Проф. Н. П. ПЕСКОВ

ЗАВЕДЫВАЮЩИЙ ЛАБОРАТОРИЕЙ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ ИВАНОВО-ВОЗНЕСЕНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

КОЛЛОИДЫ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОЛЛОИДНОЙ НАУКИ

„ОСНОВА"
ИВАНОВО-ВОЗНЕСЕНСК
1925

Напечатано в типо-литографии «Красный Октябрь» Книгоиздательского Товарищества «Основа» в Иваново-Вознесенске. Ив.-Возн. Гублит № 489. Тираж 2000 экз.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Каждая наука, несмотря на свое непрерывное развитие, постепенно выливается в более определенные, более классические формы,—постепенно *„выкристаллизовывается“*. Само собою разумеется, что нет столь „старой“ науки, у которой эта кристаллизация была бы закончена, ибо прекращение роста науки есть ее смерть. С другой стороны, как-бы ни была и молода та или иная дисциплина, как бы много ни было в ней проблем, едва лишь затронутых и еще не разрешенных, в ней обязательно имеется уже некоторый скелет, вокруг которого совершается ее дальнейшая кристаллизация.

Наука о *коллоидах* принадлежит именно к этому типу молодых дисциплин. В ней гораздо больше неразрешенных проблем, нежели твердо установленных истин. Но и она, конечно, имеет свой скелет, свой *физико-химический* остов, основанный на законах классической физики и физической химии.

Книга, ставящая себе задачей догматически передать содержание этого скелета, не касаясь проблематической части данной дисциплины, является *„учебником“* или „руководством“ в собственном смысле этого слова. Задача составителя такого учебника сравнительно проста: он должен об'ективно и толково (т.е. логически и педагогически последовательно) передать те идеи, которые в данный момент н в данной науке считаются общепризнанными.*)

Книга, трактующая лишь о последних проблемах данной дисциплины, о спорных и не решенных еще вопросах, является монографией, более или менее суб'ективно излагающей взгляды автора и защищающей занятую им позицию.

*) И которые могут и не быть идеями самого составителя.

Первый тип книги нужен и полезен той, весьма обширной части учащихся, для которых данная дисциплина необходима лишь постольку, поскольку она включена в зачетный минимум и должна быть ими сдана на экзаменах. Второй тип книги, тип монографии, интересен и доступен лишь для тех, которые сами уже научно работают в данной области. Но есть категория учащихся, которые еще мало знают, но над многим уже задумываются. Не имея еще эрудиции, достаточной для того, чтобы разбираться в научных монографиях, они хотят взглянуть несколько дальше того, что дает традиционный учебник, хотят познакомиться с частью науки, находящейся еще в периоде созидания, с теми ее вопросами, для которых нет еще общепризнанного решения.

Для этой, несомненно, обширной категории учащихся задумана и написана предлагаемая здесь книга. Она имеет назначение помочь изучающему усвоить себе те глубокие физико-химические основы, на которых базируется в настоящее время коллоидная наука (и которые, в сущности, и составляют пока ее скелет), а потом уже она хочет познакомить его и с современными вопросами этой коллоидной науки. Сообразно таким заданиям, общий план книги существенно отличается от плана обычных учебников. В ней прежде всего тщательно рассматриваются те качества коллоидов, которые *общи всем раздробленным системам* и находят свое математическое выражение в законах молекулярно-кинетической механики; т. е. те свойства, которые являются *исключительной* функцией степени дисперсности всякой системы. И только после того, как читатель основательно ознакомится с этими универсальными физическими законами, одинаково управляющими газами, растворами, коллоидами и суспензиями, он переходит к изучению специфических свойств коллоидных систем, связанных с удивительной изменчивостью их степени дисперсности и к изучению законов этой изменчивости.

Само собою разумеется, что в изложении той части книги, где говорится о физико-химических основах коллоидной науки, я старался быть совершенно об'ективным, в то время, как в части, касающейся поставленных, но еще не

разрешенных, проблем пришлось, конечно, допустить некоторую суб'ективность изложения. Хотя нужно заметить, что, излагая свои собственные взгляды, я всеми мерами стремился возможно об'ективно обрисовать взгляды и теории других исследователей, хотя-бы они совершенно не совпадали с моими.

Книга должна была появиться еще весною 1924 г. но, неожиданно возникшие, чисто внешние препятствия грозили отдалить ее появление в печати на неопределенно долгое время. И лишь благодаря настойчивости издательства „Основа" и, особенно, благодаря энергичному содействию заведующего издательским отделом М. П. Сокольникова, книге этой суждено увидеть свет в сравнительно короткий срок. Приношу мою глубокую благодарность как издательству, так, особенно, и М. П. Сокольникову.

Н. П. Песков.

Иваново-Вознесенск
октябрь 1924 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

I. Общая часть.

Раздробленные системы 11

Основные характеристики раздробленных систем 12
Три пары понятий: однородность-неоднородность; однофазность-многофазность и гомогенность-гетерогенность 12
Понятие дисперсности 22

Оптические свойства раздробленных систем 23
Абсорбция света и опалесценция 23
Ультрамикроскоп 28

Молекулярно-кинетические свойства раздробленных систем . 30
Газовое и осмотическое давления 30
Диффузия 37
Броуновское движение частиц 45

«Кинетическая» и «аггрегативная» устойчивость раздробленных систем 47
Кинетическая устойчивость 47
Аггрегативная устойчивость 54

II. Коллоиды.

Общая топография коллоидов 59
Диффузия и диализ 59
Осмотическое давление 61
Оптическая неоднородность 61
Электрическая полярность 64
Аггрегативная лабильность 64
Систематика 65
Значение коллоидов 67

Место коллоидов среди раздробленных систем 68

Свойства коллоидов. как систем определенной степени дисперсности 72
Оптические свойства коллоидов и коллоидные частицы . . 72
Кинетические свойства коллоидов. 83
Осмотическое давление 83
Диффузия. 90
Кинетическая устойчивость 93

Свойства коллоидов, являющиеся функцией их многофазности. 95
Поверхность коллоидов. 95
Поверхностная энергия. 100
Адсорбция 112
Электро-капиллярные и электро-кинетические явления. . . . 125
Поверхностные свойства коллоидов. 135
Каталитические свойства коллоидов. 136
Электрические свойства коллоидов. 138

Свойства коллоидов смешанной функции. 148
Диализ и ультрафильтрация 148
Удельный вес коллоидов. «Барофорез». 151
Внутреннее трение и механическая деформация коллоидов . 153

Свойства коллоидов, являющиеся функцией их аггрегативной лабильности. 162
Общая характеристика изменения степени дисперсности. . . 162
Коагуляция и ее внешние признаки. 169
Форма и структура коагулята. 176
Осадки или гели. 176
Студни. 180
Кинетика коагуляции 187
Факторы коагуляции. 196
Посторонние вещества, электролиты и неэлектролиты. 196
Взаимная коагуляция коллоидов 209
Действие электролитов на лиофильные золи. 211
Влияние температуры. 214
Коагуляция при перекристаллизации. 216
Изменения системы электронного характера. 216
Изменение концентрации. 217
Встряхивание с посторонними веществами. . 219
Защита и астабилизация лиофобных золей лиофильными . 221
Скрытая коагуляция 227
Изменения величины η при скрытой коагуляции. 229
Изменения осмотического давления. 234
Изменения коагуляционного характера в студнях. 240
Диссолюция (диспергация) коллоидов 241

Причины стабильности и коагуляции коллоидных систем . . . 243
Более точное определение понятия коллоида и коллоидной системы 243
Факторы стабилизации 253
Электрический заряд и «сольватизатор» . . . 253

Синтез коллоидных систем 262
Методы конденсации 262
Методы диспергации 268
Раздробление путем введения диспергатора (Пептизация) 269
Электрические способы раздробления 275
Способ механического раздробления 277
Переходные системы и системы не с жидкой дисперсионной средой 278
Переходные системы, критическая опалесценция в жидкостях 278
Системы с не жидкой дисперсионной средой 281

I. ОБЩАЯ ЧАСТЬ.

РАЗДРОБЛЕННЫЕ СИСТЕМЫ.

Если мы имеем систему, состоящую из двух веществ, при чем одно из них находится в избытке сравнительно с другим, мы говорим, что последнее вещество распределено в первом. Случаи такого распределения одного компонента в избытке другого весьма разнообразны. Это разнообразие, прежде всего, зависит от различного агрегатного состояния обоих компонентов, составляющих данную систему. Мы можем представить себе, напр., систему, в которой бром, в виде своего пара, распределен в избытке какого-либо другого газа, напр., CO_2. Очевидно наша система будет состоять из двух газообразных веществ. Такую комбинацию мы обозначим Г—Г (т. е. газ—газ). Ясно, что таких комбинаций может быть девять, соответственно двум компонентам и трем аггрегатным формам:

1) Г—Г газ—газ
2) Г—Ж газ—жидкость
3) Г—Т газ—твердое тело
4) Ж—Г жидкость—газ
5) Ж—Ж жидкость—жидкость
6) Ж—Т жидкость—твердое тело
7) Т—Г твердое тело—газ
8) Т—Ж твердое тело—жидкость
9) Т—Т твердое тело—твердое тело.

Условимся во всех этих обозначениях на первом месте ставить вещество, находящееся в избытке, т. е. то, в котором распределен второй компонент. Это избыточное вещество называют обычно «средой» или «медиумом». Первые три комбинации, следовательно, будут те, когда в газообразной среде (или газообразном медиуме) распределены: газ, жидкость или твердое тело. Конкретным примером этих комбинаций будут: пары брома в атмосфере угольного ангидрида, облака (капельки воды, распределенные в газообразной среде) и дым (твердые частички угля в воздухе). Четвертой, пятой и шестой комбинациями являются системы с жидкой средой, из них пена, т. е. пузырьки газа в избытке

жидкости, отвечает типу Ж—Г; «эмульсия»—(капельки масла в воде)—Ж—Ж, и «суспензия»—Ж—Т, т. е. такая комбинация, где в избытке жидкости распределены, (взвешены или раздроблены) твердые частички. Три последних комбинации имеют распределяющей средой твердое вещество, самым частым будет при этом последний случай (Т—Т). В природе мы часто встречаемся с горными породами, состоящими в главной своей массе из одного какого-нибудь минерала, в котором вкраплены мельчайшие частицы другого. Все такие системы, в которых одно вещество распределено в избытке другого, мы можем об'единить в общем термине **«раздробленных систем»**.

Практически и научно чрезвычайно важными и экспериментально очень подробно исследованными являются системы с жидкой средой и с жидким или твердым раздробленным веществом. О них, главным образом, и будет итти речь во всем последующем изложении. Этот методологический прием находит свое оправдание в том, что, поняв законы, управляющие этими системами, мы тем самым получим в руки ключ и к пониманию всех остальных систем. Таким образом, мы сознательно с'уживаем область наших исследований. Но на этом не останавливается ограничение наших интересов. Из всех систем, распределяющей средой которых является жидкость, мы выберем для нашего изучения лишь особый класс, называемый **«коллоидами»** или **«коллоидными системами»**.

Что же такое коллоиды? На этот вопрос мы сможем ответить лишь тогда, когда дадим общую характеристику физико-химических свойств всех раздробленных систем.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗДРОБЛЕННЫХ СИСТЕМ.

Три пары понятий: однородность—неоднородность, однофазность—многофазность и гомогенность—гетерогенность. Всякая раздробленная система состоит, как мы видели, из одного вещества, распределенного в избытке другого. Это второе вещество или «медиум», очевидно, занимает определенное пространство. Значит, если мы говорим о распределении вещества или материи, мы непременно мыслим себе это распределение в пространстве. Поэтому нам, прежде всего, надлежит выяснить отношения материи к занимаемому ею пространству.

Всякую материальную систему мы можем трактовать двумя способами, или, как такую, которая сплошь наполняет собою геометрическое пространство, или же, как отдельные материальные куски, наполняющие пустое пространство пре-

рывно. Первое представление является логически вполне правильным описательным представлением. Им мы можем пользоваться до тех пор, пока остаемся в пределах чистого описания свойств тех или иных физических систем. Но как только перед нами является задача сопоставить все эти разрозненные физические свойства между собою и привести их в причинную связь друг с другом, нашего упрощенного представления о сплошности материи оказывается недостаточно и мы принуждены прибегнуть к гипотезе прерывности вещества, т. е. построить новый материальный мир, состоящий из атомов и молекул.

Если мы имеем дело с материальной системой, различные пространственные части которой проявляют совершенно одинаковые физические свойства, мы называем такую систему однородной; если же система в различных своих частях обладает различными свойствами, она называется неоднородной системой. Та однородная часть системы, которая, обладая определенным комплексом физических свойств, отделена резкой физической плоскостью от другой однородной части, обладающей иным комплексом физических свойств, называется **фазой** [1]). Лед, вода и пар представляют трехфазную систему, потому что каждая из них отделена от другой резкой физической границей и сама в себе однородна, так как во всех своих частях показывает одинаковые свойства. Если мы имеем сахар в виде мелкого кристаллического порошка, то несмотря на то, что каждый кристаллик отделен от другого также физической плоскостью раздела, мы считаем всю массу сахара за одну фазу. Это и понятно. Потому что каждый такой кусочек совершенно тождествен по своим физическим свойствам с другим кусочком, а для признания в системе двух фаз необходимо, не только, чтобы существовали плоскости раздела, но и области, отграничиваемые этими плоскостями, обладали различными физическими функциями. Если вся наша система

---

[1]) Нужно заметить, что понятие фазы вовсе не требует одинаковости всех физических свойств, присущих данной системе. Фаза, в ее классическом значении, есть прежде всего понятие термодинамическое, связанное с температурою и об'емом. Van der Waals (Thermodynamik 45. 1911) характеризует однородность фазы следующим образом: два материальных комплекса, которые могу существовать и принадлежать одной и той же фазе, будут построены из одних и тех же компонентов в одних и тех же отношениях и будут иметь все остальные термодинамические свойства равными... однако... весьма возможно, что эти сосуществующие части одной и той же фазы будут вести себя различно в отношении других, не термодинамических свойств, как кристаллическое состояние, оптические константы и т. п.»... Само собою разумеется, что это классическое ограничение критерия однородности не может повлиять на наше дальнейшее изложение.

состоит только из одной фазы, мы говорим, что такая система однофазна или гомогенна. Системы, состоящие из многих фаз, называются многофазными или гетерогенными. Понятие о фазе было введено в науку американским ученым Гиббсом, а через четыре года Лемуэн ввел понятие о многофазных или гетерогенных системах. Таким образом понятие гетерогенной системы явилось представлением производным от понятия фазы и по существу своему оно совершенно конкретно и чрезвычайно просто. Всякая система, в которой мы можем констатировать существование нескольких фаз есть система гетерогенная.

Здесь, однако, надо внести одну поправку: мы приписываем системе ту или иную характеристику только тогда, когда внутри ее не происходит никаких изменений, т. е., когда она находится в равновесии, поэтому кусок сахара, брошенный в стакан воды, мы не можем характеризовать, как гетерогенную двухфазную систему потому, что, хотя в данный момент в ней и находятся две фазы, сахар и вода, но между ними происходит процесс растворения, а следовательно изменения; твердая фаза постепенно исчезает, а вода постепенно принимает свойства раствора, конечным состоянием этого процесса будет гомогенная, однофазная система—сахарный раствор. Наоборот, тот же кусок сахара и насыщенный сахарный раствор, в который он погружен, представляют систему двухфазную, так как никаких изменений с отдельными ее фазами происходить уже не может. Представим себе еще такой случай: мы имеем стеклянный цилиндр неравномерно окрашенный и именно таким образом, что нижний конец его окрашен гуще чем верхний. Такая твердая система, конечно, неизменна. Зададим себе теперь вопрос: как должны мы охарактеризовать эту систему? Разсматриваемая система повидимому неизменяема, и следовательно мы как будто имеем право применить к ней наши характеристики. Какую же характеристику должны мы применить к ней? Ясно, что система наша неоднородна, потому что в разных своих частях она проявляет разные свойства, но следует ли из этого, что она многофазна, т. е., гетерогенна? Если мы будем понимать слово гетерогенность в лемуэновском смысле, т. е., как синоним многофазности, то, конечно, мы эту систему не можем назвать ни многофазной ни гетерогенной, потому что, несмотря на ее неоднородность, в ней нет существенного признака фазности — плоскости раздела. Мы ведь имеем совершенно постепенный переход от окрашенного конца цилиндра к бесцветному. Итак наша система с одной стороны неоднородна, а с другой она и не многофазна, т. е., не гетерогенна. Но мы не должны забывать, что в противоположность гетерогенности у нас имеется по-

нятие гомогенности. Значит наша система гомогенна и в то же время неоднородна. Едва ли мы решимся сделать такое парадоксальное утверждение.

Отсюда, мы видим, что как только мы глубже постарались проникнуть в сущность физических определений, перед нами встали проблемы не так то легко поддающиеся разрешению. Нужно сказать, что это свойство всех физических определений, и требуется очень тонкий логический анализ, чтобы очистить их и выявить их истинную сущность и область их применимости. Обычно, научное исследование мало заботится об этом анализе понятий и пользуется ими по традиции, так сказать, в готовом виде. И это оно делает с известным основанием, потому что конфликт идей начинается лишь там, где исследование наталкивается на какой-либо случай совершенно необычный по своей конструкции и по своему характеру. Тот случай, о котором мы говорили, отличается именно такой необычайностью или, вернее сказать, искусственностью. В самом деле процесс диффузии в обычных условиях опыта не останавливается на полпути, а продолжается до тех пор, пока вся система не превратится в однородный, однофазный комплекс. Если бы наш цилиндр был жидкий, то в нем происходила бы диффузия, которая привела бы систему к однородному состоянию, но он твердый, и эта твердость его искусственно останавливает процесс диффузии. Достаточно было бы нам расплавить стеклянный цилиндр и диффузия вновь началась бы, и процесс смешения дошел бы до конца. Такое состояние системы, насильственно задержанной в своем стремлении дойти до своей конечной устойчивой формы, мы называем ложно устойчивым состоянием и к нему, как к состоянию, не выражающему еще истинного характера системы, наши рассуждения о гомогенности и гетерогенности просто неприменимы.

Однако, такой обход правомерен лишь тогда, когда исследуемая система является единичным исключительным случаем. Но, если наука наталкивается на целую новую область, представляющую из себя сплошь исключения, то обойтись без пересмотра и анализа традиционных понятий здесь уже нельзя и игнорирование этого обстоятельства влечет за собой окончательно путаницу всех основных положений в данной области. Характерным примером такой запутанности основных понятий является коллоидная химия. Здесь именно традиционное употребление таких понятий, как однородность и неоднородность, однофазность и многофазность, гомогенность и гетерогенность привело науку к положениям не только неточным, но и прямо ложным. Поэтому мы уже сейчас, базируясь на нашем несколько искусственном примере, поста-

раемся глубже и точнее разграничить друг от друга все вышеприведенные определения. Прежде всего, мы видим, что признаком гетерогенности, в том смысле, в котором употребляет это слово Лемуэн, т. е. в смысле многофазности, является не столько отсутствие однородности в системе, сколько существование в ней определенных физических плоскостей раздела. Наш стеклянный цилиндр неоднороден, однако, он и не многофазен, т. е., не гетерогенен, потому что в нем, несмотря на явную его неоднородность, не существует явных плоскостей раздела. Базируясь на этом примере, мы можем сказать следующее: существует три пары понятий: однородный—неоднородный,
однофазный—многофазный,
гомогенный—гетерогенный.

Эти три пары обычно употребляются, как равноценные термины, вполне заменяя друг друга. Однако, как мы сейчас видели, это не так. Эти пары понятий друг другу не равноценны. Бесконечно большой об'ем газа, несомненно, система однородная, но его нельзя назвать системой однофазной, потому что у него нет границ, а следовательно и нет плоскости отделяющей его от какой-либо иной фазы, наш цилиндр является примером обратным—он неоднороден, но он и не многофазен. Таким образом анализ этих двух пар понятий приводит нас к вполне ясным разграничениям. Однородность системы обусловливается тем, что во всех своих пространственных частях она проявляет одинаковые свойства, если этого нет, то система неоднородна. «Фазность» системы определяется существованием одной или нескольких матерьяльных областей внутри себя однородных и отграниченных друг от друга определенными плоскостями раздела. Если мы исследуем систему, состоящую только из одной однородной области, отграниченной от всего остального мира плоскостью раздела, мы имеем дело с однофазной системой, если же в круг нашего внимания входят несколько таких областей, однородных внутри себя, но друг от друга различных и отделенных физическими плоскостями, мы говорим о многофазных системах.

Гораздо хуже обстоит дело с понятиями гомогенности и гетерогенности, их приходится ставить в параллель с однородностью или однофазностью, с одной стороны, и неоднородностью или многофазностью, с другой. Что касается термина гомогенности, то здесь вопрос не так труден. Так как система с бесконечно большим об'емом, т. е., неимеющая физических границ есть лишь теоретическая фикция, и всякая реальная однородная система имеет и свою физическую границу, то реальные однородные системы в то же время могут, без особенного нарушения логики, считаться и однофазными, а следо-

вательно и гомогенными. Таким образом фактически мы можем с одинаковым правом применять к системам понятия однородный, однофазный и гомогенный. Относительно гетерогенности, это уже не так. Из нашего примера мы видим, что если мы термин гетерогенности признаем однозначным с термином многофазности, как сделал это Лемуэн, который и ввел впервые понятие гетерогенности в физическую химию, то гетерогенность и неоднородность будут уже понятиями совершенно различными. С другой стороны нужно заметить, что слово гетерогенный употреблялось и раньше Лемуэна, если и не в нашей физико-химической науке, то в общефилософском масштабе, но здесь оно было полным аналогом понятия неоднородности, прерывности некоторого ряда свойств. С появлением науки о коллоидах очень часто начали употреблять понятие гетерогенности именно в этом общефилософском или расширенном смысле, но при этом забыли, что в обычном физико-химическом значении гетерогенность однозначна с многофазностью, а не с неоднородностью, результатом этой забывчивости было то, что произошла общая путаница понятий. Чтобы избежать этой путаницы, мы остановимся на следующих положениях: хотя между понятиями однородности и однофазности и существует некоторое логическое различие, практически употребление этих обоих понятий безразлично, а следовательно безразлично употребление понятия и гомогенности: таким образом термины: однородный, однофазный и гомогенный суть однозначные, вполне замещающие друг друга понятия. Понятие же неоднородности и многофазности имеют различный физический смысл, многофазность является как бы частным случаем неоднородности, в виду этого и понятие гетерогенности может употребляться и действительно употребляется в двух совершенно различных значениях: или как синоним неоднородности или как синоним многофазности. В каждом отдельном случае нужно точно различать, в каком из этих двух значений употреблено понятие гетерогенности. Несоблюдение этого строгого различия ведет к совершенно ложным научным построениям.

Забегая несколько вперед, я сейчас же замечу, что понятие гетерогенности в смысле многофазности гораздо более точно и более ярко характеризует систему и отличает ее от других, нежели расширенное понятие гетерогенности, употребленное в общем смысле неоднородности или прерывности вещества. Говоря до сих пор о материальных системах, мы совершенно не касались вопроса о том, как мы должны мыслить себе строение этой самой материи. Я уже сказал, что если мы будем придерживаться чисто описательного, т. е., феноменологического метода исследования, мы вполне правомерно можем представлять себе материю, как субстанцию сплошь наполняющую пространство, хотя бы это представление и

ГОС. ПУБЛИЧНАЯ НАУЧН.-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА СССР

не соответствовало реальным отношениям вещей. Для описания огромного числа физических и химических свойств материи этого сплошного представления о ней совершенно достаточно, а в некоторых областях науки оно не только достаточно, но и более выгодно, так как более просто, а следовательно реже приводит нас к новым неожиданным проблемам. Так в теории фазности систем, представление о материи, как о сплошной субстанции, не только правомерно, но и очень выгодно. Дело в том, что учение о фазах, хотя и часто называется теорией, не есть в строгом смысле теория, а лишь описательный научный метод, задача которого не об'яснять явления, а приводить лишь в порядок и закономерную связь наблюденные факты. Решим на время, что материя есть действительно сплошная субстанция, и с этой точки зрения подойдем к вопросу о гомогенности и гетерогенности. Всякую физическую систему мы можем мыслить себе или как занимающую пространство обычных размеров, доступных контролю наших чувств и наших инструментов, или же как систему, наполняющую пространство столь малых размеров, что она не может быть сделана видимой ни в какой оптический прибор. Первые системы мы будем называть **нормальными**, вторые **субдимензиональными** системами. Если мы материю представляем сплошным веществом, то вопрос о гетерогенности нисколько не меняется, имеем ли мы дело с нормальной или субдимензиональной системой. В самом деле, условием однородности системы мы ставим одинаковость свойств в различных пространственных ее областях. Существует ли предел этих отдельных областей, к которым мы пред'являем требование однородности? Очевидно, что нет. Раз материя сплошная масса, то хотя бы мы взяли исчезающе малую часть однородной системы, такую малую, которая далеко выходит за пределы видимости в самых лучших микроскопах, в ней мы найдем совершенно те же свойства, что и в области микроскопических размеров. Таким образом, когда мы представляем себе материю в виде сплошной массы, мы в вопросе о гетерогенности не встречаем никаких новых проблем, если переходим от рассмотрения нормальных систем к системам субдимензиональным. Все остается по старому, меняется лишь единица, или масштаб нашего измерения, если мы к нормальным системам подходим с сантиметром, то для субдимензиональных систем мы выбираем новую единицу длины микромикрон $\mu\mu$, т. е. одну десятимильонную долю сантиметра [1]). Однако, целый ряд фактов не нахо-

[1]) Кроме микромикрона употребляют и более крупный масштаб для микроскопических измерений „микрон"—μ одна десятитысячная доля сантиметра. Таким образом

$$1 \text{ см.} = 10^{-4}\mu = 10^{-7}\mu\mu.$$

$$\text{или } 1\mu = 10^{-4} \text{ см.}; \ 1\mu\mu = 10^{-7} \text{ см.}; \ 1\mu\mu = 10^{-3}\mu.$$

С этими мерами длины мы будем постоянно иметь дело.

дит для себя рационального толкования, если мы будем мыслить себе материю, как сплошную массу.

Было бы лишним говорить о плодотворности атомистического или молекулярного мировоззрения, оно раз'яснило нам огромное число фактов, которые без него навсегда остались бы для нас неясными и непонятными, но в то же время оно значительно усложнило описательную часть нашей науки. Прежде всего оно поставило резкую границу между нормальными и субдимензиональными системами. Какие свойства материи познаем мы в нормальных системах; как манифестируют себя в них отдельные атомы? Как таковые? Конечно, нет! В наших обыкновенных системах мы познаем лишь некоторое среднее, суммарное действие бесконечно огромного числа отдельных частичек материи. Если бы мы сами могли уменьшиться на столько, чтобы видеть и осязать атомы, материя представилась бы нам совсем в ином виде и вероятно с иными законами. Огромное большинство наших физических законов суть законы статистические, т. е., они выражают закономерность между статистическими величинами. Статистическими величинами называются те, которые представляют из себя некоторое среднее значение из чрезвычайно большого ряда отдельных величин, каждая из которых может быть и весьма различна от другой. До каких же минимальных размеров можем мы уменьшить наши системы, не рискуя выйти за пределы статистичности наших законов, или другими словами, какие мельчайшие области наших систем можем мы считать подчиненными еще нашим обычным статистическим законам? Этим пределом должны быть, очевидно, те размеры материи, к которым будет уже не приложим статистический метод вычисления, или, как его называют, метод больших чисел.

Другими словами, этим пределом будут столь малые материальные области, в которых количество частиц будет выражаться не миллиардами миллиардов, а числами, лежащими в области наших обыкновенных величин. Если мы примем во внимание, что в одном кубическом миллиметре газа находится 27.10^{15} частиц, то, очевидно, этот предел чрезвычайно мал, гораздо меньше предела видимости в обыкновенном хорошем микроскопе (в нем мы при самых идеальных условиях можем видеть частички, линейный размер которых около $1/2\ \mu$) в таком об'еме материи находится еще 10^9 частиц. Число еще достаточно большое, чтобы подчиняться статистическому методу исчисления, но в настоящее время изобретен прибор, называемый ультрамикроскопом, в нем мы можем открыть присутствие частичек, состоящих всего лишь из 380 атомов. Здесь мы не можем уже быть уверены, что наши статистические законы будут применимы к материи, заключенной в таком малом об'еме. Но даже независимо от тех минимальных

величия, до которых доходит наше современное экспериментальное познание, атомистический принцип является огромным усложняющим фактором в учении о гомогенных и гетерогенных системах. Пока мы считаем материю сплошной субстанцией, мы имеем полное право утверждать, что если данная материальная система однородна в различных областях своего об'ема, то эта однородность простирается на произвольно малые участки системы. Атомистический принцип не допускает этой экстраполяции. Разве мы можем говорить о гомогенности системы, состоящей из отдельных атомов? Гомогенность требует одинаковости свойств во всех точках пространства, а пространство, наполненное пустотой и витающими в ней отдельными материальными частицами, конечно, не отвечает этому требованию. Поэтому, если мы понятие гетерогенности будем считать синонимом понятия неоднородности, то весь материальный мир мы должны трактовать, как мир гетерогенный, и это мы можем сделать с тем бо́льшим правом, что и самые атомы мы мыслим не как гомогенные образования, а как системы сложные, состоящие из ядер и электронов. Если мы будем дальше логически развивать эту мысль, мы должны сказать, что однородных, т. е. гомогенных систем в мире вовсе не существует, потому что весь материальный мир гетерогенен. И мы будем правы до тех пор, пока мы будем отождествлять понятие гетерогенности с понятием неоднородности. Но, как я уже сказал, существует иная точка зрения на гетерогенность, гетерогенность мы можем отождествлять с понятием многофазности, т. е. соединять ее с существованием физических плоскостей раздела. Но физическая плоскость раздела есть представление, конечно, статистическое, мы можем говорить о физических свойствах такой плоскости только тогда, когда она образована достаточно большим числом отдельных частиц [1]). Резюмируем все вышесказанное: атомистическая гипотеза, а сейчас мы можем сказать и иначе: **факт** атомистического строения материи ставит предел понятию как фазности, так и гомогенности. Оба эти понятия суть понятия статистические, сохраняющие свой смысл для таких об'емов материи, в которых находится достаточно огромное число частиц. Имеют-ли силу эти понятия в области субдимензиональной—этого a priori мы сказать не можем, потому что мы не имеем права распространять все наши законы макроскопического мира на мир молекул и атомов. Но точно также мы не можем a priori отрицать этих

---

[1]) Следовательно и тот об'ем, который окружен этой поверхностью и который мы считаем однородным, есть также об'ем статистический, т. е., заключающий в себе огромное число молекул. Поэтому само понятие однородности носит статистический характер и имеет смысл лишь в приложении к нормальным системам.

законов—здесь нужна чисто экспериментальная работа. Эта работа только что начата и ее результаты всецело лежат в будущем, а пока мы можем сделать такое заключение. Все учение о фазности лежит в области нормальных систем. Эти нормальные системы мы можем характеризовать или как гомогенные, если они во всех своих достаточно малых, но все же несубдимензиональных областях показывают однородные свойства, или как гетерогенные, если эти области в своих свойствах отличны друг от друга и разграничены физическими, т. е. статистическими поверхностями раздела. Значит в приложении к нормальным системам, гетерогенность может трактоваться, как синоним многофазности. Если же мы желаем употреблять расширенное понятие гетерогенности, как синоним неоднородности вообще, то мы окончательно оставляем область учения о фазах и высказываем суждение совершенно общего характера о раздробленности или атомистичности всего мира, и в этом смысле гетерогенность является уже синонимом атомистического миропонимания. Обе точки зрения на гетерогенность совершенно самостоятельны и не исключают друг друга, но они принципиально различны, и это различие делается особенно важным в виду несомненности факта атомистичности строения мира. Теперь нам сделается более понятным и высказанное нами утверждение, что гетерогенность, как синоним многофазности ближе и ярче характеризует наши физико-химические системы. Дело в том, что физическая химия оперирует, главным образом, с системами нормальными и как таковые, они, конечно, с полным правом могут быть охарактеризованы или как системы однофазные или как системы многофазные. Гетерогенность же в смысле общей неоднородности или атомистичности всего материального мира, в силу самой своей общности, не может служить характеристикой индивидуальных свойств той или иной реально существующей материальной системы. Возьмем пример: у нас имеется две системы: с одной стороны, лед, вода и пар, а с другой—раствор NaCl; пока мы будем смотреть на них с макроскопической точки зрения, мы без всякого колебания назовем первую систему гетерогенной в смысле ее многофазности, потому что в ней имеются реальные физические плоскости, разделяющие ее на три макроскопически однородных области, на лед, воду и пар, вторая же система будет несомненно гомогенна, т. е. однофазна, так как в ней нет никаких плоскостей раздела, и она вся в целом макроскопически однородна. Но как только мы подойдем к этому вопросу с определением гетерогенности как общей неоднородности, для нас все различия между этими двумя системами исчезнут, мы увидим лишь пустое пространство, наполненное отдельными частицами того или иного состава, пространство прерывно мате-

риальное, к которому применение понятия однородности, конечно, не имеет никакого смысла. Таким образом, в обычных условиях опыта, не может встретиться никакого затруднения в определении характера системы с точки зрения ее фазности, и тот факт, что весь материальный мир атомистичен и в этом смысле гетерогенен, нисколько не может помешать нам попрежнему признавать смеси двух газов или растворы системами гомогенными, а смеси твердого и жидкого вещества системами гетерогенными.

Но как только мы переходим к таким раздробленным системам, отдельные части которых по своим размерам подходят к размерам молекул, мы должны с особенной осмотрительностью применять к ним термины гетерогенности и гомогенности. Если мы применяем к ним понятие гетерогенности в расширенном смысле, (как это часто делают в коллоидной химии), мы ровно ничего не высказываем о них, кроме того, что они построены также из атомов, как и все остальные системы. Если же мы утверждаем, что такие системы гетерогенны в смысле многофазности, то этим самым мы высказываем уверенность, что в этих системах существуют и физические плоскости раздела.

Понятие дисперсности. До сих пор мы не интересовались тем об'емом, который занимает каждый отдельный элемент раздробленной системы. Иными словами, говоря об этих системах, мы не интересовались количественной стороной вопроса, или степенью раздробленности вещества. Но несомненно мы можем подойти к вопросу и с этой стороны, мы можем спросить себя, на сколь мелкие части является раздробленной данная материальная система. Обыкновенно вместо слова раздробленный употребляют слово «дисперсный», и чем меньше отдельные части системы, тем выше степень ее дисперсности. Таким образом, песок мы будем называть системой крупно или грубо дисперсной, тончайший порошок глины, взмученный в воде, будет системой средней степени дисперсности, коллоид, частички которого, как мы позже увидим, состоят всего лишь из нескольких десятков тысяч атомов, является высокодисперсной системой и, наконец, системы молекулярно-раздробленные, мы можем охарактеризовать, как молекулярно-дисперсные системы; идя еще дальше по этому пути, мы будем называть поток катодных лучей, состоящий, как известно, из электронов, системой электронной степени дисперсности и т. д. Мы видим, что дисперсность отличается от понятия прерывности новой количественной характеристикой, она подходит к об'екту исследования с некоторой количественной меркой. Несомненно, что, об'единяя все системы под знаком сте-

пени дисперсности, мы во имя этого единства делаем некоторый не совсем правомерный логический скачок, когда от высокодисперсных систем переходим к системам молекулярно-дисперсным. Скачок здесь заключается в том, что мы при этом переходе подмениваем одно понятие гетерогенности (синоним многофазности), другим понятием—синонимом общей раздробленности. Однако, делая вполне сознательно этот логический скачок, мы тем самым приобретаем в понятии «дисперсности» очень удобный классификационный принцип для всех прерывных систем. Но пользуясь этим об'единяющим принципом, мы должны помнить о сделанном нами логическом скачке и не забывать, что как принцип лишь систематизирующий он никакой об'яснительной силы в себе не имеет.

Итак, для того, чтобы избежать всяких неточностей, мы будем пользоваться в дальнейшем изложении следующей терминологией. «Раздробленные системы» и «дисперсные системы» будут рассматриваться, как понятия эквивалентные друг другу. В них мы совершенно не вкладываем представления о «фазности» (гомогенности или гетерогенности). Термины «однородный» и «неоднородный» будут употребляться лишь в тех редких случаях, когда требуется указать, дает или не дает возможности тот или иной физический способ констатировать присутствие раздробленных частиц в данной дисперсной системе; напр., «макроскопически неоднородная» система, т. е. такая, в которой отдельные частички могут быть констатируемы невооруженным глазом; «микроскопически однородная» система, «оптически неоднородная» система и т. п. Наконец, понятия «**гомогенный**» и «**гетерогенный**» будут употребляться **исключительно** в смысле **однофазности** и **многофазности** системы, т. е. лишь в том случае, когда имеются основания предполагать в ней существование, хотя бы ультрамикроскопических, плоскостей раздела.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗДРОБЛЕННЫХ СИСТЕМ.

Абсорбция света и опалесценция. В предыдущей главе мы пришли к выводу, что «раздробленность» или «дисперсность» системы вовсе не всегда является синонимом ее гетерогенности или многофазности. Поэтому, приступая к рассмотрению общих физических свойств раздробленных систем, мы совершенно не будем, пока, касаться вопроса о том, является ли та или иная из рассматриваемых систем гомогенной или гетерогенной системой. Мы будем говорить только о дисперсных системах вообще, и о физических их свойствах, как функции их степени дисперсности.

Свет, падающий на какое-либо тело, или проходит его без изменения или же более или менее поглощается им. Погло-

щение света есть явление индивидуальное и селективное (избирательное), индивидуально оно потому, что совершенно зависит от индивидуальных химических свойств данного вещества, а селективно оттого, что всякое тело поглощает только определенную часть спектра, т. е. свет определенных длин волн. Зависимость между поглощающей способностью вещества, его толщиной и яркостью упавшего на него и вышедшего из него света выражается следующим простым уравнением

$$J_1 = J_0 e^{k.d} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (1)$$

где J_0 и J_1 суть, соответственно, яркости упавшего и прошедшего света; e—основание натуральных логарифмов; d—толщина слоя и k—постоянная, характеризующая поглощающую («адсорбционную») способность данного тела, или, как говорят, константа абсорбции. Это уравнение имеет, конечно, только тогда вполне однозначный смысл, когда относится к определенной длине волны, ибо, в виду селективного характера светопоглощения, абсорбционная способность тела меняется от волны к волне. Если свет проходит через раздробленную систему, то в ней, вообще говоря, имеются, два поглощающих вещества: дисперсионная среда и раздробленное вещество [1]). Но наиболее простой и практически важный случай тот, когда дисперсионная среда для данного рода лучей является прозрачной, т. е. их не поглощает. Тогда в системе имеется только один поглотитель: раздробленное вещество [2]). Закон поглощения, формулированный Бэром, выражается в этом случае следующим уравнением

$$J_1 = J_0 e^{\varepsilon.c\,d} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (2)$$

где J_0, J_1, e и d имеют те же значения, что и в ур-нии (1), c—есть концентрация раздробленного вещества, и ε—константа абсорбции, отнесенная к единице концентрации. По смыслу

---

[1]) Очень часто раздробленное вещество называют «дисперсной фазой». Мы будем избегать этого названия, во-первых, потому, что условились не касаться пока вопроса о фазности системы, а, во-вторых, оттого, что термин «фаза» влечет за собою многие ограничения. Так, напр., водный раствор $KMnO_4$ мы с полным правом можем рассматривать, как раздробленную или дисперсную систему, дисперсионной средою которой является вода; называть же раздробленное в ней вещество—$KMnO_4$ „дисперсной фазой“ не имеет никакого смысла, так как вся система несомненно принадлежит к типу гомогенных (одиофазных) систем.

[2]) Примерами таких систем будут все растворы окрашенных веществ в воде, спирте, эфире и других безцветных жидкостях.

теории величина ε не должна зависеть от концентрации c [1]). Если это действительно имеет место, то говорят, что данная система следует закону Бээра. Однако, закон Бээра далеко не всегда оправдывается; наиболее точно следуют ему такие системы, в которых между частицами раздробленного вещества и дисперсионной средой или вовсе нет химического взаимодействия (образование комплексных молекул, сложных сольватов и т. п.) или оно выражено весьма слабо [2]).

