микрометръ на 8 дѣленій, то глубина поля зрѣнія равняется 0,008 миллиметра, или 8  $\mu$ .

Глубина наблюдаемаго при ультрамикроскопическихъ измѣреніяхъ объема должна быть, такимъ образомъ, меньше 8  $\mu$ .

При I положеніи щелевой діафрагмы толщина луча опредѣляется длиною ея просвѣта въ вертикальномъ направленіи. Но такъ какъ въ кювету отбрасывается уменьшенное изображеніе этой щели, то прямымъ измѣреніемъ ея можно опредѣлить размѣры свѣтового луча въ препаратѣ, если точно извѣстно отношеніе, въ которомъ уменьшается изображеніе щели при данномъ положеніи проэкціонныхъ объективовъ. Подобное опредѣленіе можетъ быть сопряжено съ большими ошибками, почему и предпочитаютъ непосредственное измѣреніе глубины свѣтового луча въ кюветѣ.

\*) Обычно наблюдаютъ 2—3 частицы, часто же лишь одну частицу.

Прежде всего должно быть въ точности установлено значеніе одного дѣленія микрометръ-окуляра (снабженнаго шкалой, раздѣленной, напр., на десятыя доли миллиметра) въ сочетаніи съ системою D\*, для чего наблюдаютъ, какое число этихъ дѣленій и ихъ частей покрываетъ одно дѣленіе объектъ-микрометра. Пусть, напр., одно дѣленіе объектъ-микрометра, равное 0,01 миллиметра, совпадаетъ съ 5 дѣленіями окулярнаго микрометра; откуда вычисляютъ, что всякій объектъ, покрываемый однимъ дѣленіемъ окулярной шкалы, имѣетъ длину въ 0,002 миллиметра, т. е. въ 2  $\mu$ .

Въ кювету установленнаго описаннымъ выше способомъ ультрамикроскопа, наполненную коллоидальнымъ растворомъ золота, пропускаютъ свѣтовой лучъ черезъ щелевую диафрагму, повернутую въ положеніе 2. Тогда ширина луча, бывшая при I положеніи диафрагмы его глубиною, можетъ быть непосредственно измѣрена при помощи окуляръ-микрометра. Контуры свѣтового конуса хотя и кажутся при ультрамикроскопическомъ наблюденіи рѣзко очерченными, но ясность его границъ для точныхъ измѣреній все же не вполне дост. точна. Чтобы сдѣлать границу раздѣла свѣтового луча отъ темнаго поля зрѣнія весьма рѣзкой, заставляютъ жидкость медленно вытекать изъ кюветы: отдѣльные ультрамикроны при этомъ не могутъ быть различены, но весь конусъ ярко и ровно свѣтится, и контуры его обрисовываются очень рѣзко. Чтобы сдѣлать вытеканіе раствора изъ кюветы очень медленнымъ, пользуются или винтовымъ зажимомъ, или же на каучуковую трубку кюветы надѣваютъ тонко оттянутую стеклянную трубочку съ весьма малымъ выходнымъ отверстіемъ.

Всего удобнѣе самое измѣреніе вести слѣдующимъ образомъ. Смотри въ микроскопъ, вращаютъ головку барабана щелевой диафрагмы до того момента, пока все суживаясь, лучъ совершенно ни исчезнетъ. Тогда, вращая барабанъ въ обратную сторону, открываютъ постепенно щель настолько чтобы самая узкая часть луча, его перетяжка покрывалась бы такимъ числомъ дѣленій шкалы окулярнаго микрометра, которое меньше глубины поля зрѣнія системы (въ нашемъ примѣрѣ 8  $\mu$ ), но все же довольно близко къ ней, напр., 3. Точно замѣчаютъ и записываютъ положеніе барабана щелевой диафрагмы относительно указателя. При всѣхъ послѣ-

дующихъ количественныхъ работахъ надо ставить барабанъ въ это положеніе. Обычно уже на протяженіи перваго оборота барабана достигается желаемый результатъ. Если бы для этого пришлось сдѣлать больше одного полнаго оборота, то необходимо замѣтить, на какомъ именно оборотѣ установлена необходимая глубина луча свѣта.

Что касается ширины самой узкой части свѣтового конуса при обычномъ наблюденіи, т. е. при I положеніи диафрагмы, то оно не имѣетъ особеннаго значенія; удобно сдѣлать ее въ 3—3.5 квадрата свѣчатаго окуляра.

Зная глубину и площадь основанія параллелепипеда ультрамикроскопическаго объема, опредѣляютъ его объемъ. Въ нашемъ примѣрѣ онъ равенъ  $59,29 \times 6 = 355,74$  куб. м., въ круглыхъ числахъ 355 куб. м.

Счетъ частицъ необходимо производить въ одномъ изъ центральныхъ квадратовъ, такъ какъ микроскопъ устанавливается на мѣсто самой узкой перетяжки свѣтового конуса. Такъ какъ квадраты сѣтки не совершенно одинаковы, то при точныхъ измѣреніяхъ всегда необходимо вести счетъ именно въ томъ квадратѣ, размѣры котораго были опредѣлены.

Полезно составить для своего ультрамикроскопа слѣдующую таблицу его константъ:

1. Сторона квадрата . . . . .	7,7 м
2. Глубина объема . . . . .	6,0 м
3. Объемъ . . . . .	355,0 м <sup>3</sup>
4. Глубина поля зрѣнія D* . . . . .	8,0 м
5. „0“ барабана . . . . .	44,0 <sup>1)</sup>
6. Знакъ барабана . . . . .	1,48,5 <sup>2)</sup>
7. Ультрамикроскопическая ширина щели . . . . .	3,5 квадрата <sup>4)</sup>
8. Длина трубы микроскопа . . . . .	145,0 mm <sup>5)</sup>
9. Счетный квадратъ . . . . .	III,2 <sup>6)</sup>
10. Разстоянія:	
фонарь/f—80 . . . . .	47,0 cm <sup>7)</sup>
f—80/щель . . . . .	9,5 „
щель/f—55 . . . . .	14,0 „
f—55/тубусъ АА . . . . .	10,0 „ <sup>8)</sup>
выдвинутый тубусъ АА . . . . .	1,4 cm <sup>9)</sup>
АА/кувета . . . . .	0,8 „
11. Значеніе окулярнаго микрометра . . . . .	0,002 mm (2 м.)

*Примѣчанія.*

- 1) Дѣленіе барабана, на которомъ останавливается указатель, въ моментъ полного закрытія щели.
- 2) Положеніе барабана при установленной глубинѣ объема; римская цифра показываетъ, что нужное открытіе щели достигнуто на протяженіи перваго оборота барабана.
- 3) Ширина свѣтового конуса при I положеніи діафрагмы.
- 4) Обычно длина трубы 160 миллиметровъ, если же объективъ снабженъ салазками, револьверомъ или, какъ это обычно бываетъ при ультрамикроскопѣ, кольцомъ, то 145 миллиметровъ.
- 5) Это опредѣляетъ тотъ квадратъ, въ которомъ принято дѣлать счетъ (Рис. 49).
- 6) Косая черта / замѣняетъ слова „отстоять отъ“.
- 7) Считаю до кольца крестообразныхъ салазокъ.
- 8) Разстояніе между концомъ цилиндра, ввинченнаго въ кольцо крестообразныхъ салазокъ отъ начала тубуса объектива AA, ввинченнаго въ цилиндръ, вдвигающійся въ первый.

Повторяемъ, что это — примѣрная таблица, и занимающійся самъ долженъ установить всѣ константы своего аппарата.

## 92. Счетъ и опредѣленіе размѣровъ коллоидальныхъ частицъ

Вслѣдствіе оживленнаго Броуновскаго движенія, которое совершаютъ коллоидальныя частицы, картина въ каждомъ квадратѣ безпрестанно мѣняется, почему и нельзя производить прямой счетъ ультрамикрочастицъ, а надо научиться оцѣнивать число ихъ прямо на глазъ. Вначалѣ это обыкновенно представляетъ большое затрудненіе, но короткой практикой скоро вырабатывается увѣренность въ правильности счета. Больше 4—5 частицъ трудно сразу сосчитать въ квадратѣ, почему, если-бы число частицъ въ одномъ квадратѣ было больше 5, то разбавляютъ данный коллоидальный растворъ въ извѣстномъ отношеніи, напр., въ 10, въ 100 и т. д. разъ. При весьма большомъ навыкѣ нѣкоторымъ удается правильно оцѣнивать на глазъ и большее

нежели 5, число частицъ. Самый счетъ дѣлается двумя лицами, изъ которыхъ одно наблюдаетъ въ ультрамикроскопъ, другое же записываетъ числа, произносимыя первымъ. Послѣ 50 отсчетовъ для провѣрки записывавшій начинаетъ считать частицы, считавшій же ранѣе ведетъ запись. Наблюденіе желательно вести въ совершенно темной комнатѣ. Передъ записывающимъ должна находиться маленькая лампа, не освѣщающая комнаты и не мѣшающая своимъ свѣтомъ наблюденію. Передъ очень точнымъ наблюденіемъ слѣдуетъ нѣкоторое время пробыть въ совершенно темной комнатѣ, чтобы дать возможность глазу ощущать свѣтъ возможно лучше. Нѣкоторые носятъ въ теченіе извѣстнаго времени передъ счетомъ повязку на томъ глазѣ, которымъ будутъ смотрѣть въ ультрамикроскопъ.

Считающій дѣлаетъ 10 отсчетовъ подрядъ черезъ 1—2 секунды, громко называя наблюденное имъ число частицъ, напр., 2, 5, 0, 2, 4, 0, 3, 0, 0, 3, записывающій же ставитъ эти цифры въ вертикальномъ столбцѣ. Заранѣе слѣдуетъ на бумагѣ поставить десять точекъ (вертикальный столбецъ), указывающій сколько цифръ уже названо, такъ какъ во время счета объ этомъ думать некогда. Когда считающій произнесъ десятую цифру, записывающій останавливаетъ его. Тогда считающій, открывая зажимъ кюветы, спускаетъ въ стаканъ нѣсколько изслѣдуемаго коллоидальнаго раствора и, подождавъ немного, снова начинаетъ счетъ. Выливаніе нѣкотораго количества жидкости дѣлается для того, чтобы имѣть возможность сосчитать частицы въ другомъ мѣстѣ раствора. Сдѣлавъ 5 серій отсчета, получаютъ 50 цифръ. Запись ведутъ въ такомъ порядкѣ:

· 3	2	1	1	4	2	3	2	2	2
· 0	2	0	3	2	1	3	2	3	2
· 4	2	3	3	0	0	2	0	3	3
· 2	3	3	3	1	3	4	3	2	1
· 0	4	2	4	0	4	0	3	2	4
· 3	2	4	3	3	2	0	2	4	2
· 4	1	2	0	4	2	0	4	2	0
· 3	1	5	0	4	3	5	4	5	0
· 3	3	2	4	3	4	2	3	1	4
· 2	3	3	3	3	2	4	1	1	4

---

24, 23, 25, 24, 24      23, 23, 24, 25, 22

За правильность счега говорить то, что суммы каждаго изъ вертикальныхъ рядовъ не очень отличаются другъ отъ друга. При навѣсѣ числа получаются еще болѣе точныя нежели въ приведенномъ примѣрѣ.

Положимъ, для счега былъ данъ концентрированный растворъ, который пришлось разбавить въ 10 разъ. Тогда число частицъ въ данномъ, неразбавленномъ растворѣ опредѣлимъ такъ: при 100 наблюденіяхъ сосчитано 237 частицъ, следовательно, на каждый отсчетъ въ среднемъ приходится 2,37 частицы; такое количество частицъ находится въ среднемъ въ каждый данный моментъ въ наблюдаемомъ объемѣ даннаго коллоидальнаго раствора, разбавленнаго въ 10 разъ; поэтому, въ такомъ же объемѣ неразбавленнаго раствора заключается въ среднемъ 23,7 частицы, т. е. 24 ультрамикрона.

Установивъ коллоидальную концентрацію золь, приступаютъ къ вычисленію размѣровъ отдѣльныхъ ультрамикронъ. Предполагаютъ для простоты, что частицы имѣютъ форму кубовъ. Это, конечно, не вѣрно, но, во-первыхъ, этимъ принятіемъ не вносится большой ошибки, и, во-вторыхъ, форма ультрамикронъ въ дѣйствительности не всегда шарообразна.

Формула для вычисленія ребра куба коллоидальной частицы:

$$l = \sqrt[3]{\frac{A}{d \cdot n}}$$

гдѣ  $l$  ребро куба,

$A$ —вѣсъ золота въ измѣряемомъ объемѣ, выраженный въ граммахъ.

$d$ —плотность золота, предполагая, что она одинакова, какъ у высокс-дисперзировааннаго, такъ и у массивнаго золота,

$n$ —число частицъ въ измѣряемомъ объемѣ.