Абсорбция не есть единственный эффект, сопровождающий прохождение света через раздробленную систему. Часто наблюдается при этом еще и рассеяние света. Сущность явления состоит в том, что частички раздробленного вещества не только пропускают сквозь себя свет, но и разбрасывают некоторую часть его во все стороны. Это разбрасывание нельзя однако вполне отождествлять с отражением лучей от поверхности раздробленных частиц. Потому что о таком отражении может быть речь только в том случае, если поверхность частицы во много раз больше длины световой волны, светорассеяние же, наоборот, наиболее интенсивно проявляется там, где длина волны оказывается бо́льшей, нежели линейные размеры рассеивающей частицы. Лорд Рэлей, исследовавший этот вопрос, показал, что явление светорассеяния должно наблюдаться у всех раздробленных систем, если только в них осуществлены определенные отношения между размерами частиц и длиной волны падающего луча. Если мы имеем раздробленную систему, частичная концентрация которой (т. е. количество частиц, находящееся в единице об'ема) равна ν, об'ем каждой частицы v, длина волны падающего луча—λ, и яркость его постоянна, то общее количество световой энергии A, рассеянное единицей об'ема системы выразится уравнением

$$A = K.\left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 - 2n_2^2}\right)^2 . \frac{\nu . v^2}{\lambda^4} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (3)$$

где n_1 и n_2 обозначают показатели преломления дисперсионной среды и раздробленного вещества. Из этого уравнения мы

---

[1]) Словом „концентрация" обозначают, как известно, количество вещества в единице об'ема. Но количество вещества мы можем измерять или в граммах или в молях, или определять его числом частиц раздробленного вещества. Поэтому в дальнейшем изложении, где это будет необходимо, мы будем различать весовую концентрацию, молярную концентрацию и частичную концентрацию.

[2]) Так, напр., растворы $CuCl_2$, в которых образуются сложные ионы, содержащие в своем комплексе воду, не следуют закону Бээра, растворы же $CuSO_4$ следуют ему более или менее точно.

можем сделать следующие выводы: явление светорассеяния не связано с гомогенностью или гетерогенностью (многофазностью) системы; иными словами оно не может считаться признаком присутствия в системе физических плоскостей раздела. Системы самой высокой степени дисперсности вплоть до молекулярной, могут при благоприятных физических условиях обнаруживать эффект светорассеяния точно также, как и системы более крупно дисперсные, однако, если мы будем иметь в виду лучи видимого спектра (с длинами волн от 400 до 700 μμ), то в сторону уменьшения дисперсности светорассеянию положен предел тем условием, чтобы размеры частиц были меньше длин волн. Далее из этого же уравнения мы видим, что сила светорассеяния прямо пропорциональна частичной концентрации системы, квадрату об'ема ее частиц и обратно пропорциональна четвертой степени длины волны.

Из этих отношений вытекает следствие, что в области видимого спектра светорассеяние будет наиболее ярким для систем, линейные размеры частиц которых лежат в пределах между 10 μμ и 100 μμ [1]). Размеры частиц еще более крупных слишком уже близки к длинам волн видимого спектра, а частицы очень высокой степени дисперсности имеют слишком малый об'ем, а потому и светорассеяние будет в них выражено слабее. Ясно поэтому, что эффект светорассеяния был впервые замечен и впервые изучен именно на системах этой средней степени дисперсности. Такие системы кажутся в проходящем свете оптически однородными, а при наблюдении их сбоку они оказываются мутными или, как говорят, «опалесцируют». Значит опалесценция есть частный случай светорассеяния, наблюдаемого в мутных средах. Если через мутную среду проходит пучек параллельных лучей, то путь его делается видим, так как, благодаря светорассеянию, пучек этот светится. Лучи сходящиеся образуют в мутной среде светлый конус, называемый «конусом Тиндаля». Само собою разумеется, что если у данной системы или среды опалесценция выражена слабо, то ее можно сделать заметнее, увеличивая яркость падающего света. Такое увеличение яркости и достигается образованием конуса Тиндаля, так как в нем падающий свет концентрируется в небольшем об'еме среды. Можно ли наблюдать явление светорассеяния в системах молекулярно дисперсных? Несомненно, если только для этого будут созданы благоприятные физические условия. Эти благоприятные условия создаются, или достаточно большой тол-

---

[1]) Это обстоятельство важно в том отношении, что степень дисперсности коллоидных систем как раз лежит в пределах от 10 μμ до 100 μμ.

щиной освещенного слоя системы, или же достаточно большой интенсивностью света. Последним обстоятельством воспользовались Сиринг[1]) и Лобри де Брюн[2]), чтобы доказать существование опалесценции у обычных, молекулярно-дисперсных растворов некоторых веществ. Примером того случая, когда опалесценция становится видимой благодаря толщине освещенного слоя, может служить голубой цвет неба, который является ничем иным, как эффектом светорассеяния в грандиозном масштабе. Рассеивающими частицами оказываются здесь молекулы воздуха. Синяя окраска небесной опалесценции вполне понятна с точки зрения теории Рэлея; в самом деле, в солнечном спектре наиболее короткими волнами обладают синие и фиолетовые лучи а, так как интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны, то именно синие и фиолетовые лучи будут рассеиваться гораздо сильнее всех остальных. Не трудно вычислить и отношение интенсивностей светорассеяния для красных и синих лучей, с длинами волн $\lambda_к = 700$ μμ и $\lambda_с = 447$ μμ;

$$\frac{\lambda_к}{\lambda_с} = \frac{700}{447} = 1{,}565; \quad \left(\frac{\lambda_к}{\lambda_с}\right)^4 = (1{,}565)^4 = 6 \quad . \; . \; . \; (4)$$

т. е. синий цвет рассеивается в шесть раз сильнее, чем красный, что действительно подтверждается всеми делавшимися в этом направлении измерениями. Прекрасный голубой цвет опалесценции можно получить и искусственно, пропуская пучек белого света (от вольтовой дуги) через высокодисперсную суспензию серы в воде. Это преимущественное рассеяние лучей коротких волн отражается, конечно, и на характере абсорбции света данной раздробленной системы. Если даже рассеивающие частицы абсолютно прозрачны для белого света, все же через них будут проходить с наименьшей потерей энергии те лучи, которые наименее будут ими рассеиваться, т. е. красные и желтые. Поэтому опалесцирующие раздробленные системы, при рассматривании их насквозь, кажутся красноватыми, хотя бы и дисперсионная среда и раздробленное вещество были совершенно бесцветны по отношению к белому свету. Кроме вышеописанных свойств, свет опалесценции имеет еще одно свойство: он поляризован. В наиболее чистой форме эта поляризация наблюдается в том случае, если освещение системы производится также поляризованным светом. Теория Рэлея вполне применима лишь к тому случаю, когда рассеивающие частицы являются диэлектриками и не поглощают падающего на них света, для частиц же, состоящих из проводников электричества (напр., метал-

---

[1]) Bull. Acad. Roy. Belg (3) **37** 174 (1899).
[2]) Rec. Trav. Chim. Pays Bas **23** 155 (1904).

лов) и обладающих чрезвычайно сильной абсорбцией и аномальной дисперсией, теория светорассеяния в обычной своей форме не применима. Но надлежащим образом модифицированная, она может быть распространена и на эти системы. Подробнее об этом будет сказано в одной из следующих глав.

Ультрамикроскоп. Рассматривая раздробленные системы постепенно восходящей степени дисперсности в обыкновенный иммерсионный микроскоп и применяя оптическую систему с максимальной силой увеличения, мы в конце концов все же дойдем до систем с такими малыми частичками, которые уже не будут видимы под микроскопом, и такие системы будут казаться нам как невооруженным глазом, так и в микроскоп оптически однородными. Происходит это потому, что у всех, даже самых совершенных, микроскопов есть предел видимости или, как говорят, предел их разрешающей силы. Этот предел определяется тем минимальным расстоянием d двух точек одна от другой, на котором они еще могут быть видимы под микроскопом именно как две отдельные точки. В современных микроскопах это предельное расстояние доведено до 300—400 $\mu\mu$. Дальнейшее усовершенствование микроскопа в этом направлении едва-ли возможно, потому что предел разрешающей силы микроскопа обусловливается не недостатками его конструкции, а теми оптическими и физическими условиями, при которых производятся наблюдения. Таким образом, с помощью микроскопа мы можем констатировать присутствие отдельных частиц лишь в таких раздробленных системах, степень дисперсности которых, характеризуется размерами частиц бо́льшими, чем 300—400 $\mu\mu$. Во всех же раздробленных системах высшей степени дисперсности присутствие отдельных частиц микроскопом доказано быть не может. Поэтому вполне естественным желанием ученых было найти такой способ, который бы позволил нам воочию убедиться в существовании отдельных частичек и в системах высшей степени дисперсности. В 1903 г. одним из самых выдающихся коллоидистов современности Рихардом Зигмонди совместно с физиком Зидентопфом был построен прибор названный ими «ультрамикроскопом», который не только делал видимыми частицы высокой степени дисперсности (до 7 $\mu\mu$), но и позволял с достаточной точностью определять размеры этих частиц. Принцип устройства ультрамикроскопа, как и всех гениальных изобретений, чрезвычайно прост. Выше мы видели, что эффект светорассеяния белого света достигает наибольшей интенсивности в системах с частицами от 100 до 10 $\mu\mu$, т. е. в системах той степени дисперсности, которая лежит как раз за пределом разрешающей силы обыкновенного микроскопа. Способ Зигмонди состоял в том, что он рассматривал в микроскоп

систему не в проходящем свете (как обычно это делают), а в боковом, т. е. он наблюдал под микроскопом конус Тиндаля.

В этих условиях наблюдения, частицы сами делаются светящимися центрами и при достаточной яркости конуса могут быть видимы в виде отдельных блестящих точек на общем темном фоне. Техническая задача конструкции ультрамикроскопа заключается следовательно, прежде всего, в том, чтобы получить возможно бо́льшее количество света в возможно меньшем об'еме. Это требование конструкции достигается употреблением сильного источника света (дугового фонаря) и оптической системы стекол, дающих в поле микроскопа реальное микроскопическое изображение ярко освещенной щели (m' m''). Это реальное изображение и рассматривается в микроскоп. Общая схема аппарата изображена на рис. 1.

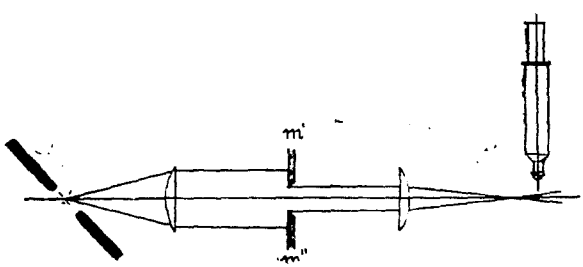

рис. 1.

Было бы ошибочно однако думать, что микроскоп служит здесь для распознавания формы и размеров отдельных частиц; этого никакой микроскоп сделать не может. В самом деле, для того, чтобы форма предмета была видима под микроскопом необходимо, чтобы две крайние точки a и b (рис. 2),

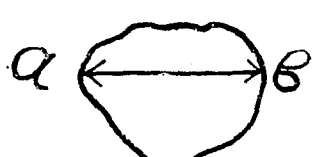

рис. 2.

расположенные на его периферии, могли быть различаемы именно как две отдельных точки; для этого же, как мы видели расстояние d между ними не должно быть меньше предела разрешающей силы микроскопа, т. е. 400—300 μμ. Размеры же частиц в системах, о которых сейчас идет речь, не превышают 100 μμ, т. е. лежат значительно ниже разрешающей силы лучших современных микроскопов. Следовательно,

хотя бы каждая такая частица и очень ярко светилась, мы ни в какой микроскоп не можем увидеть ни ее формы, ни деталей ее строения. Мы можем только констатировать ее присутствие в системе по высылаемому ею свету. Таким образом, прибор Зигмонди служит не для того, чтобы рассматривать форму отдельных частиц, но чтобы иметь возможность доказать их присутствие и наблюдать их движения (если таковые имеют место) в системах столь высоко дисперсных, которые в обыкновенный микроскоп не обнаруживают уже и признаков оптической неоднородности. Однако практическое применение ультрамикроскопа не ограничивается этими возможностями. Пользуясь некоторыми косвенными приемами, о которых речь будет ниже, мы можем в аппарате Зигмонди определять и линейные размеры частиц, правда несколько приближенно, но все же с достаточной мерой точности.

Теоретически мыслим и такой ультрамикроскоп, который мог бы констатировать присутствие даже и отдельных молекул; для этого нужно было бы выполнить лишь два условия: увеличить интенсивность источника света в несколько сот раз и пользоваться вместо видимого, ультрафиолетовым светом весьма коротких длин волн, так как по закону Рэлея, как мы видели, интенсивность опалесценции обратно пропорциональна четвертой степени длины волны.

Теперь, когда мы познакомились с ультрамикроскопом и областью его практического применения, мы для удобства дальнейшего изложения распределим все раздробленные системы в четыре группы: 1) молекулярнодисперсные системы с частицами молекулярных размеров; 2) ультрамикродисперные системы с частицами, лежащими в пределах ультрамикроскопического метода исследования; 3) микродисперсные системы, частицы которых видимы в обыкновенный микроскоп, но не видимы невооруженным глазом, и наконец, 4) макродисперсные или, просто, грубодисперсные системы с частицами, видимыми невооруженным глазом.

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗДРОБЛЕННЫХ СИСТЕМ.

Газовое и осмотическое давления. Из всех дисперсных систем наиболее полно и наиболее исчерпывающе изучены газовые системы, принадлежащие к группе молекулярно-дисперсных систем. К ним впервые была применена «кинетическая теория», основанная Кренигом и Клаузиусом (1856—1857 г.). Позже молекулярно кинетические воззрения были перенесены и на обычные (разведенные) растворы. Сейчас мы применяем их для раздробленных систем всякой степени дисперсности. Все те раз-

личия, которые наблюдаются в кинетическом поведении раздробленных систем той или иной степени дисперсности носят исключительно количественный характер. Никаких качественных, принципиальных различий между ними не существует. Конечно, переходя от одной системы к другой, мы всегда допускаем одну и ту же идеализацию, мы предполагаем, что молекулы или частицы раздробленного вещества абсолютно индифферентны, как друг к другу, так и к молекулам дисперсионной среды (если таковой средой не является пустое пространство), иными словами мы не мыслим себе никаких иных взаимодействий между молекулами и частицами кроме вечных столкновений и отскакиваний по законам идеально упругих тел. Практически этого, конечно, нет. Для всякой раздробленной системы имеется та предельная концентрации, при которой выводы молекулярно-кинетической теории в их наиболее общей и простой формулировке делаются уже не применимы, ибо здесь вступают в силу посторонние комплликации, классической кинетической теорией не учитываемые. Впоследствии молекулярно-кинетическая теория была дополнена выводами, пытающимися расширить область ее применения и на эти неидеальные концентрации. Этих дополнительных гипотез и выводов мы здесь касаться не будем. Поэтому, рассуждая о газах, мы будем иметь в виду идеальные газы, говоря о растворах, будем подразумевать высокоразведенные растворы и, перенося наши рассуждения на менее высокодисперсные системы, мы будем думать, что находящиеся в них частицы абсолютно лишены всякого взаимодействия по отношению одна к другой и к дисперсионной среде. На этих же основаниях мы будем рассматривать давление в газах и осмотическое давление в растворах и в других раздробленных системах с жидкой дисперсионной средой совершенно в одной плоскости. Так как все законы молекулярно-кинетической теории являются законами статистическими, то само собою разумеется, что их область применения начинается с таких раздробленных систем, где при незначительных концентрациях в единице об'ема имеется все же достаточно большое число частиц, т. е., с систем, по крайней мере, микроскопической степени дисперсности.

Итак мы предполагаем, что все частицы раздробленной системы находятся в постоянном и беспорядочном движении. На своем пути они беспрестанно сталкиваются одна с другой, а кроме того, постоянно бомбардируют стенки заключающего их сосуда. Суммарный эффект этой бомбардировки и выражается в том, что мы называем газовым или осмотическим давлением. Беспорядочность движения частиц есть необходимый постулат кинетической теории,

потому что ею мы можем об'яснить равномерность давления во всех точках поверхности. Частицы движутся не только беспорядочно, но и с весьма различными скоростями, однако, так, что всякому определенному состоянию системы соответствует и вполне определенная средняя скорость частиц. Эту среднюю скорость W мы можем получить, сложив скорости V_1, V_2, V_3..., всех отдельных частиц и разделив полученную сумму на их число N; такая скорость называется арифметической средней скоростью и выражается формулой

$$W = \frac{V_1 + V_2 + V_3 +}{N} \quad \ldots\ldots\ldots (5)$$

Но в кинетической теории чаще употребляют другую величину, так называемую «квадратичную» среднюю скорость G, получающуюся сложением квадратов отдельных скоростей частиц, делением этой суммы на число N, и извлечением из полученного числа квадратного корня, так что

$$G^2 = \frac{V_1^2 + V_2^2 + V_3^2 +}{N} \quad \ldots\ldots\ldots (6)$$

С первого взгляда может показаться, что если мы извлечем квадратный корень из величины G^2, мы должны получить W, но это не так, величины получаются близкие, но не идентичные: возьмем пример:

$$W = \frac{2+3+4+2+4}{5} = 3; \qquad G^2 = \frac{2^2+3^2+4^2+2^2+4^2}{5} = 9{,}4;$$

$$\sqrt{G^2} = G = 3.067$$

Отношение:

$$\frac{W}{G} = 0{,}9655$$

Мы взяли очень небольшой ряд величин, весьма мало разнящихся друг от друга. Количество частиц N—огромно, а скорости их чрезвычайно разнообразны, поэтому в кинетической теории, как величина W, так и G^2 являются величинами статистическими. Масквелл показал, что по теории вероятности в данном случае отношение этих статистических величин имеет вполне определенное значение, именно:

$$\frac{W}{G} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} = 0{,}9212$$

Из этой же теории вероятности следует основная молекулярно-кинетическая формула давления

$$p=\frac{1}{3}\ m.nG^2 \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (7)$$

где p есть давление (газовое или осмотическое) на единицу поверхности, G средняя квадратичная скорость, m—масса одной частицы; n—число частиц в единице об'ема (в 1 кб. см.), так что $(m.n)$—есть масса раздробленного вещества в единице об'ема, т. е. его весовая концентрация. Величина G пропорциональна абсолютной температуре системы. Из этой простой формулы непосредственно вытекают все газовые законы. В самом деле, n—есть число частиц в единице об'ема, если далее весь об'ем нашей системы V, а общее число заключающихся в нем частиц N, то очевидно

$$n=\frac{N}{V} \text{ и } p=\frac{1}{3}m.\frac{N}{V}G^2 \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (8)$$

$$\text{или } p.V=\frac{1}{3}\ N.m.G^2 \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (9)$$

При постоянной температуре системы все величины, находящиеся в правой части уравнения, также постоянны, и мы можем написать,

$$pV=konst \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (10)$$

а это выражение есть ничто иное, как закон Бойль-Мариотта.

Все наши кинетические представления и все наши физико-химические законы базируются, как известно, на гипотезе Авогадро, говорящей, что в одном и том же об'еме любого газа при одинаковом давлении и одинаковой температуре находится одно и то же количество частиц независимо от массы каждой отдельной частицы. Из этой гипотезы вытекает очень важное следствие. Пусть мы имеем два газа, масса частицы одного m_1, другого m_2; средняя квадратичная скорость первого пусть будет G_1, второго G_2. Если эти газы находятся при одинаковом давлении p, то по гипотезе Авогадро число частиц n в единице об'ема у обоих их должно быть одинаково, значит для того и иного газа наше основное уравнение примет вид

$$p=\frac{1}{3}n.m_1G_1^2 \text{ и } p=\frac{1}{3}n.m_2G_2'^2 \quad . \ . \ . \ . \ (11)$$

но p и p равны, следовательно

$$\frac{1}{3}n.m_1G_1'^2=\frac{1}{3}n.m_2G_2^2 \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (12)$$

сокращая на $\frac{1}{3}n$ получим

$$m_1G^2=mG_2^2 \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (13)$$

Это равенство говорит нам, что если гипотеза Авогадро верна, то при одной и той же температуре произведение из массы частицы на квадрат ее средней квадратичной скорости, или, что то же, средняя кинетическая энергия должна быть для всех систем одинакова. С помощью ультрамикроскопа оказалось возможным проверить приложимость этого вывода и к системам не молекулярно-дисперсным. При этом проверка эта была сделана непосредственным наблюдением отдельных частиц и совершаемых ими движений. В этом заключается огромное научное значение изобретения Зигмонди; оно дает нам возможность, с одной стороны чисто экспериментальным путем оправдать молекулярно-кинетическую теорию вообще, а с другой (что еще важнее) распространить ее на **все** раздробленные, микродисперсные системы. Таким образом, если мы имеем газ, мы говорим о газовом давлении, если мы имеем какую бы то ни было раздробленную систему с жидкой дисперсионной средой: обычный молекулярно-дисперсный раствор или высокодисперсную суспензию или эмульсию, мы говорим об осмотическом давлении системы и применяем к нему те же выводы, что и к давлению газовому. Однако, полное проведение аналогии между газовым и осмотическим давлением встречает не малые логические и практические затруднения. Практические затруднения начинаются там, где мы от очень разбавленных жидких систем переходим к системам более концентрированным. В таких системах тотчас же начинаются осложнения, и применение к ним простых газовых законов оказывается невозможным. Это затруднение пытались обойти тем же путем, каким обходят его при применении газовых законов к не идеальным газам [1]), т. е., путем корректуры и усложнения газового уравнения Клапейрона

$$p.\ v = R.\ T. \qquad (14)$$

по типу уравнения Ван-дер-Ваальса, т. е., введением в него новых, большею частью эмпирических констант. Несмотря на огромное число таких попыток (было установлено около 50 различных уравнений) очень не многие из них можно считать приблизительно удачными. Однако, вывод из этих неудач о неприменимости молекулярно-кинетической теории к осмотическому давлению вообще, вывод, который спешили часто сделать, неоснователен. Неудачи эти показывают лишь то, что в области концентрированных систем на обычные молекулярно-кинетические отношения накладывается целый ряд посторонних, и экспериментально пока неучитываемых факторов, к молекулярно-кинетической теории прямого от-

[1]) Такие не идеальные газы мы с полным правом можем рассматривать, как дисперсные системы слишком высокой концентрации.

ношения не имеющих [1]). Поэтому, пока физическая и химическая природа этих факторов неизвестна, было бы рациональнее в области концентрированных систем, не насиловать выводы молекулярно-кинетической теории введением в ее формулы безконечного числа эмпирических параметров, а попытаться подойти к вопросу с какой-нибудь более общей точки зрения, напр., с термодинамической, что действительно с успехом и практикуется многими исследователями.

Что касается логических затруднений, то они состоят в следующем: мы представляем себе, что осмотическое давление обусловливается теми же причинами, что и давление газа. Из всех реальных оснований для такого представления мы имеем лишь одно—это полная аналогия математической формулировки зависимости осмотического давления от об'ема (концентрации) и температуры с формулировкой той же зависимости для газового давления. Обе эти формулировки находят себе исчерпывающее выражение в ур-нии Клапейрона $p.\ v = R.\ T$, при чем в обоих случаях константа R, будучи отнесена к одному и тому же числу частиц в единице об'ема [2]), имеет одно и тоже численное значение. Но нужно сказать, что этим реальное сходство между рассматриваемыми двумя давлениями и кончается. Как известно, осмотическое давление констатируется лишь там, где имеется полупроницаемая перегородка; при этом оно реально осуществляется не частицами раздробленного вещества, ударяющими о стенку перегородки, а дисперсионной средой (растворителем), проникающим через эту перегородку во внутрь осмотической ячейки. Почему же количественный результат двух, физически столь различных, процессов выражается одним и тем же уравнением? На этот вопрос мы можем ответить следующее: прежде всего физическая обстановка, в которой наблюдаются явления газового и осмотического давления, не идентична. В жидких раздробленных системах дисперсионной средой является жидкость, по природе своей ограниченная определенным об'емом, и только в этом об'еме раздробленное вещество может проявлять свои кинетические свойства. В газах дисперсионной средой является пустое пространство, не ограниченное каким-либо определенным об'емом.

Поэтому нам нужно найти иное доказательство принципиальной кинетической аналогичности обоих давлений. Пока

---

[1]) Аттракция частиц дисперсионной среды друг к другу, аттракция раздробленных частиц между собою и, наконец, химическое взаимодействие между дисперсионной средой и частицами раздробленного вещества А кроме того, и об'ем, занимаемый веществом в компактной форме.

[2]) Для газов это число относится к одному молю вещества, и называется числом Авогадро.

мы остаемся в области идеальных газовых систем, эта аналогия сама собою очевидна. В самом деле, предположим, что у нас имеется сосуд (рис. 3), разделенный полупроницаемой

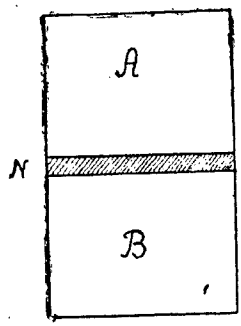

рис. 3.

перегородкой NN' на две половины A и B. В отделении A находится газ M с давлением P, а в отделении B находится смесь двух газов M и S с парциальными давлениями P_M и P_S Пусть к началу опыта общее давление смеси в отделении B равно давлению газа в отделении A, т. е.

$$P_M + P_S = P \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (15)$$

Газ M свободно проникает через мембрану NN', а газ S не проходит через нее. В отделении A газ M находится под давлением P, а в отделении B тот же газ имеет парциональное давление P_M меньшее, чем P, так как

$$P_M = P - P_S \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (16)$$

В виду проницаемости перегородки NN' для газа M наша система не будет находиться в равновесии. Из пространства A с бо́льшим давлением газ M будет стремиться перейти в пространство B, где его парциальное давление меньше, чтобы выровнять свои давления. И через некоторое время давление газа M в отделении B будет уже не P_M, а $P_M + x$, а следовательно и общее давление в этом пространстве будет не P, а

$$P = P_M + x + P_S = P + x \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (17)$$

т. е., и оно возрастет. Если количество газа M было взято в большом избытке по сравнению с количеством газа S, то наша система вполне аналогична раствору. Газ M мы можем рассматривать, как растворитель (дисперсионную среду) для газа S, а газ S, как растворенное (раздробленное) вещество. Мы видим, что кинетическая теория приводит к необходимости проникновения растворителя (газ M) к раствору (смесь газа M и S), и что это проникновение и обусловливает собою повышение давления в осмотической ячейке (в отделении B). Если мы перейдем теперь от газов к раздробленным жидким системам,

то качественная сторона наших рассуждений останется без изменения, мы и здесь придем к выводу, что при существовании перегородки, проницаемой для дисперсионной среды и не проницаемой для частиц раздробленного вещества, дисперсионная среда будет проникать в осмотическую ячейку и этим обусловливать в ней повышение давления. Однако, строго количественная интерпретация законов осмотического давления здесь уже значительно усложняется тем обстоятельством, что в этих системах растворитель (дисперсионная среда) находится в жидком аггрегатном состоянии, весьма далеком от состояния идеального газа, и если даже иметь в виду лишь разведенные системы, т. е., игнорировать химические и аттракционные взаимодействия частиц, то все же нельзя не учитывать ту часть об'ема системы, которую занимают в ней, как сами раздробленные частицы, так особенно и частицы дисперсионной среды. В идеально газовых системах об'ем этот чрезвычайно мал, сравнительно с об'емом всей системы. Здесь же, в системах жидких, эти отношения иные, поэтому его приходится обязательно вводить в вычисления. Наиболее полно кинетическая интерпретация осмотического давления для разбавленных систем была разработана Егером[1]) и Еллинеком[2]).

Диффузия. В разбиравшемся нами примере осмотического давления в идеально газовой системе мы говорили, что неравенство давлений P и P_M, необходимо влечет за собою их выравнивание, которое достигается передвижением молекул газа M из отделения A в отделение B. Это передвижение будем тем сильнее, чем больше разность между P и P_M. Предельный случай будет тот, когда в отделении B первоначально совсем не будет находиться газа M, а лишь газ S. Тогда давление $P_M = 0$, а это значит, что пространство B для газа M является пустым пространством; в это пустое (для него) пространство, конечно, он и будет стремиться расшириться. Если бы под отделением A не было ни перегородки NN', ни газа S, а действительно лишь абсолютно пустое пространство, то газ M моментально расширился бы в него, но в виду перегородки и находящихся в отделении B молекул постороннего газа S, газ M будет испытывать сопротивление сил трения, и поэтому расширение его произойдет не моментально, а будет итти довольно медленно. Этот процесс постепенного расширения газа и выравнивания его давления называется «диффузией».

Мы построили наш прибор со специальной целью провести аналогию между газовым и осмотическим давлением. Для уяснения процесса диффузии мы можем наш прибор зна-

[1]) Jaeger. Wien. Ber. (IIa) **122** 979 (1913).
[2]) Jellinek. Lehrbuch der physik. Chemie II. 731 (1915).

чительно упростить. Представим себе, что вместо полупроницаемой перегородки у нас имеется обыкновенная непроницаемая для всех газов перегородка (напр. стеклянная). В верхнем отделении имеется только газ M с давлением P, а в нижнем только газ S, с давлением т а к ж е P; теперь вынем сразу перегородку. Так как в обоих отделениях давления были равны, то макроскопическое равновесие системы не нарушится, т. е. не произойдет никаких, макроскопически обнаруживаемых передвижений или течений газа [1]). Но молекулярные перемещения обоих газов тотчас начнутся. В самом деле, в момент начала опыта парциальное давление газа M в отделении B равно нулю и следовательно он будет стремиться расшириться в это отделение, как в пустоту. Совершенно в таком же положении окажется газ S. Для него отделение A будет пустотой, куда он будет стремиться расшириться. Но опять таки расширения эти произойдут не моментально, а будут регулироваться двумя условиями, во-первых, трением каждого из газов о частицы постороннего, а во-вторых, тем условием, чтобы, несмотря на перемещения обоих газов, суммарное давление системы во всех ее точках оставалось неизменным, т. е. равным P [2]), т. е. перед нами будет явление диффузии. Следовательно д и ф ф у з и я е с т ь п р о ц е с с р а с ш и р е н и я о д н о г о г а з а в д р у г о й п о д в л и я н и е м п р и с у щ е г о и м д а в л е н и я, с д е р ж и в а е м ы й с и л а м и т р е н и я и р е г у л и р у е м ы й у с л о в и е м п о с т о я н с т в а с у м м а р н о г о д а в л е н и я в с е й с и с т е м ы. Так как причиной существования давления является хаотическое движение частиц раздробленной системы, то очевидно эти же причины являются основанием и диффузии. Диффузия есть результат хаотического движения частиц. А если это так, то все те системы, для которых имеют еще место законы больших чисел (статистические законы), т. е. системы молекулярно-, ультрамикро- и микродисперсные должны обнаруживать явление диффузии. Оно должно быть столь же общим, как и осмотическое давление. Так оно в действительности и есть. Раздробленные системы самой различной степени дисперсности, начиная с газов и растворов и кончая видимыми в обыкновенный микроскоп эмульсиями, обнару-

---

[1]) Для той же самой цели сохранения макроскопического равновесия мы предполагаем что плотность газа M, находящегося вверху, меньше плотности газа S: иначе началось бы смешение газов под действием силы тяжести.

[2]) Это второе условие не является условием *sine qua non*, т. е., таким, без которого диффузия не будет происходить. Ковечно, если первоначальные давления в (A) и (B) будут не равны, или равенство это нарушится в течение процесса, диффузия от этого не прекратится, но она будет нарушена в с в о е й ч и с т о т е макроскопическими течениями и перемешиваниями газов. Следовательно это условие есть лишь условие, обеспечивающее чистоту явления.

живают способность к диффузии. Значит все эти системы в отношении их диффузионной способности точно также, как и в отношении осмотического давления обнаруживают не качественные, а лишь количественные различия—различия в интенсивности явления. С этой, чисто количественной точки зрения интенсивность явления может быть весьма различна. Так, напр., газы диффундируют друг в друга с довольно значительной скоростью, в то время как в эмульсиях диффузии обычными способами нельзя обнаружить, но и в них существование диффузионной способности может быть доказано с помощью особых искусственных приемов, о которых речь будет ниже.

Мы определили процесс диффузии, как распространение частиц раздробленной системы в свободное от них пространство. Причиной к такому распространению является хаотическое движение. Но то же самое движение обусловливает существование и газового и осмотического давления. Поэтому между диффузией и давлением несомненно должна существовать тесная связь. Долгое время в науке решался вопрос об этой связи. Часть ученых видела в давлении причину диффузии, другие наоборот, полагали, что диффузия является причиной давления. Вопрос не мог быть решен, пока процесс диффузии не был окончательно постигнут, как чисто статистический эффект молекулярно-кинетического движения. Еще недавно некоторые исследователи (Кассуто, Во. Оствальд) полагали, что причину распространения частиц из мест бо́льшей концентрации в места меньшей концентрации нужно искать не только в их хаотическом движении, а еще в каких-то иных условиях, вроде закономерного изменения скорости этого движения с концентрацией [1]). Смолуховский [2]) в ряде прекрасных работ показал, что теория вероятности, примененная к хаотическому движению, выводит непосредственно из него необходимость диффузии, и что скорость этой диффузии также математически связана с интенсивностью движения частиц, как и величина давления. Поэтому мы должны рассматривать давление и диффузию не как причину и следствие, а как величины, функционально связанные с некоторой третьей величиной, а следовательно связанные и друг с другом. Эту взаимную связь между давлением и диффузией предположил еще в 1855 году Фик, вместе с ним мы утверждаем, что скорость диффузии *c* пропорциональна скорости падения давления, Δp

$$c = k.\Delta p. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

---

[1]) Такой зависимости скорости (G) от концентрации никакая молекулярно-кинетическая теория не предполагает.

[2]) Smoluchowski. Physik. Zeitschr. 17 557—571 и 587—599 (1916).

Теперь нам нужно точнее определить понятие скорости диффузии. Как известно, скорость всякого процесса математически выражается первой производной от величины, характеризующей данный процесс (и являющейся функцией времени), по времени. Весь вопрос значит в том, что мы примем за величину, характеризующую процесс диффузии. Наиболее корректными наши выводы были бы, если-бы мы выбрали за эту величину число частиц, диффундирующих через единицу площади данного слоя в единицу времени, но чаще говорят не о числе частиц, а о весовом количестве вещества, диффундирующего через единицу площади в единицу времени. Такой выбор характерной величины имеет практическое преимущество, так как в большинстве случаев легче определить весовое количество вещества, нежели число его частиц. Поэтому в дальнейшем изложении мы будем говорить о скорости диффузии в смысле количества диффундирующего вещества. Значит скорость

$$c=\frac{ds}{dt}$$

где s,—весовое количество вещества. Чтобы составить дифференциальное уравнение скорости диффузии, рассуждаем следующим образом. Пусть диффундирующее вещество находится на дне сосуда (рис. 4), и диффузия распространяется

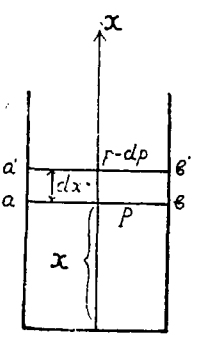

рис. 4.

по оси X кверху, каковое направление оси мы считаем положительным. Возьмем площадь ab на высоте x от дна сосуда. Пусть ко времени t в этой площади имеется давление (газовое или осмотическое) равное p, тогда в площади $a'в'$, отстоящей от первой на исчезающе малом расстоянии dx давление будет несколько меньше, так как, чем выше мы подымаемся по оси X, тем меньше и меньше становится количество продиффундировавшего туда вещества. Пусть это давление будет $p—dp$. Очевидно, что частицы вещества будут переноситься из площади ab в площадь $a'b'$ со скоростью пропорциональной разности давлений, имеющихся в этих площадях,

т. е. пропорциональной величине $p-(p-dp)=dp$; поэтому скорость диффузии в слое отграниченном площадями ab и $a'b'$ выразится уравнением

$$\frac{ds}{dt}=-k.dp \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (19)$$

Отрицательный знак здесь стоит потому, что количество s диффундирующего вещества в положительном направлении оси X уменьшается. Выбранный нами слой имел высоту dx, предполагая, что в столь малой толщине слоя давление изменяется равномерно, мы можем применить наши рассуждения к слою, высота которого равна не dx, а единице длины; в таком слое будет действовать давление $dp'=\frac{dp}{dx}$ и наблюдаемая в нем скорость диффузии будет

$$\frac{ds}{dt}=-D.dp' \text{ или } \frac{ds}{dt}=-D\frac{dp}{dx}; \quad . \; . \; . \; . \; (20)$$

Здесь D есть новая константа пропорциональности соответственно новому выбору толщины слоя. Величина $\frac{dp}{dx}$ есть очевидно ничто иное, как изменение давления на единицу длины, или, как говорят, градиент давления. Мы относим нашу скорость к количеству вещества, проходящего через единицу поверхности; если мы отнесем ее ко всей площади Q, сечения цилиндра, мы должны будем правую часть ур-ния помножить на Q. Перенося сюда же из левой части dt имеем окончательно

$$ds=-D.Q\frac{dp}{dx}.dt \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (21)$$

Это и есть то дифференциальное ур-ние скорости, которое вывел Фик в 1855 году. Величина D называется коэффициентом диффузии Его физический смысл сделается понятным, когда мы $Q, \frac{dp}{dx}$, а также конечное время t положим равными единице; тогда

$$S=-D \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (22)$$

Значит коэффициент диффузии есть то количество вещества, которое проходит в единицу времени через единицу площади, если градиент давления также равен единице. Обычно

единицей времени считается секунда, но для исследования диффузии, процесса, протекающего вообще медленно за единицу времени берут сутки.

Вернемся к уравнению (21). Заменим осмотическое давление p его значением из уравнения (7) молекулярнокинетической теории, тогда

$$dp = \frac{1}{3} mG^2 . dn \quad . . . . . (23)$$

и мы получим

$$ds = -D . \frac{1}{3} Qm G^2 . \frac{dn}{dx} \quad . . . . . (24)$$

Для одного и того же вещества, для одной и той же температуры, и одной и той же дисперсионной среды выражение

$$D . \frac{1}{3} mG^2$$

является постоянной величиной и может быть заменено новой константой D_1 тогда мы имеем

$$ds = -D_1 Q \frac{dn}{dx} dt \quad . . . . . (25)$$

Из этого уравнения вытекает очень важное следствие.

Прежде всего, мы видим, что процесс диффузии обусловливается градиентом частичной концентрации (величина $\frac{dn}{dx}$) системы по направлению оси X. Следовательно существование этого градиента необходимо и достаточно для осуществления процесса диффузии. Это особенно важно заметить в виду того, что, как было уже сказано, некоторые исследователи искали причину диффузии раздробленных систем средней степени дисперсности в изменчивости величины G с концентрацией. Единственными факторами, с которыми G функционально связано, являются температура, масса частицы и сопротивление внутреннего трения системы [1]).

Переходим теперь к коэффициенту диффузии D. В силу требования теории коэффициент этот должен быть от концентрации независим. Опыт вполне подтверждает этот вывод в области не слишком высоких концентраций. При высоких концентрациях коэффициент D несколько изменяется. Это усложнение теории происходит под влиянием осложняющих

---

[1]) В этом последнем смысле G косвенным образом может оказаться зависимой и от концентрации, если эта последняя изменяет внутреннее трение системы. Но это будет уже исключительный случай зависимости, искажающий процесс диффузии, а не являющийся его нормальной характеристикой. Обычно влияние концентрации на внутреннее трение среды ничтожно и может быть не принимаемо в расчет.

обстоятельств, входящих в силу в области концентрированных растворов. Далее мы видели, что в этот коэффициент входит выражение $\frac{1}{3}$ m G^2. Величина G пропорциональна абсолютной температуре, следовательно, и величина D, а значит и скорость диффузии должна быть ей пропорциональна. В действительности так оно и есть. Кроме того, в коэффициент диффузии входит произведение mG^2—кинетическая энергия частицы. Эта величина, как мы видели, не зависит от массы частицы, ибо она для всех систем остается постоянной. Из этого мы должны сделать весьма важный вывод, именно тот, что скорость диффузии не зависит от массы частицы. Этот вывод приложим, однако, только к различным раздробленным веществам, потому что только у различных веществ возможен случай, когда их частицы имеют разные массы при одинаковых линейных размерах. Если же мы имеем частицы одного и того же вещества различной массы, то они, конечно, будут иметь и различные радиусы, а пропорционально радиусу частицы растет и сопротивление внутреннего трения, которое уменьшает и коэффициент диффузии. Таким образом, мы должны различать два случая, когда две раздробленные системы имеют частицы различной массы: первый случай тот, когда в двух дисперсных системах находятся два химически различных раздробленных вещества с различным удельным весом; в этом случае частицы одинаковой степени дисперсности (одинаковых размеров) будут иметь различные массы, и все же диффузия в этих двух системах должна происходить с одинаковой скоростью (потому что скорость диффузии зависит не от массы частиц, а от ее размеров). Второй случай будет тот, когда мы имеем две системы с одним и тем же раздробленным веществом; если частицы двух таких систем обладают различными массами они будут обладать и различной степенью дисперсности. Скорость диффузии таких систем будет различна, но не потому, что будут различны массы частиц, а только потому, что различны их размеры. В 1908 году Эйнштейн[1]), теоретически вывел для величины коэффициента D формулу, имеющую следующий вид:

$$D = \frac{R.T}{N} \cdot \frac{1}{6\pi.\eta.r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

В ней заключаются все те выводы, к которым мы только что пришли. Мы видели, что D прямо пропорционально абсолютной температуре T и обратно пропорционально коэффициенту внутреннего трения η и радиусу частицы r; N—есть

[1]) Einstein. Zeitschr. f. Elektroch. 14 235 (1908).

число Авогадро [1]), R газовая константа, значит в выражение коэффициента диффузии масса частицы не входит, следовательно скорость диффузии от этой массы не зависит.

Очень интересным следствием формулы (26) является возможность, определив экспериментально коэффициент диффузии D для какой-либо раздробленной системы, вычислить радиус, а если нужно и молекулярный вес частиц раздробленного в ней вещества. В самом деле радиус частицы вычисляется непосредственно:

$$r = \frac{R.T}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\,\eta.D} \quad \ldots\ldots (27)$$

Зная r, нетрудно вычислить и молекулярный вес M. Об'ем отдельной частицы равен $^4/_3\pi.r^3$, вес ее выразится тогда через $^4/_3\pi\, r^3.\delta$. Где δ есть плотность вещества. Помножив этот вес на число Авогадро N, получим вес моля, т. е. величину M; следовательно

$$M = \frac{4}{3}\, N.\pi.r^3.\delta \quad \ldots\ldots (28)$$

Вставляя в формулу (28) значение r из формулы (27), получим окончательно

$$M = \frac{1}{152} \cdot \frac{\delta}{(\pi N)^2} \cdot \left(\frac{R\,T}{\eta.\,D}\right)^3 \quad \ldots\ldots (29)$$

Р. Герцог [2]) впервые вывел и применил это выражение для экспериментального определения молекулярного веса раздробленных веществ в системах различной степени дисперсности. В таблице № 1 даны результаты этих измерений.

Таблица № 1.

ВЕЩЕСТВА.	D	δ	M теор.	M из опыта.	r [3])
Арабиноза	0,510	1,6182	160	120	0,31 μμ
Тростниковый сахар.	0,382	1,5873	342	332	0,13 »
Молочный сахар . .	0,377	1,5215	342	331	0,14 »
Мальтоза	0,373	1,1992	342	336	0,15 »
Раффиноза	0,316	1,5017	501	553	0,53 »
Яичный белок . . .	0,059	1,2870	?	73000	2,86 »

[1]) Т. е., число частиц идеального газа, заключающихся при нормальных условиях давления и температуры в 22,4 литрах, и равное $6{,}04.10^{23}$.

[2]) R. Herzog. Zeitshr. f. Elektroch. 13 533 (1907).

[3]) Герцог не вычислял величину радиуса r для всех веществ, эти величины вычислены нами.

Из таблицы можно видеть, что законы диффузии остаются в силе, независимо оттого, что дисперсность системы (величина радиуса частицы) изменяется от арабинозы к белку в 9.15 раз.

Броуновское движение частиц. Несмотря на то, что к концу 19-го столетия молекулярно-кинетическая теория являлась одною из наиболее разработанных дисциплин теоретической физики, ей не доставало реального основания для окончательного утверждения в науке. Молекулы и атомы, которых никто не видел, оставались все же гипотетическими фикциями, а между тем на них то именно и строилось все здание молекулярно-кинетической физики. В 1828 г. ботаник Броун заметил, что очень маленькие микроскопические частички не остаются в покое, а все время совершают очень быстрые колебательные движения: чем меньше частица, тем размах ее колебаний делается все больше и больше, и тем более и более движение это приобретает вид поступательного. Впоследствии это движение было наблюдаемо на капельках молочной эмульсии, на тонких суспензиях, и наконец, в ультрамикроскопе на высокодисперсных системах.

В этом последнем случае явление Броуна особенно ярко и резко выражено. Частички уже не колеблются около одного определенного центра, а совершают зигзагообразные движения постоянно и внезапно отклоняясь от своего прямолинейного пути. Движение этих ультрамикроскопических частиц так отчетливо наблюдается, что легко можно отметить отдельные отрезки зигзагов, делаемых частицами, и затем определить среднюю длину «сдвига» частицы за определенное время. Эту величину не нужно смешивать со средней длиной пути частицы. Эту длину мы определить из наших наблюдений не можем, а определяем лишь величину «сдвига» частицы и называем ее A[1]). Пока броуновское движение наблюдалось на об'ектах микроскопических и не перешло еще в область ультрамикроскопических исследований, мысль об отождествлении причин этого движения с причинами движения самих молекул не укладывалась в умах ученых. Эти причины искались в чем угодно, но не в кинетической теории. Реньо об'яснял броуновское движение неравномерным нагреванием жидкости, Винер видел в нем доказательство особых внутренних движений специально жидкой среды, наконец Квинке искал причину его в непостоянстве поверхностного натяжения между жидкой дисперсионной средой и раздробленными в ней частицами. Правда, были и такие ученые, как Кантони, Реиар и Гун, которые склонны были видеть

[1]) Дело в том, что реальное движение частиц совершается не в одной плоскости, а в пространстве, в микроскопе же мы видим лишь проэкции реальных движений на плоскость поля зрения.

в броуновском движении аналог движений молекулярных, но их воззрения не выходили за рамки лишь правдоподобных теорий. И только после того, как создан был ультрамикроскоп и броуновское движение могло быть исследовано в полном своем об'еме на высоко-дисперсных системах, все выдвинутые об'яснения его одно за другим отпадали. Благодаря значительно большей устойчивости высокодисперсных систем сравнительно с суспензиями (над которыми прежде только и могли производиться исследования), можно было доказать, что броуновское движение не только не исчезает, но и наблюдается в совершенно неизменной степени в жидкостях, хранившихся месяцы и годы, т. е., в таких системах, в которых всякое поверхностное натяжение и тому подобные невыровненности состояния давно должны были бы достичь равновесия. Наконец, в 1905 и 1906 годах Эйнштейном, с одной стороны, и Смолуховским, с другой, были построены теории броуновского движения, базировавшиеся на признании его полным аналогом движения молекулярного и выражены в такой математической формулировке, которую легко можно было подвергнуть экспериментальной проверке. Формула Эйнштейна имеет вид

$$A=\sqrt{\frac{RT}{N}\cdot\frac{z}{3\pi.r.\eta}} \text{ или } A^2=\frac{RT}{N}\cdot\frac{z}{3\pi.r.\eta} \quad . \; . \; (30)$$

где A средний сдвиг частицы. Этот средний сдвиг, как я уже говорил, мог быть сравнительно легко определен под ультрамикроскопом. Затем, R—газовая константа, T—абсолютная температура, N—число Авогадро, z—время пробега частицей длины A, r—радиус частицы и η—коэффициент внутреннего трения жидкой среды. Проверка этой формулы может быть произведена во многих направлениях. Во-первых, если мы будем вести исследования при постоянной температуре, тогда величины R, T, N и r являются для данных частиц постоянными, и мы можем формулу написать в виде

$$A=\sqrt{K.\frac{z}{\eta}} \text{ или } \frac{A^2\eta}{z}=K \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (31)$$

В этом виде формула легко поддается экспериментальной проверке. Эту проверку предпринял в ряде фундаментальных работ Сведберг [1]), и результаты получились вполне удовлетворительные. Во-вторых, мы можем по этой же формуле определить зависимость движения от температуры, это было с успехом произведено Зеддигом [2]).

---

1) Th. Svedberg. «Die Existenz der Moleküle». Leipzig, (1912)

2) M. Seddig. Zeitschr. f. anorg. Ch. **73** 360 (1912).

В третьих, можно попытаться, вставив в формулу экспериментальные данные, вычислить величину константы Авогадро N и сравнить ее с вычисленными по совершенно другим методам. Эту работу произвел в целом ряде необыкновенно точных и тонких измерений Перрэн[1]) и получил значение $N = 6{,}88.10^{23}$, тогда как из наблюдений зарядов мельчайших капелек, т. е. абсолютно иным путем, эта константа была определена в $6{,}04.10^{23}$. Совпадение поразительное. Наконец, из теории диффузии, как мы видели, следует, что коэффициент диффузии

$$D = \frac{R.T}{N} \cdot \frac{1}{6\pi.\eta.r}$$

Помножив обе части этого уравнения на $2z$ получим

$$2\,D.z = \frac{RT}{N} \cdot \frac{2z}{6\pi.\eta.r} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{z}{3\pi\,\eta.r};$$

но из формулы (26)

$$\frac{RT}{N} \cdot \frac{z}{3\,\pi.\eta.r} = A^2$$

следовательно

$$A^2 = 2\,D.z \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (32)$$

Эта весьма простая формула легко подвергается экспериментальной проверке, так как все три величины могут быть легко определены из эксперимента. Сведберг проверил и эту формулу и также получил весьма удовлетворительные результаты. Из всех этих работ мы должны придти к заключению, что в броуновском движении мы имеем полный аналог движению молекулярному. Это одно из самых важных и замечательных научных обобщений последнего времени. С одной стороны, им охватывается целая огромная область раздробленных систем самой различной степени дисперсности, с другой стороны, основанное на непосредственном наблюдении раздробленных частиц, обобщение это дает реальную и незыблемую почву для оправдания всей молекулярно-кинетической теории.

«КИНЕТИЧЕСКАЯ» И «АГГРЕГАТИВНАЯ» УСТОЙЧИВОСТЬ РАЗДРОБЛЕННЫХ СИСТЕМ.

Кинетическая устойчивость. Если явления диффузии сами по себе чрезвычайно незначительны и благодаря медленности процесса трудно поддаются эксперимен-

---

[1]) Perrin. «Die Atome».

тальному исследованию, то вытекающие из них следствия чрезвычайно важны. Представим себе, что воздух наполнен пылью, частицы которой имеют не ультрамикроскопические, а микроскопические или даже макроскопические размеры. Если даже такие частицы будут совершенно лишены способности аггрегироваться, т. е., будут неизменно сохранять одну и ту же степень дисперсности, то все же, благодаря отсутствию в них броуновского движения, они будут неизбежно и постепенно оседать на землю, пока не покроют ее ровным тончайшим слоем, и пока ни одной частицы не останется в воздухе. Мы видим, что пыльный воздух представляет из себя раздробленную (дисперсную) систему абсолютно неустойчивую, при этом неустойчивость ее зависит не оттого, что частицы слипаются одна с другой (аггрегируются), а оттого, что они слишком велики, чтобы обладать броуновским движением и вследствии этого проявлять тенденцию к диффузии. Возьмем другую крайность—сам воздух или какой-нибудь другой газ. Так как он состоит из молекул, то он представляет из себя также систему раздробленную, но уже молекулярно-раздробленную систему. Ей, как наиболее высоко раздробленной системе присуща и наиболее интенсивная диффузия. Что же является результатом этой интенсивной диффузии? То, что газ не падает на землю, а распределяется около нее слоем вполне определенной толщины (для воздуха около 300 км.): другими словами, результатом борьбы между силой тяготения и диффузией является равновесное, вполне устойчивое состояние газовой системы. Точно также, как и в предыдущем случае, мы предполагаем, что никакого изменения степени дисперсности газовых четиц не происходит, т. е., степень дисперсности ее абсолютно постоянна. Тогда устойчивость системы зависит исключительно от ее диффузионной способности и веса ее частиц и характеризуется толщиной слоя, в котором распределяется она над поверхностью земли. Эту вполне определенную степень устойчивости, которую выказывает каждая обладающая молекулярным движением раздробленная система по отношению к действующей на нее силе тяжести (при условии постоянства степени дисперсности) мы будем называть **«кинетической устойчивостью» системы.**

Условия этой кинетической устойчивости могут быть выражены и математически. В самом деле, давление газа (воздуха) над поверхностью земли изменяется с расстоянием от этой поверхности: оно тем слабее, чем больше это расстояние. С молекулярно-кинетической точки зрения это вполне понятно. Молекулы газа притягиваются землею; если бы не было движения молекул и связанных с ним давления и диффузии, эти молекулы упали бы на землю, но движение диффузии

противодействует этому падению, и в конце концов, между этим падением и диффузией устанавливается равновесие, выражающееся определенной толщиною газа. Ясно, что чем тяжело молекулы, тем слой этот будет меньше. Представим себе в газе, находящемся над землею в состоянии равновесия, площадку ab в единицу поверхности и другую площадку a^1b^1, находящуюся над первой на высоте dh. На площадку ab (рис. 5), действует снизу давление p, тогда на площадку a^1b^1

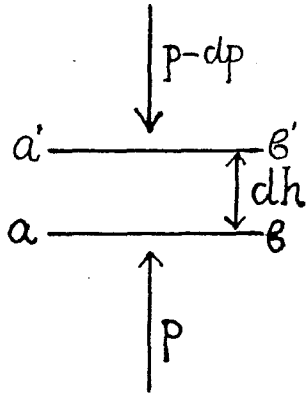

рис. 5.

будет действовать сверху меньшее давление

$$p^1 = p - dp \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (33)$$

и слой газа, находящийся между этими двумя площадками, будет испытывать избыток давления

$$p - (p - dp) = dp,$$

направленный снизу вверх. Но наша система по условию находится в равновесии, следовательно, слой газа, о котором идет речь, должен быть неподвижен. Это может быть только в том случае, если избыток давления dp, стремящийся сдвинуть наш слой кверху, уравновешивается его собственной тяжестью, стремящейся сдвинуть его вниз. Полагая массу слоя равной m и выражая силу тяжести в динах, мы определим силу тяжести F, которая тянет слой книзу, как

$$F = m.g \quad \ldots\ldots\ldots (34)$$

где g есть ускорение силы тяжести. Это F должно равняться dp, следовательно

$$dp = m.g. \quad \ldots\ldots\ldots (35)$$

Если m есть вес об'ема нашего газа w, то вес единицы об'ема $= a\frac{m}{w}$, откуда

$$m = a.w. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (36)$$

Но об'ем w равен высоте dh, умноженной на площадь основания (равную единице), т. е.

$$w = dh \times 1,$$

так что

$$dp = a.dh.g. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

Величину a мы можем выразить и иным способом. Если вес моля нашего газа M, а об'ем моля V, то вес единицы об'ема

$$a = \frac{M}{V}.$$

Следовательно

$$dp = \frac{M.dh.g}{V} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

Из уравнения Клапейрона $p.v = RT$.

$$V = \frac{RT}{p}$$

Вставляя значение V в уравнение (38) получим

$$dp = \frac{M.p\ dh.g}{RT}$$

или

$$\frac{dp}{p} = \frac{Mg}{RT} \cdot dh. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

Интегрируя это уравнение в пределах значений h от O до h, получим

$$\ln \frac{p_0}{p_1} = \frac{Mg}{RT} \cdot h \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

Переходя от неперовских логарифмов к бригговским, помножаем левую часть ур—пия на модуль 2,3 и получим окончательно

$$2{,}3 \log \frac{p_0}{p_1} = \frac{Mg}{RT} \cdot h \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

Эта формула называется «гипсометрической» формулой, или формулой Лапласа, а закон распределения газа в пространстве под действием силы тяжести мы будем называть гипсометрическим законом.

В формуле (41) величины p_0 и p_1 суть давления на нижней и на верхней площадке, лежащей от первой на высоте h. Эта формула указывает нам на отношение давлений двух слоев, отстоящих друг от друга на определенном расстоянии. Поэтому совершенно безразлично, в каком месте слоя вы-

берем мы нашу первую площадку; возьмем ли мы ее на поверхности земли или на высоте x, все равно отношение $\frac{p_0}{p_1}$ останется неизменным, если только расстояние площадок h будет взято одно и тоже. Эта же формула позволяет нам решить обратную задачу. Мы можем определить ту высоту h, на которую следует подняться от первой площадки, чтобы отношение $\frac{p_0}{p_1}$ приняло определенное, заранее заданное, значение. Определим высоту, на которой давление кислорода над землей (принимаемой в данном случае за первую площадку) уменьшится вдвое. Для этого в формулу (37) вместо M поставим 32 (молярный вес кислорода), а вместо $\frac{p_0}{p_1}$ поставим 2, вычислив отсюда h получим 5 километров. Очень важно заметить, что в силу независимости парциальных давлений всех раздробленных систем, в смеси компоненты будут распределяться в высоту независимо друг от друга, поэтому в воздухе кислород и азот, соответственно их разным молекулярным весам, будут иметь различную толщину слоя, и их взаимные весовые отношения будут с высотою меняться: внизу кислорода будет больше, чем вверху. Таблица № 2 дает представление об изменении об'емных отношений кислорода и азота и их сумарного давления P с высотою воздуха.

Таблица № 2.

Высота:		0	10000	40000	60000 метр.	
Газы	O_2	21,00	18,35	11,54	8,89	%%
	N_2	79 00	81,65	88,46	91,11	
Общее давление P (в мм. ртутн. ст.)		760	217,40	5,10	0,4 мм.	

Из этой таблицы мы видим, во-первых, что выше 60-ти километров атмосфера состоит почти из чистого азота, и, во-вторых, что уже на высоте в 60 километров давление делается весьма малым—0,4 мм, и если все же общая толщина воздушного слоя достигает 300 километров, то это происходит оттого, что чем дальше мы поднимаемся, тем меньше становятся абсолютные различия давления при одной и той же высоте поднятия. Если бы наша атмосфера состояла из брома, то достаточно было бы подняться на высоту в 1 километр, чтобы давление упало вдвое, т. к. молекула брома в 5 раз тяжелее кислорода. Все наши предыдущие рассуждения мы можем целиком перенести на всякую раздробленную систему, а значит и на микро-

скопические суспензии, поскольку в них сохраняется еще броуновское движение. Выведенная нами формула остается совершено неизменной. Но легко видеть, что для микродисперсных систем высота слоя будет вычисляться уже не километрами, а миллиметрами, или даже микронами. В самом деле, высота слоя обратно пропорциональна массе частицы, а масса частицы (если эта последняя мыслится нами в форме шара) растет прямо пропорционально кубу радиуса, ясно поэтому, что с увеличением радиуса высота слоя будет чрезвычайно быстро падать. Вопрос о приложимости гипсометрического закона к системам микродисперсным столь же важен, как и вопрос о подчиненности этих систем закону диффузии, ибо положительный ответ на него является новым подтверждением универсальности молекулярно-кинетической теории, a vice versa и экспериментальным оправданием самой теории. Для того, чтобы наши выводы сделать более удобными для экспериментальной проверки их на микродисперсных системах, мы должны несколько видоизменить выведенную нами формулу (41). Прежде всего, заменим в ней отношение давлений $\frac{p_0}{p_1}$ пропорциональным ему отношением $\frac{n_0}{n_1}$ чисел частиц в единице об'ема, т. е. частичных концентраций. Если в газах гораздо легче экспериментально определять давление, чем число частиц, то в системах микродисперсных наоборот, давления чрезвычайно малы и трудно уловимы, в то время, как количество частиц видимых в микроскоп, легко может быть сочтено. Далее заменим величину моля M произведением из числа Авогадро N на действительный вес частицы—q. Опять и здесь моль газа определяется чрезвычайно легко, а вес отдельной его молекулы до сих пор не мог быть определен (независимо от числа N) с достаточной точностью. В микродисперсной системе моль является величиной фиктивной, не соответствующей молю того вещества, из которого состоят раздробленные частицы системы [1]), а вес отдельной частицы есть величина вполне реальная и, сравнительно, легко определимая. Внося эти изменения мы получим формулу (41) в новом виде

$$2{,}3 \log \frac{n_0}{n_1} = \frac{N.q.g}{RT}.h \quad . \; . \; . \; . \quad (42)$$

На стр. 48 мы ввели новую характеристику раздробленных систем: «кинетическую устойчивость», определяемую высотою гипсометрического слоя данной системы. Так как крайняя граница слоя неопределенна и размыта, то гораздо правильнее для количественной оценки кинетической устой-

[1]) Потому что каждая частица такого раздробленного вещества является аггрегатом из n числа его молекул. При чем n может быть и очень велико.

чивости системы брать ту высоту слоя, на котором концентрация раздробленного вещества падает в вполне определенном отношении. Мы выберем две такие высоты: одну, на которой концентрация падает вдвое и другую, на которой концентрация уменьшается в миллион раз. Практически эта вторая высота будет и предельной высотою, на которую простирается слой данной системы. Пока мы ограничимся сравнением двух крайних типов дисперсных систем: молекулярно дисперсной системы (кислород) и микродисперсной системы (эмульсия гуммигута в воде). Общая сводка величин дана в таблице № 3.

Таблица № 3.

Раздробленное вещество	Степень дисперсности. (Диаметр частицы).	Высота, на которой концентр. убывает в два раза	Высота, на которой концент. убыв. в 1000000 раз
Кислород . . .	около 0,27 μμ	500000 см. (5 км.)	10000000 см. (100 километр.)
Гуммигут . .	212 μμ	0,003 см. (30 μ)	0,06 см. (600 μ)

Из этой таблицы мы видим, что система гуммигута при макроскопическом ее наблюдении будет казаться нам осевшей на дно, так как она сжимается в слой толщиною всего в несколько микронов. И с практической точки зрения мы будем правы, назвав эту систему кинетически неустойчивой. Но мы не должны при этом забывать, что теоретически и эта система обладает некоторой долей кинетической устойчивости, потому что, как ни мал тот слой на который сжимается система под действием силы тяжести, он еще совершенно точно подчиняется гипсометрическому закону. Экспериментальное доказательство этого положения удалось дать Перрену в его классических работах над гуммигутовыми суспензиями, столь крупнодисперсными, что все свои наблюдения Перрен производил в обыкновенный микроскоп. Подсчет показал, что с каждыми 30 μ число частиц уменьшалось вдвое, т. е. точно по формуле Лапласа. Перрен не удовлетворился полученным результатом, показавшим ему, что даже сравнительно крупные суспензии распределяются под действием силы тяжести по тому же самому закону, что и молекулы, т. е. обладают несомненной диффузионной способностью [1]). Он воспользовался формулой Лапласа, чтобы на основании экспериментальных данных вычислить значение константы Авогадро N, и

[1]) Эти опыты Перрена и были тем косвенным методом, о котором говорилось на стр. 39 и единственно с помощью которого можно было доказать диффузию в столь крупно дисперсных системах.

получил ее равной $6{,}82.10^{23}$, т. е. опять таки чрезвычайно близкой к значениям, получаемым из совершенно иных определений. Успех работ Перрена важен в двух отношениях: во-первых, он окончательно обезпечил полную победу молекулярно-кинетической теории, а, во-вторых, он установил новую характеристику для всех раздробленных систем—толщину гипсометрического слоя, из которой логически вытекает и наша характеристика: степень кинетической устойчивости системы.

Резюмируя все вышеизложенное, мы можем высказать следующее положение: перед законами молекулярно-кинетической теории все раздробленные системы, частички которых совершают еще броуновское движение, равны. Их пространственное распределение под действием силы тяжести вполне однозначно определяется формулами молекулярной механики. В этом пространственном распределении по гипсометрическому закону мы имеем, как уже было сказано, типичную характеристику, которую мы определяем, как степень кинетической устойчивости системы.

Аггрегативная устойчивость. Во все наши предыдущие выводы мы должны ввести одно очень важное ограничение. Все наши характеристики определенны лишь постольку, поскольку в данной системе не происходит аггрегации частиц в новые комплексы; иными словами поскольку данная система сохраняет свою степень дисперсности неизменной. До сих пор во всех наших рассуждениях мы и предполагали, что у всех рассматриваемых нами систем степень дисперсности остается постоянной. Это было конечно идеальное отвлечение. Реальные системы далеко не все в одинаковой степени постоянны в этом отношении. Поэтому, параллельно с кинетической устойчивостью приходится говорить еще о другой устойчивости: об устойчивости размеров частиц, т.-е. степени дисперсности. Эту вторую чрезвычайно важную характеристику раздробленных систем мы будем называть «**аггрегативной устойчивостью**». По своей природе она ничего общего не имеет с устойчивостью кинетической и ни в какой мере ей не параллельна. Достаточно указать на то, что броуновское движение, являющееся первопричиной кинетической устойчивости всякой системы, может оказаться фактором вредным по отношению к ее аггрегативной устойчивости, так как, способствуя столкновениям частиц, оно способствует и их аггрегации. Неукитывание факта существования этих двух принципиально различных категорий устойчивости раздроб-

ленных систем приводило и приводит исследователей к весьма противоречивым мнениям о роли броуновского движения. Существовали лишь две крайних точки зрения: одни видели в броуновском движении причину стабильности системы, другие, наоборот, причину изменчивости ее состояния. Такая односторонность в понимании роли броуновского движения, конечно ложна. В нем, как мы видели, соединены обе функции вместе, но с тою разницей, что первая (стабилизирующая функция) осуществляется им в большей или меньшей степени во всех раздробленных системах, а вторая (аггрегирующая функция) проявляет себя лишь в тех системах, которые сами по себе способны к аггрегации, т.-е. аггрегативно неустойчивы.

Здесь-то и начинается принципиальная, т.-е. не только количественная, но и качественная разница между отдельными классами раздробленных систем.

Абсолютная аггрегативная устойчивость принадлежит газам далеким от точки сжижения и разбавленным растворам. Относительно аггрегативно устойчивы также и микродисперсные системы и грубые суспензии. Правда под действием различных агентов их степень дисперсности может быть значительно понижена, но по удалении этих агентов прежняя степень дисперсности легко восстанавливается простым взбалтыванием осадка с чистой дисперсионной средой. Однако устойчивыми, вообще, эти системы, конечно, названы быть не могут уже по одному тому, что кинетическая их устойчивость ничтожна или даже совсем равняется нулю (в грубых суспензиях).

По причинам, о которых будет речь во второй части, наименьшей аггрегативной устойчивостью обладают системы ультрамикроскопической степени дисперсности, и этим они самым резким образом отличаются от всех остальных систем.

К категории систем с ультрамикроскопической степенью дисперсности принадлежат все коллоиды. Понятно поэтому, почему эти системы заняли совершенно особое место среди всех других. Обладая вполне определенной кинетической устойчивостью, соответствующей их степени дисперсности, коллоиды чрезвычайно легко меняют эту самую дисперсность, т.-е. они обладают чрезвычайно подвижной аггрегативной устойчивостью. Из конфликта этих двух устойчивостей—кинетической и аггрегативной—и рождаются все те индивидуальные особенности, которыми так богаты коллоидные системы и к изучению которых мы теперь и перейдем.

II. КОЛЛОИДЫ.

ОБЩАЯ ТОПОГРАФИЯ КОЛЛОИДОВ.

Диффузия и диализ. Если мы будем пытаться распределить то или иное вещество в жидкой среде, то результаты этих попыток могут быть весьма различны. Если мы взболтаем порошек As_2S_3 с водою, то достаточно будет профильтровать получившуюся мутную жидкость, чтобы разделить ее на компоненты. Ясно, что здесь мы имеем дело с простой физической смесью. Такая форма смеси, где твердое вещество распределено в жидкости, называется, как мы говорили, «суспензией». Если в качестве распределяемого вещества мы возьмем жидкость не растворимую в воде, и взболтаем ее с водою, то увидим, что и здесь с помощью фильтрации мы можем разделить нашу систему на исходные составные части. Значит и здесь мы имеем случай физической смеси, с той лишь разницей, что здесь оба компонента жидкости. Такие смеси мы называли «эмульсиями». Однако давно уже была известна и иная форма распределения жидкого или твердого вещества в жидкой дисперсионной среде. Это обычный или «истинный» раствор, т.-е. такая система, которая в противоположность предыдущим не может быть разделена фильтрованием на составляющие ее компоненты. Если мы возьмем глицерин или сахар и распределим эти вещества в воде, то никакой фильтрацией мы, конечно, не нарушим однородности образовавшегося раствора. Ту же ненарушимость однородности с помощью фильтрации мы будем наблюдать, если распределим в воде гуммиарабик, так что и здесь мы, как будто бы имеем дело с «истинным» раствором. Так все и думали до 1861 года, когда появились классические работы Грэма, основателя всей коллоидной науки, давшие вопросу неожиданное и совершенно новое направление. Занятый изысканием новых способов качественного и количественного анализа, Грэм попытался применить, вместо обычного фильтра, животную перепонку, через которую, как известно, вода проходит свободно. Результат этой попытки был весьма знаменателен: оказалось, что большинство веществ, хорошо кристаллизирующихся в твердом состоянии, будучи растворены в воде, беспрепятственно проходят вместе с ней через такие животные перепонки, но кроме них, Грэму удалось открыть целый

класс таких веществ, растворы которых разделялись животными перепонками на свои составные части, как разделяются суспензии обычным фильтром. Так как первые исследованные Грэмом вещества этого класса принадлежали к категории клеевых веществ (желатина, гуммиарабик, крахмал и т. п.), то он их назвал общим именем «коллоидов» (от латинского слова colla - клей) в противоположность кристаллоидам, веществам, хорошо кристаллизующимся в твердом состоянии, а в растворе проходящим сквозь животные перепонки. Это новое отличие кристаллоидов и коллоидов оказалось настолько резким, что с помощью животной перепонки можно было системы, содержащие смесь коллоидов и кристаллоидов, совершенно очищать от последних и получать таким образом чистые коллоидные растворы. Сам метод такого очищения состоял в следующем: цилиндрический сосуд *A* (рис. 6), нижнее

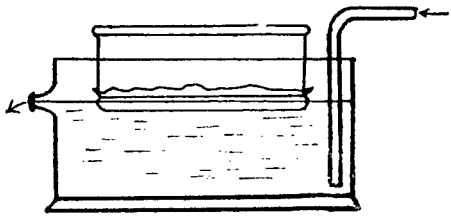

рис. 6.

отверстие которого затягивалось животной перепонкой, опускался в чашку *B*. В *A* наливался раствор, содержащий смесь коллоида и кристаллоида, а в чашку *B* наливалась дестиллированная вода, которая постоянно возобновлялась. Таким образом кристаллоид, находившийся в растворе в сосуде *A*, проникал через перепонку в чашку *B* и уносился током свежей воды и в конце концов в сосуде *A* его совсем не оказывалось. Коллоид же, не будучи в состоянии проникнуть через перепонку, оставался в сосуде *A* и в результате там получался чистый коллоидный раствор. Этот метод называется диализом, а прибор диализатором. Значит с помощью диализатора мы можем определить, имеем мы перед собой «истинный» или «коллоидный» раствор. Если бы мы исследовали с помощью диализатора раствор гуммиарабика, совершенно свободно проходящий через самый плотный фильтр, то убедились бы, что гуммиарабик абсолютно не проходит через животную перепонку, следовательно раствор этого вещества не истинный, а коллоидный. Но конечно различия этих двух форм растворенного состояния не ограничиваются лишь диализом. Уже Грэм мог констатировать другой замечательный факт, проводящий резкую грань между коллоидами и кристаллоидами. Это—способность к диффузии. Грэм показал, что коллоиды, или, как он иногда называл их, «псевдо - растворы», проявляют эту способность в весьма малой степени. Вот те два явления: диализ и диффузия, на которых базировал Грэм свое новое

учение о коллоидах и кристаллоидах. И как всегда случается со всяким новым открытием и новым учением, все внимание Грэма и его последователей было обращено на то, чтобы возможно более подчеркнуть те характерные признаки, которые отличали бы новое явление от всех сходных с ним явлений, уже ранее известных в науке. Эта индивидуализирующая тенденция привела Грэма к представлению о коллоидах, как об особом классе веществ, дающих с водой системы столь сходные и в то же время столь различные от обычных истинных растворов. Различие между этими коллоидными веществами и кристаллоидами казалось Грэму настолько глубоким и радикальным, что он рассматривал их как два разных мира материи, столь же резко отличающихся друг от друга, как мир живой и мертвой природы. Значит, следуя Грэму, мы определим пока коллоиды, как такие химические индивиды, которые, будучи распределены в жидкой среде, образуют в ней внешне однородную систему, но, в противоположность истинным растворам, неспособны ни диффуидировать, ни проникать через животные перепонки.

Осмотическое давление. Вскоре однако к этим двум классическим признакам коллоидных растворов присоединился еще целый ряд свойств, резко отличающий их от истинно растворенных систем. Оказалось, что коллоидные растворы или совсем не обнаруживают осмотического давления или же проявляют его в ничтожной степени, то же самое нужно сказать и об изменениях точек кипения и замерзания таких растворов; эти изменения или исчезающе малы или же совсем не наблюдаются. В настоящее время, когда современная физическая химия логически и математически связала осмотическое давление с явлением диффузии, с одной стороны, и с изменением точек кипения и замерзания с другой, мы могли бы из одного факта отсутствия диффузии в коллоидах теоретически предсказать их поведение и в отношении осмотического давления, кипения и замерзания, но в историческом ходе развития коллоидной науки эти новые свойства коллоидов были открываемы, как отдельные проявления коллоидного состояния.

Оптическая неоднородность. Совершенно к иной категории принадлежат оптические явления, наблюдаемые в коллоидах. Если коллоидные системы рассматривать в проходящем свете, они кажутся совершенно прозрачными и в этом случае не отличаются от истинных растворов, но будучи наблюдаемы в боковом освещении, они проявляют все свойства «мутных» сред, т.-е. они проявляют эффект Тиндаля, или, что тоже, опалесцируют. С явлением

опалесценции мы уже познакомились в первой части, поэтому здесь мы не будем останавливаться на подробностях его описания, но ограничимся лишь указанием того огромного практического значения, которое эффект Тиндаля оказал на исторический ход развития коллоидной науки и оказывает в деле изучения коллоидных систем. Прежде всего эффект Тиндаля является с экспериментальной точки зрения очень простым и в то же время чрезвычайно тонким методом отличия коллоидных растворов от кристаллоидных. Но здесь нужна и некоторая осторожность. Не редко в более старых работах, а иногда и в новых книгах, слово опалесценция заменяется термином флюоресценция. Это никоим образом недопустимо. Действительно, с внешней стороны флюоресценция настолько похожа на опалесценцию, что без специальных средств они бывают не различимы. А между тем иногда может быть чрезвычайно важно уметь различать эти два явления. Дело в том, что флюоресценция, по внешнему своему виду столь похожая на опалесценцию, свойственна не только некоторым коллоидам, но и многим истинно-растворенным веществам. Следовательно мы всегда находимся в опасности принять флюоресцирующий истинный раствор за коллоидную систему. Однако имеется весьма простой способ отличать эти два явления между собою. Способ этот основан на том, что флюоресценция имеет совершенно иную природу нежели опалесценция. Мы видели, что свет конуса Тиндаля есть результат рассеяния частицами падающего на них светового луча и что яркость его является функцией степени дисперсности системы. Будучи результатом светорассеяния пучок Тиндаля не может содержать в себе длин волн, не имеющихся в свете его вызвавшем. Если падающий свет сложен, т.-е. состоит из целого ряда различных длин волн, то в свете опалесценции, как мы видели, могут оказаться преимущественно рассеянными некоторые определенные длины волн (голубая опалесценция при падающем белом свете). Но если мы мутную среду будем освещать монохроматическим светом (содержащим лишь один определенный сорт колебаний), то и цвет опалесценции будет тот же. Совершенно иные отношения наблюдаются в явлении флюоресценции. Прежде всего явление это селективно, т.-е. флюоресценция возбуждается лишь узкой и вполне определенной областью спектра, все остальные волны абсолютно не действуют на флюоресцирующее вещество. Происходит это оттого, что флюоресценция есть явление внутримолекулярное, теснейшим образом связанное с избирательным поглощением света флюоресцирующим веществом. Свет поглощается им и потом трансформируется в совершенно новую форму лучистой энергии. Поэтому спектр падающего света и спектр флюоресценции обыкновенно нисколько не похожи друг на друга. Эта селективность флюоресценции и дает нам в руки весьма простое средство, чтобы отличить ее от эффек-

та Тиндаля: достаточно между источником света и испытуемой системой поставить светофильтр [1]), не пропускающий лучей, возбуждающих флюоресценцию. Если испытуемая система флюоресцирует, то флюоресценция исчезает, если же она опалесцирует, то опалесценция останется видимой. Этот способ и проще и надежнее, чем другой, практиковавшийся до самого последнего времени и основанный на том, что, как мы уже говорили, свет опалесценции поляризован, а флюоресценция, как до сих пор думали, этой поляризации не показывает. Не говоря уже о том, что для распознания поляризации требуется аппаратура более сложная чем обычный светофильтр, нужно заметить, что в последнее время Вейгерт [2]), а потом Вавилов и Левшин [3]) показали, что и свет флюоресценции бывает поляризованным, а это значит, что в поляризации мы не имеем критерия для различия интересующих нас явлений.

Дальнейшая роль эффекта Тиндаля в истории коллоидной химии состояла в том, что он привел исследователей к изобретению ультрамикроскопа. С теоретическими основаниями этого изобретения мы уже познакомились, здесь же мы укажем лишь на то огромное значение, которое имело и имеет оно во всех областях коллоидной науки. Изобретение ультрамикроскопа составило новую эпоху в развитии учения о коллоидах. Дав нам возможность наблюдать отдельные коллоидные частицы ультрамикроскоп сразу определил ту область дисперсности, которая оказалась характерной для всех коллоидных систем. Эта область охватывает частицы с размерами от 1 до 100 μμ. Но самое главное значение изобретения Зигмонди состояло конечно в том, что, сделавшись видимыми, коллоидные частицы сделались доступными молекулярно-кинетической интерпретации. Все самые важные работы в этой области, сделанные Сведбергом, Зеддигом, Зигмонди и другими были произведены над коллоидами. Коллоиды, благодаря ультрамикроскопу, явились тем отправным пунктом и тем основанием, с которого началось об'единение всех раздробленных систем под знаком молекулярно-кинетической теории. В истории коллоидной науки ультрамикроскоп сыграл ту же роль, какую сыграли работы Герца и Рубенса в учении о лучистой энергии. Эти работы, произведенные одним над длинными электрическими волнами, и другим над инфра-красными колебаниями, окончательно об'единили все наши до тех пор разрозненные знания о теплоте, электричестве и лучистой энергии в одно общее и

---

1) Окрашенное стекло, пропускающее лишь определенные длины волн, т. е., отфильтровывающее из спектра определенную узкую часть.

2) F. Weigert. Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **23** 100 и 232 (1920, 1922).

3) S. Wawilow u. W. Lewschin Phys. Ztschr. **23** 173 (1922); Zeitschr. f. Phys. **16** 135 (1923).

стройное учение, называемое электромагнитной теорией света. В практическом отношении ультрамикроскоп был чрезвычайно важен в том смысле, что сделал коллоидные частицы реальными об'ектами нашего опыта, потому что инструмент этот, как мы уже говорили, позволяет нам не только видеть частицы, но и определять их размеры.

Электрическая полярность. Следующим важным шагом в области исследования коллоидов было открытие их электрической полярности. Оказалось, что многие коллоидные частички не индифферентны к электрическому току, и переносятся этим последним или к одному или к другому электроду. Из этого конечно нужно было заключить, что у многих (но далеко не у всех!) коллоидов частички не электронейтральны, а заряжены, или положительно или отрицательно. Поэтому и коллоиды часто делят на положительные и отрицательные. Перенос коллоидных частиц под действием электрического тока называют «катафорезом» или, более правильно, «электрофорезом». Несомненно в этом пункте электрополярные коллоидные системы приближаются по своим свойствам к электролитам. Однако с внешней стороны явления электролиза и электрофореза резко отличаются друг от друга. В то время как при электролизе мы имеем выделение вещества на обоих электродах в эквивалентных количествах, электрофорез практически приводит к переносу вещества лишь в одном направлении, к одному из электродов. Значит главное различие между этими двумя явлениями состоит в том, что перенос коллоидных частиц не следует закону Фарадея, это различие так резко бросается в глаза, что в коллоидной науке долгое время совсем не поднимался вопрос о том, не могут ли быть эти два явления поставлены все же в параллель друг другу. Электролиз и электрофорез рассматривались, как два по природе своей совершенно различных процесса.