*Примѣръ.*

Пусть данный коллоидальный растворъ содержитъ 7 mgr золота въ 100 куб. сант., т. е.  $7 \cdot 10^{-3}$  gr. золота. Въ 1 куб. миллиметрѣ этого раствора содержится  $7 \cdot 10^{-8}$  gr., а въ 1 куб. микронѣ  $7 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-9}$ , т. е.  $7 \cdot 10^{-17}$  граммовъ золота.

Положимъ, что ультрамикроскопическій объемъ, въ которомъ производится счетъ частицъ — 300 куб. м. Въ этомъ объемѣ содержится  $300.7.10^{-17}$  гр. золота, или  $21.10^{-15}$  гр.

Плотность золота 19,3, число же сосчитанныхъ частицъ, допустимъ 23,7. Вставляя всѣ эти величины въ формулу, получаемъ:

$$l = \sqrt[3]{\frac{21.10^{-15}}{19,3.23,7}}$$

Сдѣлавъ указанныя вычисленія, находимъ, что ребро частицы равняется 0,000003581 сант., т. е. 35,81 мк., въ круглыхъ числахъ 36 мк.

Объемъ золотой частицы есть  $l^3$ , и вычисляется по формулѣ:

$$v = \frac{A}{d.n}$$

Всѣ частицы находится, пользуясь извѣстной формулой:

$$p = v.d$$

гдѣ  $p$  — всѣ тѣла,

$d$  — его плотность,

$v$  — его объемъ.

Всѣ эти опредѣленія относятся къ „средней“ частицѣ. Кромѣ того, предполагается, что всѣ частицы видимы въ ультрамикроскопѣ.

### 93. Вычисленіе размѣровъ частицъ при зародышевомъ методѣ.

Допустимъ, что былъ приготовленъ коллоидальный растворъ золота по зародышевому методу съ 5 куб. сант. зародышеваго раствора, что въ этомъ растворѣ были непосредственно сосчитаны частицы, и что ребро средней частицы оказалось, равнымъ 15. Требуется вычислить, какими приблизительно размѣрами обладали бы ультрамикроны золота, если бы коллоидальные растворы его были приготовлены съ 10, 15, 20, вообще съ большимъ количествомъ куб. сантиметровъ того же зародышеваго раствора.

Чѣмъ большій объемъ зародышеваго раствора вводится въ реакціонную смѣсь передъ возстановленіемъ, тѣмъ мельче



получаются ультрамикроны. На каждомъ изъ вводимыхъ амикроновъ осадеть восстанавливаемое золото. Поэтому слѣдовало бы, опредѣляя величину получаемыхъ ультрамикронновъ, слагать ее изъ размѣровъ амикроскопическаго зародыша и количества осаждающагося на немъ золота. Но первая изъ этихъ величинъ такъ незначительна, что свободно можетъ быть не принята во вниманіе. Поэтому величину  $A$  въ формулѣ безъ большой погрѣшности можно принять равной тому вѣсовому количеству золота въ ультрамикроскопическомъ объемѣ, которое придется на него изъ восстанавливаемой соли золота.

Пусть число коллоидальныхъ частицъ въ золь, приготовленномъ съ 5 куб. сант. зародышеваго раствора  $n$ , тогда имѣемъ:

$$l_5 = \sqrt[3]{\frac{A}{d \cdot n}} \quad (1)$$

Для ультрамикронновъ въ золь съ 20 куб. сант. зародышеваго раствора:

$$l_{20} = \sqrt[3]{\frac{A}{d \cdot N}} \quad (2)$$

Въ формулѣ (2) вмѣсто  $n$  стоитъ  $N$ , такъ какъ число частицъ во второмъ растворѣ, понятно, иное, нежели въ первомъ.

Отношеніе  $\frac{A}{d}$  въ обоихъ случаяхъ, согласно сказанному, можетъ считаться постояннымъ; опредѣляя его изъ формулы (1), получаемъ:

$$\frac{A}{d} = l_5^3 \cdot n.$$

и вставивъ въ формулу (2), получаемъ:

$$l_{20} = \sqrt[3]{\frac{l_5^3 \cdot n}{N}}, \quad l_{20} = l_5 \sqrt[3]{\frac{n}{N}}$$

Но отношеніе числа частицъ можетъ быть замѣнено отношеніемъ числа куб. сантиметровъ, введеннаго зародышеваго

раствора на томъ основаніи, что предполагается, что каждая амикроскопическая частица будетъ служить центромъ равномернаго осажденія, и, помимо ультрамикронъ, образовавшихся на амикронахъ, другихъ коллоидальныхъ частицъ зомота не получится:

$$l_{20} = l_5 \sqrt[3]{\frac{5}{20}}$$

или вообще:

$$l_b = l_a \sqrt[3]{\frac{a}{b}}$$

гдѣ а и б количества куб. сантиметровъ зародышеваго раствора,  $l_a$  и  $l_b$  соответственно ребра ультрамикронъ.

#### 94. Вычисленіе размѣровъ частицъ при послѣдовательномъ зародышевомъ методѣ.

1. *Вычисленіе числа частицъ въ ультрамикроскопическомъ объемѣ.*

Приготовленъ коллоидальный растворъ золота I, въ 300 м<sup>3</sup>, котораго заключается  $N_1$  частицъ. 20 куб. сант. этого I раствора вносятся во второй и производится возстановленіе. Съ 20 куб. сант. перваго раствора введено во II

$$\frac{20}{3} N_1 \cdot 10^{10}$$

частицъ, которыя распредѣлятся по 150 куб. сант. смѣси такъ какъ весь объемъ второго раствора составитъ изъ 120 куб. сант. воды, 2,5 куб. сант. раствора хлорнаго золота, 3,5 куб. сант. раствора потапа, 4 куб. сант. раствора формальдегида и 20 куб. сант. I раствора. Такое же число частицъ образуется во всемъ II растворѣ, т. е. въ ультрамикроскопическомъ объемѣ его

$$\frac{20}{150} N_1$$

частицъ.

20 куб. сант. II раствора вносятся въ III растворъ, т. е. будетъ введено

$$\frac{20^2}{3 \cdot 150} N_1 \cdot 10^{10}$$

частицъ. Такимъ образомъ въ 300 куб. д. III раствора будетъ заключаться

$$\frac{20^2}{150^2} N_1$$

частицъ и т. д. Вообще, въ одномъ ультрамикроскопическомъ объемѣ  $n$ -наго раствора будетъ содержаться

$$N_n = \frac{a^{n-1}}{b^{n-1}} N_1$$

частицъ,

гдѣ  $a$  — число куб. сант. каждаго предшествующаго раствора, вводимаго въ —

$b$  — куб. сант. послѣдующаго,

$n$  — номеръ раствора и

$N$  — число частицъ въ одномъ ультрамикроскопическомъ объемѣ соответствующаго раствора.

## 2. Размеры частицъ.

Сдѣлаемъ вычисленіе лишь вѣса частицъ, зная который, но трудно высчитать и размѣры ультрамикронновъ.

Допустимъ, что вѣсъ частицы въ первомъ растворѣ  $G_1$ . Принявъ во вниманіе, что съ 20 куб. сант. I раствора вносятся во II

$$\frac{20}{3} N_1 \cdot 10^{10}$$

частицъ, и что все золото, содержащееся во второмъ, напр.,  $P$  граммовъ, распредѣлится по этому числу частицъ, найдемъ, что на каждой зародышевой частицѣ оседетъ

$$\frac{3P}{20 \cdot N_1 \cdot 10^{10}}$$

граммовъ золота; такъ какъ и самъ зародышъ вѣсилъ  $G_1$  граммовъ, то вѣсъ всей частицы будетъ:

$$\frac{3P}{20 \cdot N_1 \cdot 10^{10}} + G_1 = G_2$$

граммовъ.

Въ III растворъ вводится вычисленное ранѣе число частицъ, изъ которыхъ каждая вѣситъ  $G_2$  граммовъ, почему вѣсъ частицы въ III растворъ равняется:

$$\frac{3P \cdot 150}{20^2 \cdot N_1 \cdot 10^{10}} + G_2 = G_3$$

и т. д.  $P$  не измѣняется, такъ какъ концентрація золота въ каждомъ изъ растворовъ одна и та же. Для вывода общей формулы напишемъ хотя бы послѣднюю въ такомъ видѣ:

$$\frac{300 \cdot P \cdot 150}{20^2 \cdot N_1 \cdot 10^{12}} + G_2$$

Или въ общемъ видѣ:

$$\frac{V_u \cdot P \cdot b^{n-2}}{a^{n-1} \cdot N_1 \cdot 10^{12}} + G_{n-1}$$

Или

$$\frac{V_u \cdot P \cdot 10^{n-12}}{N_1} \cdot \frac{b^{n-2}}{a^{n-1}} + G_{n-1}$$

гдѣ первая дробь для данной серіи опытовъ величина постоянная, значенія буквъ тѣ же, что и раньше;  $V_u$  означаетъ ультрамикроскопическій объемъ.

## 95. Иммерзионный ультрамикроскопъ Zsigmondy и Bachmann'a.

(R. Zsigmondy, Physik. Zeitschr. 14, 975—979, 1913; R. Zsigmondy u. W. Bachmann KZ. 14, 281—295, 1914).

1. Яркость освѣщенія въ ультрамикроскопѣ Siedentopf'a и Zsigmondy въ 20 разъ слабѣе, нежели въ кардиоидъ-ультрамикроскопѣ. Это — весьма большой недостатокъ, такъ какъ при невыгоднѣйшихъ условіяхъ наблюденія ультрамикрона, меньшіе извѣстной величины, уже невидимы. Такъ какъ яркость коллоидальныхъ частицъ при всѣхъ прочихъ равныхъ условіяхъ пропорціональна произведенію квадратовъ нумерическихъ апертуръ освѣтительнаго и наблюдательнаго объективовъ, то, понятно, что замѣнивъ объективы AA и  $D^*$ , съ нумерическими апертурами соответственно 0,30 и 0,75,

системами съ высшими нумеричными апертурами, можно сильно повысить интенсивность свѣта, рассеиваемого ультрамикронами.

Но здѣсь встрѣтилось огромное затрудненіе, заставившее даже помириться при конструированіи ультрамикроскопа съ примѣненіемъ названныхъ выше системъ.

Наблюдательный объективъ долженъ быть точно установленъ на изображеніе щели диафрагмы, даваемое освѣтительнымъ. Но, такъ какъ фокусныя разстоянія системъ съ высокими нумеричными апертурами весьма малы, то при установкѣ микроскопа на фокусъ наблюдательный объективъ, еще не достигнувъ необходимаго для наблюденія положенія, сталкивается своєю оправой съ оправой освѣтительной системы. (Рис. 51). Только чрезвычайно оригинальная и вмѣстѣ

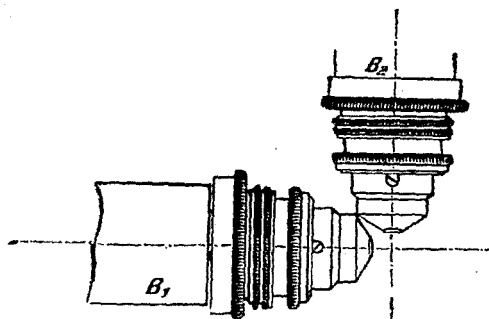


Рис. № 51.

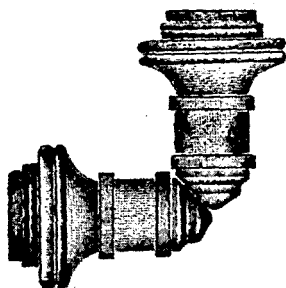


Рис. № 52.

съ тѣмъ простая мысль, срѣзать мѣшающія части оправы, сразу привела къ поставленной цѣли (Рис. 52). Въ качествѣ освѣтительнаго и наблюдательнаго объективовъ въ новомъ ультрамикроскопѣ пользуются водяными иммерзійными системами съ нумеричными апертурами 1,05, почему этотъ ультрамикроскопъ и получилъ названіе иммерзійнаго. Какъ видно изъ рисунка 52, обѣ системы срѣзаны такъ, что ихъ фронтальныя линзы могутъ быть поставлены въ очень близкое разстояніе другъ отъ друга, что и даетъ возможность точно установить микроскопъ на изображеніе, даваемое освѣтительнымъ объективомъ.

Срѣзъ оправъ такъ глубокъ, что захватываетъ собою не только фронтальныя, но слѣдующую линзу системы. Это, впрочемъ, не имѣетъ особеннаго вліянія на оптическія ка-

чества системъ. Сръзанныя части, открытыя стороны объективовъ, задѣланы тонкими металлическими листочками. Закрытие внутренности объектива необходимо потому, что въ противномъ случаѣ между линзами его могла бы проникать при наблюдении жидкость. Но сръзы должны быть закрыты очень тонкими металлическими листочками, чтобы было возможно приблизить системы другъ къ другу на необходимое разстояніе. Такая конструкція оправъ объективовъ заставляеть быть крайне внимательнымъ и аккуратнымъ въ обращеніи съ ними.

Повышеніе интенсивности излучаемаго частицами свѣта не идетъ въ ущербъ осуществленію принципа темнаго поля зрѣнія, почему иммерзионный ультрамикроскопъ, имѣя нѣкоторыя конструктивныя несовершенства, является неопцѣненнымъ и могучимъ аппаратомъ при изслѣдованіи коллоидальныхъ системъ.

## 2. Устройство и установка аппарата.

Подобно ультрамикроскопу, описываемый аппаратъ долженъ быть снабженъ для точныхъ работъ целевой діафрагмой, размѣры изображения просвѣта которой необходимо предварительно точно установить. Но для качественныхъ наблюдений можно пользоваться аппаратомъ и не имѣющимъ діафрагмы. Сначала здѣсь будетъ описана установка ультрамикроскопа безъ целевой діафрагмы, въ слѣдующемъ же параграфѣ будутъ указаны какъ способы опредѣленія константъ, такъ и обращеніе съ весьма точно построенной новой целевой діафрагмой.

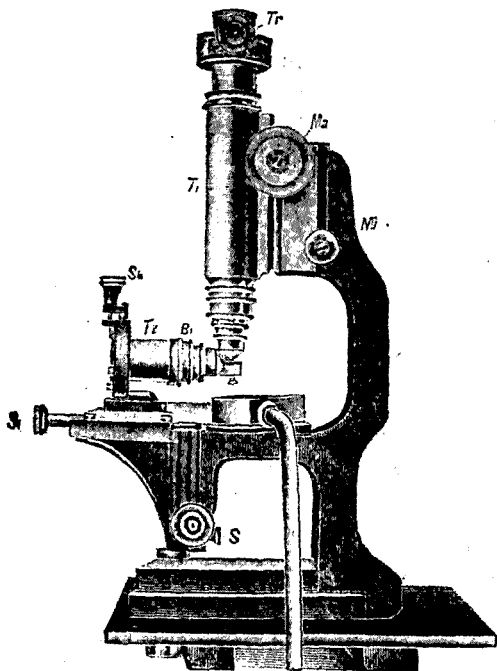


Рис. № 53.

Штативъ микроскопа, специально сконструированный для этого аппарата, представленъ на рисункѣ 53. Штативъ совершенно не имѣетъ столпика, на мѣстѣ котораго находится небольшая круглая площадка, назначенная для помѣщенія на нее стеклянной чашки А, о которой будетъ сказано ниже. Прямо къ штативу къ передней его части присоединены крестообразныя салазки, позволяющія посредствомъ микрометрическихъ винтовъ  $S_1$  и  $S_2$  (последній невидимъ на рисункѣ) передвигать держатель освѣтительнаго объектива. Этотъ послѣдній вставляется въ держатель на салазкахъ. Микрометрическій винтъ  $S_6$  соединенъ съ диафрагмой, посредствомъ которой затемняется часть лучей, именно та, которая при данной конструкціи объективовъ могла бы изъ освѣтительной системы попасть въ микроскопъ и освѣтить поле зрѣнія. Посредствомъ нижняго винта  $S_v$  всѣ салазки вмѣстѣ съ освѣтительнымъ объективомъ можно передвигать въ вертикальномъ направленіи. Штативъ снабженъ какъ винтомъ для грубой установки, такъ и микрометрическимъ, несущимъ на своей головкѣ дѣленія.

Микроскопъ привинчивается къ металлической подставкѣ U (Рис. 54), устанавливаемой на самомъ концѣ оптической

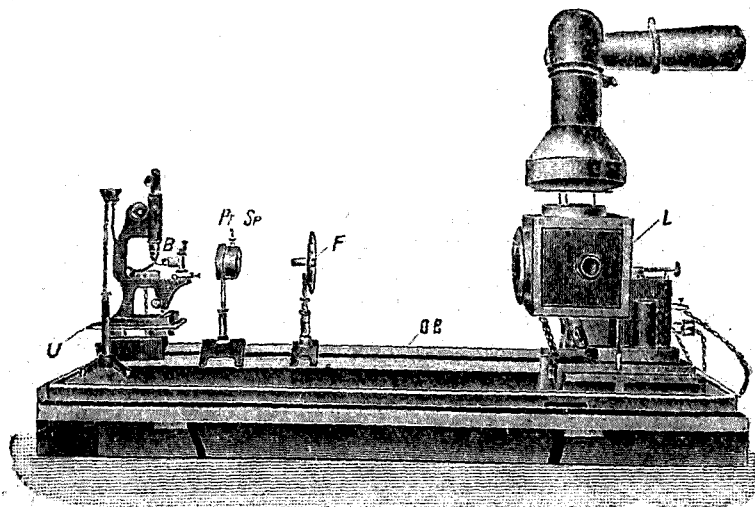


Рис. № 54.

скамьи. Когда микроскопъ установленъ, то на салазкахъ вдвигаютъ оба объектива на свои мѣста. Они должны быть

обращены другъ къ другу своими сръзанными частями, какъ это показано на рисункѣ 53.

Послѣ этого приступаютъ къ установкѣ правильнаго освѣщенія. Лучъ изъ источника свѣта, направляясь параллельно оптической скамьѣ, долженъ какъ разъ совпадать съ оптической осью освѣтительнаго объектива. Для этого надъ оптической скамьей

(Рис. 55) въ нѣкоторомъ разстояніи другъ отъ друга подвѣшиваютъ два отвѣса такъ, чтобы, концы ихъ приходились какъ разъ надъ средней линіей рельса, и передвигаютъ источникъ свѣта до тѣхъ поръ

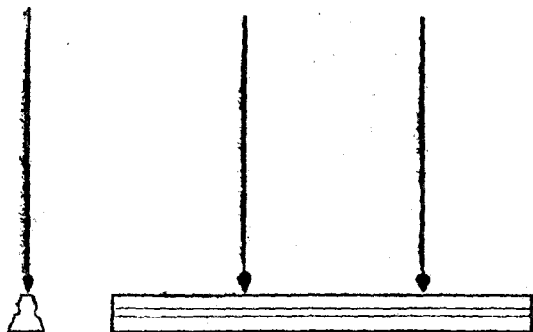


Рис. № 55.

пока обѣ тѣни отвѣсовъ, принятыя на листокъ бѣлой бумаги, ни покроятъ другъ друга.

Эта общая тѣнь обѣихъ шнуровъ отвѣсовъ должна проходить какъ разъ по срединѣ отверстія держателя освѣтительнаго объектива. Послѣдняго часто приходится достигать передвиженіемъ микроскопа на подставкѣ.

Затѣмъ приступаютъ къ установкѣ правильной высоты источника свѣта.

На оптическую скамью на рейтеръ ставится щелевая діафрагма, отверстіе которой находится приблизительно на одной высотѣ съ источникомъ свѣта. Передвигая діафрагму вдоль рельса, наблюдаютъ, не перемѣщается ли при этомъ середина ея изображенія, принятаго на листокъ бѣлой бумаги. Конечно, въ зависимости отъ измѣненія разстояній источника свѣта, діафрагмы и экрана будетъ измѣняться и видъ ея изображенія, то оно будетъ дѣлаться больше, то меньше, то контуры его будутъ казаться размытыми, то рѣзкими, но эти измѣненія, понятно, не имѣютъ никакого значенія; слѣдуетъ внимательно слѣдить лишь за тѣмъ, чтобы центръ изображенія не мѣнялъ своего мѣста на экранѣ. Передвиженіемъ источника свѣта вверхъ и внизъ достигаютъ правильнаго положенія его. Придвинувъ послѣ



этого диафрагму близко къ микроскопу, смотрятъ, совпадаетъ ли середина ея изображенія съ центромъ круглаго отверстия держателя освѣтительнаго объектива. Если этого нѣтъ, то, приподнявъ сначала посредствомъ кремальернаго винта трубу микроскопа повыше, чтобы при послѣдующей установкѣ не задѣть наблюдательнаго объектива, передвигаютъ салазки винтомъ  $S_v$  до совпаденія центра тубуса держателя со серединой изображенія щели.

Наблюденія въ иммерзионномъ ультрамикроскопѣ дѣлаются или въ особо сконструированной кюветѣ, или же вовсе безъ кюветы. Фронтальныя линзы объективовъ имѣютъ такую форму, что на нихъ очень легко могутъ удерживаться капли жидкости. Поэтому, нанося на фронтальную линзу наблюдательнаго объектива каплю изслѣдуемаго коллоидальнаго раствора и погружая въ нее переднюю линзу освѣтительнаго, можно вести наблюдение безъ кюветы въ такъ называемой „висящей каплѣ“. Наблюдение въ висящей каплѣ позволяетъ вести изслѣдованія такихъ растворовъ, имѣющихея въ распоряженіи малое количество которыхъ было бы совершенно недостаточно для заполнения объемистой кюветы стараго ультрамикроскопа. Этотъ способъ позволяетъ наблюдение и очень вязкихъ жидкостей, такъ какъ капля таковой очень удобно можетъ быть подвѣшена къ линзѣ микроскопа. Когда изслѣдованіе одной капли закончено, ее смываютъ съ объективовъ водою и замѣняютъ новою.

Обычно наблюденія производятся въ особой кюветѣ, представленной вмѣстѣ съ освѣтительнымъ объективомъ на рисункѣ 56. Короткій полуцилиндръ съ одного конца высверленъ такъ, что, во-первыхъ,

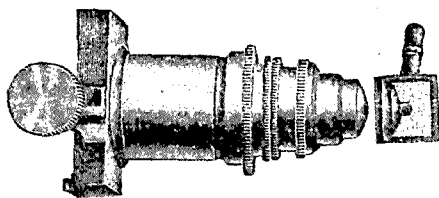


Рис. № 56.

вырѣзка сдѣлана параллельно поверхности цилиндра, даѣе она принимаетъ коническую форму и заканчивается полусферическимъ углубленіемъ. Съ боку въ кювету ввинчена короткая

серебряная трубочка, открывающаяся въ вырѣзку кюветы. На эту трубку надѣвается каучуковая трубка съ воронкой (Рис. 54), поддерживаемой маленькимъ штативомъ.

Кювета надѣвается прямо на освѣтительный объективъ

такъ, чтобы ея плоско-срѣзанная сторона была обращена вверхъ и занимала горизонтальное положеніе.

Это дѣлается слѣдующимъ образомъ: вынуть освѣтительный объективъ изъ держателя, осторожно, чтобы не повредить металлическаго листочка, закрывающаго срѣзь объектива, надѣвають кювету на объективъ такъ, чтобы она дошла до перваго выступа оправы и была обращена своей плоской стороной въ одну сторону со срѣзанной частью оправы.

Наполненіе кюветы производится черезъ воронку, при чемъ излишекъ жидкости стекаетъ изъ кюветы въ чашку А, трубка которой отведена въ подставленный стаканъ. Нужно внимательно слѣдить за тѣмъ, чтобы въ кюветѣ не оставались пузырьки воздуха. Когда кювета будетъ наполнена настолько, что часть жидкости въ видѣ вышуклаго мешка будетъ стоять поверхъ нея, осторожно спускаютъ трубу микроскопа настолько, чтобы фронтальная линза наблюдательнаго объектива погрузилась въ каплю.

Теперь на оптическую скамью въ отмѣченномъ на ней мѣстѣ закрѣпляютъ освѣтительную линзу F (Рис. 54). Надо передвигать стержень подставки освѣтительной линзы вверхъ и внизъ до тѣхъ поръ, пока даваемое ею изображеніе не совпадетъ съ центромъ отверстія тубуса освѣтительнаго объектива. Особенно надо избѣгать слишкомъ высокой постановки линзы, такъ какъ въ этомъ случаѣ свѣтовой конусъ внутри кюветы смѣщается настолько низко, что установка на него микроскопа сопровождается соприкосновеніемъ наблюдательнаго и освѣтительнаго объективовъ, что можетъ повлечь за собою ихъ порчу. Болѣе низкое положеніе освѣтительной линзы не сопровождается этой опасностью.

Смотря въ трубу микроскопа безъ окуляра на нѣкоторомъ отъ нея разстояніи, видятъ свѣтовой конусъ, который долженъ быть центрированъ посредствомъ винтовъ  $S_1$  и  $S_2$ . Послѣ приведенія конуса въ правильное положеніе, продолжая смотрѣть все въ томъ же разстояніи отъ трубы микроскопа безъ окуляра осторожно опускаютъ трубу микроскопа, пока все поле зрѣнія не будетъ равномерно освѣщено; тогда вставляютъ окуляръ и точно устанавливаютъ посредствомъ микрометра  $M_1$  (Рис. 53) микроскопъ на конусъ свѣта. Если при этомъ замѣтно въ полѣ зрѣнія постороннее освѣщеніе

его устраняють діафрагмой, передвигаемой винтомъ  $S_b$ . Свѣтовой конусъ имѣеть видъ, представленный на рисункѣ 57.

Микроскопъ долженъ быть наведенъ на самую узкую часть конуса с.

По окончаніи наблюденія объективы и кювета промываются водою и высушиваются обтираніемъ мягкой чистой тряпочкой. Въ иммерзійномъ микроскопѣ пельзя изслѣдовать ѣдкихъ жидкостей, кислотъ, щелочей, а также и тѣхъ, которыя растворяють смолы, напр. спиртъ.