Аггрегативная лабильность. Все те характеристики, которых коснулись мы в этом предварительном, топографическом очерке коллоидов, показывают нам, что коллоиды во многих пунктах своего поведения резко отличаются от других раздробленных систем. Частью различия эти могут быть сейчас же сведены к той специфической степени дисперсности, которая присуща им, как раздробленным системам, частью они несомненно индивидуальны и от степени дисперсности, повидимому, независимы. Но не измеримо важнее всех признаков, перечисленных нами до сих пор, является динамическая характеристика коллоидов, т.-е. их отношение к факторам, стремящимся так или иначе изменить их состояние. И в этой области коллоиды оказываются системами, почти не имеющими себе аналогов среди других раздробленных систем. Коллоиды необычайно лабильные, т.-е. неустой-

чивые системы. Для многих из них достаточно прибавления ничтожного количества какого бы то ни было электролита, чтобы вызвать выпадение осадка. При этом замечательно то, что состав выпавшего коллоида остается тем же, что и состав растворенного. Значит выпадение коллоидов из раствора не обусловлено химической реакцией вещества коллоида с осаждающим его электролитом, а зависит от каких то совершенно иных причин. Такое выпадение называют коагуляцией или седиментацией, а выпавший осадок, или коагулят именуется гелем. В противоположность ему коллоид в жидком состоянии, т.-е. в состоянии псевдо-раствора, называют золем. А так как жидкой средой может быть не только вода, но и всякая другая жидкость, как напр., алкоголь, эфир, и т. п., то говорят гидрозоль, алкозоль, эфирозоль и т. д. в зависимости от химического состава жидкой среды, в которой распределен данный коллоид. Но коагуляция с выделением осадка не является единственным превращением коллоидов, им свойственна еще одна форма превращения весьма замечательная, это именно застудневание, или желатинизация, т.-е. превращение коллоидной системы в своеобразную полужидкую-полутвердую форму, которую в повседневной жизни называют студнем. Факторы, вызывающие такое превращение, могут быть весьма различны, в иных коллоидах оно происходит под действием электролитов, аналогично седиментации, в других—и это случается гораздо чаще—под действием температуры. Причем и здесь наблюдается разнообразие: некоторые коллоиды застудневают при низкой температуре и разжижаются при высокой, напр., желатина, другие сохраняют жидкие свойства лишь при низкой температуре и застывают при нагревании, как, напр., белок куриного яйца. Очень часто эти студни также называют гелями, но более корректно было бы оставить это название за осадками, происходящими при коагуляции, а желатинообразную форму называть студнем. Что мы и будем делать.

Систематика. Гуммиарабик, о котором была речь выше, принадлежит к таким коллоидным веществам, которые, будучи помещены в воду, самостоятельно распределяются в ней в коллоидную систему. Если такие самостоятельно растворяющиеся коллоиды коагулировать, то у большинства из них осадок имеет желатинообразную форму, содержит в себе очень много воды и с трудом от нее освобождается. Кроме того, очень часто этот осадок сохраняет способность вновь самостоятельно распределяться в дисперсионной среде, как только электролит будет удален промыванием. Такой тип коллоидов, в которых процессы коагуляции обратимы, а коагуляты богаты дисперсионной средой, которую они упорно удерживают, мы будем называть вместе с Фрейндлихом «лиофильными» коллоидами. Существуют типичные колло-

иды н с противоположными качествами. Их коагуляция большею частью необратима, их осадки свободны от дисперсионной среды. Этот тип коллоидов мы назовем «лиофобными» коллоидами. Конечно, в природе нет скачков, и между этими двумя классами коллоидов, столь ярко отличающимися друг от друга в своих типичных представителях, всегда мыслимы и действительно существуют переходы.

Вообще говоря, всякое деление коллоидов на классы до некоторой степени и несовершенно и произвольно, потому что для своей характеристики оно не берет всех свойств коллоида, а вырывает из них те или другие. Поэтому на каких бы классификациях мы ни останавливались, всегда найдутся такие частные случаи, для которых каждая классификация окажется спорной или неприложимой. Деление, выбранное нами не лишено, конечно, этих недостатков, но за ним то преимущество, что оно свободно от всяких теоретических предпосылок. Кроме того, так как мы не придаем нашему делению никакого принципиального значения, а рассматриваем его лишь с чисто классификационной точки зрения, мы и будем пользоваться им только для тех систем, типичность которых в смысле признаков, охватывающих понятия лиофильный и лиофобный, бесспорна.

Как уже было сказано, основатель коллоидной науки Грэм был того мнения, что коллоиды и кристаллоиды представляют из себя два различных мира материи. Он думал, что коллоидные свойства принадлежат определенным химическим индивидам и обусловлены особым строением их молекул. Если же ему встречались такие вещества, которые были ему известны и в состоянии коллоидном и в состоянии кристаллоидном, он приписывал этот факт существованию их в двух аллотропических формах. Сейчас взгляд на этот предмет существенно изменился. Чем больше обогащалась коллоидная химия экспериментальным материалом, тем чаще и чаще приходилось убеждаться, что одно и тоже химическое вещество в зависимости от физических условий опыта могло давать и истинные и коллоидные растворы. Таким физическим условием часто является просто сама дисперсионная среда.

Так, напр., таннин и некоторые искусственные краски распределяются в воде коллоидно, а в спирту дают истинные растворы. Далее был констатирован факт, что растворы солей высокомолекулярных жирных кислот (стеариновой, олеиновой и пальмитиновой) в слабых концентрациях проявляют все свойства истинного раствора, с увеличением же концентрации дают типично коллоидные системы.

Наконец русскому коллоидисту фон Веймарну [1]) удалось получить в коллоидном состоянии около двухсот таких веществ, которые до сих пор известны были нам, как типичные кристаллоиды. Все это вместе взятое заставляет нас оставить точку зрения Грэма и говорить не о коллоидных веществах, как химических индивидах, а о коллоидных системах, причем компонентами таких систем могут оказаться почти что все вещества, лишь бы были созданы подходящие для этого физические условия. Но из этого не следует обратного вывода, что в природе нет таких веществ, которые преимущественно давали-бы коллоидные растворы, наоборот таких веществ очень много. И сейчас мы могли бы перевернуть положение Грэма и сказать: «нет такого кристаллоиднгого вещества, которое не могло бы при благоприятных условиях дать коллоидную систему, но имеется много таких веществ, которые всегда дают лишь коллоидные системы и которые никогда, вероятно, не удастся получить в виде истинных растворов».

Типичные коллоидные системы:

1) Лиофобные коллоиды: а) отрицательные: благородные металлы, золото, серебро, платина, палладий и др. Металлоиды: сера, теллур, селен, фосфор. Сульфиды мышьяка, сурьмы, меди, ртути; б) положительные: гидраты окислов металлов железа, хрома, алюминия [2]).

2) Лиофильные коллоиды: гуммиарабик, белок, желатина, агар-агар, некоторые красители. Многие из них амфотерны.

3) Переходный тип: кремневая и оловянная кислоты,—оба золя отрицательны и ближе стоят к лиофобным чем к лиофильным золям.

Значение коллоидов. Теперь естественно может возникнуть вопрос: если в природе и имеются некоторые вещества, которые всегда дают коллоидные системы, если с помощью искусственно созданных условий мы и можем получать кристаллоидные вещества в виде коллоидов, то дает ли все это нам еще право на создание специальной дисциплины—науки о коллоидах? Быть может коллоидное состояние материи является лишь любопытным курьезом природы, весьма интересным, но все же слишком частичным, чтобы стать предметом специальной науки?

На это нужно ответить следующее. Учение об истинных растворах явилось краеугольным камнем всей современной

---

[1]) Von Weimarn. „Grundzüge der Dispersoidchemie“ 1911 и „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“ 1914 (Dresden).

[2]) В зависимости от условий приготовления эти коллоиды могут вести себя и как системы переходного типа.

химической науки. С него начались наши знания о химических реакциях, им завершается самый плодотворный период физической химии; а между тем истинные растворы, явление гораздо более редкое в природе, нежели растворы коллоидные. Везде, где мы встречаемся с фактом жизни, будь то растение или животное, везде мы наталкиваемся на коллоидные системы. Протоплазма микроскопической живой клетки есть сложнейший коллоид. Все современные теории инфекционных болезней, вопросы их происхождения и их уничтожения, также стоят под знаком законов коллоидной коагуляции. И сама проблема жизни, проблема столь далекая еще от своего разрешения—есть проблема коллоидного состояния. Но и в мертвой природе, приходится приписать коллоидам превалирующее значение: геологические породы в огромном большинство случаев коллоидного происхождения, почва и все происходящие процессы могут быть поняты лишь вместе с коллоидами и через коллоиды. Что же касается техники, то она почти исключительно оперирует с коллоидами. Кожа, ткани, краски, глина—все это вещества исключительно коллоидного характера. Если принять все это во внимание, то придется признать, что область чистых кристаллоидов и истинных растворов есть гораздо более искусственное создание лабораторной науки, чем область коллоидного мира. Поэтому понимание и знание коллоидных законов, даже в том несовершенном виде, в каком оно имеется сейчас у нас, есть залог истинного понимания физико-химических процессов в той их форме, в которой они действительно совершаются в природе.

МЕСТО КОЛЛОИДОВ СРЕДИ РАЗДРОБЛЕННЫХ СИСТЕМ.

К какому классу систем принадлежат коллоиды? Сейчас этот вопрос имеет совершенно иное содержание, нежели то, которое вкладывалось в него на протяжении целого длинного периода исторического развития коллоидной науки. Сейчас, благодаря ультрамикроскопии, мы уже знаем, что коллоиды являются раздробленными системами определенного интервала степени дисперсности. Интервал этот лежит в пределах размеров частиц между 1 и 100 μμ. Но ведь самое представление о раздробленных системах с их универсальным молекулярно-кинетическим характером, совершенно независимым от их гомогенности или гетерогенности (однофазности или многофазности), родилось на почве ультрамикроскопии и более или менее отчетливо укрепилось в науке лишь в самое последнее время. К моменту же открытия коллоидов и еще долго после него все эти понятия находились в науке в хаотическом беспорядке. И совсем еще недавно представление о «раздробленной» (т. е. «дисперсной») системе смешивалось с представлением о ее гетерогенности. И если сейчас мы вполне сознательно отделяем проблему опре-

деления степени дисперсности коллоидных систем от проблемы их гомогенности или гетерогенности, то на пути своего развития эти две совершенно разных проблемы разрабатывались нераздельно одна от другой. Разработка этих проблем являлась темой весьма оживленных дискуссий, а иногда и довольно резкой полемики в продолжение нескольких десятилетий. Дискуссия эта началась, собственно, не с поставленной нами проблемы, а с вопроса близко к ней прикасающегося. С вопроса о том, следует ли причислять коллоидные системы к истинным растворам, содержащим лишь очень крупные молекулы, или же к очень мелким суспензиям. Вопрос этот зародился весьма естественным путем. Как я уже сказал, всякое новое открытие в начале своего появления порождает стремление к его индивидуализации, к отграничению его от всех смежных с ним областей известных уже в науке, но за этим индивидуализирующим периодом следует обычно второй, по характеру творчества прямо ему противоположный, период теоретической обработки найденного материала. Здесь преобладают обобщающие тенденции. Все внимание ученых направлено на то, чтобы уловить общую связь между новым явлением и старыми уже известными фактами. Естественно поэтому, что у ученых этого периода явилось стремление провести возможно близкую аналогию между коллоидами и системами в том или ином отношении с ними сходными. Такими сходными системами были, конечно две, с одной стороны суспензия, с другой—истинный раствор. Но будучи сходны с коллоидами, каждая в отдельности, эти две системы были слишком различны между собою. Это их различие и послужило отправным пунктом для всех тех разногласий, которые возникли в историческом развитии коллоидных теорий. Часть ученых присоединяла коллоиды к суспензиям, другая—к истинным растворам. Но ведь самым ярким различием является, конечно, гетерогенность первых и гомогенность вторых. А раз это так, то и понятно, что спор, начавшийся на почве вопроса о принадлежности коллоидов к суспензиям или истинным растворам, постепенно перешел в область проблемы о гетерогенности или гомогенности коллоидных систем. Разрешение этой проблемы оказалось чрезвычайно трудным. У каждой из спорящих сторон были свои доказательства. Если, с одной стороны, присутствие тиндалевского конуса в коллоидах служило как будто указанием на их неоднородную структуру, то с другой стороны, работы Спринга и Лобри-де-Брюна над несомненной опалесценцией многих истинных растворов и изыскания Рэлея о причинах голубого цвета неба говорили за то, что тиндалевский феномен ничем не связан с существованием физических плоскостей раздела в системе и указывает лишь на прерывно молекулярное строение материи вообще, но ничего не говорит об однофазности или многофазности той или иной системы. Между прочим эти самые работы над опалесценцией в молекулярно-

дисперсных системах впервые поколебали вполне ясные, до тех пор, представления физико-химиков о гетерогенности, как многофазности. Опалесценция истинных растворов и голубой цвет неба указывали на явную неоднородность таких систем, которые с физико-химической точки зрения считались всегда однофазными. Здесь то впервые было введено в физико-химическую науку расширенное понятие гетерогенности, как синонима прерывности материи вообще. Но если сейчас, ретроспективно мы можем логически расчленить понятие гетерогенности на два совершенно различных представления, то тогда в момент своего возникновения понятия эти конечно не расчленялись; и это, невольно неосторожное, обращение с понятиями гетерогенности внесло весьма нежелательную путаницу во все последующие коллоидные теории. Путаницу, которая и до сих пор еще не изжита. Но, конечно, не только эффект Тиндаля являлся предметом обсуждения спорящих сторон, в этот спор постепенно были вовлечены все свойства коллоидов, какие только тогда были известны. Особенно часто со стороны защитников гомогенности коллоидных систем выдвигалось то обстоятельство, что даже в самые сильные микроскопы невозможно было найти в коллоидах ни малейших признаков отдельных частичек. Но в 1903 г., как мы знаем, появился ультрамикроскоп. Когда открытие Зигмонди сделалось общеизвестным в науке, то спор о гетерогенности или гомогенности коллоидных систем казался разрешенным. Казалось несомненным, что если мы можем наблюдать отдельные частицы коллоида, и можем даже определить их приблизительный размер, то, конечно, эти коллоидные частицы должны представлять собою отдельную фазу и быть отграничены от окружающей их среды плоскостями раздела. В действительности это не совсем так. Открытие Зигмонди и Зидентопфа доказало реальность существования отдельных частиц в коллоидных системах и тем самым дало нам веские основания мыслить себе эти частицы, как отдельные фазы, но абсолютного доказательства многофазности коллоидных систем ультрамикроскоп не дает и дать не может. Дело в том, что ультрамикроскопический метод наблюдения есть ничто иное, как рассматривание под микроскопом эффекта Тиндаля, а мы уже раньше видели, что эффект Тиндаля не является доказательством многофазности системы, так как при благоприятных обстоятельствах он может наблюдаться и на молекулах, и мы говорили раньше, что теоретически мыслим такой ультрамикроскоп, в котором будут видимы эти отдельные молекулы. Таким образом ультрамикроскоп является прибором доказывающим общую раздробленность материи, но является ли эта раздробленность еще и многофазностью, этого сказать мы в сущности не можем, потому что для этого мы должны убедиться, что данная раздробленная система обнаруживает еще и существование в ней физических, т. е. статистических по-

верхностей раздела. Такое доказательство выходит за пределы ультрамикроскопического метода и его нужно искать в каких-либо иных физико-химических методах исследования коллоидных систем. Открытие Зигмонди, давшее возможность видеть отдельные коллоидные частицы, оказало такое сильное влияние на умозрение ученых, что с этого момента коллоиды были единогласно признаны системами не только гетерогенными в общем смысле, т. е. дисперсными, но и многофазными. Не нужно забывать однако, что эта уверенность носила не логический, а чисто психологический характер. Ее логическое обоснование было дано значительно позже, когда совсем иными физико-химическими методами удалось с большей или меньшей степенью вероятности доказать существование в коллоидах физических поверхностей раздела. В настоящий момент развития коллоидной науки мы уже не сомневаемся, что **коллоиды суть «ультрамикро-гетерогенные» (ультрамикро-многофазные) системы.**

Из этого нового определения коллоидов вытекают весьма важные следствия. Во-первых, признав коллоиды системами многофазными, мы можем теперь называть коллоидные частицы, распределенные в дисперсионной среде «дисперсной фазой». Во-вторых, для нас теперь несомненно, что все те индивидуальные свойства коллоидов, о которых шла речь в предыдущей главе, являются следствием двух основных характеристик всякой коллоидной системы: ее степени дисперности и ее гетерогенности (многофазности). Это особенно важно заметить в виду того, что в коллоидной науке упорно удерживается тенденция выводить все без исключения коллоидные свойства из единственного их признака—определенной степени дисперсности.

К двум основным характеристикам присоединяется еще очень существенная третья, которую мы можем формулировать следующим образом: между дисперсионной средой и веществом коллоида или совсем не существует никакого взаимодействия или, если оно есть, оно должно быть весьма слабо выражено; иными словами вещество коллоида практически должно быть нерастворимо в дисперсионной среде. Эта третья характеристика вытекает не только из всего опытного материала коллоидной химии, но и как логическое следствие из признания гетерогенности коллоидных систем, ибо из существования фаз вытекает необходимость существования физических плоскостей раздела, а эти последние могут выявиться в полной мере лишь между веществами индифферентными друг к другу.

Данными тремя характеристиками намечается и весь план дальнейшего изложения.

Сначала мы рассмотрим те свойства коллоидов, которые связаны с их степенью дисперсности, потом перейдем к свойствам обусловленным существованием «коллоидной поверхности», далее коснемся свойств смешанной функции и, наконец, подробно остановимся на самом главном и замечательном свойстве—на лабильности коллоидного состояния или, что тоже, на подвижности аггрегативной устойчивости коллоидных систем. Эта лабильность коллоидов и есть в сущности тот центральный пункт, к которому сходятся все проблемы коллоидной науки, ибо все, что есть в коллоидах индивидуального, все, что ставит их в совершенно особое положение в отношении к другим раздробленными системами и что заставляет их играть такую важную роль в явлениях жизни на земле, все это берет свое начало и конец в подвижности их аггрегативной устойчивости.

СВОЙСТВА КОЛЛОИДОВ, КАК СИСТЕМ ОПРЕДЕЛЕННОЙ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ.

Оптические свойства коллоидов и коллоидные частицы. В главе об оптических свойствах раздробленных систем нами упоминалось о том, что наибольшую яркость опалесценции, вызываемой белым светом, дают

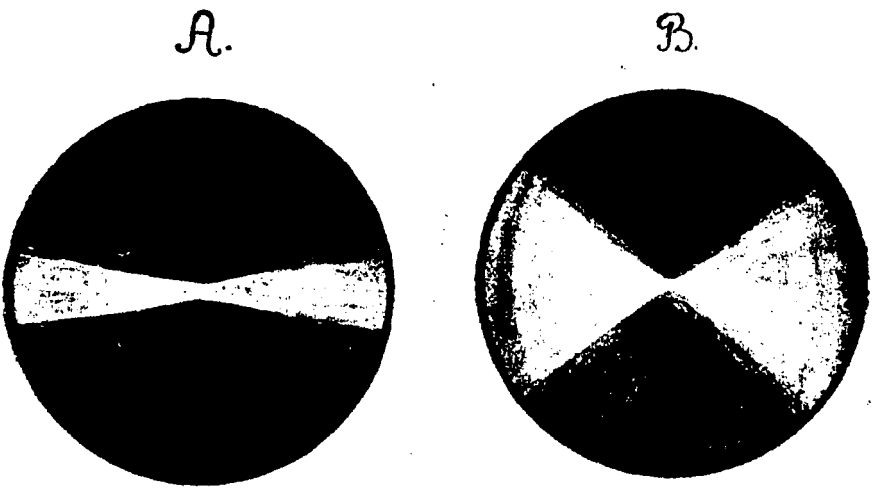

рис. 7.

системы, степень дисперсности которых определяется величиной частицы, лежащей в интервале между 10 и 100 μμ; как раз к этой области дисперсности принадлежат коллоидные си-

стемы, понятно поэтому, что ультрамикроскоп нашел свое исключительное и чрезвычайно плодотворное применение именно в области коллоидов. Поэтому прежде всего мы подробнее остановимся на описании метода ультрамикроскопического исследования[1]). Как уже было сказано, мы рассматриваем в ультрамикроскоп конус Тиндаля. Реально мы видим в аппарате темное поле и на нем светлую полосу, имеющую вид двух, соединенных вершинами конусов (рис. 7 *A* и *B*). В ультрамикроскопах старой конструкции светлая полоса имеет форму, соответствующую рисунку *A*, в новых аппаратах форма полосы иллюстрируется рисунком *B*. Эта светлая полоса состоит из отдельных блестящих точек. Но такая идеальная ультрамикроскопическая картина получается лишь при выполнении определенных условий. Прежде всего частичная концентрация коллоида должна быть очень незначительна, для того, чтобы расстояние между частицами было достаточно велико, во всяком случае значительно больше предела разрешающей силы микроскопа, иначе микроскоп перестанет различать отдельные блестящие точки и мы будем видеть лишь сплошь светящийся конус. Далее, частицы не должны быть меньше определенных размеров, так как в противном случае свет каждой отдельной частицы будет так слаб, что не в состоянии будет улавливаться ретиной глаза. Поэтому все слишком высокодисперсные золи будут представляться нам в виде сплошного, слабо светящегося конуса, а при малых концентрациях конус «не разрешаясь в отдельные частички» и совсем исчезнет. Однако частицы не должны быть и слишком велики, потому что в этом случае они будут видны не в форме точек, а в виде целого ряда концентрических диффракционных колец, чем опять-таки искажается общий вид наблюдаемого конуса (обычно такие большие частицы становятся видимыми и в обыкновенный микроскоп). Зигмонди пользуется следующей номенклатурой коллоидных частиц: все частицы, размеры которых лежат за пределами разрешающей силы обыкновенных микроскопов называются «ультрамикронами». Те из ультрамикронов, которые видны как отдельные точки в ультрамикроскопе именуются «субмикронами», а те, которые видны лишь, как светящийся конус—«амикронами». Золь, содержащий такие амикроны, называют амикроскопическим золем. Наконец, очень большую роль играет показатель преломления вещества коллоида: чем ближе величина этого показателя преломления к величине показателя преломления

---

[1]) Детальное описание ультрамикроскопа смотри в книге В. А. Наумова «Практическое введение в химию неорганических коллоидов» 1919 Москва.

дисперсионной среды, тем слабее будет тиндалевский эффект [1]) и тем труднее будет различить частицы такой системы под микроскопом. Поэтому тот предел величины частицы, при котором она из «субмикрона» превращается в «амикрон», т. е., делается невидимой в ультрамикроскоп, всецело зависит от показателя преломления данного коллоида. Так, напр., в золях желатины, крахмала и т. п. веществ с малым показателем преломления, только те частицы могут быть различаемы в виде отдельных точек, диаметр которых более 30 μμ, частицы же меньших размеров являются амикроскопическими. Наоборот, в золотых золях, в которых коллоидное вещество (металлическое золото) обладает чрезвычайно большим показателем преломления, амикроскопическая область начинается с весьма малых размеров: частицы в 10 μμ могут быть еще видимы в виде отдельных точек. Эти отдельные точки, как мы говорили, не дают нам никакого представления о величине и форме частицы и все же с помощью ультрамикроскопа размер частицы может быть определен. Для этого нам нужно иметь следующие экспериментальные данные: удельный вес δ коллоидного вещества, весовую концентрацию коллоида C и микроскопический об'ем V, рассматриваемый нами под микроскопом. В экспериментальном отношении самым трудным является выделение из конуса этого микроскопического об'ема V. Для этой цели и ставят на пути лучей экран с четырехугольной щелью, о которой мы говорили на стр. 29. Размеры этой щели точно известны, ее реальное изоб-

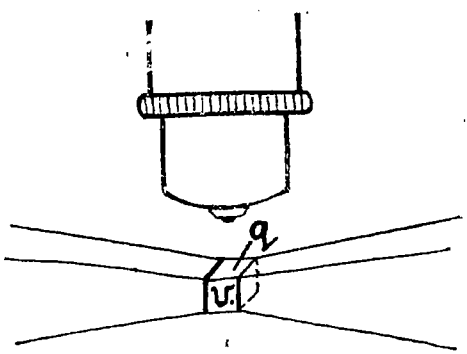

рис. 8.

ражение, уменьшенное в 36 раз, мы рассматриваем под микроскопом, если мы теперь отграничим в поле зрения определенную площадь q (рис. 8), то у нас имеются все размеры для

[1]) Это есть прямое следствие теории Рэлея. В формулу яркости опалесценции: $A = k \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 - 2n_2^2}\right)^2 \frac{v \cdot V^2}{\lambda^4}$ входит множитель $\left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 - 2n_2^2}\right)$ который обусловливает вышеназванные отношения, так как в нем n_1 и n_2 суть показатели преломления частицы и дисперс. среды.

определения об'ема V, того маленького кубика, который мы рассматриваем в микроскоп. Далее считают число частиц ν, находящихся в этом кубике. Теперь имеются все данные для вычисления размера частицы. Если ν число частиц в кубике, а V его об'ем, то

$$n = \frac{\nu}{V} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

будет число частиц в единице об'ема, т. е., частичная концентрация коллоида. Вес отдельной частицы m, очевидно, выразится отношением весовой концентрации C к частичной n, так что

$$m = \frac{C}{n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

если удельный вес вещества коллоида δ, то об'ем ее w, очевидно, будет

$$w = \frac{m}{\delta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

Зная об'ем легко перейти к линейным размерам частицы. Представляя ее в виде кубика с ребром l, имеем

$$l^3 = \frac{m}{\delta} = \frac{C}{n.\delta} = \frac{C.V}{\nu.\delta}$$

$$l = \sqrt[3]{\frac{C.V}{\nu.\delta}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

Величина l и есть линейный размер частицы. Если бы мы пожелали мыслить себе коллоидную частицу в виде шарика, то из тех же самых величин могли бы определить ее диаметр D.

$$D = 2\sqrt[3]{\frac{3.C.V}{4\pi.\nu.\delta}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (47)$$

Эти ультрамикроскопические определения степени дисперсности коллоида имеют все же до некоторой степени приближенный характер, во-первых—потому, что мы делаем допущение относительно кубической или шарообразной формы частицы, и во-вторых—потому, что один и тот же золь в большинстве случаев содержит частицы различных размеров, в нем имеются субмикроны и амикроны, наша же формула выведена в том расчете, что все частицы золя для нас видимы, т.-е. амикронов нет. Таким образом метод этот указывает верхний предел размеров частиц данного коллоида. Однако, до самого последнего времени других более точных методов не существовало. В 1916 году появились первые работы Дэбая и Шеррера[1]) открывшие не только совершенно новые

[1]) P. Debye u. Scherrer. Physikal. Ztschr **17** (1916) **19** 474 (1918).
P. Scherrer. Göttinger Nachrichten. Sitz. 26 Juli (1918).

перспективы в области определения степени дисперсности коллоидов, но и давшие возможность сделать весьма важные заключения относительно многих других физических констант коллоидных частиц. Метод Шеррера называется методом рентгенограмм. Работы только что начаты, но и сейчас результаты их чрезвычайно интересны, а в будущем они обещают быть еще интереснее и многозначительнее. Поэтому мы рассмотрим этот метод несколько подробнее. После открытия Рентгена, нашедшего, как известно, новый вид лучей, вопрос о природе их долгое время оставался открытым. Часть иследователей склонялась к мнению, что X—лучи являются такими же электромагнитными колебаниями, как и обыкновенный свет, другие же предполагали в них поток каких-либо частиц, подобно потоку электронов в катодных лучах. Вся трудность разрешения этого вопроса состояла в том, что попытки экспериментально доказать существование у рентгеновских лучей явления интерференции долгое время оставались безуспешными. В 1912 году физику Лауэ пришла в голову гениальная мысль употребить в качестве диффракционной решетки какой-либо кристалл. При этом он базировался на двух представлениях: во-первых—на общепринятом представлении о строении кристалла, по которому атомы, составляющие кристалл, расположены в нем правильными рядами и составляют таким образом мельчайшую решетку или сетку, и во-вторых—на представлении о рентгеновских лучах, как об электромагнитных колебаниях чрезвычайно малой длины волны 0,3—0,1 $\mu\mu$ (волны видимой части спектра имеют длину 700—400 $\mu\mu$). Именно благодаря этой короткости волн и не удавалось получить для них эффекта диффракции и интерференции с помощью обычных, даже самых мельчайших решеток. Кристаллическая же сетка, расстояния элементов которой имеют молекулярные размеры, как раз могла оказаться подходящей диффракционной решеткой для столь малых длин волн. Теоретические соображения Лауэ вполне оправдались. Это удачное совпадение теории и опыта имело огромное значение, как для теории рентгеновских лучей, так и для теории строения кристаллов. Теперь нельзя уже было сомневаться, что природа X—лучей тождественна с природой света, а с другой стороны, модифицируя опыт Лауэ, можно было определять действительные расстояния атомов в кристаллах. Этим с успехом занялись отец и сын Брэгги. Принцип их работы состоит в следующем. Предположим, что две световые волны распространяются по одному пути. Если эти волны проходят так, что вершины и ложбины их совпадают, тогда говорят, что обе волны находятся в одной фазе. В этом и только в этом случае амплитуда суммарного колебания достигает своего максимума, потому что здесь амплитуды обоих колебаний просто складываются. Во всех остальных слу-

чаях, когда гребни и ложбины накладывающихся волн не совпадают, т.-е., когда волны эти имеют разные фазы, их суммарный эффект или ослабевает или совершенно исчезает. Строение кристалла мы представляем себе в виде ряда плоскостей (рис. 9) расположенных на весьма малых (порядка 0,1 μμ) и равных,

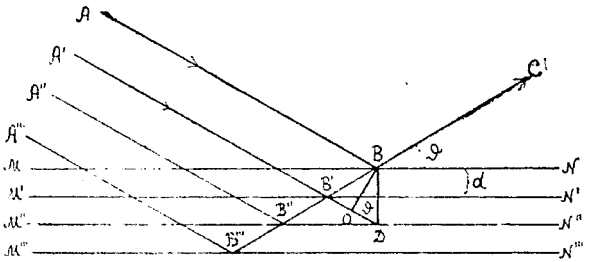

рис. 9

расстояниях друг от друга. Пусть будут эти плоскости изображены линиями MN, M_1N_1, M_2N_2 и т. д., и пусть ряд рентгеновских волн AB, $A'B'$, $A''B''$ и т. д., падает на эти поверхности, так что отражаясь они все идут по одному пути BC. Очевидно, что на этом общем пути волны будут налагаться друг на друга, а следовательно интерферировать. Разберем те условия, при которых интерференция волн может дать максимальный эффект. Волна A делает до точки B путь AB; волна A'—более длинный путь $A'B'B$. Для того чтобы интерферирующиеся в точке B волны оказались в одной фазе и дали бы максимальный эффект, необходимо, чтобы пути AB и $A'B'B$ разнились бы друг от друга или на одну длину волны или на несколько целых волн; иными словами, необходимо, чтобы

$$A'B'B - AB = n.\lambda \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48)$$

где n равно или единице или всякому целому числу. Опустим из точки B перпендикуляры на протяжение волны $A'B'$ и на линии M_1N_1, M_2N_2 изображающие проэкции плоскостей кристаллической решетки. Пусть будет расстояние между плоскостями d. Мы видим, что $\angle OBD = \angle CBN$, далее $\triangle BB'D$ равнобедренный, значит $BB' = B'D$ и путь $AB'B' = A'B'D$, с другой стороны AB, по построению равно $A'O$, поэтому

$$A'B'B - AB = A'B'D - A'O = OD \quad . \quad . \quad (49)$$

значит условие максимального эффекта интерференции отраженных лучей AB и $A'B'$ выразятся в равенстве

$$OD = n.\lambda$$

Но $OD = BD.\ \sin\vartheta = 2d.\ \sin\vartheta$, поэтому требуемое условие выразится в форме

$$n.\lambda = 2d.\ \sin.\ \vartheta. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50)$$

Следовательно все дело заключается в величине угла ϑ. При некоторой, совершенно определенной его величине пучек падающих на кристалл лучей отразится от него в виде одного луча с максимальной амплитудой и может быть уловлен на фотографическую пластинку. При малейшем отклонении от этой величины угла, отражение исчезает, потому что в кристалле отражающих плоскостей многие тысячи и среди этих тысяч для любой волны всегда найдется другая, ее уничтожающая. Таким образом, если мы на месте C поместим фотографическую пластинку и будем постепенно менять угол ϑ между направлением лучей и плоскостью кристалла, мы сначала достигнем такой его величины, когда

$$\lambda = 2d \sin \vartheta_1$$

В этот момент появится отраженный луч BC и даст след на фотографической пластинке. Поворачивая кристалл дальше, мы уничтожим отраженный луч, но потом достигнем снова угла ϑ_2, когда

$$2\lambda = 2d \sin\vartheta_2$$

и опять получим отраженный луч и его фотографию; за ним последует пустое пространство и вновь изображение, соответствующее ϑ_3, при котором

$$3\lambda = 2d \sin\vartheta_3$$

и т. д. Эти последовательные отражения при различных углах ϑ, сменяющиеся темными промежутками, называются отражениями первого, второго, третьего и т. д., порядка. Вот тот весьма простой принцип, на котором Брэгги построили все свои измерения. Измерения же эти касались или величины d, т. е. размеров кристаллической решетки при заранее известной величине λ, или наоборот, определения длин волн по известному уже кристаллу.

Для опытов Брэггов требовались кристаллы с хорошо образованными и не слишком мелкими плоскостями. Дебай и Шеррер сделали огромный шаг вперед. Исходя из теоретических рассуждений, на которых мы останавливаться не будем, они доказали, что вполне правильные фототрафиче-

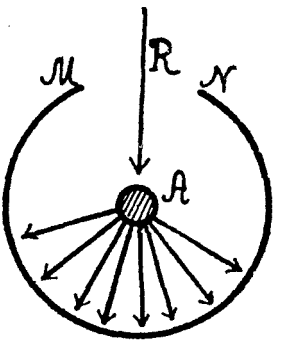

рис. 10.

ские изображения лучей, отраженных от плоскостей кристаллических решеток, можно получить рентгенографируя любой микро-кристаллический порошок. Для этого нужно лишь несколько модифицировать расположение опыта. Рис. 10 изображает это расположение сверху. Лучи K проходят через исследуемый порошок, спрессованный в небольшой цилиндрик A. Им они рассеиваются в виде конуса и улавливаются цилиндрически свернутой фотографической пленкой MN. На этой пленке получается изображение, имеющее следующий вид (рис. 11). Вокруг пустого центра лежат

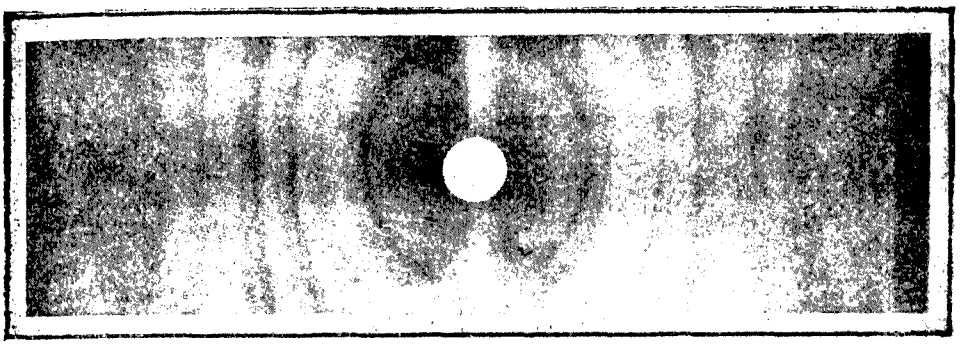

рис. 11

темные и светлые дуги. Этот, по внешности, весьма простой снимок необычайно богат содержанием. Он заключает в себе описание не только кристалла и размеров его решетки, но, что для нас особенно важно, и точные указания на средние линейные размеры отдельных кристалликов испытуемого микро—или даже ультрамикрокристаллического порошка. Чтобы высчитать все это из одного снимка нужно только точно измерить: 1) положение полос , 2) их интенсивность и 3) их ширину.

Трудно даже сейчас учесть ту огромную роль, которую должно сыграть открытие Дебая и Шеррера в области изучения строения материи вообще и строения коллоидов в частности. Как мы уже сказали, работы только что начаты, а между тем результаты, достигнутые в области изучения коллоидов, чрезвычайно важны. Прежде всего Шеррер мог, наконец, на основании несомненных экспериментальных данных ответить на вопрос, столь горячо дискутировавшийся фон Веймарном[1])—существуют ли аморфные твердые вещества. В свое время Тамман высказал мнение, что существует целый ряд веществ, обладающих всеми внешними механическими признаками твердого тела, но неимеющих кристаллической структуры; теоретически он рассматривал эти

[1]) Von Weimarn l.c. стр. 72.

тела, как переохлажденные жидкости и называл их «аморфными». Веймарн горячо оспаривал это положение, стараясь доказать, что аморфного состояния вообще нет, а те тела, которые мы называем аморфными, кажутся нам таковыми лишь потому, что состоят из кристалликов слишком малой величины. Свое воззрение он базировал на том факте, что многие (по мнению фон Веймарна все) тела, которые называются аморфными, при известных условиях опыта могут переходить в кристаллическое состояние. Из этого факта фон Веймарн делает вывод, что у материи вообще имеется тенденция к кристаллизации. (Он называет эту тенденцию «векторнальностью» свойств материи), а раз эта тенденция есть, значит аморфного состояния нет. Заключение явно не последовательное. Существование тенденции к кристаллизации совершенно не исключает вполне реального случая, когда эта тенденция, по тем или иным причинам, не могла осуществиться; и вот то состояние вещества, когда тенденция его к кристаллизации не осуществилась, а оно приобрело уже все свойства твердого тела, мы называем аморфным состоянием. Мы знаем, что все тела, даже и кристаллические, имеют, хотя бы минимальную, упругость пара, т. е. они выказывают тенденцию переходить в газообразное состояние. Следуя логике фон Веймарна мы должны сделать вывод, что раз у всех тел имеется тенденция к испарению, то твердого состояния нет, а есть только газообразное. Но кроме этой крайней прямолинейности, в оппозиции фон Веймарна против аморфных тел имелось несомненно и здоровое начало. Дело в том, что термин «аморфный» прилагался обычно ко всем веществам, не показывающим под микроскопом кристаллической структуры, а, значит, и ко всем коллоидным гелям. Здесь фон Веймарн был прав, когда сомневался в целесообразности такой терминологии. В самом деле, нет никаких оснований предполагать, что те частицы, которые лежат за пределами микроскопической видимости и форма которых также не может быть определена в ультрамикроскоп, не должны обладать и кристаллической структурой. Но нужно заметить, что теория фон Веймарна, лишенная своих крайних обобщений не представляет ничего принципиального нового. Зигмонди давно уже высказывал мысль, что его высокодисперсные золотые золи имеют кристаллическую структуру. Однако до работ Дебая и Шеррера все эти споры носили исключительно теоретический характер. Шеррер на своих рентгенограммах[1]) показал, что действительно многие тела, которые мы называем аморфными, имеют ультрамикрокристаллическую структуру, и в этом фон Веймарн оказался прав.

[1]) Более правильное, но более громоздкое название «рентгеноспектрограммы».

Но тот же Шеррер показал, что рядом с этими веществами имеются такие, как стекло, желатина и т. п., рентгенограммы которых показывают совершенно сплошное потемнение без малейших признаков интерференционных колец (рис. 12), т.-е. такие вещества, которые не имеют никакой кри-

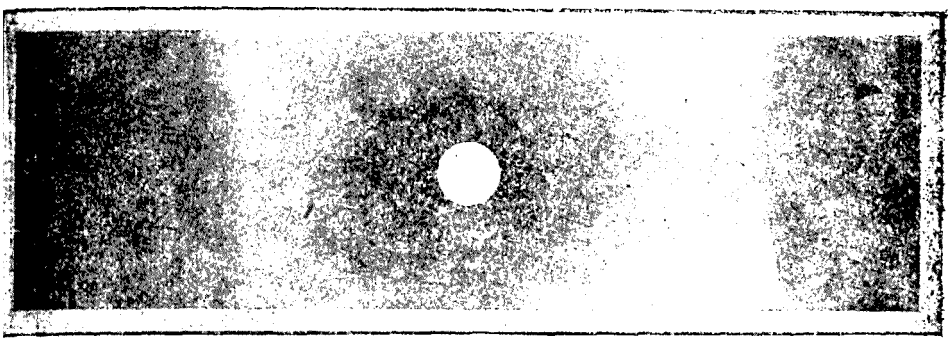

рис. 12.

сталлической структуры—за ними с полным правом должно остаться название аморфных тел. Здесь, значит, т. е. в самом своем принципе фон Веймарн не прав. Аморфные тела реально существуют, и их мы должны рассматривать именно так, как делал это Тамман, т.-е., как переохлажденные жидкости.