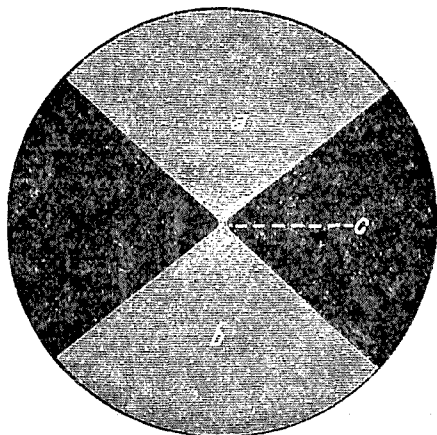


Рис. № 57.

### 96. Работа съ щелевой діафрагмой и установка константъ.

При точной работѣ необходимо пользоваться щелевой діафрагмой, устроенной на подобіе описанной ранѣе при ультрамикроскопѣ Siedentopfa и Zsigmondy. (Рис. 58). Она имѣеть нѣсколько большій, чѣмъ послѣдняя, размѣръ, и оба микрометрическихъ винта ея снабжены дѣлениями. Посредствомъ рычага діафрагма можетъ быть повернута на  $90^\circ$ , что необходимо для опредѣленія глубины объема. На рисункѣ діафрагма представлена въ томъ положеніи, въ которомъ она находится при наблюденіи (положеніе I). Винтъ  $S_1$  измѣняетъ размѣры щели въ вертикальномъ направленіи, винтъ  $S_2$ —въ горизонтальномъ при I положеніи діафрагмы.

Слѣдовательно, первымъ измѣняется глубина объема, вторымъ—ширина наиболѣе узкой части свѣтового конуса.

Діафрагма закрѣпляется на оптической скамьѣ посредствомъ рейтера въ отмѣченномъ на послѣдней мѣстѣ и точно устанавливается такъ, чтобы середина ея находилась на оптической оси освѣтительнаго объектива. Объ этой установкѣ было уже сказано ранѣе.

Передъ опредѣленіемъ объема должны быть по возмож-

ности точно измерены глубина поля зрѣнія системы и значение одного дѣленія барабана щелевого окуляра, о которомъ будетъ сказано ниже.

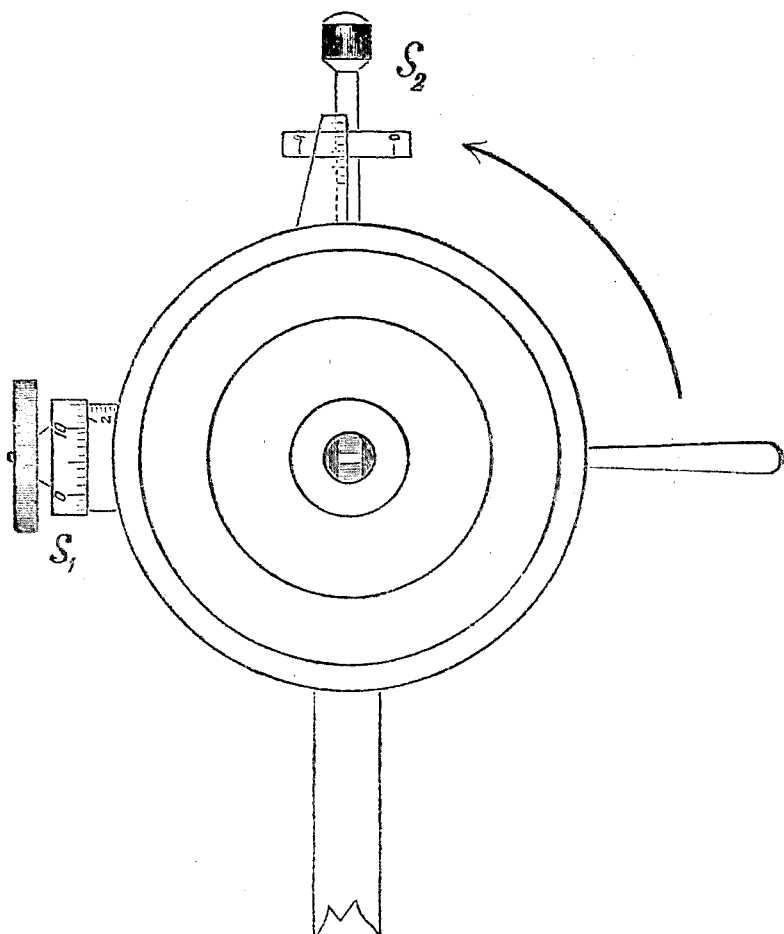


Рис. № 58.

### *Глубина поля зрѣнія.*

Глубина поля зрѣнія опредѣляется совершенно тѣмъ же способомъ, какъ то было описано при щелевомъ ультрамикроскопѣ. Но такъ какъ штативъ описываемаго микроскопа не имѣетъ столика, то, пользуясь возможностью вести наблюдениа въ „висящей капль“, каплю 8% раствора желатинны (см. ранѣе) съ примѣшаннымъ къ нему золемъ золота наносятъ на фронтальную линзу освѣтительнаго объ-

актива. Давши ей вполне затвердѣть, острой бритвой сръзаютъ верхнюю часть капли такъ, чтобы получилась горизонтальная площадка, находящаяся на одномъ уровнѣ съ началомъ сръза оправы объектива. На фронтальную линзу наблюдательнаго объектива наносятъ каплю воды и, приведя послѣднюю въ соприкосновение со сръзанной поверхностью капли желатины, производятъ необходимыя наблюденія. Надо сдѣлать большое число опредѣленій глубины поля зрѣнія и взять затѣмъ ихъ среднее значеніе. При водяной иммерзій 6 mm, съ нумеричной апертурой 1,05, въ сочетаніи съ окуляромъ 5/U фирмы R. Winkel въ Геттингенѣ и при длинѣ трубы въ 180 миллиметровъ глубина поля зрѣнія—около 3,5  $\mu$ , почему глубина объема должна быть сдѣлана меньше этой величины, напр., около 3  $\mu$ .

*Щелевой окуляръ.*

Въ виду значительно меньшаго объема, въ которомъ дѣлаются измѣренія при иммерзійномъ ультрамикроскопѣ, нежели при ультрамикроскопѣ Siedentopf'a и Zsigmondy, необходимо еще точнѣе опредѣлить его размѣры.

Изъ практики найдено, что наиболѣе точныхъ результатовъ достигаютъ, пользуясь особо сконструированнымъ окуляромъ. Этотъ окуляръ (Рис. 59) снабженъ приспособленіемъ на подобіе щелевой діафрагмы, пластинки котораго, образующія щель, передвигаются посредствомъ микрометрическаго винта. При наблюденіи щель окуляра занимаетъ положеніе

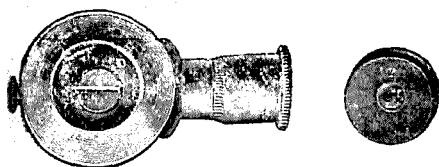


Рис. № 59.

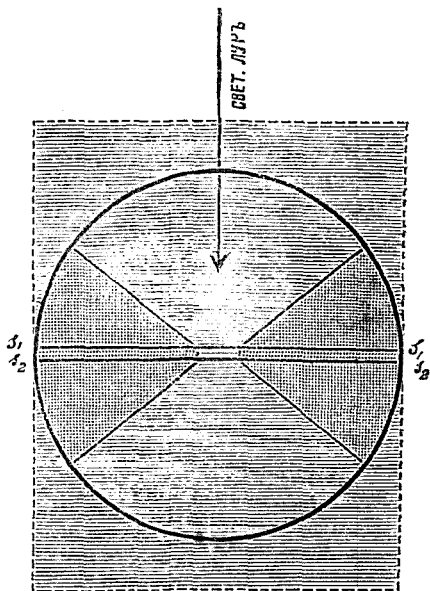


Рис. № 60.

$S_1S_1S_2S_2$  относительно свѣтового конуса. (Рис. 60). Точно опредѣляютъ значеніе дѣленія барабана окуляра, т. е. размѣры

объекта, покрываемаго щелью окуляра при раздвиганіи ея вращеніемъ микрометрическаго окуляра на одно дѣленіе. Опредѣленіе ведется при помощи объектъ-микрометра, не имѣющаго покровнаго стекла. Дѣлаютъ много отдѣльныхъ измѣреній и берутъ ихъ среднее значеніе. 100 дѣленій микрометра соотвѣтствуютъ приблизительно ширинѣ щели въ 3,2  $\mu$ .

### *Опрѣдѣленіе объема.*

При опредѣленіи измѣреній ультрамикроскопическаго объема необходимо установить возможно рѣзкую границу между свѣтовымъ конусомъ и темнымъ полемъ зрѣнія, что достигается примѣненіемъ метода текучей жидкости, о чемъ было подробно сказано ранѣе. Вся цѣль этого метода заключается въ томъ, чтобы сдѣлать неразличимыми отдѣльные ультрамикроны при равномерно свѣтящемся конусѣ. Но такъ какъ амикроскопическіе зои имѣютъ какъ разъ такой видъ, т. е. отдѣльныя частицы въ нихъ невидимы, весь же конусъ равномерно диффузно освѣщенъ, то подобныя коллоидальные растворы какъ разъ отвѣчаютъ поставленной цѣли. Таковыми могутъ служить коллоидальная кремневая кислота или, еще лучше, коллоидальная сѣра, приготовленная по способу Raffa. (См. № 20 стр. 26). Можно пользоваться и слабымъ растворомъ флюоресценна.

Надо поставить себѣ за правило при опредѣленіи каждаго изъ измѣреній ультрамикроскопическаго объема исходить отъ широко открытой щели окуляра, постепенно ее суживая до момента соприкосновенія движущихся частей щели съ контурами свѣтового конуса.

Глубина объема опредѣляется при II положеніи діафрагмы. Щель окуляра направлена по длинѣ свѣтового конуса.

Длина объема—при I положеніи діафрагмы и при прежнемъ направленіи щели окуляра.

Ширина объема—при I положеніи діафрагмы. Щель окуляра занимаетъ перпендикулярное положеніе къ оптической оси освѣтительнаго объектива. (Рис. 60).

Ширина объема, т. е. разстояніе между щеками щели обычно берутъ въ 2  $\mu$ .

Изъ этихъ опредѣленій вычисляютъ объемъ. Напр. при одномъ опредѣленіи (см. указанную статью стр. 293) этотъ

объемъ былъ опредѣленъ въ  $25,13 \times 2,672 \times 2 = 134,3 \mu^3$ , при другомъ  $25,14 \times 2,69 \times 2 = 135,3 \mu^3$ , гдѣ первое число есть ширина конуса свѣта въ его самой узкой части, второе—глубина объема, третье разстояніе между щеками щели окуляра при положеніи его, представленномъ на рисункѣ 60.

Счетъ частицъ дѣлается такъ же, какъ и при помощи ультрамикроскопа Siedentopf'a и Zsigmondy.

---

## Приложеніе.

Нѣкоторыя практическія указанія.

### І. Посуда и измѣрительные приборы.

Посуда, назначенная для приготовленія или сохраненія коллоидальныхъ растворовъ, должна быть сдѣлана изъ іенскаго (Schott & Gen, Jena) стекла. Другіе сорта стекла не пригодны, такъ какъ, отчасти растворяясь, они отдаютъ золямъ вещества, болѣе или менѣе скоро вызывающіе ихъ коагуляцію. Для нѣкоторыхъ не очень чувствительныхъ коллоидовъ можно пользоваться и другими сортами стекла, если, конечно, не требуется имѣть очень чистый золь, но золи золота, сѣрнистыхъ соединеній и др. безусловно должны быть приготовляемы и сохраняемы исключительно въ шоттовской посудѣ. Равнымъ образомъ какъ колбы, назначенныя для перегонки воды черезъ серебряный или золотой холодильникъ, такъ и склянка, въ которой будетъ храниться эта вода, необходимо должны быть шоттовскими.

Всѣ трубки, приходящія въ соприкосновеніе съ золями или исходными для ихъ приготовленія растворами, стеклянныя палочки для перемѣшиванія реакціонной смѣси, склянки для храненія исходныхъ растворовъ должны быть равнымъ образомъ изъ іенскаго стекла.

Склянки, въ которыхъ сохраняются вода, исходные растворы и сами золи не должны имѣть притертыхъ пробокъ, ихъ горло не должно быть матовымъ, такъ какъ малѣйшія частицы стекла, отрывающіяся съ матовыхъ стеклянныхъ поверхностей, могутъ сильно вліять на коллоидальные растворы, дѣлая ихъ менѣе прочными. Всю посуду и склянки слѣдуетъ закрывать мягкими, хорошо прокипяченными, чистыми корковыми пробками. Очень полезно обертывать ихъ листочками станніоля.

Измѣрительные цилиндры и пипетки для отмѣриванія, дѣлаются также изъ шоттовскаго стекла. Первые бываютъ



или открытыми, обыкновенной формы, или узкогорлыми. Для отмѣриванія воды для приготовления гидрозолы золота, такъ часто примѣняемаго въ коллоидально-химической практикѣ, удобно имѣть штатовскій цилиндръ съ дѣленіями до 120 куб. сант. Если такового не имѣется, то слѣдуетъ на имѣющемся цилиндрѣ въ 100 куб. сант. нанести черту, обозначающую 120 куб. сант.

Пипетки для отмѣриванія растворовъ, назначенныхъ для приготовления гидрозолы золота, раздѣлены на  $\frac{1}{10}$  доли сантиметра и имѣютъ форму, представленную на рис. 61. Длина этихъ пипетокъ отъ начала широкой части до выходного отверстія приблизительно 22 сантиметра, ширина около 0,6 сант. Часто приходится пользоваться пипетками, раздѣленными на сотыя доли сантиметра (Рис, 62). Онѣ пред-



Рис. № 61.



Рис. № 62.

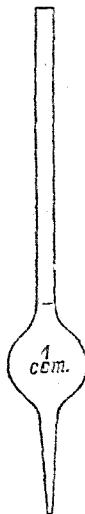


Рис. № 63.

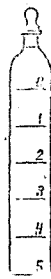


Рис. № 64.

ставляютъ собою длинныя (35 сант.), узкія (2—3 миллиметровъ внутренняго діаметра) трубки, вмѣщающія всего 1 куб. сант. жидкости.

Для отмѣриванія эфирныхъ растворовъ фосфора пользуются или пипетками (Рис. 63) или цилиндрами (Рис. 64). Первые примѣняются тогда, когда въ лабораторіи часто го-

товать золи золота, почему всегда имѣютъ въ запасѣ разбавленный эфирный растворъ фосфора. Пипетку наполняютъ растворомъ, прямо погружая ее достаточно глубоко въ жидкость, не втягивая при этомъ ртомъ. Если же зародышевый растворъ приходится готовить не болѣе 5 разъ, то лучше пользоваться цилиндрами. Наливши въ послѣдній 1 куб. сант. насыщеннаго эфирнаго раствора фосфора, доливаютъ цилиндръ до 5 куб. сант. чистымъ эфиромъ и, взболтавъ, отливаютъ въ каждую изъ возстановливаемыхъ смѣсей по 1 куб. сантиметру.

Для храненія эфирныхъ растворовъ фосфора надо употреблять склянки изъ оранжеваго стекла, около 100 куб. сант. вмѣстимостью, обычной формы для концентрированнаго раствора, и широкогорлыя, чтобы въ нихъ удобно можно было погружать пипетку, для разбавленнаго. Эти склянки слѣдуетъ ставить въ обыкновенныя аптечныя фарфоровыя банки съ такою же крышкою для избѣжанія опасности, могущей произойти при разбиваніи склянки. Для предохраненія склянки отъ ударовъ, могущихъ произойти при опусканіи ея въ банку, полезно дно послѣдней выстилать слоемъ волокнистаго азбеста.

## 2. Мытье и чистка посуды.

На чистоту посуды должно быть обращено особое вниманіе.

Послѣ обыкновенной промывки водою ихъ оставляютъ стоять на нѣкоторое время съ хромовой смѣсью, или же ополаскиваютъ царской водкой. Затѣмъ, промывъ тщательно еще разъ, наливаютъ въ нихъ немного слабаго раствора плавиковою кислоты (1:10), быстро ополаскиваютъ и сейчасъ же выливаютъ, вращая сосудъ такъ, чтобы кислота обмыла всѣ стѣнки сосуда. Одинъ и тотъ же растворъ плавиковою кислоты можетъ быть примѣняемъ нѣсколько мѣсяцевъ, почему слѣдуетъ выливать его изъ промытой склянки прямо въ каучуковый сосудъ, назначенный для храненія этой кислоты. Если обмываемая склянка или колба имѣетъ очень широкое горло, и неудобно выливать изъ нея кислоту прямо въ резиновый узкогорлый сосудъ, то пользуются резиновыми стаканами. Склянка, обмытая плавиковою кислотой, должна быть тотчасъ же тщательно нѣ-

сколько разъ сполоснута водою. Подъ конецъ обмываютъ склянку дистиллированной водою и опариваютъ такъ, какъ это описано ниже.

Часто загрязненія, упорно не удаляющіяся, отмываются при стояніи сосуда со смѣсью растворовъ марганцовокислаго калия и ѣдкой щелочи. Послѣ этой промывки должно слѣдовать ополаскиваніе плавиковою кислотою.

Коагулировавшее золото, часто прочно пристающее къ стеклу, отмывается царской водкой, серебро—крѣпкой азотной кислотою.

Сосуды, загрязненные желатиной, моютъ горячей водою.

Для полной очистки склянки ее подвергаютъ опариванію въ аппаратъ, изображенномъ на рисункѣ 65.

Черезъ пробку колбы въ 1—2 литра пропущена длинногорлая воронка, сантиметровъ 10—12 въ диаметръ, трубка которой доходитъ почти до дна колбы. Въ пробку вставлена другая трубка А, изогнутая такъ, какъ показано на рисункѣ. Иногда аппаратъ снабжается еще сифонной трубкой В, закрытой въ наружной ея части зажимомъ С. Трубка А дѣлается изъ іенскаго стекла.

Въ колбѣ кипятится дистиллированная вода, пары которой сильной струей выходятъ изъ конца трубки А. На этотъ конецъ надѣвается подлежащій опариванію сосудъ. Если этотъ сосудъ очень тяжелъ, то укрѣпляютъ его на штативѣ такъ, чтобы трубка А по возможности глубоко входила внутрь сосуда. Для правильности кипѣнія въ воду кла-

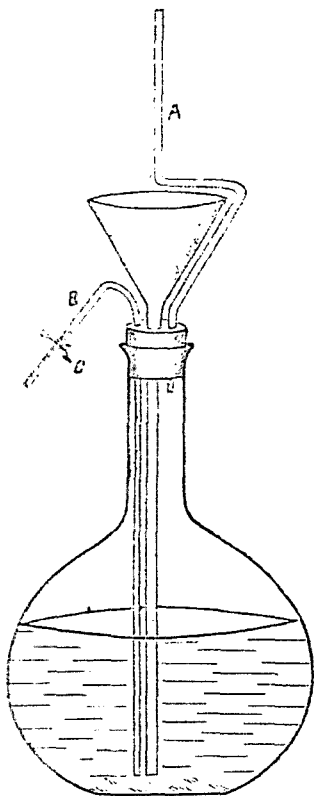


Рис. № 65.

дутъ обрѣзки платиновой проволоки, капиллярныя стеклянныя трубочки, осколки глиняной тарелки, шарики, сдѣланные изъ станиоля. Впрочемъ, послѣднее не всегда удобно, такъ какъ при долгомъ кипяченіи образуется коллоидальная оло-

вянная кислота, загрязняющая воду. Колбу кипятятъ на большой горѣлкѣ. Она становится на треножникъ на сѣткѣ или же лучше на асбестовомъ картонѣ. Толстый асбестовый картонъ подкладывается и подъ горѣлку и треножникъ.

Доливаніе колбы черезъ воронку водою во время работы, или когда она еще не достаточно остыла не допустимо, такъ какъ трубка воронки при этомъ очень легко ломается. Въ случаѣ необходимости прибавить новое количество воды аппарату даютъ сначала остыть. Впрочемъ, вынувъ воронку, можно прибавить и въ еще горячую колбу воды и затѣмъ вставить воронку. Всѣ эти неудобства устраняются при снабженіи аппарата трубкою В, черезъ которую, не прерывая нагреванія, можно безопасно вливать въ колбу воду изъ какого нибудь высоко-поставленнаго сосуда. Во время работы, понятно, зажимъ С долженъ быть всегда закрытъ.

Сильная струя пара очищаетъ сосуды. Опариваніе среднихъ по размѣрамъ колбъ, стакановъ и склянокъ требуетъ 15—30 минутъ времени. Признакомъ достаточности опариванія можетъ служить исчезновеніе росы на внутреннихъ стѣнкахъ сосуда; склянка должна казаться какъ бы сухою.

Опариваніе пипетокъ длится 1—2 минуты. Взявъ пипетку рукою завернутою въ полотенце, приставляютъ одинъ изъ концовъ ея къ отверстию паропроводной трубки аппарата и держатъ ее въ такомъ положеніи до тѣхъ поръ, пока она ни сдѣлается совершенно чистой; паръ долженъ выходить изъ верхняго конца пипетки. Затѣмъ перевертываютъ ее и опариваютъ снова съ другого конца.

При опариваніи пипетокъ нужно быть крайне внимательнымъ. Часто узкій кончикъ пипетки даетъ выходъ такому малому количеству пара, что давленіе въ колбѣ настолько повышается, что горячая вода выступаетъ въ воронку и брызгами вылетаетъ наружу. Если бы это случилось, нужно сейчасъ же поднять пипетку отъ паропроводной трубки, подождать, когда вода уйдетъ изъ воронки въ колбу, и лишь послѣ этого снова приступить къ опариванію.

Въ той первоначальной формѣ, которую придаль опаривательному аппарату W. Ostwald, воронка имѣла короткое горло, которое внутри закрывалось пробкой съ проходящей сквозь нее паропроводной трубкой. Эта конструкція аппарата очень неудобна, если предстоить опариваніе многихъ

сосудовъ, такъ какъ конденсирующаяся въ послѣднихъ, вода, стекая въ воронку, скоро наполняетъ ее, что влечетъ за собой необходимость разбирающаго аппарата и выливанія сконденсировавшейся воды.

Въ новой формѣ прибора этотъ недостатокъ устраненъ: конденсирующая вода черезъ длинное горло воронки стекаетъ обратно въ колбу.

Если при долгомъ опариваніи на стѣнкахъ сосуда въ нѣкоторыхъ мѣстахъ все еще держится роса, то полезно, снявъ сосудъ, еще горячимъ сполоснуть его плавиковою кислотою, тотчасъ же промыть и снова опарить.

### 3. Подставки для пипетокъ.

Чистыя, опаренныя пипетки во время работы не должны ни къ чему прикасаться своими концами, почему пользованіе обыкновенными штативами для пипетокъ, въ которыхъ онѣ ставятся въ вертикальномъ положеніи непримѣнимы, такъ какъ очень легко при этомъ коснуться штатива концомъ пипетки. Очень удобны стеклянныя подставки, представленныя на рисункѣ 66, на которыя пипетки кладутся въ горизонтальномъ положеніи.

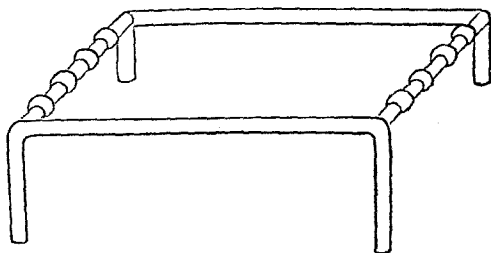


Рис. № 66.

### 4. Регенерація золотыхъ остатковъ.

Во время работы въ лабораторіи обычно остается весьма, большое количество коллоидальныхъ растворовъ золота, коагулировавшихся, сдѣлавшихся фіолетовыми и болѣе уже негодныхъ къ употребленію. Чтобы воспользоваться этимъ золотомъ, всѣ эти растворы собираютъ въ большую склянку, куда наливаютъ нѣкоторое количество крѣпкой соляной кислоты. Въ эти склянки не слѣдуетъ вливать защищенные растворы. Когда золото на днѣ склянки накопится достаточное количество, его отфильтровываютъ, тщательно

промывають горячею водою, переносять въ большой фюрфовый тигель и растворяють въ царской водкѣ при нагрѣваніи на водяной банѣ. Затѣмъ царскую водку выпариваютъ на банѣ же до суха. Остатокъ обливаютъ новой порціей царской водки и снова выпариваютъ. Эту операцію повторяють 3—4 раза. Полученные въ результатѣ желтые кристаллы золотохлористоводородной кислоты растворяють въ водѣ.

### 5. Утилизација остатковъ коллодіонныхъ мембранъ.

Чистыя, почему либо не употребленныя коллодіонныя мембраны, обрѣзки коллодіонныхъ мѣшковъ и пр. могутъ быть вновь употреблены въ дѣло. Ихъ оставляють сначала совершенно высохнуть на воздухѣ и растворяють затѣмъ въ смѣси спирта и эфира.

### 6. Сохраненіе коллодіонныхъ мембранъ.

Коллодіонныя мембраны хотя и сохраняются подъ водою неопредѣленное долгое время, но обыкновенно покрываются слизью. Чтобы избѣжать этого ослизненія, въ сосудѣ, въ которомъ хранятся подъ водою мембраны, прибавляють нѣсколько капель хлороформа. Пленки для ультрафильтраціи сохраняются въ большихъ чашкахъ Петри, мѣшки въ высокихъ цилиндрахъ съ крышками.