Но этим не исчерпываются результаты начатых Шеррером работ. Ему удалось для некоторых золей не только определить величину отдельных частиц, но измерить элементарные расстояния между атомами и отсюда уже высчитать число атомов в одной коллоидной частице. Результат этих измерений был чрезвычайно важен. Оказалось, что частицы, линейные размеры которых равны 1,86 $\mu\mu$ (т. е. близки уже к размерам молекулярным) и которые состоят всего лишь из **380** атомов, сохраняют еще точную структуру правильного кристалла, т.-е. обладают еще физическими плоскостями раздела. Работы Шеррера окончательно утвердили гетерогенный (многофазный) характер коллоидных систем. Здесь мы имеем экспериментальный ответ на поставленный нами на стр. 19 вопрос, где лежит предел минимальных размеров материи, когда статистические свойства вещества теряют свою силу. Очевидно этот предел лежит чрезвычайно глубоко, в области минимальных размеров, так как столь малые частицы обладают еще всеми свойствами отдельной твердой фазы, и может быть не было бы логической ошибкой предположить, что, при определенных благоприятных условиях в системе, предела этого и вовсе нет, т. е. что

и поверхность одной молекулы, может обладать свойствами аналогичными статистической поверхности, или другими словами, что могут быть случаи, когда и отдельные молекулы будут вести себя, как отдельные фазы. Очевидно возможность этих случаев дается условием абсолютной индифферентности молекул к окружающей их среде.

Сейчас же возникает вопрос. Совпадают ли размеры частиц, определяемые по Шерреру, с размерами, получающимися из ультрамикроскопических наблюдений. Для вполне определенного ответа на этот вопрос мы не имеем пока достаточного экспериментального материала. Те два препарата золота, которые исследовались Шеррером, дали результаты, совпадающие с определениями по другим методам. Но нужно заметить, что мы вовсе не должны непременно ожидать такого совпадения и вот почему. Как уже несколько раз говорилось в ультрамикроскопе мы лишь констатируем присутствие частицы, не имея возможности определить ее форму, а между тем частица эта может быть построена двояким образом: она может представлять из себя или один компактный кристаллик, или же аггрегат еще более мелких компактных кристалликов. Соответственно этим двум структурам частицы разделяются на «первичные» (компактные) и «вторичные» (аггрегатные). В ультрамикроскопическом методе мы определяем лишь общий, валовой размер частицы, независимо от того, представляет ли она из себя компактный кристалл или аггрегат. Наоборот способ Шеррера определяет размер лишь компактных кристаллов. Поэтому, если мы имеем дело с первичной, компактной частицей, то определения размеров ее по ультрамикроскопическому способу и на рентгенограмме, должны совпасть. Если же перед нами вторичная частица, состоящая из аггрегата более мелких компактных кристалликов, то определения эти не совпадут, потому что ультрамикроскоп покажет нам общий размер аггрегата, а рентгенограмма размер составляющих ее компактных кристалликов. Но именно из факта возможности совпадения и несовпадения этих двух способов измерения вытекает очень важное практическое следствие. Совпадение размеров указывает нам на то, что исследуемая нами коллоидная система, состоит преимущественно из первичных частиц, а несовпадение говорит за то, что наш коллоид построен из частиц вторичных. Уметь же различать эти два случая очень важно, так как в зависимости от компактного или аггрегатного строения частиц свойства золя существенно меняются.

В большинстве случаев мы до сих пор приписывали коллоидным частицам шаровидную форму. Ясно, что это далеко не всегда будет соответствовать действительности, раз частички имеют кристаллическое строение. Опыт вполне подтверждает этот вывод. Гидрозоли вольфрамовой кислоты, гид-

рата окиси железа и особенно пятиокиси ванадия показывают двойное лучепреломление, если их наблюдают через поляризационный прибор в текущем состоянии. Этот оптический эффект возможен лишь в том случае, если отдельные частицы коллоида имеют форму не шариков, а палочек, которые, под действием упорядочивающей силы течения жидкости, становятся параллельно друг другу. Если это так, то мы должны наблюдать двойное лучепреломление вышеназванных коллоидов во всех тех случаях, когда какая-либо внешняя сила заставит их частицы стать параллельно одна другой. И действительно все эти золи делаются дву-преломляющими при пропускании через них электрического тока или при помещении их в магнитное поле. Таким образом благодаря двойному лучепреломлению мы можем составить себе представление о форме коллоидных частичек, а косвенным образом и о их кристаллическом строении.

Кинетические свойства коллоидов. *Осмотическое давление.* Если сама кинетическая теория получила свое экспериментальное подтверждение лишь благодаря изучению броуновского движения на коллоидах, то очевидно к ним должны быть в полной мере применимы все постулаты этой кинетической теории, а в том числе и постулат об осмотическом давлении, как явлении идентичном с давлением газовым. Это вполне правильное теоретическое заключение, практически испытывает очень большие ограничения. Правда у лиофобных (неустойчивых) коллоидов мы не должны бы были встретиться с теми осложнениями, которые имеются на лицо у концентрированных истинных растворов потому, во-первых, что взаимодействия коллоидных частичек с дисперсионной средой у этих систем чрезвычайно мало выражено, а во-вторых потому, что системы эти, в силу своей малой устойчивости, могут быть исследуемы лишь в очень низких концентрациях, но в силу именно этих двух последних обстоятельств (малой устойчивости и малой концентрации) измерение осмотического давления в этих системах становится практически почти невозможным. Не нужно забывать, что величина осмотического давления определяется не столько весовой, сколько частичной концентрацией системы (т. е. количеством частиц n в единице об'ема).

Это количество при практически достижимых концентрациях лиофобных коллоидов чрезвычайно мало. В лучшем случае весовая концентрация лиофобного золя достигает 0,7—0,8%. Небольшое вычисление покажет нам, какого порядка величины осмотического давления должны мы ожидать от такой системы. Допустим, что у нас имеется золь сернистого мышьяка (As_2S_3), весовая концентрация которого c=0,746%, а диаметр частиц 20$\mu\mu$. Принимая в рассчет

удельный вес сернистого мышьяка $d=2,8$, мы легко можем вычислить количество частиц n такого золя в 1 кб. см. по формуле

$$n=\frac{C'}{{}^4/_3\pi.\ r^3\ \delta} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (51)$$

где r радиус частицы, следовательно ${}^4/_3\pi r^3$—об'ем, ${}^4/_3\pi r^3\delta$—вес одной частицы, а C'—весовое количество вещества в одном кб. см. В нашем примере

$$C'=746.10^{-5};\quad r=10\mu\mu=10^{-6}\ \text{см.};\ \delta=2,8$$

Подставляя эти величины в формулу, получим частичную концентрацию нашего коллоида

$$n=6,36.10^{14} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (52)$$

количество ν молекул идеального газа в 1 кб. см. при давлении в 760 мм. и температуре 0°, равно

$$\nu=2,69.10^{19} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (53)$$

По кинетической теории давление пропорционально числу молекул или частиц, находящихся в единице об'ема, следовательно между осмотическим давлением p_1 исследуемого золя и газовым давлением p_0 будет существовать такое отношение

$$\frac{p_1}{p_0}=\frac{n}{\nu} \quad \text{или} \quad p_1=p_0\ \frac{n}{\nu} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (54)$$

Подставляя числовые значения p_0, n, и ν в нашу формулу, имеем

$$p_1=760\,\frac{6,36.10^{14}}{2,69.10^{19}}$$

откуда осмотическое давление коллоида $p_1=0,018$ мм. ртутного или 0,245 мм. водяного столба. Очевидно, что практически оно не может быть констатировано. Тем более безуспешны должны быть попытки определить изменения точек замерзания и кипения лиофобного золя, так как эти методы гораздо менее чувствительны нежели методы измерения осмотического давления. Осмотическое давление в 0,012 атм., измеряемое 9,1 мм. ртутного (123,7 мм. водяного) столба, вызывает понижение точки замерзания водного раствора всего лишь на 0,001 градуса. И тем не менее попытки определения, как осмотического давления лиофобных золей, так и вызываемых ими смещений точек замерзания и кипения делались и делаются и до сих пор, однако к какому либо определенному результату они не привели. Эта неопределенность результата заключалась или в том, что давление оказывалось бо́льшим, чем того требовала теория, или же в непостоянстве самого давления: оно менялось иногда само собою, при хранении коллоида, а иногда

ассимптотически приближалось к нулю по мере очищения его диализом от электролитов и других кристаллоидов. Ясно, что причина всех этих несогласованностей опытных результатов лежит в тех посторонних осложняющих обстоятельствах, которые сопровождают явление осмоса в коллоидных системах. Прежде чем коснуться более подробно этих осложняющих факторов, скажем несколько слов об измерении осмотического давления у систем противоположного типа, т. е. у лиофильных золей. Здесь условия опыта более благоприятны уже потому, что можно работать с достаточно высокими концентрациями, не боясь коагуляции коллоида, кроме того, лиофильные золи в большинстве случаев обладают наименьшим размером частиц, что обусловливает в свою очередь их бо́льшую частичную концентрацию. В силу этого измерения осмотического давления лиофильных золей производились гораздо чаще и с бо́льшим успехом, нежели золей лиофобных. Так напр., 5,27% раствор гемоглобина дал вполне определенное осмотическое давление в 58,5 мм. ртутного столба при $t=10^0$ C. Из этих данных мы можем вычислить или непосредственно диаметр частицы или сначала молекулярный вес, а потом, подыскав соответствующую этому весу химическую формулу данного соединения и вычислив по этой формуле его молекулярный об'ем $V_м$ определить по формуле Рейнганума

$$D = 0{,}882.10^{-8}\sqrt[3]{V_м} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (55)$$

диаметр частицы D.

Первый путь непосредственного определения размеров частицы из величины осмотического давления p является задачей обратной той, которую мы разрешили на предыдущей странице. Количество частиц в единице об'ема n дается отношением

$$n = \nu \frac{p_1}{p_0} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (56)$$

Зная n нетрудно определить уже и радиус частицы r по формуле

$$r = \sqrt[3]{\frac{C'}{4/3\pi.n.\delta}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (57)$$

где все буквы имеют тоже значение, что и в формуле (51).

Все эти действия вместе с учетом температуры t, при которой производятся определения p, можно соединить в одном уравнении

$$r = \sqrt[3]{\frac{3.C'.760\,(1+\alpha t)}{4\pi.\nu.p_1\delta}} \quad . \; . \; . \; . \; (58)$$

Единственно сомнительной величиной является здесь, конечно, плотность δ, экстраполировать значение которой в

область ультрамикроскопическую не совсем правомерно. Но та же степень неопределенности заключается и в формуле Рейнганума, так как в нее входит молекулярный об'ем, определяемый обычно из химической формулы вещества по Копповским константам; выбор же этих последних значительно произволен. Что касается определения самого молекулярного веса M по осмотическому давлению p, то он вычисляется по обычной формуле

$$M = \frac{22{,}41 \cdot (1 + 0{,}00366t) \cdot 760 \cdot C}{p_1} \quad . \quad . \quad . \quad (59)$$

где t—температура опыта и C—концентрация вещества на литр. Оба пути ведут приблизительно к одной и той же величине диаметра частицы D=2,3—2,5 μμ. Определенный таким способом молекулярный вес равнялся 15849, а на основании химических функций гемоглобина тот же вес был определен в 16666, числа, как видно близкие друг к другу и доказывающие применимость в данном случае метода осмотического давления к определению, как величины частицы, так и молекулярного веса коллоида. Позже в этом же направлении работал Бильтц[1]), определявший молекулярный вес различных сортов желатины; результаты этих определений даны в таблице № 4.

Таблица № 4.

СОРТА ЖЕЛАТИНЫ.	Молекулярный вес.
Очищена по Мёрперу . . .	5000
» по Садикову . .	11000
» по Фаусту . . .	15000
» по Горголевскому	18000 (до 31000)
Фабрикат для фотогр. пластинок	10900

Числа, показывающие величину молекулярных весов, имеют значения во всяком случае близкие к истине. Однако относительно молекулярного веса коллоида нужно сделать следующее общее замечание. Говорить о молекулярном весе какого-нибудь коллоидного вещества имеет смысл лишь в том единственном и очень редком случае, когда имеется уверенность, что те его частицы, которые мы рассматриваем как отдельные молекулы, являются действительно отдельными его молекулами. Эти редкие случаи отно-

[1]) Biltz; Zeitschrift f. physik. Ch. **73** 481 (1910) **77** 91 (1911) и особенно **91** 705, 721 (1916).

сятся к высокомолекулярным веществам и при том таким, для которых химическая формула более или менее известна (напр., гемоглобин и некоторые искусственные краски). Эти условия, как мы видели, выполнены для гемоглобина; возможно, что они близки к выполнению для некоторых достаточно разведенных растворов желатины. Но по всей вероятности этими двумя, тремя примерами придется и ограничиться, потому что в огромном большинстве случаев размеры коллоидных частиц далеко превосходят размеры молекул коллоидного вещества; к тому же эти размеры могут быть чрезвычайно разнообразны в зависимости от приготовления коллоида, температуры, посторонних примесей и т. п., поэтому мы раз навсегда должны оставить мысль о целесообразности применения понятия молекулярного веса в области коллоидных систем. Это понятие все целиком относится к системам молекулярной степени дисперсности, а в коллоидах ему просто нет места. Поэтому в последующем изложении мы никогда не будем говорить о молярной концентрации коллоида, а всегда будем относить эту концентрацию или к весовому количеству, или к числу частиц в единице об'ема.

Однако, как мы видели, осмотическое давление дает нам представление не только о молекулярном весе, но и о размерах частиц и следовало бы ожидать, что исследования в этом направлении будут более удачны у лиофильных золей нежели у лиофобных. К сожалению нужно сказать, что результаты этих исследований не оправдывают затраченной на них энергии. Причины те же, что и у лиофобных золей: необычайное изобилие побочных процессов, затемняющих истинную картину явления. Все эти побочные процессы неразрывно связаны с двумя характерными свойствами всех коллоидных систем: с необычайно легкой изменчивостью величины частицы и с тем огромным упорством, с которым коллоидные системы удерживают в себе кристаллоидные примеси. Что касается причин изменчивости структуры и величины коллоидных частиц, то этот вопрос мы разберем подробнее, когда будем говорить об общей динамике коллоидного состояния. Теперь же нас интересует, главным образом, связь между величиной частицы, как некоторой произвольной переменной и величиной давления, как ее функцией. Мы видели, что давление p пропорционально частичной концентрации n.

Представим себе, что в нашей системе при неизменной весовой концентрации изменяется величина частиц. Это может происходить только таким образом, что частицы или аггрегируются в более крупные комплексы (уменьшение степени дисперсности) или диспергируются на более мелкие элементы (увеличение степени дисперсности). Несомненно, что при этом изменяется и число частиц n в еди-

нице об'ема (частичная концентрация), а следовательно, и пропорциональная ему величина осмотического давления p. Пусть в первоначальном золе количество вещества в единице об'ема было C, давление p_1, число частиц n_1 и радиус их r_1, а в золе, изменившем степень своей дисперсности, эти величины сделались p_2, n_2 и r_2. Количество C осталось, конечно, тем же, так как общая весовая концентрация системы не изменилась. В виду пропорциональности частичной концентрации и давления имеем

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (60)$$

С другой стороны, пользуясь, уже выведенной нами на стр. 84 формулой (51), мы можем выразить n через r

$$n_1 = \frac{C}{4/3\,\pi.\delta.r_1^3} \quad \text{и} \quad n_2 = \frac{C}{4/3\,\pi.\delta.r_2^3}$$

Вставляя эти значения n в равенство (60), имеем

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (61)$$

т. е. при изменении степени дисперсности коллоида осмотическое давление изменяется обратно пропорционально кубу радиуса частицы. Отсюда видно, как непостоянно должно быть осмотическое давление коллоидных систем при легкой изменчивости размеров их частиц. И действительно, самым большим затруднением в осмотических работах над коллоидами является неустойчивость величины давления. С другой стороны, благодаря такому потенцированному отношению между радиусом частицы и осмотическим давлением, это последнее должно являться чрезвычайно чувствительным индикатором на малейшие изменения в размерах частиц коллоида. Это последнее обстоятельство к сожалению до сих пор слишком мало было использовано в экспериментальных работах. Нередко в руководствах коллоидной химии указывается на зависимость осмотического давления от степени дисперсности коллоида, как на характерное и принципиально новое свойство этих систем, неимеющее места в истинных растворах и связанное каким-то образом именно с коллоидным состоянием материи. Это конечно не верно, так как выведенные нами закономерности базируются на универсальной молекулярно-кинетической теории и имеют также совершенно общий характер, и если в истинном растворе будет происходить ассоциация или диссоциация молекул, то конечно будет меняться и степень дисперсности, а вместе с нею и в строгой зависимости от всех этих изменений будет увеличиваться или уменьшаться и осмотическое давление. Значит никакой принципиальной противоположности между

коллоидами и истинными растворами, с точки зрения молекулярно-кинетической теории, нет и не может быть.

Разница между двумя этими классами раздробленных систем и очень глубокая и принципиальная разница начинается лишь там, где вступают в свои права процессы, осложняющие и затемняющие явление осмоса. Одним из главных усложняющих обстоятельств является, как мы уже сказали, та легкость, с которою изменяется сама степень дисперсности коллоида и при том часто меняется необратимо. Такой легкой изменчивости степени дисперсности в истинных растворах мы в общем не наблюдаем. А если она и появляется, как напр., при электролитической диссоциации, то легко учитывается на основании законов химического равновесия. Вторым осложняющим обстоятельством является постоянная примесь к коллоиду растворенных веществ. Эти вещества, как мы знаем, могут быть удалены диализом: при этом однако диализ удаляет лишь главную часть кристаллоида, оставшаяся же небольшая часть чрезвычайно упорно удерживается веществом коллоида. Обычно этот остаток очень мал, но в отношении точности определения осмотического давления, которое у коллоидов уже само по себе чрезвычайно мало, это ничтожная примесь кристаллоидного вещества может оказаться весьма вредной, фальсифицируя присущим ей осмотическим давлением давление чистого коллоида. Поэтому ее пытались удалить особенно долгим диализом, при этом в большинстве случаев давление падало до нуля. Однако ни в одном случае нельзя было с уверенностью сказать, произошло ли это падение давления оттого, что получился абсолютно чистый коллоид, или же оттого, что по мере хода диализа и обеднения коллоида кристаллоидными веществами дисперсность его уменьшилась. Таким образом определение осмотического давления коллоида против чистой воды не дает надежных результатов. Поэтому Мальфитано и Дюкло, а также и другие последователи пытались определить осмотическое давление коллоида не против чистой воды, а против его собственного «ультрафильтрата»[1]). Мысль Дюкло ясна: ультрафильтрат должен содержать кристаллоиды в той же концентрации, что и золь оставшийся в ультрафильтрационном мешке, если это так, то растворы в осмотической ячейке и вне ее будут изотоничны по отношению к кристаллоидам, а стало быть кристаллоидное давление будет отсутствовать, и мы будем определять истинное осмотическое давление коллоида. Опыт не подтвердил этих ожиданий. После-

---

[1]) Ультрафильтратом называется та жидкость, которая получается при фильтровании коллоида под известным давлением через диализационную перепонку. Можно думать, что жидкость эта содержит кристаллоиды, сопутствующие коллоиду, но не содержит коллоидных частиц.

дования Дюкло, произведенные им над золями гидрата окиси железа, тория, над цианидом меди, а также над коллоидными растворами гуммиарабика и карамели дали неожиданный результат, оказалось, что во всех этих случаях осмотическое давление, во-первых, слишком велико сравнительно с ожидаемым по теории, во-вторых, оно возрастало не пропорционально весовой концентрации коллоида, а скорее ее. Другие исследователи, пользуясь тем же методом, но работая отчасти с теми же, отчасти с другими коллоидами, получили как раз обратные результаты: у них осмотическое давление росло медленнее, нежели концентрация. И нужно сказать, что такое поведение коллоидов гораздо чаще наблюдается, нежели констатированное в опытах Дюкло. Разобраться во всех этих противоречивых данных пока не представляется возможности. Но один вывод несомненен: поскольку коллоиды представляют из себя раздробленные системы с частицами, совершающими броуновское движение, постольку им должно быть присуще, хотя бы и малое, но все же реальное осмотическое давление. На этот чисто кинетический процесс накладывается целый ряд посторонних и весьма сложных процессов, связанных с одной стороны с изменчивостью коллоидной дисперсности, а с другой, с совершенно специфическим отношением между чистым веществом коллоида и неизменно ему сопутствующими кристаллоидными веществами, отношением, причину которого нужно искать во второй характеристике коллоидов— в их многофазности (гетерогенности).

Диффузия. Второй областью исследований, связанных с кинетическими свойствами коллоидных систем, являются исследования процессов диффузии в этих системах. Несмотря на очень малую величину скорости диффузии у коллоидов, существует много работ, посвященных изучению этого процесса в золях. Некоторые работы имели целью определить из коэффициента диффузии молекулярный вес данного коллоида, другие были направлены на определение радиуса частицы и наконец третьи производились с целью оправдать молекулярно-кинетическое понимание коллоидных систем. Что касается определения молекулярного веса, то мы уже видели (стр. 44), что теоретически это вполне мыслимо; но мало этого, та же теория указывает, что применение законов диффузии для вычисления молекулярного веса частиц той или иной раздробленной системы, должно дать наиболее точные результаты, как раз в области коллоидной степени дисперсности. Это и понятно. Наши выводы мы строим в предположении, что между радиусом частицы и сопротивлением внутреннего трения среды существуют вполне определенные отношения; это предположение безусловно верное в области частиц микро и ультрамикродис-

персных делается проблематичным, когда мы переходим к молекулам. И действительно работы Герцога, о которых шла речь на стр. 44, дали результаты наиболее хорошо совпадающие с теорией для тех растворов, которые содержали высокомолекулярные вещества, т. е. хотя и были молекулярно-дисперсны, но молекулы их были достаточно крупных размеров. Попытки применить диффузионный метод к определению молекулярных весов малой величины (мочевина, спирты и т. п.) дали большие отклонения от теоретически требуемых величин. Если это так, то действительно можно было ожидать, что диффузионный способ в применении к коллоидам даст наиболее надежные результаты. В числе веществ, исследованных Герцогом и помещенных в таблице № 1 на стр. 44, находится и один коллоид, именно белок. Для него диффузионный способ дает молекулярный вес 73000; относительно целесообразности применения понятия молекулярного веса к коллоидным системам мы уже говорили на стр. 86. Эта величина остается фиктивной величиной, да еще кроме того недоступной экспериментальной проверке. Гораздо интереснее определение радиуса или диаметра частицы, величины вполне реальной. Герцог определил для белка и эту величину и получил размер диаметра в 2 86 μμ—величина весьма вероятная и хорошо совпадающая со всеми остальными свойствами этого коллоида. Если мы сравним диффузионный способ определения степени дисперсности коллоидов со способом осмотическим, то конечно должны будем признать за первым способом огромные преимущества сравнительно со вторым. Прежде всего диффузия коллоидов хотя и очень медленна (так что измерения могут тянуться недели и даже месяцы), но все же поддается измерению, потом, как мы знаем, скорость диффузии обратно пропорциональна радиусу частицы, а величина осмотического давления показывает ту же пропорциональность, но возведенную в куб. Так что, если благодаря уменьшению степени дисперсности, скорость диффузии убывает, положим в 3 раза, осмотическое давление падает при тех же условиях в 27 раз. Таким образом непостоянство степени коллоидного раздробления далеко не так вредно отражается на экспериментальном определении коэффициента диффузии, как на определении величины осмотического давления. Что касается примесей кристаллоидов, всегда имеющихся в коллоидных растворах, то, как мы видели, они сильно маскируют осмотическое давление чистого коллоида. Теоретически, присутствие этих примесей совсем не должно влиять на величину скорости диффузии коллоидной системы. Дело в том, что влияние примеси кристаллоидов на осмотическое давление легко предвидится теорией. Измеряя осмотическое давление, мы меряем суммарный эффект отдельных парциальных давлений

всех распределенных в данной системе веществ. Поэтому, если в нашей системе имеется коллоид, со своим парциальным осмотическим давлением p_1 и кристаллоид с парциальным давлением p_2, и мы не примем специальных мер, чтобы исключить из опыта это второе кристаллоидное давление, мы будем измерять не истинное давление коллоида p_1, а величину большую, именно некоторое P равное сумме $p_1 + p_2$. В процессе диффузии дело обстоит как раз наоборот: основное положение кинетической теории говорит, что сколько бы раздробленных компонентов не находилось в системе, каждый из них находится там со своим парциальным давлением совершенно независимо от другого. Поэтому, рассматривая процесс диффузии, как результат исключительно кинетической энергии частиц, мы должны утверждать, что в системе, состоящей из нескольких раздробленных компонентов, диффузия каждого из них должна итти со скоростью совершенно независимой от присутствия других компонентов, поскольку, конечно, эти компоненты не влияют существенно на изменение внутреннего трения системы и поскольку в процесс диффузии не вливается влияние посторонних сил, химических и особенно электрических. Теоретические предпосылки несомненно верны, но экспериментальные наблюдения над коллоидами дают иногда и иные результаты. Очень часто наблюдалось замедляющее влияние на диффузию коллоидов от примешанных к ним электролитов. Но были наблюдения и обратного характера: иногда коллоидная диффузия от примеси электролитов ускорялась. Если замедление диффузии находило себе весьма простое об'яснение в том, что электролиты понижают степень дисперсности коллоида, а через это влияют и на скорость его диффузии, то для об'яснения ускоряющего действия электролитов на диффузию коллоидов сколько-нибудь приемлемой теории дано не было. Некоторые авторы (Во. Оствальд, Кассуто и, прежде, Фрейндлих) об'ясняли это ускорение просто тем, что «быстро диффуидирующие частицы кристаллоида увлекали с собою и коллоидные частицы». Это об'яснение с кинетической точки зрения в основе своей неправильно, потому что противоречит вышеприведенному постулату о принципиальной независимости парциальных осмотических давлений, а следовательно и отдельных скоростей диффузии компонентов смеси. Кроме того, это об'яснение излишне, потому что у нас имеется два правомерных логических пути для истолкования этого явления. Во первых, как мы увидим дальше, электролиты (а с ними, к сожалению, исключительно и производились опыты) способны не только коагулировать золь но иногда и диспергировать, т. е. повышать степень его дисперсности, а повышение степени дисперсности, как мы знаем, повышает и скорость диффузии. Но если бы в каком-либо слу-

чае и нельзя было констатировать изменения величины частиц, то уже тот факт, что в ускорении диффузии принимают участие электролиты, сам по себе об'ясняет явление. В самом деле, очень многие коллоиды, как мы знаем, заряжены отрицательно или положительно, а позже мы увидим, что в присутствии электролитов почти что все и электронейтральные коллоиды приобретают тот или иной заряд; электролиты, в свою очередь, также распадаются на ионы. Такие электрически не нейтральные компоненты не могут уже диффундировать независимо друг от друга, потому что между ними будут развиваться электростатические силы, которые непременно будут изменять среднюю скорость частиц каждого заряженного компонента. Здесь, значит, фактором, изменяющим скорость диффузии, является новая сила, чуждая кинетической теории, сила электростатического поля. Надо заметить, что вмешательство этой силы в диффузию не представляет ничего нового. Нернстом в свое время [1]) была дана математическая теория диффузии смеси электролитов, которая учитывала не только кинетическую энергию ионов (их истинное осмотическое давление), но и их электростатическое взаимодействие. Теория эта вполне подтверждена экспериментом. Поэтому было бы весьма желательным попытаться применить теорию Нернста к диффузии коллоидов, содержащих примеси электролитов. Это было бы во всяком случае логичнее, чем делать предположения принципиально несогласные с основами молекулярно-кинетической теории. Однако вопрос гораздо более осложнился бы, если бы влияние на скорость диффузии коллоидов было констатировано не только у электролитов, но и у электрически нейтральных кристаллоидов. Здесь уже нельзя было бы сослаться на электростатические силы, а нужно было бы искать каких-либо иных сил, напр. сил поверхностной энергии, о которой речь будет ниже. К сожалению в этом направлении нет никаких исследований, точно также, как и нет исследований взаимной диффузии двух электрически нейтральных кристаллоидов [2]).

Кинетическая устойчивость. Последним вопросом, связанным с молекулярно-кинетическими свойствами коллоидных систем, является вопрос о кинетической устойчивости коллоидов. Ответ на него ясен. Кинетическая устойчивость коллоидов характеризуется той толщиной слоя, какую должны занять коллоидные частицы под действием силы тяже-

---

[1]) Nernst. Zeitchr. f. phsk. Ch. 2 613 (1888).

[2]) Обстоятельством, затемняющим явление диффузии коллоидов в смеси с молекуляряо растворенными веществами, является еще так назыв. «барофорез»—процесс, о котором подробнее будет сказано ниже.

сти. В качестве характерной толщины слоя мы можем взять ту, на которой частичная концентрация коллоида падает или вдвое или в какое-либо иное определенное число раз. Вычисление производится по формуле (42) стр. 52. Но так как коллоидные частицы являются в большинстве случаев образованиями значительно более крупными нежели молекулы дисперсионной среды, то здесь приходится уже принимать во внимание убыль истинного веса частицы, взвешенной в жидкости, в силу архимедовского гидростатического давления. Если учесть это обстоятельство, то гипсометрическая формула примет вид [1])

$$2{,}3 \log \frac{n_0}{n_h} = \frac{N}{RT} \cdot q \left(1 - \frac{d}{D}\right) g.h \quad . . (62)$$

где d есть плотность частицы, а D—плотность дисперсионной среды.

Ниже мы приводим расширенную таблицу № 3 стран. 57. В нее включены вычисления слоев для коллоидных систем различной степени дисперсности.

Таблица № 5.

РАЗДРОБЛЕННОЕ ВЕЩЕСТВО.	Степень раздробленности. (Диаметр частицы).	Высота, на которой частичная концентр. убывает в 2 раза.	Высота, на которой частичная концентр. убывает в 100 000 раз
Кислород	0,27 μμ	500000 см. (5 килом.)	10000000 см. (100 килом.)
Амикроскоп. золь золота . . .	1,86 »	215 см.	4300 см.
Ультрамикроскоп. золь золота.	8,35 »	2,5 »	50 »
Крупно-дисперсн. золь золота	186 »	2.10^{-5} » (0,2μ)	4.10^{-4} » (4μ.)
Суспензия гуммигута (Перен)	212 »	3.10^{-5} » (30μ)	6.10^{-2} » (600μ)

Из этой таблицы мы видим, что коллоиды с такими тяжелыми частицами, как золото, при размерах в 1,86 μμ должны были бы считаться практически кинетически неустой-

[1]) Само собою разумеется, что для микрораздробленных систем, с которыми работал Перрен, эта корректура имеет еще большие основания.

чивыми, потому что толщина всего занимаемого ими слоя высчитывается в микронах. Но и на более мелких и даже амикроскопических золотых золях мы должны были бы иметь возможность проверить гипсометрический закон, потому что для этих последних высота, на которой концентрация падает вдвое, не должна была бы превышать 2.5 сантиметров. Коллоидная практика, как будто, противоречит сделанным нами выводам, потому что огромное большинство коллоидов обладают частицами таких размеров, что теоретически они должны были бы под действием силы тяжести сжаться в слой, толщина которого измеряется долями сантиметра. И однако все эти коллоиды сохраняются в любом об'еме дисперсионной среды без всяких признаков образования слоя. Происходит это потому, что в виду малого веса отдельной частицы коллоида, ей приходится преодолевать относительно огромное сопротивление трения, а потому оседание ее под действием сил тяжести должно итти чрезвычайно медленно. Не трудно подсчитать, что частица золота диаметром в 20 $\mu\mu$ будет падать в дисперсионной среде со скоростью 0,4 $\mu\mu$ в секунду, следовательно 20 см. она пройдет в 14 лет. Столь долгое время коллоид ни разу не подвергался специальному исследованию; кроме того, редкий коллоид мог бы выдержать такое долгое время, не подвергаясь изменению и не изменяя постепенно своих первоначальных свойств. Однако были случаи, когда коллоиды хранились несколько лет и не показывали никаких признаков оседания под действием земного тяготения, но нужно сказать, что эти случаи не исследовались специально с рассматриваемой здесь точки зрения; сосуды с препаратами не оставались все время в абсолютном покое, их брали в руки, встряхивали и т. п., а все это, конечно, нарушало правильный ход гипсометрического распределения коллоида.

СВОЙСТВА КОЛЛОИДОВ, ЯВЛЯЮЩИЕСЯ ФУНКЦИЕЙ ИХ МНОГОФАЗНОСТИ.

Поверхность коллоидов. Если коллоидная система есть гетерогенная, т. е. многофазная система, то очевидно дисперсная фаза отделена в ней физической поверхностью раздела от дисперсионной среды. Не трудно показать, что в виду высокой степени дисперсности коллоидов эта поверхность раздела приобретает в ней особо важное значение. Введем новое понятие «удельной поверхности». Математически удельная поверхность σ выражается отношением поверхности S данного тела к занимаемому им об'ему V; следовательно $\sigma = \frac{S}{V}$ . . . . . (63)

Не трудно убедиться, что эта величина по мере увеличения степени дисперсности системы чрезвычайно быстро растет. Возьмем конкретный пример. Если у нас имеется тело кубической формы со стороною ребра λ, то его объем $V=\lambda^3$, а общая поверхность $S = 6.\lambda^2$; удельная поверхность

$$\sigma = \frac{6.\lambda^2}{\lambda^3} = 6.\frac{1}{\lambda}, \quad \ldots\ldots\ldots (64)$$

т. е. удельная поверхность обратно пропорциональна линейным размерам тела.

Таким образом для кубика с длиною ребра в 1 см. $\sigma = 6$. А если мы этот кубик разобьем на элементарные кубики, каждый с ребром в 1 микрон, т. е. уменьшим длину ребра первоначального кубика в 10000 раз, то σ будет равна 60000.

Не трудно вывести выражение и для суммарной поверхности вещества при его раздроблении. Эта общая поверхность S равна поверхности s каждой отдельной частицы, умноженной на число частиц n, т. е.

$$S = s.n. \quad \ldots\ldots\ldots (65)$$

Пусть мы имеем куб с ребром λ_1 его поверхность

$$s_1 = 6.\lambda_1^2 \quad \ldots\ldots\ldots (66)$$

Мы разобьем его на кубики с ребрами λ_2, при чем λ_2 в a раз меньше λ_1 т. е.

$$\lambda_2 = \frac{\lambda_1}{a} \quad \ldots\ldots\ldots (67)$$

Количество полученных таким образом кубиков будет $n=a^3$, так как на каждом ребре укладываются по a кубиков. Поверхность каждого маленького кубика

$$S_2 = 6\lambda_2^2 = 6\,\frac{\lambda_1^2}{a^2} \quad \ldots\ldots (68)$$

Суммарная поверхность всей раздробленной системы

$$\Sigma_2 = s_2.n = 6\,\frac{\lambda_1^2}{a^2}.a^3 = 6\lambda_1^2.a$$

$$\Sigma = s_1.a \quad \ldots\ldots\ldots (69)$$

Значит суммарная поверхность, получающаяся при дроблении системы, равна поверхности исходного кубика, умноженной на отношение линейных размеров этого кубика к раз-

мерам вновь полученных кубиков. В нижеследующей таблице дана общая сводка роста числа кубиков и абсолютной и удельной поверхности тела параллельно с процессом его дробления.

Таблица № 6.

	Длина ребра.	Число кубиков.	Суммарная поверхность.	Удельная поверхность.
	1 см.	1	6 кв. см.	6
	1.10^{-1} . . .	1.10^{3}	6.10^{1} „	6.10^{1}
	1.10^{-2} . . .	1.10^{6}	6.10^{2} „	6.10^{2}
	1.10^{-3} . . .	1.10^{9}	6.10^{3} „	6.10^{3}
	1.10^{-4} (.1 μ)	1.10^{12}	6.10^{4} „	6.10^{4}
Коллоиды	1.10^{-5} . . .	1.10^{15}	6.10^{5} „	6.10^{5}
	1.10^{-6} . . .	1.10^{18}	6.10^{6} „	6.10^{6}
Истинные растворы	1.10^{-7} (1 μμ) .	1.10^{21}	6.10^{7} „	6.10^{7}
	1.10^{-8} . . .	1.10^{24}	6.10^{8} „	6.10^{8}

Мы видим, что в области коллоидных систем абсолютная поверхность колеблется между 60 и 600 кв. метров, а удельная между 600000 и 6000000; величины, конечно, огромные сравнительно с грубо дисперсными системами.

Эту перемену отношений при переходе от грубо дисперсных систем к высокодисперсным можно охарактеризовать и энергетически. Пусть общий запас энергии тела равен A, этот запас представляет из себя сумму об'емных энергий и энергии поверхности. Пусть количество об'емных энергий, приходящихся на единицу об'ема, будет W, а количество поверхностной энергии, приходящейся на единицу поверхности, Σ. Тогда

$$A = vW + \omega\Sigma. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (70)$$

где v об'ем, а ω есть поверхность. Деля наше уравнение на

об'ем v, мы получим выражение для общего запаса энергии, приходящегося на единицу об'ема

$$\frac{A}{v} = W + \frac{\omega}{v}\Sigma \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (71)$$

Множитель $\frac{\omega}{v}$ есть удельная поверхность. Для грубо дисперсных систем величина эта мала, а так как поверхностная энергия Σ есть также величина незначительная, то в случае грубо дисперсных систем второй член суммы чрезвычайно мал, его можно отбросить, остаются таким образом одни об'емные энергии. Наоборот, в высоко дисперсных системах величина $\frac{\omega}{v}$ очень велика, вторым членом суммы пренебрегать уже нельзя [1]). Из этого обстоятельства часто делался тот вывод, что в области систем высшей степени раздробления влияние всех остальных энергий делается исчезающе малым в сравнении с влиянием энергии поверхностной. Это едва-ли допустимо, во-первых, потому, что поверхностная энергия, отнесенная к одному сантиметру очень невелика, а во-вторых, потому, что в процессе дробления вещества мы ограничены размерами его молекул, и в-третьих, оттого, что поверхность молекулы есть величина во всяком случае гипотетическая.

Прежде всего ясно, что для появления этой энергии необходимо, чтобы в системе существовала фазовая поверхность, т. е. поверхность раздела. Однако весьма важно заметить, что под поверхностью раздела мы подразумеваем не геометрическую, а физическую поверхность. Пока мы имеем дело с макроскопическими фазами и подходим к исследованию с макроскопическими методами измерения, эта физическая поверхность весьма близка к геометрической, ибо реальный переход от одной макроскопической фазы к другой вполне определенен и резок. Когда мы от макрогетерогенных систем переходим постепенно к системам высшей дисперсности, т. е. частицам все меньших и меньших размеров, поверхность раздела все более и более теряет свой геометрический характер, потому что все резче и резче выступает на сцену молекулярно-раздробленная структура материи. И если бы мы могли наблюдать такие ультрамикроскопические поверхности, мы увидели бы, что они вовсе не резкие, что молекулы одной фазы проникают в другую, а некоторые из двух сортов молекул соединяются в новые, более сложные комплексы. иными словами мы уви-

---

[1]) Этот чрезвычайно наглядный вывод дан был Во. Оствальдом ему же принадлежит и термин «удельной поверхности», точно также, как и приведенная нами таблица № 6.

дели бы, что между фазами имеется промежуточный или «переходный» слой δ, наполненный молекулами той и другой фазы и их комплексами (рис. 13). Конечно этот слой чрезвычайно

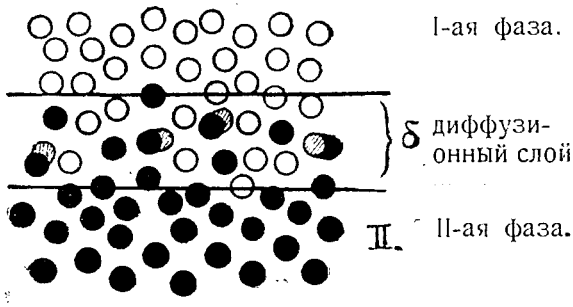

рис. 13.

тонок и для макроскопических фаз толщина его может не приниматься в расчет[1]). Но если мы имеем дело с частицами, состоящими всего из нескольких сотен или нескольких тысяч молекул (или атомов), то толщиною переходного слоя пренебрегать уже нельзя. Она несомненно будет отражаться на поверхностно-энергетическом поведении частицы и именно таким образом, что чем тоньше слой, тем ближе физическая поверхность подходит к геометрической, тем резче выражаются ее характерные свойства и прежде всего ее специфическая энергия. Весьма естественным является предположение, что толщина переходного слоя есть функция активности вещества дисперсной фазы по отношению к веществу дисперсионной среды, чем индифферентнее эти два вещества друг к другу, тем тоньше переходный слой и тем отчетливее проявляется поверхностный, т. е. многофазный характер системы. Мы приходим, таким образом, к очень важному выводу. Роль поверхностной энергии в раздробленных системах определяется не только величиной ее удельной поверхности, но и тем, в какой мере выявлена физическая плоскость раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды. Только имея в виду этот вывод, мы можем логически осмыслить тот огромный скачок поверхностных свойств, который наблюдается между коллоидами высшей степени дисперсности и истинными растворами. Если мы возьмем три системы: крупнодисперсный коллоидный раствор золота с частицами в 60 μμ, другой амикроскопический золотой золь с частицами в 2 μμ и истинный раствор с молекулами в 0,2 μμ, то видим, что, по своей степени дисперсности, амикроскопический золь лежит гораздо ближе к истинному раствору нежели к крупно диспер-

[1]) Поэтому-то в макроскопических фазах физическая плоскость раздела практически совпадает с геометрической.