### 7. Растворы коллодіума.

Для приготовленія пленокъ для ультрафильтраціи разбавляють продажный 6%-ный растворъ коллодіума—400 куб. сант.—200-ми куб. сант. эфира и 500-ми куб. сант. абсолютнаго этиловаго алкоголя.

Для коллодіонныхъ мѣшковъ смѣсь нѣсколько иная, именно: 400 куб. сант. 10%-наго коллодіума разбавляются тою же смѣсью спирта и эфира.

Если подъ руками имѣется студнеобразный целлулинъ, то его растворяють въ смѣси 2 частей эфира и 1 части абсолютнаго спирта въ такомъ количествѣ, чтобы получить 6% и 10% растворы, съ которыми уже поступаютъ, какъ только что сказано.

При пользованіи продажными растворами коллодіума необходимо подыскать отвѣчающую поставленной цѣли кон-

центрацію, такъ какъ эти растворы почти никогда не соотвѣтствуютъ въ дѣйствительности указанному  $\%$ -ному содержанию. Это дѣлается или анализами, или пробами приготовления мембранъ.

Каждая вновь полученная склянка съ растворомъ коллоидума должна быть испытана такимъ образомъ. Для качественныхъ работъ нѣкоторыя отклоненія въ ту или другую сторону отъ указанной концентраціи не имѣютъ значенія, въ этомъ случаѣ приходится слѣдить лишь за тѣмъ, чтобы приготовленная мембрана отвѣчала своему назначенію, была бы достаточно прочна, обладала бы желаемой степенью проницаемости. Мембрана должна быть достаточно тонка, такъ какъ пользование слишкомъ толстыми мембранами связано съ цѣлымъ рядомъ неудобствъ. Но для количественнаго анализа, который можно дѣлать пользуясь мембранами, какъ фильтрами,  $\%$ -ное содержаніе раствора должно быть точно извѣстно и всегда одно и то же. Поэтому для какой либо серіи опредѣленій лучше пользоваться растворомъ изъ одной склянки. Всѣ сухой мембраны, приготовленной изъ опредѣленнаго объема этого раствора, необходимо точно опредѣлить.

### 8. Сохраненіе золь и гелей желатины.

Золи и гели желатины легко загниваютъ. Для устраненія этого всего лучше стерилизовать ихъ. Сосуды со стерильной желатиной, закрытые ватными пробками, сохраняются неопредѣленно долгое время. Если почему либо часто приходится брать изъ запаснаго раствора понемногу желатины, то каждый разъ стерилизовать неудобно. Въ этомъ случаѣ къ желатинѣ прибавляютъ немного (нѣсколько кристалликовъ) тимола.

Еще лучше предохраняетъ желатину отъ загниванія маленькая крупинка іодной ртути, положенная на дно сосуда, содержащаго золь или гель желатины.

### 9. Приготовление электродовъ.

Ostwald-Luther. Hand-und Hülfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen III Aufl. 1910, стр. 465)

Электроды для аппаратовъ, для переноса коллоидальныхъ частицъ и пр. устраниваются слѣдующимъ образомъ.

(Рис. 67). Въ тонкую стеклянную трубочку впаивается небольшой отрезок платиновой проволоки, наружный конец которой припаивается къ небольшой платиновой пластинкѣ. Другой конец проволоки, нѣсколько выставляется из мѣста спая внутри трубки. Въ стеклянную трубочку наливается такое количество ртути, чтобы она покрывала собою платиновый конец и стояла надъ нимъ на нѣкоторой высотѣ. Въ ртуть погружается металлическая проволока и открытый конец трубки заливается сургучемъ и т. под., чѣмъ и укрѣпляется въ трубкѣ металлическая проволока. На конецъ послѣдней надѣвается клеммъ. Электроды обычно покрываются мелко раздробленной платиной. Для этого готовятъ растворъ 3,0 гр. хлорной платины и 0,02—0,03 гр. уксуснокислаго свинца въ 100 куб. сант. воды. Уксуснокислый свинецъ можетъ быть замѣненъ соответствующимъ количествомъ муравьиной кислоты.

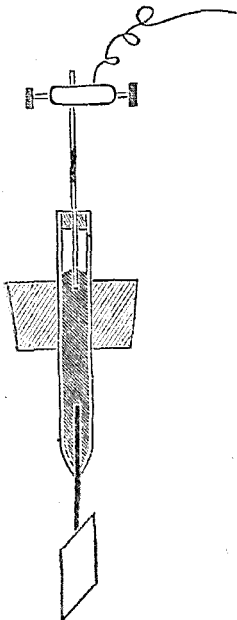


Рис. № 67.

Погрузивъ въ эту ванну сдѣланные вышеуказаннымъ способомъ электроды пропускаютъ токъ въ 4 Вольта. Выдѣленіе газовъ на электродахъ должно быть слабое. Нѣсколько разъ черезъ нѣкоторое время измѣняютъ направленіе тока.

Когда электроды покроются достаточно толстымъ слоемъ черной мелкораздробленной платины, ихъ вынимаютъ изъ ванны, обмываютъ водою и сохраняютъ погруженными въ воду. Порошкообразная платина должна прочно держаться на платиновыхъ пластинкахъ. На стеклянную трубку электрода надѣваютъ пробку и вставляютъ его въ аппаратъ.

## 10. Термостатъ.

Для опредѣленія осмотического давленія часто пользуются термостатомъ, если не ведутъ работу въ помѣщеніи съ постоянной температурой. Очень удобны для этой цѣли небольшія круглыя термостаты, снабженные мѣшалкой съ



крыльями, приводимыми въ движеніе токомъ горячаго воздуха, для чего подъ крыльями, въ нѣкоторомъ отъ нихъ разстояніи помѣщается маленькое газовое пламя. Такіе термостаты имѣются въ продажѣ. (Рис. 68). Если термостатъ устанавливается на продолжительное время, то для устраненія необходимости добавлять въ него испаряющуюся воду, по верху воды наливаютъ тонкій слой вазелиноваго масла. Масло слѣдуетъ наливать лишь послѣ того, когда вода нагрѣется, такъ какъ въ противномъ случаѣ выдѣляющаяся масса пузырьковъ воздуха удерживается подъ слоемъ масла. Масло должно покрывать всю поверхность воды безъ промежутковъ.

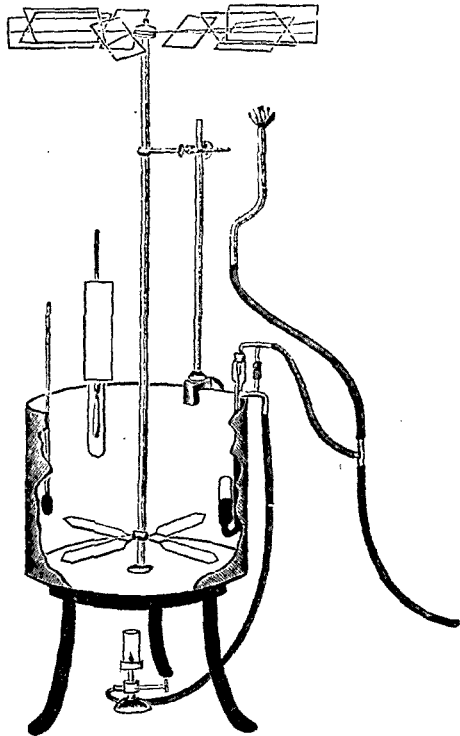


Рис. № 68.

## II. Осмометрическая шкала.

Осмометрическая шкала можетъ быть устроена самимъ занимающимся. Тонкая деревянная дощечка 25 сант. длиною, 5 сант. шириною и 0,3 сант. толщиною оклеивается миллиметровой бумагой. На разстояніи отъ 1 до 2 сантиметровъ отъ концовъ дощечки, по серединѣ ея, провертываются два небольшихъ отверстія, въ которыя со стороны дощечки, не оклеенной бумагой, вставляютъ двѣ мѣдныя кнопки, употребляемыя для сшиванія бумагъ, и выбиваютъ со стороны шляпки такъ, чтобы онѣ прочно сидѣли въ дощечкѣ. Кнопки должны быть поставлены такимъ образомъ, чтобы при раздвиганіи ихъ острыхъ концовъ, эти послѣдніе были параллельны ширинѣ дощечки. Развернувъ

въ стороны эти концы, вкладываютъ между ними металлическій стержень (сразу на обѣ кнопки, такъ что стержень будетъ лежать по длинѣ дощечки) такого діаметра, который былъ бы немного меньше внѣшняго діаметра осмометрической тонкой трубки. Затѣмъ плоскогубцами сжимаютъ концы кнопокъ такъ, чтобы они плотно охватили собою стержень, послѣ чего отрѣзаютъ излишнія части концовъ кнопокъ. Надъ образовавшимся кольцомъ должны торчать маленькіе, миллиметра въ три, конца пластинокъ кнопокъ. Вынувъ изъ образовавшихся колецъ стержни, по срединѣ шкалы наносятъ цифры сантиметровъ, ставя въ самомъ низу 0 и, идя въ повышеніи цифръ вверхъ. Эта шкала надѣвается на осмометрическую трубку.

## 12. Перегонка воды.

Въ обыкновенную муфту холодильника Liebig' а въ 80 сантиметровъ длиною вставляется на пробкахъ золотая или серебряная трубка внутренняго діаметра до 0,8 сант. При серебряномъ холодильнике не слѣдуетъ употреблять резиновыхъ пробокъ, такъ какъ серебро отъ нихъ чернѣетъ. Одинъ изъ концовъ трубки загнуть внизъ подъ острымъ угломъ. Этотъ конецъ вставляется въ пробку, закрывающую горло 5 литровой шоттовской колбы. Въ колбу наливается обыкновенная дистиллированная вода, въ которую прибавлено нѣсколько кристалловъ марганцовокислаго калия и немного сѣрной кислоты. Лучше если эта вода постояла нѣсколько дней передъ перегонкой съ марганцовокислымъ калиемъ и сѣрной кислотой.

Передъ началомъ первой перегонки холодильникъ долженъ быть тщательно промытъ и пропаренъ. Черезъ него слѣдуетъ перегнать нѣсколько литровъ воды исключительно для его очистки.

Каждый разъ передъ перегонкой производить чистку холодильника нѣтъ необходимости, достаточно ее повторять черезъ извѣстные промежутки времени.

Внѣ работы надо тщательно оберегать концы холодильника отъ проникновенія внутрь него пыли, для чего можно обертывать ихъ станіолемъ.

Каждый разъ при перегонкѣ первые 500 куб. сант. от-дистиллировавшейся воды слѣдуетъ бросить. Собирать пе-регоняющуюся воду надо въ шоттовскую колбу, вымы-тую и опаренную. Перегонку нельзя доводить почти до конца; въ колбѣ всегда должно оставаться не менѣе 500 куб. сант. воды. Во время перегонки надо устранять доступъ пыли въ пріемникъ, для чего можно горло колбы и конецъ трубки холодильника обернуть станіолемъ, но такъ, чтобы вода, вытекающая изъ холодильника, падала въ колбу, не приходя въ соприкосновеніе съ оловомъ.

---

## Указатель по авторамъ.

**A**mberger, C. u Paal, C. 19.  
Arrhenius, Sv. 69.

**B**achmann, W. u Zsigmondy, R. 136.  
Bechhold, H. 57, 53, 96, 96, 96, 98, 100, 103, 106.  
Billitzer, J. 23, 66.  
Biltz, W. 28, 32, 60.  
Blake, I. C. 66.  
Bredig, G. 41, 41, 44, 78, 100  
„ „ u Haber, F. 41.  
Brown, R. u Zsigmondy, R. 113.

**C**hamberland 91.  
Coehn, A. 55.

**D**ebus, H. 25.  
Duclaux, I. 33.  
Думанскій, А. 32.

**F**lade 54.

**G**raham, Th. 31, 32, 33, 33, 53, 69, 78, 79.  
Gutbier, A. 14.

**H**aber, F. u Bredig, R. 41.  
Hardy, W. B. 58.  
Henrich, F. 13, 14, 19, 19, 23.  
Herzog, R. O. 69.  
Heyden, v. 100.  
Heyer, R. u Zsigmondy, R. 81.

**K**ohlschütter, V. 18.

Krecke, F. W. 28.

**L**ea, M. C. 15, 15, 16.

Liesegang, R. E. 73.

Lobry de Bruyn, C. A. 61.

Lottermoser, A. 22, 33, 38, 61, 61.

„ „ u Meyer, v. E. 61.

Lucas, B. u Müller, E. 51.

Luther, R. u Ostwald, W. 155.

**M**aassen. 91.

Malfitano, G. 70, 75, 92, 94.

Menz, W. 12.

Meyer, v. E. u Lottermoser, A. 61.

Müller, E. 51, 51.

„ „ u Lucas, B. 51.

„ „ u Nowakowski, B. 51.

**N**owakowski, B. u Müller, E. 51.

**O**stwald, W. u Luther, R. 155.

**P**aal, C. 21, 100.

„ „ u Amberger, C. 19.

Prost, E. 39.

Pukall 52, 53, 91.

**R**affo, M. 26, 146.

Rayleigh 67.

**S**cheffer, I. D. R. 69.

Schneider, E. A. 30.

Schulz u Zsigmondy, R. 62.

Siedentopf, H. 107, 113.

„ „ u Zsigmondy, R. 115, 136, 143, 145.

Spring, W. 39.

Stefan, I. 69.

Svedberg, The. 45, 45, 78.

**Тундаш** 67.

**Weimann, P. P.** 34.

**Янекъ, А.** 34.

**Малышевъ, Н. Н.** 35.

**Wöhler, L.** 38.

**Zsigmondy, R.** 7, 10, 11, 17, 36, 37, 38, 62, 75, 76, 81, 94, 100,  
100, 136, 136.

„ „ u Bachmann, W. 136.

„ „ u Brown, R. 113.

„ „ u Heyer, R. 81.

„ „ u Schulz 62.

„ „ u Siedentopf, H. 115, 136, 146, 147.



## Названія журналовъ и ихъ сокращенныя обозначенія.

Am. J. Science.	The american Journal of Science.
Ann., Lieb. Ann.	Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. d. Chim. et d. Phys.	Annales de Chimie et de Physique.
Ann. d. Phys.	Annalen der Physik.
Ark. f. Kemi.	Arkiv för Kemi etc. utg. af Vetenskapsakade- mien i Stockholm.
Ber. d. deut. ch. Ges.	Berichte der deutschen chemischen Ge- sellschaft.
Bull. Acad. Roy. Belg.	Bulletins de l'Academie royale des sciences de Belgique.
C. rend.	Comptes rendus etc.
Hofm. Btr.	Hofmeisters Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol.
ЖРФХО.	Журналь Русскаго Физико-Химическаго Общества.
Journ. de chim. phys.	Journal de chimie physique.
Journ. chem. Soc.	Journal of the chemical society.
J. f. pr. Ch.	Journal für praktische Chemie.
KZ., Koll-Zt.	Kolloid-Zeitschrift.
Nova acta.	Nova acta reg. soc. scient. Upsaliensis.
Phil. Mag.	Philosophical Magazin.
Phil. Transact.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
Pros. Roy. Soc. London.	Proceedings of the Royal Society. London.
Rec. Trav. chim. Pays- Bas.	Recueil des travaux chimiques de Pays-Bas et de la Belgique.
Verh. d. deut. Phys. Ges.	Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.
Wien. Sitz. Ber.	Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaft zu Wien.
Z. f. analyt. Ch.	Zeitschrift für analytische Chemie.
Z. f. angew. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. f. anorg. Ch.	Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. f. Elektroch.	Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. f. phys. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie.





Барій хлористый 59.  
Бензопурпуринъ 66.  
Берлинская лазурь коллоидальная 33, 100, 114.  
Висмонъ 100.

**В**еличина поръ 100.  
Видъ зольей золота 9.  
Виноградный сахаръ 39.  
„Висящая капля“ изслѣдованіе въ 141.  
Водородъ 18, 31, 48.  
Вольфрамовая кислота коллоидальная 32.

**Г**ели 52.  
„ желатинны 52.  
„ кремневой кислоты 53, 54.  
„ малоновокислаго барія 54.  
„ оловянной кислоты 53.

Гелиостать 122.  
Гемоглобиновый методъ опредѣленія величины поръ 100.  
Гемоглобинъ 100.  
Гидразинъ гидратъ 14, 14, 20.  
Гидрохинонъ 13.  
Глицеринъ 54, 54.  
Гумми-арабикъ 64.

**Д**екстринъ 15, 64, 100.  
Деутероальбумозы 100.  
Дисперзіонная среда 5.  
Дисперзіонный методъ 5, 35.  
Дисперзированная фаза 5.  
Дифтерійный токсинъ 100.  
Диффузія 68.  
Діализаторы 78.  
Діализаторъ для малыхъ количествъ жидкости 83.  
„ звѣздчатый 81.  
„ пергаментныя гильзы 83.  
„ пергаментный мѣшокъ 82.  
„ плавающий 79.  
„ рыбій пузырь 83.  
„ со смѣняющейся жидкостью 80.

Диализъ 15, 20, 21, 23, 23, 27, 32, 32, 33, 37.

„ контроль 20, 21, 90.

**Желатина** гель 52.

„ „ для колець Liesegang'a 73.

„ „ съ золотомъ для ультрамикроскопiи 125.

„ защита 61, 62, 64.

„ золи 52, 100.

„ фильтрація золей 52.

**Желѣзо** азотнокислое 29.

„ гидратъ окиси 77.

„ гидрозоль окиси 27, 28, 29, 21, 60, 72, 68, 100.

„ сѣрнокислое 15, 15.

„ хлорное 28, 33.

**Животный уголь** 77.

**Замѣна** растворителя въ гелѣ кремневой кислоты 54.

**Зародышевый методъ** 11, 17.

„ „ послѣдовательный 12.

„ растворъ 11, 11, 12, 17.

**Защита** 61, 77.

**Защита** золота 77.

**Защищенные коллоиды** 19, 76.

**Знакъ** заряда коллоидальныхъ частиць (опредѣленіе) 55.

**Золи** 5.

**Золото** гидрозоль Bredig'a 41.

„ „ возстановленіемъ гидразинъ-гидратомъ 14.

„ „ гидрохинономъ 13.

„ „ ппрокатехиномъ 14.

„ „ формальдегидомъ 7, 38.

„ „ фосфоромъ 10.

„ „ коагуляція 57.

„ „ концентрированный 58.

„ „ 7, 9, 10, 13, 14, 14, 38, 41, 56, 59, 61, 62, 66,  
66, 66, 66, 72, 57, 57, 75, 76, 77, 100, 113.

„ хлорное 8, 10, 12, 13, 13, 14, 14.

**Золотохлористоводородная кислота** 8, 14.

**Золотое число** 62.

**Изобутильалькозоль сѣры** 50.

**Изобутиловый спиртъ** 51.

Измѣрительные приборы 148.

Иммерзійонный ультрамикроскопъ 136.

Кювета 142.

Освѣтительная линза 142.

Системы 137.

Установка освѣщенія 142.

Устройство и установка 138.

Щелевая діафрагма 143.

Надмій сѣрнистый коллоидальный 39.

„ сѣрнокислый 39.

„ „ амміачный растворъ 39.

Казеинъ 64, 100.

Калій двухромовокислый 73.

„ желѣзистосинеродистый 33, 33.

„ углекислый 8, 10, 12, 33.

„ ціанистый 58, 75.

„ этерозоль 50.

Кассіевъ пурпуръ 37, 77.

„ „ синтетическій 38.

„ „ аналоги 38, 77.

Кардіондъ-кондензоръ 107.

Держатель кюветъ 111.

Кювета 110.

Оптическая скамья 108, 115.

Приготовление препаратовъ 100.

Расположеніе частей ультрамикроскопа 108.

Устройство кардіондъ-кондензора 107.

Квасцы алюминіевые 39.

Коагуляція 57.

„ вымораживаніемъ 66.

„ выпариваніемъ 65.

„ коллоидовъ коллоидами 60, 77, 31.

„ красокъ 66.

„ отъ электролитовъ 57.

„ сѣрнистаго мышьяка 58, 59.

„ ультрафильтраціей 65.

„ электрическимъ токомъ 66.

Колбы Рикалліа 52, 91.

Колларголь 100.

Коллодіонныя мембраны 88, 85, 89, 94.

„ мѣшки 70, 83, 88, 93.

Коллодіумъ растворъ 154.

Коллоидальныя окислы 31.

Коллоидальныя растворы тяжелыхъ металловъ 45.

Коллоидальныя соли 33.

Кольца Liesegang'a 73.

Конденсаціонный методъ 6, 29.

Конгороть 66.

Константы ультрамикроскопа 123, 128, 143.

Глубина объема 125, 146.

Глубина поля зрѣнія 125, 144.

Дѣленія окулярнаго микрометра 127.

Опредѣленіе объема 146.

Сторона квадрата 124.

Щелевой окуляръ 145.

Ширина объема 146.

Контроль діализа 20, 21, 90.

Концентрированіе коллоидальныхъ растворовъ 75.

„ „ „ выпарива-  
ніемъ 75.

„ „ „ по Zsig-  
mondy 76.

„ „ „ ультрафиль-  
траціей 75.

Концентрированныя золи золота 58.

Крахмалъ картофельный 64.

Кремневая кислота алькогель 54.

„ „ гидрогель 53.

„ „ гидрозоль 31, 100, 64.

„ „ глицерогель 54.

Кристаллоиды 100.

Лакмусъ 100, 19, 21.

Лизальбиновая кислота 19, 100.

Лизальбиновокислый натрій 21, 64.

Лизаргинъ 100.

Лимоннокислый натрій 15.

Литія этерозоль 50.

**Малоновая кислота** 54.

Малоновокислый барій 54.

Малахитовая зеленая 77.

Мембраны выборъ и приготовленіе 84.

” коллодіонныя 88.

” осадочныя Liesegang'a 73.

” пергаментныя 86, 84.

Метилоранжъ 66.

Методъ Bredig'a 41, 6.

” возстановленія 32.

” гемоглобиновый 100.

” гидролиза 27.

” дисперзіонный 5, 35.

” зародышевый 11, 17.

” ” послѣдовательный 12.

” измѣренія скорости фильтраціи воды 103.

” конденсаціонный 5, 29.

” окисленія 24.

” неитизаціи 36.

” пропрессовыванія воздуха 100.

” Svedberg'a 45.

” „текущей жидкости“ 146.

” электрической дисперзіонный 36, 40, 44.

Микрохимическія реакціи 114.

Молибденовая голубая 32.

Молибденовокислый аммоній 32.

Мѣдь желѣзистосинеродистая 33.

” сѣрнистая гидрозоль 39.

” сѣрнокислая 33, 39.

Мѣшки коллодіонныя 70, 88, 83, 93.

Мытье и чистка посуды 150.

Мышьяковистая кислота 30.

Мышьякъ сѣрнистый гидрозоль 30, 56, 58, 59, 100.

” ” ” коагуляція 58, 58.

” ” ” концентрированіе 76.

**Набуханіе** 72.

Натрій бромистый 33.

” вольфрамовокислый 32.

” лизальбиновокислый 21, 64.

- Натрій лимоннокислый 15.
- „ „ металлический 49.
- „ „ олеиновокислый 64.
- „ „ протальбиновокислый 21, 64.
- „ „ углекислый 13, 14, 20, 27.
- „ „ уксуснокислый 22.
- „ „ хлористый 57, 59, 62.
- „ „ ѣдкій 15, 20, 20, 21, 21, 21, 22, 37.
- „ „ ѣтерозоль 48.

**О**кислы коллоидальные 31.

Олово хлористое 37.

„ хлорное 36.

Оловянная кислота гидрогель 53.

„ „ гидрозоль 36, 38, 56, 64.

Опредѣленіе величины поръ 101.

„ „ размѣровъ коллоидальныхъ частицъ вычисленіемъ 123.

„ „ „ частицъ при зародышевомъ методѣ 132

„ „ коллоидальныхъ частицъ при послѣдовательномъ зародышевомъ методѣ 134.

Оптическія свойства 67.

Осмотическое давленіе 69.

Осмометръ 69.

Осмометрическая шкала 69, 157.

**П**алладій гидрозоль 19.

„ хлористый 19.

Пептизаціонный методъ 36.

Пергаментныя гильзы 83.

„ мембраны 86.

„ мѣшки 82.

Перегонка воды 158.

Перекись водорода 75.

Пипетки 148.

Пирогаллоль 19, 23.

Пирокатехинъ 14, 19.

Платина хлорная 19, 22.

„ гидрозоль Bredig'a 43, 100, 75.

- Платина гидрозоль Henrich'a 19.  
" " Lottermoser'a 22.  
Пленки коллоидионныя для аппарата Zsigmondy 94.  
" " " дїализатора 89.  
Подставка для пшнетоковъ 153.  
Посуда 148.  
Потеря гелемъ дисперзїонной среды 73.  
Правило значности 58.  
Приготовление ультрафильтровъ по Vechhold'y 96.  
Протальбиновая кислота 19, 19.  
Протальбиново кислый натрій 21, 21, 64.  
Протальбумоза 100.

- Раздѣленіе коллоидовъ ультрафильтраціей 106.**  
Растворимое стекло 53.  
Растворители для метода Svedberg'a 45.  
Рвотный камень 29.  
Регенерація остатковъ золота 153.  
Ртуть азотнокислая 23, 23.  
" гидрозоль по Henrich'y 23.  
" " " Billitzer'y 23.  
Рыбій пузырь 83.