сному золю, а между тем во всех своих свойствах и в том числе в свойствах, определяемых существованием в нем поверхности раздела, он проявляет полное сходство с крупнодисперсным коллоидом и огромную разницу с истинным раствором: в этом последнем все поверхностные свойства отсутствуют, в то время как, математически, молекулярно дисперсные системы должны обладать наибольшей удельной поверхностью (см. табл. № 6). Такой резкий скачок конечно не может быть об'яснен только тем, что от частицы с несколькими молекулами мы переходим к частицам, состоящим из одной молекулы. Такое об'яснение уже потому одному не имеет достаточного основания, что рядом с типично-коллоидными частицами золота, состоящими лишь из 380 атомов, существуют высокомолекулярные вещества, как соланин [1]) или димиристин-миристиновая кислота [2]), молекулы которых состоят—первая из 164, вторая из 184 атомов, т. е. из числа весьма близкого к числу атомов золотой частицы, и которые все же дают не коллоидные, а типично-истинные растворы. Такая индивидуальность поведения систем, столь близких по количеству атомов в их частицах, может быть истолкована только тем, что частицы коллоида индифферентны к дисперсионной среде, поэтому поверхность раздела в них наиболее ярко выявлена, частицы же истинного раствора не проявляют поверхностных свойств, потому что они активны к дисперсионной среде [3]).

Итак мы рассматриваем коллоидные системы как такие, в которых существенную роль играет поверхностная энергия, но не только потому, что эти системы обладают огромной суммарной и удельной поверхностью, но и потому, что, благодаря индифферентности их частиц к дисперсионной среде, их физическая поверхность раздела чрезвычайно ярко выражена.

Переходим теперь к изучению самой поверхностной энергии и свойств поверхности, ею определяемых.

Поверхностная энергия. Всякая энергия измеряется работой. В данном случае поверхностная энергия очевидно будет измеряться той работой, которую мы можем получить или должны затратить при создании или изменении поверхности системы. Из опыта мы знаем, что масса всякой жидкости, лишенная веса и предоставленная самой себе, принимает форму шара. В этом можно убедиться, если приготовить две

---

[1]) $C_{52}H^{93}O_{18}N$

[2]) $C_{52}H_{116}O_9$; Э. Фишером получено вещество, молекулы которого состоят из 426 атомов и которое все же дает истинный раствор.

[3]) Понятно, что в применении к системам, состоящим из одномолекулярных частиц, данная нами выше структура переходного слоя не имеет реального значения, однако нет оснований отрицать что и поверхность одной молекулы может выявляться различно в зависимости от активности этой молекулы по отношению к молекулам дисперсионной среды.

несмешивающиеся жидкости одинакового удельного веса и в большой об'ем первой капнуть вторую. Тогда эта капля не будет ни опускаться на дно, ни подниматься кверху, т. е. она будет из'ята из действия силового поля земного тяготения, и при этом она примет шаровую форму. Форма шара есть форма с минимальной поверхностью. Следовательно всякая жидкость, освобожденная от действия внешних сил, самостоятельно уменьшает свою поверхность. Мы знаем, что в природе идут самостоятельно те процессы, которые совершаются с выделением свободной энергии. Очевидно поэтому, что всякое увеличение поверхности потребует затраты работы. Следуя Оствальду, мы можем изобразить все формы энергии как произведение двух факторов: фактора интенсивности и фактора емкости. Так, напр., об'емную энергию мы изображаем в виде произведения давления на об'ем, при этом давление есть сила и играет роль фактора интенсивности, а об'ем является фактором емкости. Таким же произведением двух факторов мы можем мыслить себе и поверхностную энергию Σ; значит

$$\Sigma = \omega . \alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (72)$$

Пусть ω обозначает величину поверхности, тогда очевидно ω есть фактор емкости, а α—фактор интенсивности, т.-е. будет соответствовать некоторой силе. Эту силу называют—силой поверхностного натяжения или просто поверхностным натяжением. Если мы преобразуем наше выражение $\Sigma = \omega \alpha$ в

$$\alpha = \frac{\Sigma}{\omega} = \frac{\text{поверхностная энергия}}{\text{поверхность}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (73)$$

то можем придать поверхностному натяжению энергетический смысл, т.-е. трактовать его как поверхностную энергию, отнесенную к единице поверхности, или другими словами, как ту работу, которую нужно затратить для создания единицы поверхности. Эта величина работы для многих веществ в жидком состоянии известна. Для твердого состояния не найдено еще надежных способов определения поверхностной энергии. Следует думать, что у твердых тел величина ее будет больше, чем у жидких. В общем она очень незначительна, так напр., для создания 1 кв. сантиметра поверхности воды она равна 73 эрга, или $1.74.10^{-6}$ cal., для ртути она в 5,1 раз больше, т. е. равна 375 эрга или $8,9.10^{-6}$ cal.

Зная величину поверхностной энергии, мы можем в простом подсчете убедиться, что она даже в высоко дисперсных коллоидных системах весьма незначительна сравнительно с другими формами энергии.

Двести грамм ртути занимают об'ем 14,72 кб. см. Если мы представим этот об'ем в виде куба, то его ребро $\lambda = 2,45$ см.

а поверхность $s=36$ кв. см. Если мы раздробим это количество ртути на кубики с ребрами в 24 $\mu\mu$, т.-е. в 24.10^{-7} см то линейные размеры таких кубиков будут в 1000000 раз меньше исходного, следовательно общая поверхность такой высокодисперсной системы

$$\Sigma = s.a = 36 \cdot 1000000 = 36.10^6 \text{ кв. см.}$$

На создание такой поверхности потребуется работа

$$A = 36.10^6 \cdot 8{,}92.10^{-6} = 321 \text{ cal}$$

Если мы сравним эту величину энергии с тепловым эффектом реакции превращения ртути в сулему, который для 200 гр. ртути равен 53000 *cal.*, то увидим, что тенденция многих коллоидистов переоценивать роль поверхностной энергии в коллоидных системах сравнительно с другими формами энергии не имеет достаточных оснований [1]). С другой стороны 321 *cal.* величина не такая малая, которой можно было бы пренебречь при учете затраты энергии для достижения коллоидной степени раздробления. Мы взяли ртуть для примера вещества жидкого; если мы будем исходить из твердых веществ, то там количество энергии, затрачиваемое на создание поверхности, будет вероятно больше. Из всего опытного материала нужно заключить, что поверхностная энергия всегда и во всех случаях стремится к возможно минимальному значению. Это может быть достигнуто двумя путями—или уменьшением поверхности ω или уменьшением поверхностного натяжения α. Для химически чистых жидкостей α является константой, т. е. индивидуальной величиной, характеризующей данное химическое вещество. Но для жидких систем, представляющих смеси двух или нескольких веществ, α является величиной переменной, и вот в этом случае и наблюдают, что, если поверхность системы не может уменьшиться, то меняется поверхностное натяжение и всегда в сторону уменьшения своего значения Так как α у химически индивидуальных веществ оказывается для них величиной характерной, то естественно является стремление определить каким-нибудь способом эту α и таким образом охарактеризовать данное химически чистое вещество со стороны величины его поверхностного натяжения. Существует много способов определения α. Сейчас мы остановимся на одном, который практически не имеет значения, но зато поможет нам уяснить себе физический смысл величины поверхностного натяжения.

---

[1]) См. особенно *R. Friecke.* Z. f. phsk. Ch. **101** 185 (1922) Тепловой эффект коагуляции.

Возьмем некоторую П—образно изогнутую проволоку (рис. 14); по двум параллельным ветвям ее передвигается другая

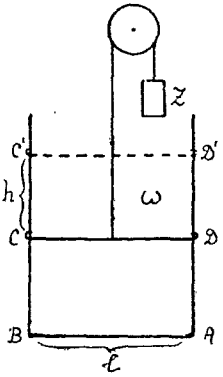

рис. 14.

прямолинейная проволочка CD, которая соединена ниткой и блоком с тяжестью Z. Если пространство $ABCD$ заполнить мыльной водой, то образуется тонкая жидкостная пленка, которая будет стремиться сжаться до минимума, т. е. передвинуть проволочку CD к AB, этому передвижению мы можем воспрепятствовать, подвесив груз Z и выбрав вес его таким, чтобы он в точности уравновешивал силу натяжения, стремящуюся передвинуть проволочку CD книзу. С первого взгляда может показаться, что роль жидкостной пленки здесь совершенно та же, какую исполняла бы натянутая в пространстве $ABCD$ упругая (напр. резиновая) перепонка. Действие тяжести Z также уравновешивалось бы в этом случае упругими силами перепонки. Но между двумя этими примерами есть существенная разница. В случае резиновой перепонки, каждой произвольно выбранной величине груза строго соответствовало бы равновесное положение проволочки CD, при малых тяжестях проволочка находилась бы вблизи от AB, а по мере увеличения груза ее равновесное положение оказывалось бы все выше и выше. Это вполне понятно, потому что упругая сила резиновой перепонки увеличивается по мере ее растяжения, т. е. параллельно увеличению ее поверхности. Ничего подобного мы не наблюдаем в случае жидкостной пленки. Для нее существует вполне определенная и единственная величина груза, которая уравновешивается натяжением пленки, при всяком грузе меньшем этой величины проволочка придвинется вплотную к AB, т. е. пленка сожмется до минимума, при всяком большем весе пленка будет растягиваться до тех пор, пока не разорвется. Если же наш вес как раз уравновешивает силу поверхностного натяжения, то равновесие не нарушится, на каком бы расстоянии от AB мы ни поместили проволочку CD. Это значит, что сила поверхностного натяжения данной жид-

кости не зависит от величины поверхности. От чего же она зависит? На опыте легко убедиться, что она зависит от длины проволоки CD, она ей пропорциональна. Поэтому единицу поверхностного натяжения относят к единице длины контура растягиваемой части поверхности. Таким образом, если в нашем опыте груз Z, уравновешивающий поверхностное натяжение пленки, растягивает ее с силой F, эта сила F равняется удвоенному произведению величины поверхностного натяжения α (относимого к единице длины) на длину l проволочки CD

$$F = 2\alpha l \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (74)$$

Это произведение удвоено потому, что в нашем аппарате имеются две жидкие поверхности: передняя и задняя. Представим себе, что мы нашу мыльную жидкость растягиваем из положения CD в положение $C'D'$, т. е. на высоту h, тогда мы затрачиваем работу

$$A = F\,h = 2\alpha l.h$$

здесь работа эквивалентна поверхностной энергии Σ, следовательно

$$\Sigma = 2\alpha l.h \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (75)$$

но lh равняется площади $D'D'CD$, т.-е. равняется ω, значит

$$\Sigma = \alpha.2\omega \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (76)$$

т. е. мы пришли к выражению поверхностной энергии, установленному нами в начале наших рассуждений. Площадь ω будет здесь удвоенной опять-таки потому, что работа затрачивается на образование двух поверхностей—передней и задней поверхности пленки.

Теоретические толкования явлений поверхностного натяжения базируются на молекулярно кинетическом представлении о строении материи вообще и жидкостей в частности. Почему при этом речь идет о жидкостях, это вполне понятно—это единственное из трех аггрегатных состояний, обладающее устойчивостью об'ема и изменчивостью формы, а значит и поверхности. Поэтому, экспериментально поверхностное натяжение было изучено исключительно на жидкостях. К сожалению, нужно сказать, что наши познания относительно молекулярного строения жидких систем и сейчас еще весьма неполны. Поэтому и в современных математических теориях поверхностного натяжения, не говоря уже о классической теории Лапласа, до сих пор существуют весьма существенные пробелы. Элементарная интерпретация рассматриваемого нами

явления заключается в следующем. Пусть у нас имеется жидкая среда, отграниченная какой-либо поверхностью AB от находящегося над нею пространства (рис. 15). Рассмотрим эф-

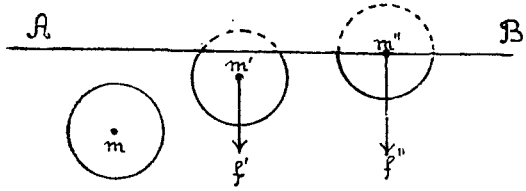

рис. 15.

фект сил, действующих на молекулы m, m', m'' со стороны других соседних молекул. Пусть сферы, очерченные вокруг молекул, изображают их сферы действия, так что лишь те молекулы, которые находятся в пространстве, занимаемом этими сферами, оказывают притягательное действие на молекулы m, m', m''. Очевидно, что вокруг молекулы m, находящейся внутри жидкости, притягательные силы расположатся симметрично и будут взаимно уничтожаться; для молекулы m', расположенной к поверхности на расстояние меньшее, чем радиус сферы действия, отношения будут иные: часть сферы лежит вне жидкости, поэтому притяжение молекулами, находящимися в такой же, симметричной ей нижней части, не будет компенсироваться, и в результате к молекуле приложится некоторая сила f', перпендикулярная к поверхности и направленная внутрь жидкости. Еще бо́льшая, аналогично направленная сила f'', будет действовать на молекулу m'', лежащую как раз в плоскости поверхности раздела, так как здесь недостает целой полусферы, а равнодействующая сил, расположенных в нижней полусфере, будет направлена именно внутрь жидкости и перпендикулярно к поверхности AB. Таким образом молекулы жидкости, расположенные на ее поверхности или в непосредственной близости от нее, будут испытывать притяжение внутрь жидкости и сама поверхность, состоящая из огромного числа таких молекул, будет испытывать некото-

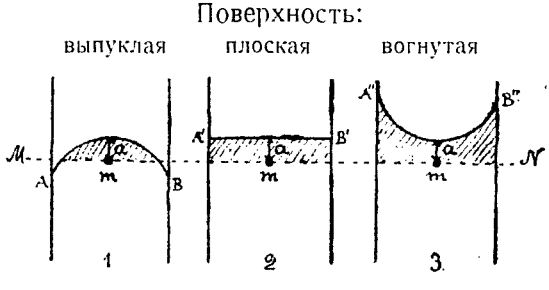

рис. 16.

рое давление в направлении к ней перпендикулярном. Это давление называется «нормальным» давлением. Мы можем и несколько глубже проникнуть в сущность нормального по-

верхностного давления. В противоположность рассмотренному случаю возьмем два других: первый, где граница жидкости вогнутая, а второй—где она выпуклая (рис. 16). Мы рассмотрим тот случай, когда поверхность жидкости плоская ($A'B'$), сравним его с двумя другими, когда поверхность эта или выпуклая AB или вогнутая $A''B''$. Пусть молекула m находится на небольшом расстоянии a от поверхности жидкости, проведем горизонтальную плоскость MN. Ясно, что те частицы жидкости, которые находятся вниз от этой плоскости, будут тянуть молекулу внутрь жидкости, а частицы, находящиеся поверх плоскости MN, будут притягивать ее кверху. равнодействующая нормального давления P явится разностью этих двух противоположных тенденций. Если мы теперь сравним пространства, лежащие выше плоскости MN и заполненные молекулами жидкости для всех трех случаев, то увидим, что для случая выпуклой поверхности это заштрихованное пространство будет меньше, чем для случая плоской поверхности, следовательно и тяга вверх при выпуклой поверхности будет меньше, чем при плоской (соответственно меньшему пространству в нем будет меньше и молекул, притягивающих молекулу m кверху). а значит нормальное давление на выпуклую поверхность жидкости будет больше, чем на плоскую поверхность: применяя те же рассуждения для случая вогнутой поверхности, мы легко убедимся, что там нормальное давление будет меньше, чем на поверхность плоскую. Таким образом сила нормального давления зависит от кривизны поверхности. В существовании этого нормального давления и нужно искать причину существования поверхностного натяжения. В самом деле, если мы представим себе некоторый об'ем жидкости любой формы (рис. 17), лишенной действия тяжести, то внутрь

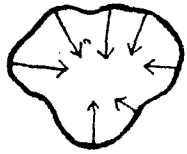

рис. 17.

ее будут направлены силы перпендикулярные каждая к поверхности в точке ее приложения. Так как у тела любой неправильной формы в каждой точке поверхности имеется различная кривизна, то и силы нормального давления, приложенные к этим точкам, будут различны. Такая жидкая система в виду подвижности ее частиц не будет находиться в равновесии, она будет менять свою форму, пока все силы не сравняются и не уничтожат друг друга—это произойдет в том случае, если жидкость примет форму шара, т. к. во всех его

точках кривизна поверхности одинакова. В то же время шар есть форма с наименьшей поверхностью. Следовательно, благодаря существованию нормального давления на поверхности жидкости, она получает тенденцию принять форму с наименьшей поверхностью, т. е. она обнаруживает свойства поверхностного натяжения.

До сих пор мы ничего не говорили о той среде, с которой соприкасается поверхность жидкости. Эта среда реально никогда не бывает пустой. В ней находятся или молекулы газа, или твердого тела, или же какой-либо другой жидкости. Если мы имеем барометрическую трубку, то над мениском ртути нет абсолютной пустоты, а находятся ртутные пары. Таким образом, если мы говорим о поверхностном натяжении, то всегда должны помнить, что это поверхностное натяжение имеет место между двумя материальными средами, а не между одним веществом и пустотой. Представим себе плоскую твердую поверхность (рис. 18) и помещенную на ней каплю жид-

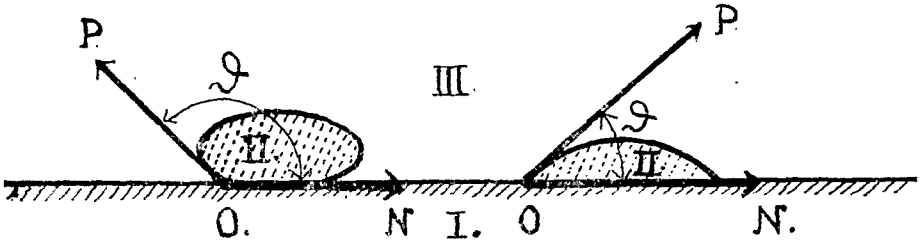

рис. 18.

кости, эта капля или будет стремиться сохранить свою форму, превращаясь под действием силы тяжести из сферы в эллипсоид (напр. ртуть на поверхности стекла), или принимает форму плосковыпуклой линзы (вода на поверхности стекла). в первом случае мы говорим, что ртуть не смачивает стекла, а во втором говорим, что стекло смачивается водой. Геометрически эти два случая характеризуются углом ϑ между поверхностью ON тела, соприкасающегося с жидкостью, и касательной OP к поверхности жидкости в точке O раздела жидкости и твердого тела. Если этот угол $\vartheta > 90^0$, то смачивания нет, если он острый, т.-е $\vartheta < 90^0$, то происходит смачивание, если наконец, OP сливается с ON, т.-е. $\vartheta = 0$, то жидкость равномерно расплывается по всей поверхности. Такой случай называют случаем «идеального» или «полного» смачивания. Более подробный математический анализ явления показывает, что случаи смачивания и несмачивания может быть приведен в точную математическую связь с величинами поверхностного натяжения, имеющего место между тремя находящимися в системе средами: твердой (I), жидкой (II) и газообразной [или, в частном случае, также жидкой] (III), следовательно мы имеем и три поверхностных на-

тяжения: между твердым телом и жидкостью $\alpha_{1,2}$ между твердым телом и газом $\alpha_{1,3}$ и между жидкостью и газом (или второй жидкостью $\alpha_{2,3}$. Равновесие систем выражается следующим уравнением:

$$\cos\vartheta = \frac{\alpha_{1,3} - \alpha_{1,2}}{\alpha_{2,3}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (77)$$

отсюда следует, если разность

$$\alpha_{1,3} - \alpha_{1,2} = \triangle\alpha = \alpha_{2,3}\ , \text{ то } \cos\vartheta = 1,\ \angle\vartheta = 0$$

мы имеем случай идеального смачивания. Если

$$\triangle\alpha > \alpha_{2,3}\ ;\ \cos\vartheta > 0\ ;\ \angle\vartheta < 90^0$$

жидкость смачивает поверхность и наконец, если

$$\alpha_{1,3} < \alpha_{1,2}\ ;\ \cos\vartheta < 0\ ;\ \angle\vartheta > 90^0\ ,$$

мы имеем дело со случаем несмачивания.

Теперь не трудно понять, почему поверхность жидкости, налитой в стеклянную трубку, в месте ее соприкосновения с этой трубкой принимает вогнутую форму в случае смачивания и выпуклую в случае несмачивания. В самом деле, если стенки трубки $AB\ A'B'$ (рис. 19), смачиваются жидкостью, то угол

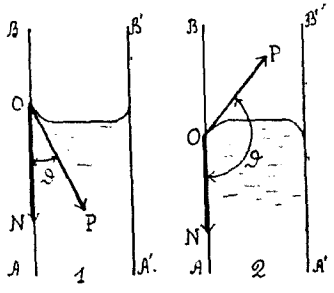

рис. 19.

ϑ между поверхностью трубки, погруженной в жидкость и касательной к поверхности жидкости в точке ее соприкосновения с трубкой, должен быть о с т р ы й. Это может осуществиться только в том случае, если края жидкости будут приподняты сравнительно с ее горизонтальной поверхностью, т.-е. если форма этой части поверхности сделается вогнутой. Аналогичными рассуждениями мы можем доказать необходимость выпуклой формы поверхности для случая несмачивающей жидкости. В очень узкой или, как говорят, «капиллярной» трубке средняя плоская часть исчезает, форма поверхности приближается к сферической, и мы имеем или вогнутый или выпуклый «м е н и с к». Не трудно убедиться, что если мы опустим капиллярную трубку в жидкость, находящуюся в широком сосуде, то образование вогнутого или выпуклого мениска должно повлечь за собою образование разности уровней

внутри трубки и во внешнем сосуде. В самом деле (рис. 20), во внешнем сосуде поверхность жидкости MN плоская, ее нормальное давление P. Внутри трубки с вогнутым мениском

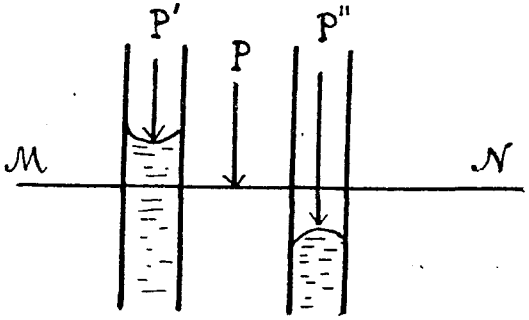

рис. 20.

давление $P'<P$, поэтому избытком давления во внешнем сосуде жидкость будет вгоняться в трубку. Это будет происходить до тех пор, пока гидростатическое давление p столбика жидкости, находящейся в трубке над поверхностью MN, не уравновесит избыточного давления во внешнем сосуде, т.-е. равновесие наступит тогда, когда выполнится условие $P'=P+p$. Аналогичным образом можно показать, что в случае выпуклого мениска, уровень жидкости в трубке будет ниже уровня его во внешнем сосуде. Понятно, что чем больше будет кривизна поверхности, тем больше будет и поднятие или опускание жидкости. Ясно, что этим явлением «капиллярности» можно пользоваться для определения величины поверхностного натяжения, и действительно способ капиллярных трубок является одним из самых употребительных и наиболее простых способов, служащих для определения α. В историческом ходе развития науки это поднятие и опускание жидкости в капиллярных трубках и послужило первым толчком к исследованию явлений поверхностного натяжения. Поэтому все силы, связанные с образованием или проявлением поверхности, получили не совсем удачное название «капиллярных» сил. Как мы уже сказали, существует очень много методов определения этой величины, останавливаться на них мы не будем, они изложены во всех курсах физики. Отмечу только важное принципиальное отличие между способами «статическими», исследующими систему в равновесии, и способами «динамическими», оперирующими с жидкостью, находящейся в движении. Разница состоит здесь в том, что в статическом методе мы исследуем «старые» поверхности, с момента образования которых прошло более или менее продолжительное время, в динамических же способах мы имеем дело со вновь образующимися «свежими» поверхностями. Разница между теми и другими незаметна в опытах с абсолютно чистыми жидкостями, но она делается весьма существенной и может привести к очень различным определе-

ниям, если исследуемая жидкость содержит хотя бы и ничтожные примеси посторонних веществ. Из существования поверхностной энергии вытекают некоторые очень важные следствия как для систем, состоящих из химически чистых компонентов, так, особенно, и для смешанных систем. Возьмем сосуд наполненный жидкостью с установленной в нем капиллярной трубкой (рис. 21), которую эта жидкость не смачивает. Мениск бу-

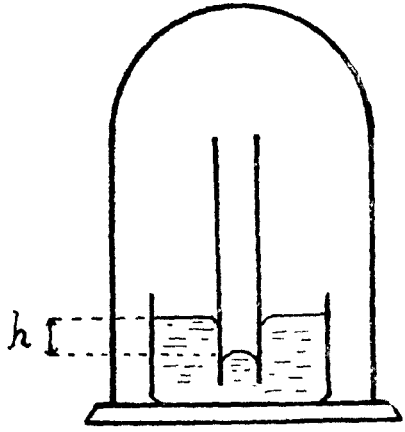

рис. 21.

дет выпуклый, уровень в трубке будет ниже уровня в сосуде. Изолируем систему от внешнего мира колоколом. Жидкость будет в равновесии с своим собственным паром. Так как столб пара над жидкостью в трубке больше на высоту h, чем над жидкостью в сосуде, то для сохранения равновесия необходимо, чтобы упругость пара жидкости в трубке была соответственно больше упругости пара жидкости в сосуде. Для вогнутого мениска отношения будут обратные, жидкость обладающая вогнутым мениском, будет обладать упругостью пара меньшею, чем жидкость с плоской поверхностью. Выше мы видели, что чем больше кривизна мениска, тем больше должно быть капиллярное смещение поверхности жидкости в трубке, а значит и тем большее изменение упругости пара. Так как на выпуклой поверхности упругость пара больше чем на плоской, то отсюда мы должны заключить, что, чем меньше размер капли (чем больше кривизна ее поверхности), тем больше будет упругость пара на ее поверхности. Это заключение приобретает особенный вес в области высоких (коллоидных) раздроблений вещества, где в виду малости частиц кривизна их поверхности чрезвычайно велика. Но и в макро-системах вывод этот легко подтверждается на опыте. Если в стеклянную трубку, закрытую с обоих концов, поместить капли расплавленной серы различной величины и держать эту трубку при температуре плавления серы, то через некоторое время маленьких капель совершенно не остается, а за их счет большие капли увеличиваются в своих

размерах. Опыт вполне понятен: сера в малых каплях обладает большей упругостью пара, а потому будет перегоняться в большие капли, где упругость пара меньше. Опыт удается и тогда, когда температура трубки значительно ниже температуры плавления серы, это показывает, что зависимость между упругостью пара и величиной частицы (кривизной ее поверхности) сохраняется и для твердого состояния. Особенно хорошо можно это заметить на мелком порошке *m*-дихлорбензола, который, будучи помещен в замкнутое пространство, превращается через несколько месяцев в крупнокристаллический порошек. С величиною упругости пара связаны и другие свойства материи, напр., ее точка плавления и ее растворимость, очевидно и эти свойства будут находиться в зависимости от величины α, а, следовательно, и от кривизны поверхности, т.-е. от степени дисперсности вещества. И действительно опыты Мейсснера[1]) показали, что очень тонкие кристаллы (0,8μ!) азобензола, тристеарина и миристиновой кислоты имеют более низкую точку плавления, нежели кристаллы нормальных размеров. Точно также изменяется растворимость вещества в зависимости от его дисперсности. Кристаллы гипса 2μ при 25° дают насыщенный раствор, содержащий 15,33 миллимол. литр. Насыщенный раствор того же вещества, находящийся в равновесии с кристаллами в 0,3μ, имеет концентрацию 18,2 миллим./литр.

Все эти факты служат, между прочим, несомненным доказательством существования поверхностного натяжения и у твердых тел. Мейсснер сделал попытку количественно определить из своих опытов величину α для испытывавшихся им веществ в твердом состоянии. Он нашел, что эти вещества в твердом состоянии имеют α в среднем на 60 дин бо́льшую жидкого.

Ко всем этим выводам мы могли бы притти и другим более общим, чисто энергетическим путем. Мы знаем, что все формы вещества, содержащие больший запас свободной энергии, менее устойчивы, а как показал Вант Гофф, упругость пара, плавкость и растворимость всегда больше у неустойчивых форм, чем у устойчивых. Всякое раздробление вещества ведет к увеличению его поверхности, следовательно требует затраты энергии. Поэтому высокодисперсная форма вещества обладает большим запасом энергии, нежели грубодисперсная, а значит высокодисперсная форма есть неустойчивая форма и как таковая должна обладать свойствами указанными Вант Гоффом. Но из этих энергетических соображений вытекает еще одно важное следствие. Если с увеличением степени дисперсности вещество переходит в более неустойчивую форму, следовательно его

---

[1]) Meissner. Zeitschr. f. anorg. Ch. **110** 166 (1920).

химическая активность должна повышаться, и конечно, это повышение активности не может остаться без влияния на поведение коллоидных систем.

Все сказанное касалось чистых химических веществ, если же мы обратимся к системам смешанным, то там поверхностное натяжение вызывает к жизни новый обширный класс явлений, явлений «адсорбции», обусловливающей, в сущности говоря, почти все главнейшие характерные свойства коллоидных систем.

Адсорбция. Переходя от индивидуальных систем к смесям, мы прежде всего должны учесть то обстоятельство, что каждый входящий в смесь компонент приносит с собой свою индивидуальную константу поверхностного натяжения, следовательно общее поверхностное натяжение смеси должно быть некоторым средним из поверхностных натяжений компонентов, образующих данную смесь. Проще всего предположить, что такое общее поверхностное натяжение будет определяться по правилу смешения. Так напр., если мы имеем смеси воды, для которой $\alpha=74{,}2$ и масляной кислоты для которой $\alpha=27{,}2$, то в координатной системе изменение поверхностного натяжения смеси с разным содержанием воды и кислоты должно выразиться падающей прямой (рис. 22). Так оно и было бы, если бы

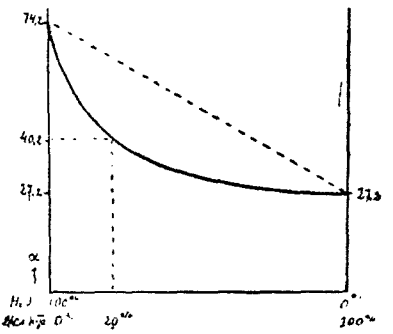

рис. 22.

α являлась аддитивным свойством. Опыт показывает однако, что значения α для смесей укладываются не на прямой, а на некоторой вогнутой кривой. Отсюда следует, что величина поверхностного натяжения смеси является несомненной функцией концентрации компонентов, но закономерность этой функции более сложная, чем это имело бы место, если бы поверхностное натяжение было свойством аддитивным. Нужно заметить, что и теперь мы не знаем точно математического выражения для этой функции. Из вида кривой мы можем однако с несомненностью заключить, что очень малые количества кислоты влияют на поверхностное натяжение системы относительно гораздо сильнее, чем средние и большие количества. 20% кислоты понижают α с 74,2 до 40,2, т. е. на 30 единиц, а все осталь-

ные 80% вызывают понижение лишь до 27,2, т. е. всего на 13 единиц. Из этого мы можем сделать предположение, что аддитивность характера поверхностного натяжения потому нарушена, что концентрация компонентов в данном об'еме жидкой смеси распределена неравномерно. В поверхностном слое она очевидно иная, нежели внутри жидкости. Другими словами мы делаем предположение, что концентрация компонентов смеси на поверхности и внутри системы является функцией поверхности.

Этот вывод, сделанный нами на основании экспериментальных данных, оказывается может быть сделан и математически чисто термодинамическим путем. Впервые он дан был Гиббсом для газовых смесей, потом расширена и на растворы Мильнером и Фрейндлихом. Не входя в подробности вывода Гиббса, мы приведем его основное уравнение; оно имеет следующий вид:

$$-m = \frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial c} \quad \ldots\ldots (78)$$

В нем C обозначает концентрацию растворенного вещества (выраженную в молях), RT величины из уравнения Клапейрона ($pv=RT$) и наконец m—избыток (положительный или отрицательный) вещества в поверхностном слое (выраженный также в молях). Из этого выражения следует: если поверхностное натяжение с концентрацией прибавляемого вещества растет, то дифференциальное отношение $\frac{\partial \alpha}{\partial c}$ положительно, а значит m, т. е. избыток молей в поверхностном слое, будет отрицательным или иными словами концентрация растворенного вещества в поверхностном слое будет меньше, чем концентрация его во всем остальном об'еме. Если же поверхностное натяжение системы с концентрацией вещества убывает, то m положительно, т. е. его концентрация в поверхностном слое больше, нежели во всем остальном об'еме. Это изменение концентрации вещества в поверхностном слое и называют «адсорбцией».

Она положительна, если ведет к накоплению вещества в поверхности и отрицательна, если вызывает обеднение поверхности веществом. Поэтому мы наше положение можем выразить и таким образом: «Вещество, понижающее поверхностное натяжение системы, адсорбируется поверхностью положительно, а вещество, повышающее поверхностное натяжение системы, адсорбируется ею отрицательно». Из этого положения вытекает очень важное следствие: именно: вещества, понижающие поверхностное натяже-

ние, сильно меняют его, будучи растворены даже в очень малых концентрациях, наоборот, вещества повышающие величину α даже в больших концентрациях мало изменяют ее. В самом деле, об'ем поверхностного слоя чрезвычайно мал сравнительно с общим об'емом системы, поэтому даже сравнительно небольшой перепос вещества изнутри на его поверхность очень сильно повышает его концентрацию в этой последней, повышение же концентрации вызовет еще большее понижение величины α Наоборот если вещество повышает величину α, то оно адсорбируется отрицательно. поверхность лишается его, тем самым уменьшается, конечно, и его влияние на величину поверхностного натяжения. Отсюда следует, что чрезвычайно трудно получить абсолютно чистую поверхность жидкости, так как находящиеся в ней ничтожные примеси веществ, понижающих поверхностное натяжение, будут всегда концентрироваться на ее поверхности и таким образом загрязнят ее. Более тщательное изучение явлений адсорбции показало, что адсорбция требует известного времени для своего завершения, поэтому, если мы каким-либо способом образуем свежую поверхность у раствора, содержащего позитивно адсорбируемое вещество [1]), напр., встряхиванием раствора, то в первый момент на ней величина α будет иная (больше), чем спустя некоторое время. Вот почему статические и динамические способы определения α дают одинаковые результаты только для чистых веществ, а для смесей или недостаточно чистых веществ результаты получаются не совпадающие. При динамических способах мы имеем дело со свежею, все время возобновляющеюся поверхностью, на ней адсорбционное равновесие не успело еще установиться, а следовательно и α не достигло постоянного значения, а если мы пользуемся статическим методом, то там поверхность раствора «старая» с установившимся адсорбционным равновесием, а поэтому и величина поверхностного натяжения достигла там своего окончательного и постоянного значения. Выведенное Гиббсом дифференциальное уравнение указывало нам лишь связь между влиянием растворенного вещества на поверхностное натяжение и изменением его концентрации в поверхностном слое. Никаких количественных отношений между весом вещества, адсорбированного поверхностью, и общей концентрацией системы уравнение это не дает. Поэтому были сделаны многочисленные попытки вывести количественное ур-ние, управляющее процессом адсорбции, но нужно сказать, что и до сих пор эти попытки не привели к желательным результатам. Теоретически обоснованного ур-ния адсорбции мы и сейчас еще не имеем. Все многочисленные формулы, выражающие закон адсорбции, страдают одним и тем же недостатком: все они суть эмпирические формулы, всем им не достает теоретического обо-

---

[1]) Такие позитивно-адсорбируемые вещества называются еще «поверхностно-активными» веществами.

снования. А потому мы и не будем излагать попыток обосновать эти формулы теоретически. Наиболее простой и в то же время достаточно удачной формулой адсорбции в конце концов остается формула Фрейндлиха. Эта формула была им предложена в такой форме, чтобы было возможно проверить ее экспериментально. Для осуществления экспериментальной проверки явлений адсорбции необходимо, чтобы адсорбирующая поверхность была достаточно велика, иначе адсорбированное количество будет слишком мало. Поэтому в систему вводят такое вещество, которое бы обладало очень большой поверхностью и в то же время было совершенно индифферентно, как к растворителю, так и к поглощающему веществу, таким веществом является прежде всего древесный или животный уголь. В этой форме уголь представляет из себя конгломерат мельчайших частичек углерода с огромной активной поверхностью. Роль угля сводится, конечно, главным образом к тому, что раствор соприкасаясь с ним по его поверхности, сам приобретает также огромную поверхность, в этой то поверхности раствора и происходит собственно первоначальное накопление вещества или его адсорбция. Так как при этом мы опять-таки не имеем средств, чтобы определить абсолютную величину этой активной поверхности, то мы полагаем, что величина эта пропорциональна количеству взятого адсорбирующего вещества, или как говорят «адсорбента». Формула Фрейндлиха, примененная к этим условиям опыта, имеет следующий вид:

$$\frac{x}{m} = \beta . C^{\frac{1}{n}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (79)$$

здесь m есть вес адсорбирующего вещества (адсорбента) в миллиграммах, x количество вещества (в миллиграммах или миллимолях) поглощенного, его называют «адсорптивом». C—концентрация адсорптива, оставшегося в растворе, а β и $\frac{1}{n}$ эмпирические константы. Величина $\frac{1}{n}$ мало зависит от индивидуальности растворенного вещества и колеблется в пределах 0,1 до 0,5. Величина β есть индивидуальная константа и сильно варирует от вещества к веществу.

Таблица № 7.

Адсорптив	Адсорбент	β	$^1/_n$
Уксусная кислота	Животн. уголь	2,6	0,425
Бром	„ „	23,1	0,310

Из уравнения Фрейндлиха, прежде всего, следует, что из раствора поглощается адсорбентом относительно гораздо большая часть при малых концентрациях, нежели при больших. В самом деле, если $m = 1$ гр.; $\beta = 20$ и $\frac{1}{n} = \frac{1}{3}$, то при концентрации $C=1000$, уравнение удовлетворяется значением для $x=200$, т. е. при этих условиях количество адсорбированного вещества на единицу веса адсорбента составляет $^1/_5$ оставшейся в растворе концентрации. Если же мы положим $C=1$, то x будет равно 20, значит в этом случае количество адсорбированного вещества превышает в 20 раз оставшуюся в растворе концентрацию. Это следствие можно иллюстрировать и в координатной системе (рис. 23), если мы по оси X будем от-

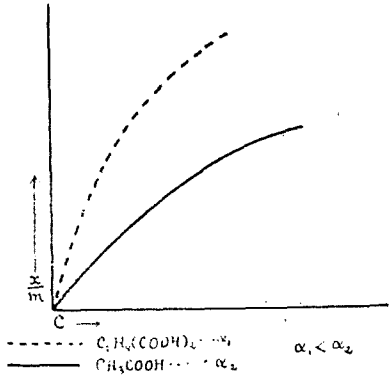

рис. 23.

дывать величины C, а по оси Y — величины $\frac{x}{m}$, то видим, что кривые при малых концентрациях C круто поднимаются кверху и делаются тем площе, чем больше C. Кроме того, чем сильнее вещество понижает величину поверхностного натяжения, тем круче его кривая при малых значениях C. Теперь нам ясно, почему изменение величины x при прибавлении к растворителю (напр. H_2O) вещества, обладающего меньшим поверхностным натяжением (напр. масляной кислоты), изображается не прямой, а вогнутой (стр. 112) кривой, указывающей на сильное падение α при малых концентрациях кислоты и на незначительное при больших. Дело в том, что, как мы теперь знаем, при малых концентрациях адсорбция кислоты относительно сильнее, чем при больших, а следовательно и понижение поверхностного натяжения ею вызываемое будет итти аналогично этим отношениям адсорбции. И вообще, если мы сравним кривые адсорбции и кривые поверхностного натяжения, то увидим полную аналогию в их формах; так оно и

должно быть, так как процессы адсорбции и изменения поверхностного натяжения связаны генетически между собою и поэтому должны протекать, если и не абсолютно параллельно, то во всяком случае симбатно, т.-е. в одном и том же направлении. И действительно, оказалось возможным выразить зависимость изменения величин поверхностного натяжения от концентрации раствора ур—нием, аналогичным ур—нию адсорбции:

$$\Delta\alpha = \gamma C^{\frac{1}{p}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (80)$$

где $\Delta\alpha$ есть разность между величиной поверхностного натяжения чистого растворителя и той же величиной у раствора данной концентрации, а γ и p константы аналогичные β и n.