- Свѣтovyя реакціи 113.**  
Свѣчи Chamberland'a 92.  
" Maassen'a 91.  
Сегнетова соль 16, 16.  
Селенъ гидрозоль 51.  
" этерозоль 35.  
Серебро азотнокислое 15, 15, 16, 17, 19, 19, 22, 33, 73.  
" бромистое коллоидальное.  
" галлоидное коллоидальное 33.  
" гидрозоль Billitzer'a 24.  
" " Henrich'a 19.  
" " Carey Lea (декстринъ) 15.  
" " " " модификація А 15.  
" " " " " С 16.  
" " Kohlschütter'a 18.  
" " по зародышевому методу 17.  
" окись 18, 21.

- Соляная кислота 20, 31, 32, 53.  
Сохранение золь и гелей желатины 155.  
" коллоидонныхъ мембранъ 154.  
" эфирныхъ растворовъ фосфора 150.  
Сѣра гидрозоль Debus 25.  
" " Raffo 26, 146.  
" " Müller'a 51.  
" " Веймарна 35.  
" изобутильмаькозоль 28.  
Сѣрная кислота 21, 26, 32, 89.  
Сѣрнистая кислота 25.  
" сурьма гидрозоль 30, 58.  
Сѣрнистый газъ 26.  
" мышьякъ гидрозоль 29, 56, 59, 100, 58, 59.  
Сѣрнистыя соединенія коллоидальныя 29.  
Сѣроводородная вода 29.  
Сѣроводородъ 25, 26, 30, 30, 32, 39, 40.  
Сѣрноватистонатріевая соль 26.  
Сѣрно-кислая мѣдь 33.  
Сурьма сѣрнистая гидрозоль 29, 58.  
Счетъ и опредѣленіе размѣровъ ультрачастицъ 129, 147.
- Теллура** гидрозоль 51.  
Темное поле зрѣнія 106, 115.  
Термостать 156.  
Трагантъ 64.
- Углекислый** каміт 10, 12, 39.  
" патрій 15, 15, 20, 27.
- Уголь животный 77.  
Ультрамикроскопія 106.  
Ультрамикроскопъ Siedentopf'a и Zsigmondy 115.  
Держатель кювета 119.  
Кювета 119.  
Объективъ АА 122.  
" D\* 119.  
Освѣтительныя линзы 116.  
Салазки крестообразныя и штативъ 118.  
Устройство аппарата 115.  
Щелевая діафрагма 116.



Ультрафильтрація 91.

Ультрафильтраціонный аппарат Béchhold'a 96, 98.

„ „ Malfitano 92, 94.

„ „ Zsigmondy 94.

Ультрафильтръ Béchhold'a приготовленіе 96.

**Ф**акторы коагуляціи 64.

Фильтрація желатины 68.

„ золей 68.

Фильтрація черезъ глиняныя перегородки 91.

Флюоресценція 146.

Формальдегидъ 7, 11, 17, 23.

Фосфоръ эфирный растворъ 10.

„ свѣтovyя реакціи 114.

„ гидрозоль Веймарна 35.

Фуксинъ 77.

**Х**лороформъ 47, 154.

Холодильникъ серебряный и др. 8, 157.

Хромъ азотнокислый 28.

„ гидрозоль окиси 28, 28, 40.

**Ц**ентрофугированіе 27.

Цилиндры измѣрительныя 148, 149.

**Э**лектрический дисперзіонный методъ 36, 40, 45.

Электроды для распыленія 23, 24.

„ приготовленіе 155.

Электролизъ солей ртути 23, 24.

Этерозоли калия 50.

„ литія 50.

„ натрія 50.

„ щелочныхъ металловъ 47.

Эфирный растворъ фосфора 10.

Эфиръ 48, 76, 154.

**Я**вленіе Tyndall'a 67.

## ОГЛАВЛЕНІЕ.

	<i>Стр.</i>
Предисловіе . . . . .	3
Часть I. Работы препаративныя . . . . .	5
A. КОНДЕНСАЦІОННЫЙ МЕТОДЪ . . . . .	6
I. Методъ возстановленія . . . . .	—
1. Гидрозоль золота по Zsigmondy (формальдегидъ) . . . . .	7
2. Гидрозоль золота по Zsigmondy (фосфоръ) . . . . .	10
3. Зародышевый методъ полученія гидрозолей золота . . . . .	11
4. Гидрозоль золота (гидрохинонь) . . . . .	13
5. Гидрозоль золота (пирокатехинъ) . . . . .	14
6. Гидрозоль золота (гидразингидратъ) . . . . .	—
7. Гидрозоль серебра Carey Lea (декстринъ) . . . . .	15
8. Серебро Carey Lea модификація А. . . . .	—
9. Серебро Carey Lea модификація С. . . . .	16
10. Серебро по зародышевому методу . . . . .	17
11. Гидрозоль серебра по KohlSchütter'у . . . . .	18
12. Гидрозоль серебра (пирогаллоль) . . . . .	19
13. Гидрозоль платины (пирокатехинъ) . . . . .	—
14. Гидрозоль палладія . . . . .	—
15. Лизальбиново- и протальбиново-кислый натрій . . . . .	21
16. Гидрозоль платины по Lottermoser'у . . . . .	22
17. Гидрозоль ртути по Henrich'у . . . . .	23
18. Гидрозоль ртути по Billitzer'у . . . . .	—
II. Методъ окисленія . . . . .	24
19. Гидрозоль сѣры по Debus . . . . .	25
20. Гидрозоль сѣры по Raffo . . . . .	26

	<i>Стр.</i>
III. Методъ гидролиза . . . . .	27
21. Коллоидальный растворъ окиси желѣза.	28
22. Гидрозоли окисей хрома, желѣза и алюминія . . . . .	—
IV. Другіе пріемы конденсаціоннаго метода . . . . .	29
а. Сѣрнистыя соединенія . . . . .	—
23. Гидрозоль сѣрнистой сурьмы . . . . .	—
24. Гидрозоль сѣрнистаго мышьяка . . . . .	30
б. Коллоидальные окислы . . . . .	31
25. Гидрозоль кремневой кислоты . . . . .	—
26. Коллоидальная вольфрамовая кислота.	32
27. Коллоидальная молибденовая голубая.	—
в. Коллоидальные соли . . . . .	33
28. Коллоидальная желѣзисто-синеродистая мѣдь . . . . .	—
29. Коллоидальная берлинская лазурь . . . . .	—
30. Коллоидальное галоидное серебро по Lottermoser'у . . . . .	—
V. ДИСПЕРЗИОННЫЙ МЕТОДЪ . . . . .	35
I. Пептизаціонный методъ . . . . .	36
31. Гидрозоль оловянной кислоты . . . . .	—
32. Кассіевъ пурпуръ по Zsigmondy . . . . .	37
33. Синтетическій Кассіевъ пурпуръ по Zsigmondy . . . . .	38
34. Аналоги Кассіева пурпура . . . . .	—
35. Гидрозоль сѣрнистой мѣди по Spring'у . . . . .	39
36. Гидрозоль сѣрнистаго кадмія по Prost'у . . . . .	—
37. Гидрозоли окисей желѣза, алюминія и хрома по Graham'у . . . . .	40
II. Электрической дисперзіонный методъ . . . . .	—
38. <i>Методъ Bredig'a</i> . . . . .	41
а) Гидрозоль золота . . . . .	—
б) Гидрозоль платины . . . . .	43
<i>Методъ Svedberg'a</i> . . . . .	45
39. Коллоидальные растворы тяжелыхъ металловъ . . . . .	—

	<i>Стр.</i>
40. Этерозоли щелочныхъ металловъ . . .	47
41. Изобутилалъкозоль сѣры . . . . .	50
42. Гидрозоли сѣры, селена и теллура по Müller'у . . . . .	51
С. Гели . . . . .	52
43. Гидрогель желатинны . . . . .	—
44. Гидрогель оловянной кислоты . . . .	53
45. Гидрогель кремневой кислоты . . . .	—
46. Гель малоново-кислаго барія . . . . .	54
<b>Часть II. Свойства коллоидальныхъ системъ . . . . .</b>	<b>55</b>
47. Опреѣленіе знака заряда коллоидаль- ныхъ частицъ . . . . .	—
Коагуляція . . . . .	57
<i>Коагуляція отъ дѣйствія электролитовъ.</i>	—
48. Коагуляція гидрозолей золота . . . . .	—
49. Коагуляція золей сѣрнистаго мы- шьяка . . . . .	58
50. Правило значности . . . . .	—
51. Коагуляція коллоидовъ коллоидами . . .	60
<i>Защита . . . . .</i>	<i>61</i>
52. Защита золота посредствомъ жела- тинны . . . . .	—
53. Золотое число . . . . .	62
<i>Другіе факторы коагуляціи . . . . .</i>	<i>64</i>
54. Коагуляція выпариваніемъ . . . . .	65
55. Коагуляція ультрафильтраціей . . . .	—
56. Коагуляція вымораживаніемъ . . . . .	66
57. Электролизъ недіализованнаго гидро- золя золота . . . . .	—
58. Электролизъ діализованнаго гидро- золя золота . . . . .	—
59. Коагуляція красокъ при электролизѣ . .	—
<b>Оптическія свойства . . . . .</b>	<b>67</b>
60. Опалеспенція . . . . .	—
61. Явленіе TyndaII'я . . . . .	—
<i>Другія свойства коллоидальныхъ системъ . .</i>	<i>—</i>
62. Фильтрація . . . . .	68
63. Диффузія . . . . .	—
64. Осмотическое давленіе . . . . .	69

	<i>Стр.</i>
66. Набуханіе . . . . .	72
67. Потеря гелемъ растворителя . . . . .	73
68. Кольца Liesegang'a . . . . .	—
68. Катализъ . . . . .	75
Концентрированіе коллоидаль- ныхъ растворовъ . . . . .	—
69. Концентрированіе выпариваніемъ . . . . .	—
70. Концентрированіе ультрафильтраціей . . . . .	—
71. Способъ Zsigmondy . . . . .	67
Адсорбція . . . . .	77
72. Адсорбція золота . . . . .	—
73. Адсорбція красокъ . . . . .	—
<b>Часть III. Главнѣйшіе методы изслѣдованія коллоидаль- ныхъ системъ . . . . .</b>	<b>78</b>
<b>A. Діализъ . . . . .</b>	<b>—</b>
74. Плавающій діализаторъ Graham'a . . . . .	79
75. Діализъ со смѣняющеюся жидкостью . . . . .	80
76. Звѣздчатый діализаторъ Zsigmondy и Neuer'a . . . . .	81
77. Діализъ малыхъ количествъ жид- кости . . . . .	82
78. Выборъ и приготовленіе мембранъ . . . . .	84
79. Контроль діализа . . . . .	90
<b>B. Ультрафильтрація . . . . .</b>	<b>91</b>
80. Фильтрація черезъ глиняныя пере- городки . . . . .	—
81. Аппаратъ Malfitano . . . . .	92
82. Аппаратъ Zsigmondy . . . . .	94
83. Аппаратъ Bechhold'a . . . . .	96
84. Раздѣленіе коллоидовъ при помощи ультрафильтраціи . . . . .	106
Опредѣленіе величины поръ ультрафильтра . . . . .	—
<b>C. Ультрамикроскопія . . . . .</b>	<b>—</b>
85. Кардіондъ-кондензоръ . . . . .	107
<i>Свѣтovyя реакціи въ кардіондъ-ультра- микроскопѣ . . . . .</i>	<i>—</i>
86. Гидрозоль золота . . . . .	113
87. Коллоидальная берлинская лазурь . . . . .	114
88. Фосфоръ . . . . .	—

89. Микрохимическія реакціи въ кардіодъ-ультрамикроскопѣ . . . . .	114
90. Ультрамикроскопъ Siedentopf'a и Zsigmondy . . . . .	115
91. Установка константъ . . . . .	123
92. Счетъ и опредѣленіе размѣровъ коллоидальныхъ частицъ . . . . .	129
93. Вычисленіе размѣровъ частицъ при зародышевомъ методѣ . . . . .	132
94. Вычисленіе размѣровъ частицъ при послѣдовательномъ зародышевомъ методѣ . . . . .	134
95. Иммерзійный ультрамикроскопъ Zsigmondy и Bachmann'a . . . . .	136
96. Работа со целевой діафрагмой и установка константъ . . . . .	143
Приложеніе. Нѣкоторыя практическія указанія . . . . .	148
1. Посуда и измѣрительные приборы . . . . .	—
2. Мытье и чистка посуды . . . . .	150
3. Подставки для пипетокъ . . . . .	153
4. Регенерація золотыхъ остатковъ . . . . .	—
5. Утилизациа остатковъ коллоидонныхъ мембранъ . . . . .	154
6. Сохраненіе коллоидонныхъ мембранъ . . . . .	—
7. Растворъ коллодіума . . . . .	—
8. Сохраненіе зелей и гелей желатины . . . . .	155
9. Приготовленіе электродовъ . . . . .	—
10. Термостатъ . . . . .	156
11. Осмометрическая шкала . . . . .	157
12. Перегонка воды . . . . .	158
Указатель по авторамъ . . . . .	161
Указатель по предметамъ . . . . .	164
Списокъ журналовъ и ихъ сокращенныя обозначенія . . . . .	174
Оглавленіе . . . . .	175
Опечатки . . . . .	180