Если мы уравнение Фрейндлиха прологарифмируем, то получим выражение

$$\log \frac{x}{m} = \log \beta + \frac{1}{n} \log C \quad . \; . \; . \; . \; . \; (81)$$

Это выражение есть ур—ние прямой. Следовательно, если формула Фрейндлиха верна, и если мы на координатной системе будем откладывать вместо экспериментально наблюдаемых величин $\frac{x}{m}$ и C их логарифмы, мы должны получить прямые. В этом и заключается простота экспериментальной поверки формулы Фрейндлиха. Причем этот же способ позволяет графически определять величины β и n. В самом деле, наше ур—ние выражает некоторую прямую, для которой $\frac{1}{n}$ есть тангенс угла ее наклона к оси X, а $\log \beta$ есть величина отреза, отсекаемого этой прямой по оси Y (рис. 24). Следо-

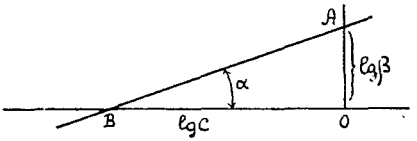

рис. 24.

вательно, определив графически величину отрезка OA угла ABO, мы легко межем вычислить из них β и $\frac{1}{n}$

Будучи проверена на целом ряде систем, формула эта оказалась для многих веществ и в пределах известных концентраций применимой, но были найдены и многочисленные отклонения, и эти отклонения наблюдались тем чаще, чем сложнее были по своему химическому составу употреблявшиеся в опытах поглотители (адсорбенты) и поглощаемые

вещества (адсорптивы). Прежде всего, вся теория адсорбции, построена на том убеждении, что понижение поверхностного натяжения влечет за собою накопление его в поверхностном слое, однако, целый ряд кислот, как бензойная, салициловая, лимонная и т. д., адсорбируются сильно, но почти не изменяют величины поверхностного натяжения раствора. Далее из той же связи между понижением α и поглощаемостью вещества следует заключить, что адсорбент является чисто механическим фактором, увеличивающим или дробящим поверхность жидкости своей огромной поверхностью. Поэтому, если два адсорбента проявляют различную адсорбирующую силу, то происходит это лишь потому, что они обладают различной адсорбирующей поверхностью. Из этого мы должны заключить, что если у нас имеется поглощающее вещество *A* и адсорбируемые вещества *a*, *b*, *c*, *d*, которые по убывающей силе поглощаемости располагаются в ряд (*A*) a>b>c>d>e . . ., то для другого поглощающего вещества *B* (поглощающая способность которого может быть сильнее или слабее *A*), мы должны наблюдать тот же ряд адсорбируемых веществ, т.-е. (*B*) a>b>c>d>e ... и т. д. Иными словами, если вещество *a* поглощается адсорбентом *A* в пять раз сильнее, чем адсорбентом *B*, то и для поглощаемости веществ *b*, *c*, *d*, *e* и т. д. в *A* и *B*, должно наблюдаться то же самое отношение, т. е. величина отношения поглощаемости различных веществ в адсорбенте *A* к поглощаемости тех же веществ в адсорбенте *B* должна быть постоянной:

$$\frac{\text{поглощаемость в A}}{\text{поглощаемость в B}} = \text{const.}$$

Во многих случаях это требование оправдывается, так например:

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\text{Поглощаемость кристаллвиолета в угле}}{\text{Поглощаемость кристаллвиолета в шерсти}} = 8{,}19 \\[2ex] \dfrac{\text{Поглощаемость патентов. синей в угле}}{\text{Поглощаемость патентов. синей в шерсти}} = 9{,}9 \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\text{Поглощаемость кристаллвиолета в угле}}{\text{Поглощаемость кристаллвиолета в шелке}} = 21{,}1 \\[2ex] \dfrac{\text{Поглощаемость патентов. синей в угле}}{\text{Поглощаемость патентов. синей в шелке}} = 26{,}9 \\[2ex] \dfrac{\text{Поглощаемость нейфуксина в угле}}{\text{Поглощаемость нейфуксина в шелке}} = 23{,}2 \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\text{Поглощаемость кристаллвиолета в угле}}{\text{Поглощаемость кристаллвиолета в бумаге}} = 156 \\[2ex] \dfrac{\text{Поглощаемость нейфуксина в угле}}{\text{Поглощаемость нейфуксина в бумаге}} = 155 \end{array}\right.$$

Но существуют и резкие исключения, так напр., бензойная к-та поглощается углем в 10 раз сильнее, чем уксусная, то же отношение для этих двух кислот остается согласно теории и при окиси железа в качестве адсорбента, но при таких адсорбентах, как окись хрома и высокодисперсная платина (платиновая чернь) отношение между поглощаемостью этих кислот совершенно нарушается: в первом случае обе кислоты поглощаются совершенно одинаково, а во втором только уксусная кислота немного поглощается, бензойная же кислота не показывает никакого поглощения. Если в этих примерах отклонения не могут быть сведены к каким-нибудь закономерностям, то существуют случаи, где эта закономерность несомненна; так, напр., все основные красители поглощаются из нейтрального раствора таким образом, что основание адсорбируется, а в растворе остается кислота, при этом в качестве адсорбента могут быть взяты как волокно, так и уголь и даже стеклянный порошок. Такого же рода адсорбция наблюдается иногда и в том случае, когда в качестве адсорптива мы имеем раствор какой-нибудь соли, напр., *KCl*. Эту особую форму адсорбции прежде представляли себе таким образом, что даже в растворе солей щелочных металлов имеется гидролитическое равновесие

$$KCl + HOH \rightleftharpoons KOH + HCl$$

чрезвычайно сдвинутое влево; но некоторые адсорбенты почему-то поглощают из этой системы лишь те ничтожные следы недиссоциированных *KOH* молекул, которые теоретически в ней все же должны иметься, равновесие при этом нарушается и постепенно происходит заметный сдвиг вправо— в системе появляются свободно ионы $H^{\cdot}$

Сейчас в науке пользуется большим вниманием новая теория, различающая «аполярную» и «полярную» адсорбцию. Аполярной адсорбцией называется такая, где оба иона растворенного электролита поглощаются с одинаковой силой, в полярной адсорбции один ион поглощается более сильно, а иногда даже исключительно. Это преимущественное поглощение одного иона нельзя, конечно, об'яовить избирательным поглощением этого иона адсорбцентом, ибо, в виду существующих между ионами электростатических сил притяжения, можно поглотить из раствора один ион, лишь заместив его каким-нибудь другим. И действительно при всякой полярной адсорбции на место поглощаемого иона в растворе появляется новый, поэтому всякую полярную адсорбцию мы можем называть еще и «обменной» адсорбцией. Весь вопрос лишь в том, откуда берется заменяющий ион. Теория гидролиза видела его предсуществующим в воде, а современная теория предполагает, что ион этот находится в адсорбенте, или в качестве случайной примеси или в качестве иона, входящего в состав самой молекулы адсор-

бента. Так напр., весьма вероятно, что волокна ткани, адсорбируя основание краски, посылают в раствор ионы кальция, которые всегда имеются в качестве примеси в волокне. Наоборот, многие силикаты (напр., пермутиты) поглощают из раствора нацело катион, посылая туда новый ион, находившийся в их молекуле. Здесь мы должны представить себе, что силикат сам является электролитом, в котором катион более или менее подвижен, а анион является неподвижным инертным ионом и составляет как бы скелет силикатной молекулы. Теория эта охватывает большее число фактов, нежели теория гидролиза, так как она об'ясняет появление в растворе не только $H^{\cdot}$ и OH', но и других ионов. Из всех этих примеров мы видим, что кроме случаев механической, или, как говорит Зигмонди, «чистой» адсорбции, нужно различать огромное число случаев избирательной или «селективной» адсорбции, в которой адсорбент участвует уже не как механический дробитель поверхности, а как химически индивидуальное вещество. Эти осложняющие явление обстоятельства побудили многих ученых вообще скептически относиться к «механической» теории адсорбции, основанной Гиббсом и развитой Фрейндлихом, тем более, что и сама формула, выведенная этим последним, лишена строгого теоретического обоснования. В нее входят две эмпирические константы, а все формулы с двумя такими константами отличаются чрезвычайной гибкостью и легко могут быть подгоняемы к явлениям, физическая природа которых может быть и чрезвычайно различна. Кроме того, формула Фрейндлиха, написанная в несколько ином виде

$$\frac{\frac{x}{m}}{\sqrt[n]{C}} = \beta \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (82)$$

представляет из себя ничто иное, как модифицированную формулу распределения одного вещества между двумя несмешивающимися растворителями. В самом деле, закон распределения Генри говорит нам, что вещество распределяется так, что отношение концентрации его C_1 в первом растворителе к концентрации C_2 во втором есть величина постоянная, т. е.

$$\frac{C_1}{C_2} = K \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (83)$$

В формуле Фрейндлиха величина $\frac{x}{m}$ может быть

с полным правом рассматриваема, как концентрация адсорптива в единице веса адсорбента, поэтому мы можем написать:

$$\sqrt[n]{\frac{C_1}{C_2}} = \beta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (84)$$

Если же мы припомним, что закон распределения оправдывается лишь для тех случаев, где молекулярный состав растворенного вещества в обоих растворителях одинаковый и что для случая, где частица растворенного вещества в одном растворителе состоит из одной молекулы, а в другом из n молекул, формула Генри принимает вид

$$\sqrt[n]{\frac{C_1}{C_2}} = K \, , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (85)$$

мы увидим, что обе формулы совпадают. Поэтому было высказано мнение, что адсорбция есть лишь частный случай распределения вещества между двумя фазами, отличающийся от нормальных случаев лишь тем, что молекулярный состав распределенного вещества в обоих фазах различен. Однако при всей простоте такого толкования адсорбции, оно не выдерживает критики. Бильтцом было исследовано поглощение мышьяковистой кислоты гидратом окиси железа и была установлена формула адсорбции для этого случая

$$\sqrt[5]{\frac{C_1}{C_2}} = K = \text{const}$$

Здесь C_1 есть концентрация As_2O_3 в адсорбенте, а C_2—концентрация его в растворе. Если бы адсорбция была ничем иным, как распределением As_2O_3 между двумя фазами, то из найденной формулы нужно было бы заключить, что мышьяковистая кислота в водном растворе имеет пятикратный молекулярный вес, что однако не подтверждается никакими опытными данными. Таким образом, мы должны придти к выводу, что сходство обоих формул лишь чисто внешнее, но внутренний физический смысл их совершенно различен.

Что же мы должны сказать о механической теории адсорбции вообще? Должны ли мы ее отвергнуть, как встречающую слишком много исключений, или же наоборот исключения стараться как-нибудь уложить в рамки этой теории? На этот вопрос нужно дать общий ответ, касающийся всех механических теорий, созданных в той или иной области физической химии. Все эти теории мы должны рассматривать, как некоторое обоб-

щенне, в полной мере охватывающее лишь некоторый идеальный случай «чистого явления». В действительности же чистые явления встречаются весьма редко, обычно они усложняются привходящими обстоятельствами. Причем нужно отличать два случая осложнения. Или эти осложняющие обстоятельства по физическому своему смыслу принадлежат к той же категории, как и само исследуемое явление, или же они имеют совершенно иной физический или химический характер. В первом случае первоначально предложенная теорией формула может быть усложнена, коррегирована новыми физическими параметрами, во втором случае такое усложнение формулы бесполезно, так как оно все равно не может учесть нового фактора, имеющего совершенно иную физическую природу, или другими словами, так как здесь происходит наложение двух независимых и качественно различных друг от друга процессов. Неразборчивое отношение к этим двум категориям усложняющих обстоятельств часто приводило науку на ложный путь. Часто старались дополнить и усложнить формулу, выражающую какое-либо явление, новыми физическими параметрами там, где требовалось лишь «очистить» явление от совершенно чуждых ему привходящих обстоятельств, и когда такое искусственное исправление теоретической формулы не удавалось, нападали на самую формулу. Совершенно в таком же положении находится механическая теория адсорбции. Она создана для об'яснения «чистых, идеальных» случаев адсорбции и действительно исчерпывающе их об'ясняет, напр., поглощение индифферентных газов пористыми телами. Но в природе чаще попадаются случаи адсорбции, осложненной такими явлениями, как коллоидные свойства поглощаемого вещества, сольватизация его, химизм между адсорбентом и адсорбируемым веществом и т. п. явлениями, с чистой адсорбцией ничего общего в сущности не имеющими. Во всех этих случаях мы должны стараться не втиснуть данное явление целиком в рамки механической теории адсорбции, а по возможности «очистить» его от всех привходящих обстоятельств и тогда только выявить его адсорбционный характер. Адсорбционная теория Фрейндлиха должна быть не целью, а лишь руководящей нитью для об'яснения данного явления. Только имея это в виду мы можем совершенно об'ективно отвести теории адсорбции подобающее ей место в коллоидной химии.

Итак мы должны различать чистые случаи механической адсорбции и случаи, осложненные целым рядом привходящих процессов. С некоторыми из этих осложняющих явлений мы уже познакомились. Остается несколько подробнее познакомиться еще с одним, имеющим большое значение в коллоидной науке, особенно в связи ее с биологией. Существует категория веществ (как напр., мыло, сапонин, пептон, белок и многие красители), понижающих величину α и поэтому скопляющихся на

поверхности, которые в силу этого самого скопления придают этой поверхности совершенно новые механические свойства, они сообщают ей все особенности настоящих упругих пленок [1]). В силу этого поверхность приобретает особую неподвижность или, как иногда говорят, «вязкость». Если мы на чистую поверхность воды положим кусочек пробки, то мы можем беспрепятственно перемещать его по поверхности воды. Когда же на этой поверхности образовалась упругая или твердая пленка, то пробка, перемещенная на ней и выведенная из первоначального своего положения, испытывает особое действие упругих сил, стремящихся вернуть ее на прежнее место. Такое изменение свойств поверхности не может быть об'яснено одним лишь изменением величины α, тем более, что в данном случае величина эта сильно понижается. Здесь нужно предположить, что присутствие таких тел в поверхностном слое изменяет в нем и многие другие физические константы и, прежде всего, конечно, величину внутреннего трения, благодаря чему поверхность приобретает большую стойкость против всяких механических деформаций. Одним из примеров повышенной сопротивляемости такой поверхности является легкость образования ею чрезвычайно тонких и стойких пленок, каковые мы, напр., имеем в мыльных пузырях и вообще во всякой пене. Мыло принадлежит именно к тем веществам, которые таким особым образом меняют свойства поверхности. Поэтому-то мыльная вода так хорошо пенится. Но не только в твердости и стойкости поверхности выражается действие вышеназванных веществ, которые мы будем называть аномальными веществами: весь процесс адсорбции принимает в них совершенно своеобразный характер, прежде всего, он теряет свою обратимость, уменьшение концентрации не влечет за собою обратного растворения адсорбированного вещества. Поэтому, если мы, имея раствор сапонина или белка, будем создавать новую поверхность и снова разрушать ее с помощью хотя бы сильного взбалтывания, мы этим самым можем выделить все вещество из раствора. Это действительно удалось сделать Рамсдену с раствором белка. Далее, в адсорбции рассматриваемых здесь веществ наблюдается еще одна особенность. Дело в том, что если мы имеем два нормально активных вещества A и B, причем активность B больше, чем A, то опыт показывает, что будучи введено в систему, в которой уже наступило адсорбционное равновесие между веществом A и каким-либо адсорбентом, вещество B нарушает это равновесие, вытесняя до некоторой степени A с поверхности адсорбента. Ничего подобного не наблюдается для сапонина и подобных ему веществ, их адсорбция протекает независимо от присутствия в системе другого нормально поглощающего вещества (Мазиус). Но эта зависимость тотчас появляется, если

[1]) Такое изменение поверхности называют образованием на ней «твердой пленки».

вводимые в систему вещества оба аномальны, напр., сапонин и белок, между ними происходит борьба за обладание поверхностью и в конце концов мы находим в ней в избытке то вещество, которое сильнее понижает величину α. Каким образом мы можем об'яснить все эти явления? Меткальф, который особенно подробно исследовал этот вопрос, показал, что все те вещества, которые образуют на поверхности упругую или вязкую пленку, претерпевают в ней коренное изменение всех своих свойств, из состояния раствора или золя они переходят в твердое или желатинообразное состояние, т. е. в форму геля, иными словами, вещества эти коагулируются в поверхностном слое, причем коагуляция эта необратима. А так как эти аномальные вещества принадлежат почти без исключения к классу лиофильных коллоидов, в которых необратимая коагуляция может быть вызвана лишь химическим превращением коллоидного вещества, то очевидно, что с большинством аномальных веществ происходит в поверхностном слое химическое превращение, переводящее их в нерастворимую и необратимую форму. Прямых работ направленных на доказательство этого положения нет, но тот факт, что Рамсдену удалось выделить весь белок из раствора продолжительным взбалтыванием этого последнего, с несомненностью свидетельствует о том, что белок в поверхностном слое химически изменяется, так как обычная необратимая коагуляция его при высокой температуре есть также процесс безусловно химический. Этот химизм образования стойких поверхностных пленок весьма интересен с энергетической точки зрения. В нем мы можем видеть несомненное доказательство возможности непосредственного превращения поверхностной энергии в энергию химическую. Поэтому обычное об'яснение каталитических (контактных) процессов увеличением концентрации реагирующих веществ на поверхности катализатора, не исчерпывает вопроса и рядом с ним вполне правомерным может считаться и вышеприведенное энергетическое толкование влияния поверхности, как трансформатора, переводящего одну из энергетических форм (поверхностную) в другую (химическую). Из этих же фактов вытекает и еще одно соображение: когда мы говорили о поглощении основных красителей, мы не упомянули о том обстоятельстве, что поглощение это протекает необратимо и что выделяющееся на поверхности адсорбента основание красителя имеет совершенно особую химическую структуру—оно нерастворимо в воде. Обычно такое химическое превращение красителя приписывается специфическому влиянию адсорбирующего вещества; нам кажется, что предположение такого влияния вовсе не необходимо; по всей вероятности те твердые пленки, которые образуются на свободной поверхности раствора основных красителей, представляют из себя ничто иное, как те же самые нерастворимые основания, образовавшиеся и вы-

делившиеся под действием энергии свободного поверхностного слоя раствора. Допущение необратимого коагуляционного процесса при образовании упругих пленок аномально поглощающимися веществами тотчас раз'ясняет нам и все остальные отклонения в процессе адсорбции этих веществ. В самом деле, если такое вещество, будучи коллоидно или истинно растворено в жидкости, принимает в поверхностном слое новую нерастворимую форму, то эта вновь образовавшаяся модификация не может уже принимать участия в адсорбционном равновесии, поэтому произойдет новое поглощение растворенного вещества и новое превращение его в нерастворимую форму и т. д., пока при благоприятных условиях, напр., при достаточно большой поверхности адсорбента или при возобновлении поверхности взбалтыванием, все вещество не будет выделено из раствора. Из того же самого отсутствия адсорбционного равновесия следует, конечно, и независимость количества адсорбированного вещества от концентрации его в растворе. Мы видим, что при рациональном пользовании механической теорией адсорбции и при тщательном отграничении всех привходящих моментов от чисто адсорбционной стороны явления, теория эта помогает нам ориентироваться в таких сложных случаях адсорбции, как только что разобранные явления, наблюдаемые в растворах аномальных веществ.

Электрокапиллярные и электрокинетические явления. Не только величина поверхностного натяжения, но и энергия электрическая связана с поверхностью и ее размерами. Поверхность может явиться источником электрической энергии. Таковую роль она играет при всех электрических явлениях, связанных с прикосновением и трением тел. Здесь нужно сейчас же ввести оговорку: прежде предполагали, что поверхность может действительно продуцировать электрическую энергию при соприкосновении двух разнородных тел. Этого на самом деле нет, от двух соприкасающихся поверхностей, не претерпевающих химических изменений (например, от поверхностей двух проводников первого класса, т. е. металлов) мы никогда не получим электрического тока, но при соприкосновении эти проводники приходят в такое состояние, при котором они способны какую-либо иную форму энергии — напр., работу трения, превращать в энергию электрическую. Теория этого вопроса до сих пор окончательно не выяснена. Возможно, что здесь играют роль только свободные электроны, находящиеся в разных металлах в различных концентрациях. При соприкосновении этих металлов друг с другом происходит обмен электронами и смещение концентраций, что приводит к образованию тончайшего «двойного электрического слоя», между двумя внешними обкладками которого имеется разность потенциалов. Но возможно представить себе дело и таким образом, что между соприкасающимися поверхностями

всегда имеется воздух, содержащий влагу, который мы можем рассматривать, как проводник второго рода, т. е. электролит, а тогда все дело сводится к явлению Вольта, т. е. к образованию гальванической электродвижущей силы между двумя проводниками разделенными электролитом. Это явление Вольта изучено гораздо глубже, нежели явления чистого прикосновения двух проводников первого класса, оно же играет главную роль в электризации коллоидных поверхностей. Самым важным при этой электризации является соотношение между зарядом поверхности и величиною α. Заряд поверхности всегда понижает величину ее поверхностного натяжения. Эта зависимость дает нам возможность экспериментально измерять заряд или величину электрического напряжения на поверхности или изменение этих величин от тех или иных факторов. Первое количественное исследование в этом направлении произведено было Липманом и теоретически обработано им и Гельмгольцем. По их мнению, разность потенциала между поверхностью тела и жидкостью обусловлена образованием двойного электрического слоя, толщина которого не превышает размеров одной молекулы. Таким образом, если мы имеем систему из ртути и раствора какого-либо электролита, то ртуть заряжается положительно, а соприкасающийся с ней слой жидкости отрицательно, и поверхность раздела является местом электродвижущей силы или разности потенциалов ε. Ясно что такая заряженная поверхность ртути будет иметь поверхностное натяжение меньшее, чем ее нормальная поверхность, на которой заряд$=0$. Если мы теперь будем с помощью внешней электродвижущей силы E поляризовать поверхность ртути отрицательно, то сначала ее положительный заряд будет уменьшаться, потом он дойдет до нуля, когда внешняя электродвижущая сила E сделается равной ε. После этого ртуть начнет заряжаться уже отрицательно. Соответственно этому будет меняться величина α. В начале она будет расти (так как поло-

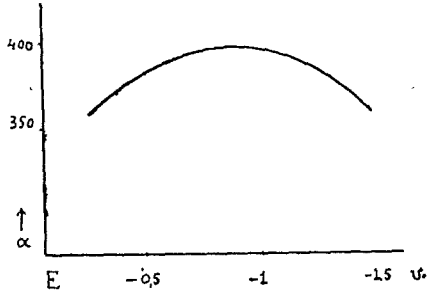

рис. 25.

жительный заряд ртутной поверхности уменьшается), потом достигнет максимального значения (когда заряд ртути будет равен нулю) и снова начнет падать, потому что ртуть начнет

приобретать теперь уже отрицательный заряд. Все эти отношения иллюстрируются на рис. 25, где на абсциссах отложены величины E (внешней электродвижущей силы), а на ординатах величины α. Все эти отношения Гельмгольц вывел и термодинамически обработал, исходя из предположения образования двойного электрического слоя. Теория Гельмгольца, проверенная сначала на незначительном количестве электролитов, давала вполне совпадающие результаты. Но она не отвечала на вопрос, отчего при соприкосновении с электролитами ртуть приобретает заряд. На этот вопрос отвечает известная теория Нернста, приписывающая каждому металлу свое определенное давление растворимости π и ставящая величину электродвижущей силы ε на границе металла и электролита в зависимость от осмотического давления P его ионов, находящихся в растворе. Зависимость эта выражается формулой

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\pi}{P} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (86)$$

где n обозначает валентность металла, а F=96500 кулонам. Однако более подробное исследование вопроса показало, что такая «идеальная» кривая α получается лишь тогда, когда в растворе участвуют поверхностно не активные, т. е. слабо адсорбирующиеся электролиты. Если же эти электролиты поверхностно активны, то максимум не только спускается вниз, но и сдвигается в правую или в левую стороны. Все эти отклонения исчерпывающе об'ясняются адсорбцией активных электролитов на поверхности ртути. Снижение максимума α соответствует полному отсутствию заряда поверхности, следовательно здесь поверхностно активный электролит, так сказать, беспрепятственно может ею поглощаться и понижать величину ее поверхностного натяжения. Что касается сдвига максимума α, то он происходит оттого, что в активном электролите поверхностной активностью обладает большею частью или анион или катион, который преимущественно и стремится адсорбироваться, но так как он заряжен, то происходит борьба электростатических сил между ним и существующими уже у поверхности ионами, образующим ее двойной электрический слой. Более подробный анализ явления показывает, что именно эта борьба ионов и вызывает сдвиг максимума, причем активные анионы сдвигают максимум влево, а активные катионы— вправо. Из этой же теории следует, что присутствие в растворе поверхностно-активного неэлектролита вызовет лишь снижение максимума, не сдвигая его ни в ту ни в другую сторону, так как электро-нейтральность такого вещества исключает необходимость борьбы его с ионами за обладание поверхностью. Опыт не оправдывает однако этих ожиданий, неэлектролиты также оказываются способными сдвигать мак-

симум α вправо или влево. На этот счет можно высказывать пока лишь предположения, опираясь на теорию Ланг мюра о «дипольном» характере молекул. Всякую нейтральную молекулу (особенно, если по своему строению она имеет не шарообразную, а удлиненную форму, рис. 26) мы представляем

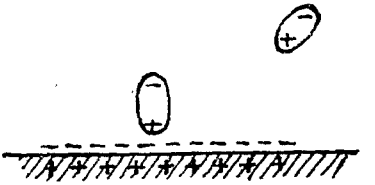

рис. 26.

себе как «диполь». Пока она находится в поле с беспорядочно расположенными ионами (напр., в растворе электролита), она ведет себя как электро-нейтральный комплекс материи, но адсорбируясь поверхностью MN, несущей двойной электрический слой, она становится на ней определенным концом (полюсом), и в этом случае может рассматриваться, как тело, несущее заряд, а следовательно может влиять и на сдвиг максимума.

Еще большую роль играет адсорбция в другой области проявления электрических свойств поверхности: в области электроосмоза и катафореза. Если мы имеем капиллярную трубку MN (рис. 27), длиною L, то у стенок ее образуется

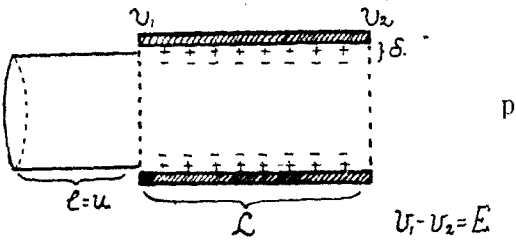

рис. 27.

электрический двойной слой с толщиною δ и с разностью потенциалов (с напряжением) ε. Если теперь к концам трубки мы приложим внешнюю разность потенциалов (электродвижущую силу) $V_1—V_2=E$, то двойной слой разорвется. Слой жидкости, непосредственно прилегающий к стенкам трубки и несущий плюс-заряда, останется неподвижным, а вся остальная жидкость вместе с минус-зарядами будет выходить из трубки. Это движение ее называется «электро-осмоз». Когда между электростатическими силами и силою внутреннего трения наступит равновесие, жидкость будет двигаться с постоянной скоростью u, т. е. в одну секунду цилиндр жидкости выдвинется на длину $l=u$. Математическая обработка вопроса развивается следующим образом. Когда скорость движения жидкости сделается постоянной, то электростатическая сила

H и сила внутреннего трения F сделаются равны. Электростатическая сила, отнесенная к единице поверхности, равна плотности электрического заряда e (т.-е. заряду приходящемуся 1 кв. см.), умноженной на h—«градиент» внешнего потенциала. (т. е. на разность потенциалов, приходящуюся на единицу длины трубки). Очевидно

$$h = \frac{V_1 - V_2}{L} = \frac{E}{L}.$$

а значит

$$H = e \cdot h \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (87)$$

Сила внутреннего трения F равна коэффициенту внутреннего трения жидкости η, умноженному на градиент скорости m (т.-е. уменьшение скорости на единицу длины). Скорость у нас меняется на расстоянии δ, толщины двойного слоя от O до u, следовательно градиент ее

$$m = \frac{u}{\delta} \qquad \text{и тогда}$$

$$F = \eta \frac{u}{\delta} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (88)$$

Мы положили

$$H = F, \text{ а значит } eh = \eta \frac{u}{\delta}; \text{ а значит } u = \frac{e.\delta.h}{\eta} \quad . \; (89)$$

За единицу времени цилиндр жидкости выдвинется на длину $l = u$, следовательно его об'ем v будет равен

$$v = \pi r^2 u$$

где r=радиус цилиндра. Вставляя сюда значение u, получим:

$$v = \frac{\pi . r^2 . \delta . e . h}{\eta} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (90)$$

Мы получили выражение для об'ема v, жидкости, вытесняемой в 1 секунду. Удобнее ввести в формулу вместо плотности заряда e величину потенциала двойного электрического слоя ε

Двойной слой мы можем рассматривать, как конденсатор погруженный в жидкость с диэлектрической постоянной k, тогда по законам электростатики потенциал двойного слоя. выразится таким образом

$$\varepsilon = 4\pi\delta \frac{e}{k},$$

откуда

$$e = \frac{\varepsilon k}{4\pi\delta} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (91)$$

Вставляя эту величину в выражение об'ема, имеем

$$v = \frac{\pi r^2 \varepsilon . k . h}{4\pi\eta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (92)$$

πr^2 есть площадь сечения капиллярной трубки. Если у нас пористое тело с сечением q, то мы можем рассматривать его, как сумму капиллярных трубок и применить к нему нашу формулу, заменив площадь одной трубки πr^2 суммарной площадью q; тогда получим

$$v = \frac{q . \varepsilon . k . h}{4\pi\eta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (93)$$

Это значит, что «об'ем жидкости, перенесенной электроосмозом через пористую мембрану, прямо пропорционален: площади сечения мембраны q, разности потенциалов ε на обкладках двойного электрического слоя, диэлектрической постоянной k и градиенту потенциала, приложенного к концам мембраны извне, и обратно пропорционален коэффициенту η внутреннего трения жидкости».

Пользуясь законом Ома: $E = i.R$, где i сила тока, а R сопротивление, и выражая R через удельную электропроводность λ, мы можем связать величины v, i и λ в следующей формуле

$$v = \frac{\varepsilon . i . k}{4\pi . \eta . \lambda} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (94)$$

Это очень важное следствие, так как оно говорит нам, что при постоянной силе тока i, об'ем транспортируемой жидкости не зависит ни от площади сечения мембраны, ни от ее длины.

Если мы перевернем постановку опыта в том смысле, что в большом об'еме жидкости будут находиться взвешенные частицы, то, конечно, на их поверхности будет иметься двойной электрический слой, и если мы приложим к нашей системе внешнюю разность потенциалов E, то теперь будут двигаться уже частицы и мы получим явление электрического переноса или катафореза [1]). Само собою разумеется, что все предыдущие выводы в полной мере применимы и к этому случаю. Об'ем v в предыдущей формуле равен $q.l$, но $l = u$, скорости движе-

[1]) Как уже было сказано, (стр. 64), правильнее называть его «электрофорезом», что мы и будем делать.

ния жидкости (а для нового случая—скорости движения взвешенных частиц), отсюда

$$q.u = \frac{q.\varepsilon.h.k}{4\pi\eta} \text{ или } u = \frac{\varepsilon hk}{4\pi\eta} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (95)$$

В выражение скорости не входит ни поверхность, ни длина движущегося тела. Отсюда вывод, что все частицы из одного и того же материала должны двигаться с одинаковой скоростью, независимо от их размеров, если градиент внешнего потенциала один и тот же.

Понятно, что движение частиц под действием внешней электрической силы может происходить к аноду или к катоду, в зависимости от зарядки внутренней обкладки двойного слоя, прилегающей к поверхности частицы, поэтому мы будем различать отрицательную и положительную скорость u, а также отрицательные и положительные частицы. Перенося наши рассуждения на коллоидные системы, мы будем говорить об отрицательных и положительных коллоидах в зависимости от направления их электрофореза.

Из формулы скорости видно, что она зависит от разности потенциалов ε в обкладках двойного слоя или, что тоже самое, от величины заряда на единице поверхности, т. е. от плотности заряда частицы. Будем-ли мы представлять двойной слой по Гельмгольцу или по Нернсту, мы должны считать заряд его независящим от находящихся в жидкости посторонних ионов, так как в первом случае это вполне независимый электростатический заряд, а во втором—он образован ионами вещества частицы, стремящегося перейти в раствор. Но мы уже видели, что заряд двойного слоя поверхности ртути весьма чувствителен не только к посторонним электролитам, но даже и к электрически нейтральным веществам, и об'яснили эту

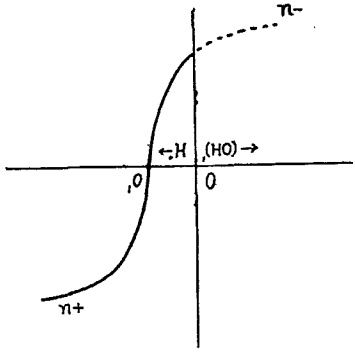

рис. 28.

чувствительность поверхностной активностью прибавляемых ионов и неэлектролитов и их адсорбцией. Очевидно, аналогичное влияние должно наблюдаться и здесь. И действительно

посторонние электролиты могут не только менять величину, но и знак заряда, а следовательно изменять величину и направление также и скорости электрофореза. Таким образом, если мы имеем частицы в чистой воде, характеризующиеся некоторой отрицательной скоростью u, а следовательно и некоторым зарядом e, и будем к воде прибавлять электролит, то влияние его в идеальном «чистом» случае графически выразится так (рис. 28). В точке O концентрация прибавляемых ионов нуль, скорость частицы—u, по мере прибевления положительных адсорбирующихся ионов, (напр., ионов $H^{\cdot}$ скорость быстро падает, при некоторой концентрации $H^{\cdot}$ превращается в нуль, пересекая в точке O' ось X—ов и при дальнейшем росте концентрации ионов $H^{\cdot}$ переменяет знак и начинает быстро расти, но вскоре рост ее замедляется и она делается постоянной, сколько бы ионов $H^{\cdot}$ мы не прибавляли Если мы вместо положительных ионов будем вводить отрицательные ионы, напр. OH', то первоначальная отрицательная скорость частицы—u начнет расти (пунктирная кривая), но и здесь она быстро доходит до определенной постоянной величины, независящей от дальнейшего роста концентрации ионов OH'. В нашем примере частица уже в чистой воде имела отрицательный заряд. Оказывается, что большинство твердых тел при соприкосновении с водою приобретают именно отрицательный заряд, и только немногие окиси металлов и некоторые другие вещества заряжаются положительно. Понятно, что изменение скорости таких положительных частиц выразится такой же кривой, с той лишь разницей, что кривая будет пересекать ось X—ов с левой стороны (рис. 29). Вопрос о том, отчего частицы даже в

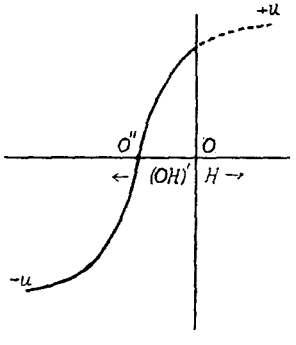

рис. 29.

чистой воде приобретают определенный заряд есть в сущности тот же вопрос, который мы поставили в начале главы: откуда появляется электричество при соприкосновении. Но так как в данном случае одним из соприкасающихся тел является вода, т.-е. один из наиболее сильных ионизаторов, то ионное толкование природы двойного электрического слоя здесь ока-

зывается наиболее приемлемым. И все же и сейчас в вопросе этом остается еще много неясного. Прежде склонны были думать, что ионы берутся из самой воды и в зависимости от того, адсорбируется ли данным телом более интенсивно ион $H^{\cdot}$ или OH', тело, соприкасающееся с чистой водой, приобретает заряд плюс или минус. Сейчас мы более склонны об'яснить появление заряда различной растворимостью ионов, входящих в состав самого твердого вещества. В молекуле, или вернее, в кристаллической решетке этого твердого вещества, могут находиться инертные ионы, составляющие, так сказать, скелет этого вещества, и активные ионы, обладающие большею подвижностью, эти последние будут обладать и большей растворимостью, уходя в раствор, они будут оставлять на поверхности заряд, противоположный их собственному (совершенно точно также, как ионы металла, уходя в раствор, сообщают металлу отрицательный заряд). Однако нельзя сказать, чтобы и этот взгляд отличался универсальностью, и будет более осторожно, если появление заряда в чистой воде мы будем рассматривать как явление индивидуальное, причина которого меняется от вещества к веществу. Гораздо важнее вопрос о максимальной скорости u или, что то же, о максимальной плотности заряда, принимаемого частицей в среде, содержащей посторонние ионы. На стр. 131 мы видели, что скорость частиц, состоящих из одного и того же материала, не зависит от их размеров. Опыт не только подтверждает это требование теории, но идет еще и дальше. Оказывается, что та максимальная скорость, которой достигают частицы в среде, содержащей ионы, одинакова для всех частиц независимо от их химического состава. Это значит, что на поверхности всякой частицы плотность электрического заряда одна и та же. Такая независимость величины плотности e от химического состава частицы может быть об'яснена только адсорбционной теорией. Так как адсорбция есть функция поверхности, то, очевидно, что для такой поверхности должен существовать предел ее адсорбционной способности, т. е. предел ее насыщения. Следовательно, максимальное количество ионов, адсорбированных единицей поверхности до ее насыщения, должно быть у всех поверхностей приблизительно одинаково, а значит и плотность заряда и максимальная скорость должны быть для всех частиц одинаковы. Гораздо удивительнее тот факт, что максимальная скорость коллоидных частиц весьма близка к скорости ионов средней подвижности. Из этого факта мы должны заключить, что и у ионов молекулярно растворенных электролитов есть своя поверхность. При этом такая поверхность, что имеющийся у иона заряд обладает плотностью равной плотности заряда на частице коллоида. Каким же образом могут сравниваться плотности зарядов у ионов и у коллоидов? Коллоиды могут варии-

ровать эту плотность, принимая на свою поверхность то или иное количество зарядов, ноны этого делать не могут, так как количество связанных с ними зарядов вполне однозначно определяется их валентностью, следовательно, они должны варинровать размеры своей поверхности, а этого они могут достичь лишь с помощью присоединения к себе частиц воды, т. е. с помощью образования сольватов. Таким образом, из факта одинаковости скоростей коллоидных частиц и некоторых ионов, мы приходим к оправданию теории сольватов.

Что касается конструкции самого двойного электрического слоя, то и на этот счет наши знания значительно пополнились. Гельмгольц принимал толщину двойного слоя чрезвычайно малой—соизмеримой с диаметром одной молекулы. Сейчас мы представляем себе двойной слой несколько иначе (рис. 30). Если MN обозначает твердую стенку, грани-

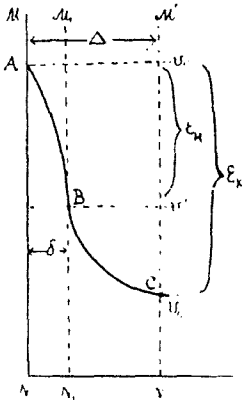

рис. 30.

чащую справа с жидкой средой, то толщина Δ обозначает слой жидкости, в которой находятся ионы, сообщающие поверхности соприкосновения электрические свойства. Этот-то слой и есть настоящий двойной электрический слой, обусловливающий явления электроосмоза и катафореза. Он называется диффузным слоем, так как концентрация находящихся в нем ионов постепенно убывает по мере удаления от твердой стенки. Если мы будем откладывать по вертикальной оси потенциалы, находящиеся у твердой стенки MN и у внешнего края или у внешней «обкладки» слоя $M'N'$, то разность потенциалов выразится величиной $V_1 - V_0 = \varepsilon_к$, а общее падение потенциала кривой ABC. Гельмгольцовский слой ничто иное, как слой прилипшей жидкости толщиной в δ, его внешняя обкладка будет лежать на линии $M'N'$. Мы видим, что разность потенциалов в этом слое $V_1 - V' = \varepsilon_к$ меньше, чем разность потенциалов $\varepsilon_к$ в диффузном слое.

Опыт показывает, что когда мы наблюдаем электрокапиллярные явления, как, напр., изменение величины поверхностного натяжения ртути, то мы имеем дело с Гельмгольцовским слоем и с разностью потенциалов $\varepsilon_н$, а в явлениях осмоза и катафореза принимает участие весь диффузный слой толщиною в Δ и с большей разностью потенциалов $\varepsilon_к$. Поэтому между электрокапиллярными и электрокинетическими явлениями есть существенная разница, и делать вывод относительно одного класса явлений на основании наблюдений, произведенных над другим классом явлений, не всегда правомерно.

Поверхностные свойства коллоидов. Раз мы признаем за коллоидами характер многофазности, естественно возникает вопрос об аггрегатном состоянии коллоидной фазы. Всегда ли эта фаза твердая или может быть и жидкой? Иными словами—имеем ли мы в коллоидах системы Ж-Т или Ж-Ж. Теоретически вопрос этот решался нередко с точки зрения теории капиллярных явлений. Дело в том, что в возможности коллоидных систем с жидкой дисперсной фазой не возникало никогда никаких сомнений. Достаточно указать на существование гидрозоля металлической ртути. Этот гидрозоль мы не можем представить себе иначе, как систему Ж-Ж, так как ртуть уже при обычной температуре находится в состоянии жидком, предполагать же отвердение частиц ртути по мере их раздробления мы не можем уже потому, что, как мы теперь знаем, с уменьшением размеров тела точка его плавления понижается. Наоборот, мы не можем сказать *a priori* существуют ли коллоидные системы типа Ж-Т. Все, что мы знаем о поверхностном натяжении и его влиянии на общие физические свойства тел говорит за то, что с уменьшением размеров частиц плавкость их должна увеличиваться, а так как сейчас мы еще не умеем с уверенностью экстраполировать свойства поверхности в область ультрамикроскопическую, то нет прямых противопоказаний теории к тому, чтобы допустить для размеров ультрамикронов порядка 15—5 $\mu\mu$ такую высокую плавкость, при которой все нормально твердые вещества в области высокой степени дисперсности превращаются в жидкие. Поэтому те исследователи, которые приписывают поверхностной энергии не только преобладающую, но и почти единственную роль в коллоидных системах (Во. Оствальд, фон-Веймарн) склонны были думать, что твердые вещества по мере их раздробления все более и более приближаются к состоянию жидкости. Мы уже видели, что, хотя роль поверхностной энергии в коллоидах и велика, все же не нужно ее переоценивать, а тем более делать какие-либо заключения па основании этой переоценки. Исследования последних лет показали, что в гидрозолях золота, даже самой высокой степени дисперсности мы имеем дело с совершенно правильно образованными золо-

тыми кристалликами, следовательно с системами, содержащими твердую фазу. Таким образом несомненно, что жидкие коллоидные системы могут быть двух типов: типа Ж—Т и Ж—Ж. В области макроскопической, смеси первого типа, как известно, называются суспензиями, а второго эмульсиями. Поэтому мы можем разделить и коллоиды на системы с характером суспензий и с характером эмульсий. Первые мы можем называть для краткости «суспензоиды» — вторые — «эмульсоиды». Однако, в историческом ходе коллоидной науки эти два понятия совершенно изменили свое содержание. В главе об общих свойствах коллоидов мы разделили их на две типичных группы: на системы лиофобные и лиофильные. Оказалось, что бо́льшее число лиофобных систем принадлежит к типу Ж—Т. Относительно же систем лиофильных мы с уверенностью можем сказать лишь то, что, во-первых, они часто выделяются не только в форме твердых или желатинообразных осадков, но и в виде макроскопических капель и, во вторых, что частицы их вероятно соединены с молекулами воды. Из этих, далеко недостаточных данных иногда делают заключение, что в большинстве (если не во всех) лиофильных коллоидов мы имеем дело с двумя жидкими фазами, т. е. с типом Ж—Ж. Поэтому часто называют все лиофобные системы «суспензоидами», а все лиофильные— эмульсоидами. Таким образом в современной коллоидной химии понятие лиофил почти что однозначаще с понятием суспензоид, а лиофоб—с понятием эмульсоид. Но в виду того, что в последних двух терминах в скрытом виде заключаются теоретические представления об аггрегатном состоянии коллоидных частиц, представления к тому же окончательно не доказанные, мы останемся при нашем первоначальном делении коллоидных систем на лиофильные и лиофобные.

Мы уже говорили, что уверенность (несомненно правильная) в том, что коллоиды являются системами гетерогенными, носит скорее характер догадки, нежели экспериментально обоснованного убеждения. Единственным безупречным экспериментальным доказательством гетерогенности (многофазности) коллоидов нужно считать рентгенографические работы Шеррера, доказавшие существование кристаллической структуры у амикроскопических частиц. Но зато чрезвычайно много таких экспериментальных фактов, которые делают многофазность коллоидных систем весьма вероятной. Некоторых из них мы коснемся при изучении коллоидной динамики, сейчас же остановимся на двух характерных особенностях коллоидов, на их каталитических действиях и на их электрических свойствах.

Каталитические свойства коллоидов. Вопрос гетерогенного катализа—вопрос сравнительно старый; он изучался с тех пор, как сами каталитические реакции сде-

лались особым предметом внимания и изучения. Но в новую форму своего развития учение о катализе вошло лишь тогда, когда сделалось частью науки о коллоидах.

Давно уже было известно, что благородные металлы (особенно платина) в мелко раздробленном состоянии способны проявлять каталитические действия; для этого обыкновенно употребляли платинированную платину. Но лишь с 1899 г. появляются систематические исследования Бредига[1]), касающиеся каталитического действия тех же металлов, находящихся в состоянии золя. Действие это оказалось чрезвычайно сильным, соответственно огромной величине удельной поверхности у коллоидов. Но что самое важное в этих исследованиях, так это то, что механизм катализа золями существенно отличался от механизма того же катализа и тем же металлом на больших (макроскопических) поверхностях. В то время, как этот последний катализ исчерпывающе об'яснялся и математически интерпретировался с точки зрения кинетики гетерогенных реакций, т. е. допущением обычной диффузии разлагаемого вещества (H_2O_2) к поверхности платины, такое об'яснение для коллоидного катализа оказалось неприемлемым. Поэтому Мак-Инс[2]) в 1914 г. дал новую теорию коллоидного катализа, основанную на предположении, что в данном случае главным фактором процесса является адсорбция H_2O_2 поверхностью коллоидных частиц. Математическая обработка этой теории настолько хорошо совпадает с данными опыта, что ее нужно признать наиболее отвечающей действительности. Очень важно отметить и тот факт, что гидрозоли в своем каталитическом поведении проявляют чрезвычайное сходство с природными органическими катализаторами—энзимами. Точно так же, как эти последние, они оказались чрезвычайно чувствительными к предварительному нагреванию, которое понижало их активность приблизительно в 1,5 раза. Далее щелочи действовали на оба класса катализаторов одинаково: небольшие количества их резко усиливали, большие ослабляли каталитическую активность и наконец коллоидные катализаторы могли быть отравляемы теми же ядами, которые парализовали и действие энзимов (ферментов). В силу этих аналогий Бредит назвал гидрозоли благородных металлов «неорганическими ферментами». Многие из перечисленных особенностей в первом приближении могут быть истолкованы в смысле подвижности степени дисперсности коллоидных систем, потому что параллельно с этой лабильностью проявляется и изменчивость поверхности коллоида, а значит и его адсорбционной способности. Аналогию в поведении платиновых золей

[1]) Bredig „Anorganische Fermente“ 1901 Leipzig.

[2]) Достаточно присутствия 0,0028 гр. коллоида в 100 литрах воды, чтобы проявлять заметное разлагающее действие на перекись водорода.

[3]) Mac Innes. Journ. Amer. Chem. Soc. **36** 878 (1914).

и органических ферментов до последнего времени об'ясняли тем, что ферменты являются также коллоидами, а значит обладают также очень большой и неустойчивой величиной удельной поверхности. Однако так просто дело не обстоит. Если уже у золей благородных металлов наблюдаются индивидуальные различия в их отношении к прибавляемым реагентам [1]), то у органических катализаторов индивидуальность поведения выступает совершенно на первый план. Кроме того, остается совершенно неясным, почему из всего необозримого числа органических коллоидов только ферменты проявляют каталитические действия [2]). Во всяком случае мы можем утверждать, что если все особенности каталитических реакций в неорганических и органических коллоидах и не могут быть всецело сведены к существованию поверхности раздела в этих системах, то самый факт каталитических действий делает существование этой поверхности более чем вероятным. В недавнее время Паалъ нашел способ готовить особенно устойчивые гидрозоли благородных металлов и снова предпринял с ними исследование в области каталитических действий. Из целого ряда интересных данных мы укажем здесь лишь на особенно сильное действие коллоидного палладия на все те реакции, где участвует водород. С помощью своих золей Паалю удалось провести целый ряд восстановительных процессов в органических веществах и при том с такой чистотой и в таких условиях, в которых эти реакции не удавались при всех других методах. Роль палладия здесь двойная. С одной стороны, он действует как микрогетерогенный катализатор, а с другой, он, как известно, имеет способность растворять водород, этот растворенный водород ведет себя уже не как молекулярный, а как ионный, поэтому и активность его повышена.

Электрические свойства коллоидов. От каталитических свойств коллоидов мы переходим к рассмотрению их электрических свойств. Эти свойства в еще большей мере убеждают нас в многофазности коллоидных систем, ибо вся теория электризации коллоидных частиц, в самых главных своих чертах, построена на теории адсорбции, т. е. на признании многофазности коллоидов.

Когда мы говорили об электрических свойствах поверхности, мы рассматривали два явления, связанные одним и тем же законом—эндосмоз и катафорез (электрофорез). Первое состояло в перенесении жидкости, соприкасающейся с твердой

---

[1]) Активность иридиевых золей не меняется ни от прибавления щелочи ни от прибавления иода, между тем, как этот галоид оказывается типичных ядом для золей платины.

[2]) Очень интересной попыткой защитить коллоидную точку зрения на ферменты и в то же время обстоятельно ответить на все возникающие при такой интерпретации вопросы является книга Fodor'a „Das Fermentproblem" Dresden 1922.

стенкой сосуда или с пористой мембраной, под действием электродвижущей силы, а второе представляло из себя феномен, как раз обратный—передвижение взвешенных частиц, соприкасающихся по своей поверхности с жидкой фазой. Причина обоих явлений одна и та же: образование двойного электрического слоя. При сообщении системе внешнего электростатического поля, двойной слой разрывается и та его обкладка, которая была соединена с подвижной частью системы, двигается вместе с ней к противоположно заряженному электроду. При эндосмозе двигается обкладка, связанная со всей электронейтральной массой жидкости и увлекает эту последнюю с собою, при электрофорезе твердая часть системы состоит из подвижных частиц, поэтому обкладка, связанная с нею, также подвижна, и в своем движении она будет увлекать связанные с нею частицы. Мы уже рассмотрели вкратце теорию обоих этих явлений. При этом мы разбирали вопрос чисто феноменологически, т.-е. принимали существование двойного слоя и его разрыв, не задаваясь вопросом о том, какова дальнейшая судьба электрических зарядов обеих обкладок. Для математической формулировки явлений эндосмоза и катафореза этого знать и не нужно. Существование слоя и его разрыв вполне о п и с ы в а ю т данный феномен. Мы видели, что скорость u передвижения частиц, выражается формулой (95) стр. 131

$$u = \frac{\varepsilon . h . k}{4\pi\eta}$$

где ε есть скачок потенциала в самом двойном слое, h—градиент потенциала, приложенного извне, κ—диэлектрическая постоянная среды и η—коэффициент ее внутреннего трения. В эту формулу не входят величины, характеризующие размеры частиц, поэтому мы должны заключить, что скорость частицы от величины ее не зависит (если конечно величина ε остается постоянной). В таблице № 8 приведены данные, подтверждающие этот вывод.

Таблица № 8.

Раздробленное вещество	Диаметр частицы	u - для градиента вольт/см.	ε—в вольтах
Ликоподий .	35000 μμ	25.10^{-5} см. (250 μμ)	37.10^{-3}
Кварц	1000 »	30.10^{-5} » (300 μμ)	44.10^{-3}
As_2S_3	50 »	22.10^{-5} » (220 μμ)	32.10^{-3}

Мы видим, что размеры частиц варьируют в 700 раз, а скорость остается практически постоянной. Такую одинаковость скоростей передвижения частиц, независимо от их химического состава, мы об'ясняем тем, что ионы, сообщающие заряд

частице, адсорбируются поверхностью частицы до ее насыщения, т.-е. до максимальной и постоянной величины, а следовательно сообщают ей и максимальный и постоянный скачок потенциала ε (сейчас принимают, что эта максимальная величина ε равняется в среднем 70.10^{-3} вольт). Очевидно по-образных раздробленных частицах (вплоть до ионов!), должна быть в то же время и их максимальной скоростью. Если это этому, что одинаковая скорость, наблюдаемая па самых разнотак, то ясно, что введением посторонних ионов мы можем нарушить эту максимальную адсорбцию, уменьшить ее, совсем уничтожить и наконец заменить адсорбцией противоположно заряженных ионов, т.-е. переменить заряд частицы. Но выше максимальной величины мы поднять заряд частицы не можем. Соответственно этому и скорость переноса коллоида может быть понижена, доведена до нуля, сделаться, наконец, обратной по своему направлению, но выше известной максимальной величины она доведена быть не может. Это требование теории экспериментально подтверждается в общих чертах. Действительно, прибавлением к гидрозолю золота, заряженному отрицательно, постепенно возрастающих количеств $Al_2(SO_4)_3$ мы можем получить следующие величины скоростей (таблица № 9).

Таблица № 9.

Концентрация $Al_2(SO_4)_3$ гр. Al в 100 кб. см.	u см. сек.
0.10^{-6}	$-20{,}05.10^{-5}$
17.10^{-6}	$-13{,}40.10^{-5}$
52.10^{-6}	$-2{,}64.10^{-5}$
56.10^{-6} [1])	0
69.10^{-6}	$+4.24.10^{-5}$
173.10^{-6}	$+15{,}00.10^{-5}$
520.10^{-6}	$+18{,}20.10^{-5}$

Мы видим, что в сторону обоих направлений скорость может быть доведена до предельных значений: $20{,}05.10^{-5}$ и $18{,}2.10^{-5}$ см. сек. Между этими крайними значениями она принимает и нулевое значение. Сущность процесса очевидно такова: весьма сильно адсорбируемый Al'''—ион нейтрализует постепенно поверхностный заряд коллоидных частиц, доводит его

[1]) Величина вычислена из двух соседних.

до нуля, а потом начинает сообщать частице уже заряд положительный; скорость частицы соответственно этому также проходит через нуль и меняет свое направление. Графически это изменение скорости можно изобразить той же кривой, какую мы приводили на стр. 132. Почему большинство коллоидов сейчас же после их приготовления имеют максимальную скорость, понять не трудно. Коллоидов, диспергированных в чистой воде, в сущности нет, всегда к ним примешаны электролиты, следовательно поверхность коллоидных частиц всегда имеет возможность быть насыщенной теми или иными ионами. Из приведенного на предыдущей странице примера мы видим, что максимальное значение скорости золотой частицы, после перехода ее через нуль несколько меньше (18,2), нежели ее первоначальная скорость (22,05), теоретически она должна бы была ей равняться, но количественные исследования над электрофорезом коллоидов сильно осложняются, как и все остальные исследования, их аггрегативной неустойчивостью, а в данном случае их особенной чувствительностью к электролитам Многовалентный ион $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ прибавляемый в концентрациях, измеряющихся долями концентрации самого коллоида, вызывает уже его коагуляцию. Поэтому нет возможности строго проследить изменение кривой скорости вплоть до достижения максимального значения u, большею частью гораздо раньше наступает уже выпадение коллоида. Кроме того, нужно учитывать присутствие ионов в растворе того и другого заряда, что опять-таки вносит сильные осложнения в чистое явление электрофореза. В общем, здесь, как и во всех остальных коллоидных явлениях, нужно помнить, что выводимые нами закономерности относятся к некоторому идеальному случаю, в действительности замаскированному всевозможными осложняющими факторами. Но и в самой теории эндосмоза и электрофореза имеются некоторые пункты, требующие своего раз'яснения. Если мы представляем себе явление эндосмоза так, что неподвижно прикрепленный к стенке трубки слой жидкости несет один заряд (положим +), а слой, соединенный со всей остальной жидкой массой, другой заряд (минус), то понятно, что масса жидкости передвигаясь к плюс—электроду, будет разряжать там свою поверхность; но куда же тогда исчезает эквивалентное количество + зарядов, находящихся в слое, прикрепленном к стенке сосуда? На это мы можем ответить лишь предположением, что этот заряд, принадлежащий вероятно ионам, переносится к отрицательному электроду через неподвижный слой жидкости, так же, как переносятся ионы при обыкновенном электролизе. Тот же вопрос возникает и относительно катафореза. Частички коллоида несут на своей поверхности прикрепленные к ней заряды и с этой точки зрения мы можем трактовать их, как ионы огромных размеров. Эти ионы доходят до электрода противоположного им заряда и там нейтрализуются. Но ведь со-

ответственно количеству зарядов, находящихся на поверхности частицы, должно существовать эквивалентное количество противоположно заряженных ионов в жидкости, иначе вся система в целом не была бы электро-нейтральна. Эти ионы мы помещаем во вторую обкладку электрического слоя (рис. 31).

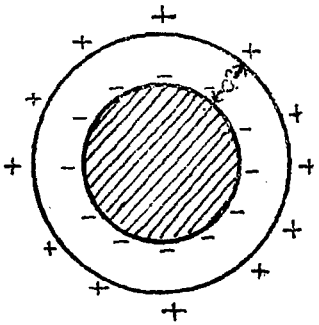

рис. 31.

на некотором весьма малом расстоянии δ от поверхности частицы. Они, очевидно, должны переноситься к другому электроду и там разряжаться. Однако констатировать их существование на опыте не удается. Это обстоятельство можно объяснить тем, что масса коллоидной частицы, переносимой вместе с сидящими на ней ионами, огромна сравнительно с количеством самих ионов, поэтому их присутствие ускользает от эксперимента. Численный пример иллюстрирует вышесказанное. Пусть у нас имеется золь As_2S_3 с частицами диаметром в 20μμ, т.-е. радиусом в 10^{-6} см. Частицы сернистого мышьяка заряжены отрицательно; по всей вероятности, в наружной положительной обкладке слоя находятся ионы $H^{\cdot}$. При катафорезе частицы As_2S_3 переносятся к положительному электроду, следовательно ионы водорода, составляющие вторую (внешнюю) обкладку двойного слоя, должны выделиться на катоде. Вычислим, какое количество As_2S_3 должно отойти к аноду, чтобы на катоде выделился один миллимоль, т.-е. 0,002 гр. водорода. Если на катоде выделился целый моль, т.-е. 2 гр. водорода, то к нему было бы перенесено 12.10^{23} ионов, так как в моле каждого газа находится 6.10^{23} молекул, а каждая молекула дает два иона.

Для выделения одной тысячной доли моля (одного миллимоля) потребуется число водородных ионов $12.10^{23} : 1000 = 12.10^{20}$. Такое же количество частиц сернистого мышьяка переносится к аноду, если мы предположим, что каждая частица As_2S_3 несет только один заряд. По последним вычислениям Гевесси [1]) такая частица должна

[1]) См. ниже, стр. 144.

иметь около 500 зарядов, следовательно для выделения 0,002 гр. водорода нужно перенести к аноду $12.10^{20} : 500 = 2,4.10^{18}$ частиц As_2S_3. Об'ем частицы $V = {}^4/_3\pi r^3$, а вес ее $m = {}^4/_3\pi r^3 \delta$

Если мы плотность частицы δ положим равной 2,8, то

$$m = {}^4/_3\pi.10^{-18}.2,8$$

а вес всех перенесенных частиц

$$M = {}^4/_3\pi.10^{-18}.2,8.2,4.10^{18} = 26,88 \text{ грам.}$$

Предположив, что наш коллоид имеет чрезвычайно высокую концентрацию 2,688% и что подвергнуты разложению 100 кб. см. такого раствора, мы видим, что на катоде мы могли бы получить 0,0002 гр. водорода—количество трудно уловимое в условиях опыта.

Такое же вычисление мы могли бы применить и к случаю эндосмоза и там мы увидели бы, что для того, чтобы обнаружить разрыв электрического слоя и экспериментально констатировать выделение ионов на электродах, мы должны были бы провести через мембрану огромное количество жидкости. Ко всему этому нужно прибавить, что для осуществления электрофореза в макроскопическом масштабе приходится применять довольно большие разности потенциалов на электродах (около 40—80 вольт), при этом конечно электрофорез сопровождается электролизом воды и другими побочными процессами. Если же мы будем рассматривать электрофорез в его чистом виде, то можем сказать, что процесс этот аналогичен электролизу с тою лишь разницей, что к нему второй закон Фарадея об эквивалентности выделяемых ионов оказывается неприменимым.

Из этой аналогии обоих явлений было бы однако ошибочно заключить, что коллоидные частицы и ионы истинного раствора совершенно тождественны. Между ними есть та существенная разница, что в коллоидах, как мы видели, положительные и отрицательные заряды, не независимы друг от друга, так как они образуют двойной электрический слой и находятся друг от друга на определенном и, в общем, весьма малом расстоянии (в среднем 5—6 μμ) равном толщине δ двойного слоя. Ионы же электролитов, несущие противоположные заряды, мы мыслим себе независимыми друг от друга[1]), поэтому расстояние между плюс и минус зарядами мы принимаем здесь равным безконечности.

Естественно возникает вопрос, сколько же зарядов несет с собою коллоидная частица? Вопрос этот имеет смысл, конечно только для того случая, когда частица заряжена до на-

[1]) Это положение в общем и до сих пор не имеет строгого экспериментального доказательства.

сыщения, т.-е. обладает максимальной скоростью переноса. В виду того замечательного факта, что не только коллоидные частицы, но и многие ионы переносятся приблизительно с одинаковой скоростью, мы можем рассматривать наш вопрос с более общей точки зрения и формулировать его так: сколько электронов должна нести частица определенного радиуса (а значит и определенной поверхности), если она заряжена до насыщения? Гевесси, разрабатывавший этот вопрос теоретически[1]), дает следующую таблицу максимальных количеств зарядов для электролитных ионов и коллоидных частиц, как функцию их радиуса.

Таблица № 10.

Радиус в μμ.	Число зарядов	
	для ионов.	для коллоидн. частиц.
0,24	1	1
0,48	2	2,2
0,72	3	3,3
0,96	4	4,6
1,20	5	6,0
2,40	10	11,3
12,00	50	161,0
24,00	100	550,0

Разница в количестве зарядов, насыщающих ионы и коллоидные частицы одинаковых радиусов, делающаяся тем заметнее, чем крупнее частица, обусловливается как раз различием в структуре ионов и заряженных коллоидных частиц, о котором мы только что говорили.

В виду технических трудностей изучения электрофореза вне всяких побочных влияний, им пользовались главным образом лишь для определения знака заряда коллоида и особенно для определения тех условий, когда заряд его становился равным нулю. Эта нулевая точка называется «изоэлектрической точкой» коллоида и играет, вернее, играла, большую роль в динамике коллоидных систем. Практически она про-

[1]) Hevessy. Kolld Ztschr 21 129 (1917).

являет себя тем, что частицы коллоида не передвигаются ни к тому ни к другому электроду. Между прочим, изучая явление электрофореза на коллоидных частицах, Сведберг[1]) показал, что изменение величины заряда частицы и даже его знака не оказывает никакого влияния на интенсивность броуновского движения. Самый эксперимент переноса коллоидов может быть произведен или макроскопически или ультрамикроскопически. В первом случае очень удобен аппарат Кёна (рис. 32). Он представляет из себя U—образную трубку с

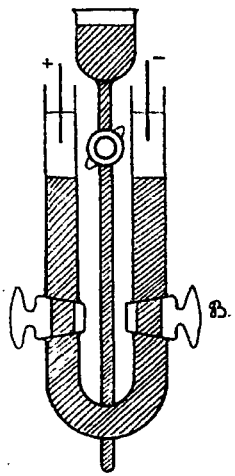

рис. 32.

двумя кранами A и B, ширина отверстий которых равна внутреннему диаметру трубки. Снизу трубка соединена с воронкой, снабженной краном C. Через воронку аппарат наполняется снизу коллоидным раствором, при открытых кранах A и B. Затем краны A и B закрываются, избыток коллоида над ними сливается и заменяется чистой водой. Теперь открывают краны A и B и, медленно поворачивая кран C, снова впускают коллоидный раствор из воронки; он поднимается несколько выше кранов и поднимает с собою находящиеся над ним слои чистой воды. пока в них не погрузятся помещенные вверху электроды. Тогда закрывают кран C и аппарат готов к употреблению. При пропускании тока, коллоид в одном колене опускается книзу, а в другом поднимается кверху, что очень легко видеть по движению уровня раздела между водою и коллоидным раствором[2]). Трубка разделена на сантиметры, что позволяет наблюдать и скорость передвижения коллоида. Ультрамикроскопические наблюдения переноса

[1]) Th. Svedberg Nova acta reg. soc. scient. Upsala (4) 2 № 1 146 (1908)

[2]) Если коллоид окрашен. Труднее, но все же возможно, наблюдать перенос и у бесцветных коллоидов по передвижению опалесцирующего слоя.

частиц производятся в особых маленьких кюветках, помещающихся под микроскопом. Внутрь такой кюветки введены два электрода. При замыкании тока наблюдают перемещения самих частиц. Картина несколько осложняется броуновским движением, но при известном навыке легко отличить беспорядочное броуновское движение от вполне ориентированного смещения частиц к тому или другому электроду.

В смысле точности этот способ даже превосходит первый, если только будут устранены все возможные ошибки опыта [1]). Одною из таких ошибок может быть присутствие в коллоиде даже очень незначительных количеств электролита. В самом деле, электролиты значительно понижают сопротивление среды R, а так как величина приложенного извне потенциала

$$E = i.\ R \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (96)$$

то вместе с R падает и величина E, а следовательно и градиент его h, а в виду того, что скорость переноса

$$u = \frac{\varepsilon . k . h}{4\pi\eta},$$

она также должна упасть. Результатом всего этого является то, что, уже при незначительных примесях электролитов, ток идет через коллоид и никакого передвижения частиц не наблюдается. Другим осложнением является часто наблюдаемый факт перезаряжения частиц у того электрода, к которому они переносятся. Это явление не находит себе аналога в области обыкновенного электролиза, но оно вполне понятно. Заряд частицы не определяется исключительно ее индивидуальными химическими свойствами, как это имеет место у ионов. Единственно, что зависит от этих свойств, это преимущественная тенденция частицы к адсорбции иона с тем или иным знаком, но тенденция эта в полной мере проявляется лишь там, где для выбора в растворе имеются равные концентрации плюс и минус ионов; когда же в данной системе имеется избыток ионов того заряда, который менее охотно адсорбируется поверхностью данного коллоида, то благодаря именно своему избытку и следуя законам адсорбционного равновесия, эти «нежеланные» ионы все же будут адсорбироваться по преимуществу и произведут перезаряжение коллоидной частицы. Вблизи электрода, к которому направляется коллоид, всегда идут вторичные электролитические процессы, сопровождающиеся образованием ионов, противоположного с частицами знака. Эти ионы, находясь в избытке у электрода, и перезаряжают коллоид.

---

[1]) Th. Svedberg u. Anderson. Kolld. Ztschr. **24** 156 (1919)

Так как механизм электрофореза весьма сходен с механизмом обычного электролиза, то мы вправе спросить себя об электропроводности коллоидов. Очевидно, она должна быть чрезвычайно мала, так как сравнительно с огромным количеством переносимого вещества, в растворе имеется небольшое количество зарядов. Это вполне подтверждается опытом. Но получение очень точных результатов встречает почти непреодолимые трудности. Прежде всего, явление маскируется присутствующими электролитами, электропроводность которых сравнительно с коллоидами очень высока, а потому легко покрывает эту последнюю. Чтобы избежать этих затруднений Дюкло определял электропроводность ультрафильтрата и коллоида, у последнего она была несколько выше, эту положительную разницу Дюкло и принимал за чисто коллоидную электропроводность, но результаты его опытов обесцениваются целым рядом необ'яснимых осложнений и отклонений. Приходится признать, что равновесие электролитов, распределенных между фильтруемым коллоидом и его ультрафильтратом, чрезвычайно сложно и зависит от целого ряда привходящих причин вплоть до влияния фильтрационной мембраны. Самый естественный путь избавиться от электролитов это продолжительный диализ или применение такого способа получения коллоида, в котором с самого начала по возможности исключено присутствие электролитов. Таким способом нужно считать метод электрического распыления металлов, о котором речь будет позже. Величина электропроводности (в обратных омах), таких по возможности свободных от электролитов золей, дана в таблице № 11.

Таблица № 11.

Au . .	$12{,}7.10^{-6}$	$1{,}5.10^{-6}$ (вода)
Pt . . .	$2{,}9.10^{-6}$	$1{,}1.10^{-6}$ »
$Fe(OH)_3$	$35{,}7.10^{-6}$	$1{,}2.10^{-6}$ »

Но нужно заметить, что вообще такие измерения не могут быть точными, потому что золи, в которых количество электролитов близко к нулю, большею частью обладают чрезвычайно малой аггрегативной устойчивостью и очень легко уменьшают степень своей дисперсности. Единственным примером, где лиофобный коллоид обладал устойчивостью, независящей от присутствия электролитов, был гидрозоль золота, приготовленный и исследованный Уитнэем и Блэком [1]). Благодаря этому Блэк произвел с ним чрезвычайно интересную работу. Он подвергал его переносу, причем коллоид собирался в виде довольно плотного слоя у анода, тогда

[1]) Whitney a. Blake. Journ. Americ. Chem. Soc. 26 1339 (1904)

Блэк сливал стоявшую над ним чистую жидкость, наливал дестиллированную воду и снова распределял в ней золотые частицы, затем он снова подвергал их переносу и так повторял пять раз. С каждым новым переносом электропроводность падала. На пятый раз она почти равнялась электропроводности чистой воды, и несмотря на это коллоид не потерял своих устойчивых свойств. В таблице № 12 приведены данные работы Блека. Электропроводность $\varkappa$ дана в обратных омах.

Таблица № 12.

№ опыта	$\varkappa$
1	$13{,}2.10^{-6}$
2	$7{,}7.10^{-6}$
3	$4{,}2.10^{-6}$
4	$2{,}7.10^{-6}$
5	$2{,}1.10^{-6}$
$\varkappa$—чистой воды:	$1{,}8.10^{-6}$

Некоторые исследователи находили этот опыт малопонятным. На наш взгляд он является единственным опытом, подтверждающим в полной мере адсорбционную теорию электрофореза. При каждом переносе коллоид отдавал часть адсорбированных им ионов аноду. Но так как, в силу особых условий получения, он обладал устойчивостью независящей от этих ионов [1], то потеря их не вызывала в нем коагуляции и перенос мог быть повторен несколько раз без нарушения степени дисперсности. В конце концов он был лишен почти всех адсорбированных им ионов и его электропроводность сделалась весьма близкой к электропроводности чистой воды.

Переходим теперь к описанию свойств, не являющихся столь явной функцией одной из трех главных характеристик коллоидов: степени дисперсности, гетерогенности и аггрегативной лабильности.

СВОЙСТВА КОЛЛОИДОВ СМЕШАННОЙ ФУНКЦИИ.

Диализ и ультрафильтрация. Одним из первых признаков, отличающих коллоидные системы от кристаллоидных, открытых еще Грэмом, было отношение этих систем к животным перепонкам, т. е. непроницаемость этих последних для коллоидов. На этой непроницаемости Грэм основал и первый свой метод очищения коллоидов диализом.

[1]) Каким образом это может быть мы увидим позже.

Впоследствии оказалось, что диализ коллоидных систем имеет более общий характер. Коллоиды совершенно не диффундируют в слой застывшей желатины, в то время как диффузия кристаллоидов этим слоем почти что не задерживается. Мы можем взять какой угодно другой гель, имеющий желатинообразную форму, т. е. студень, и результат окажется тот же. Из этого следует общее правило: коллоиды не проходят сквозь студни, если эти последние имеют достаточно плотную консистенцию. Животная мембрана представляет из себя также один из студнеобразных гелей. Следовательно, непроходимость коллоидов сквозь животные перепонки есть лишь частный случай общего свойства студней: их непроницаемости по отношению к коллоидным системам. Сама собой напрашивается аналогия между обычным бумажным фильтром, не пропускающим крупных частиц, взвешенных в жидкости и животной перепонкой, не пропускающей ультрамикроскопических частиц. Естественным кажется вывод, что разница между этими двумя сортами фильтров заключается лишь в размерах их пор, и если поры бумажного фильтра имеют диамет от 5000 до 2000 μμ, то поры диализационной перепонки (мембраны) очевидно должны быть ультрамикроскопических размеров. На этом основании процесс диализа был модифицирован в процесс фильтрования. Наиболее простой способ состоит в следующем (Мальфитано). Диализационной мембране придают форму мешечка или закрытой снизу трубки *A*. Верхний конец ее соединяют с длинной стеклянной трубкой (рис. 33) и в образовавшийся сосуд

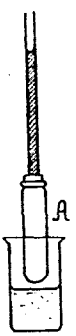

рис. 33.

наливают коллоидный раствор. Под влиянием собственного гидростатического давления коллоид медленно фильтруется через такую мембрану. В фильтрат очевидно будут проходить все те кристаллоиды, которые были примешаны к данной коллоидной системе. По аналогии с обычным фильтрованием мембрану называют в этом случае «ультрафильтром», а профильтровавшуюся жидкость «ультрафитратом». С такими ультрафитратами и работал Дюкло, когда определял осмотическое давление и электропроводность коллоид-

ных систем. Метод Мальфитано неудобен тем, что фильтрование идет чрезвычайно медленно. Беххольд [1]) внес существенное усовершенствование в методику ультрафитрации, сконструировав особый аппарат, в котором процесс ускоряется тем, что происходит под большим давлением, а кроме того, в аппарате значительно увеличена и площадь самого ультрафильтра [2]), состоящего из обыкновенной фильтровальной бумаги, импрегнированной тем или иным студнеобразным гелем. В аппарате Беххольда имеется еще одно важное преимущество: в нем можно чрезвычайно удобно варьировать его фильтрационную способность, изменяя или давление или плотность ультрафильтров [3]). Конструируя свой аппарат, Беххольд преследовал не только удобство ультрафильтрования, но совершенно определенную цель. Исходя из идеи об ультрафильтре, как о пористой перегородке с отверстиями определенной величины, он предполагал употребить свой аппарат для определения размеров коллоидных частиц. И действительно оказалось, что при достаточно больших давлениях через ультрафильтр могут проходить и коллоидные частицы и при этом тем легче, чем выше их степень дисперсности. Таким образом, можно было разделять коллоиды, находящиеся в смеси друг от друга (фракционировочная ультрафильтрация). Что и было с успехом применено Беххольдом в биохимическом анализе. Далее, приготовляя целый ряд фильтров определенной плотности, пропускающие коллоиды до известной степени дисперсности, Беххольд имел масштаб, по которому мог судить об относительной величине частиц того или иного коллоида. Для этого ему нужно было иметь набор штандартных фильтров, пропускающих частицы определенных размеров, установленных хотя бы с помощью ультрамикроскопа. С помощью их можно было определять относительные границы степени раздробления и неизвестных золей. Но конечно такой способ мог дать лишь весьма приближенные результаты. Поэтому Беххольд пытался каким-нибудь физическим методом определить абсолютную величину пор своих ультрафильтров. Определения эти можно произвести двумя путями: или измеряя то давление, которое нужно употребить, чтобы заставить пройти воздух через сырой ультрафильтр, или же определяя скорость просачивания воды через ультрафильтр при определенном постоянном давлении. Оба способа дают довольно сходные результаты. Но при этом оказалось, что размеры пор, против ожидания, далеко не совпадают с размерами тех частичек, которые, как раз через них

---

[1]) Bechhold Ztschr. f. phsk. Chem. 60 257 (1907) 64 328 (1908).

[2]) Подробное описание аппарата смотри Наумов «Практ. введение в химию неорганич. клллоидов». 1918.

[3]) Различная плотность фильтров достигается различной степенью импрегнирования их студнеобразными гелями.

проходят. Так, напр., диаметр пор фильтра, который как раз задерживал частички гемоглобина был определен Бехольдом в 33 μμ; можно было бы думать, что и сами гемоглобиновые частички имеют размеры хотя бы близкие к этой величине, а между тем диаметр их, вычисленный по осмотическому давлению, оказался чрезвычайно малым—2,8 μμ. Таким образом, ультрафильтрационная способность коллоида не является непосредственной функцией его степени дисперсности. Здесь имеют большое значение и все его другие свойства, как электрические, так и аггрегативные. Электрические потому, что мембрана не электронейтральна, а следовательно может действовать, как коагулятор, аггрегативные оттого, что мембрана, будучи сама коллоидным веществом, может отнимать от фильтруемого коллоида те ионы, которые придают ему аггрегативную стабильность.

Удельный вес коллоидов. «Барофорез». В виду того, что коллоидное вещество по природе своей должно быть инертно по отношению к дисперсионной среде, а также и потому, что коллоидные растворы в большинстве случаев имеют ничтожные концентрации, можно ожидать, что плотность коллоидных растворов будет аддитивным свойством этих систем. Все исследования, делавшиеся в этом направлении вполне подтверждали этот теоретический вывод, как для лиофобных, так и для лиофильных золей, если, конечно, эти последние не имели слишком высоких концентраций. Однако, весьма тщательные измерения Винтгена [1]) показали, что вычисленная по линейному уравнению плотность коллоидного раствора, тогда лишь точно совпадает с экспериментально определяемой, если за исходный удельный вес коллоидного вещества брать величину несколько бо́льшую той, которая характеризует это вещество в нормальном макрогетерогенном состоянии. Это обстоятельство можно об'яснить двояким способом: или можно предположить, что коллоидное вещество при своем диспергировании до ультрамикроскопических размеров испытывает некоторое сжатие, а следовательно и увеличение плотности, или можно думать, что частицы окружены оболочкой уплотненной дисперсионной среды. Какое из этих двух об'яснений правильно, сказать пока трудно. В 1923 году Н. П. Песков [2]) заметил чрезвычайно характерное поведение коллоидных систем, дающее повод думать, что в этих системах жидкость не обладает гомогенной плотностью, а состоит, как бы из несколько сосуществующих друг с другом частей, обладающих, каждая, своим индивидуальным удельным весом [3]).

---

[1]) Wintgen. Kolld. chem. Beih. **7** 251 (1915).

[2]) N. P. Peskoff Kolld. Ztschr. **33** 215 (1923). Известия ИВПИ **3** 76 (1924).

[3]) Wo. Ostwald предложил назвать такие системы «полиникнотическими».

Процесс, характеризующий такое поведение, был назван «баро-форезом» и состоит в следующем. Если мы поверх коллоидного раствора нальем чистой воды, то коллоид будет диффундировать в воду. Скорость диффузии коллоидов, как мы знаем, ничтожна, а потому этот процесс не кончится и в нескольких месяцев. Но если вместо воды мы возьмем истинный раствор какого бы то ни было вещества, (лишь бы оно не коагулировало коллоид), с плотностью меньшей плотности коллоида, сейчас же начнется перенесение некоторой части коллоида в эту, над ним стоящую, жидкость. Мы можем опыт поставить наоборот; мы можем взять раствор кристаллоида большей плотности нежели коллоид и поместить его под этим последним. Тотчас начинается перенос вниз более тяжелой части коллоида. Имея трубку с двумя широкими кранами, оба опыта можно соединить в один, весьма демонстративный опыт, если трубка поставлена наклонно (рис. 34). В среднем отделе-

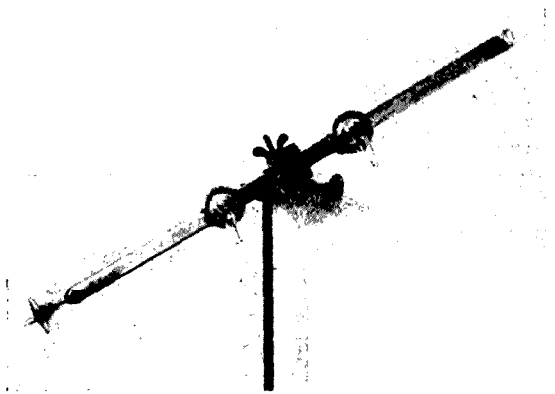

рис. 34.

нии находится коллоид с плотностью $d_1 = 1{,}01107$, в нижнем раствор $Hg(CN)_2$ с плотностью $d_2 = 1{,}01865$; в верхнем, раствор вещества с плотностью $d_3 = 1{,}00980$. Так как плотность коллоида меньше плотности нижней жидкости и больше плотности верхней, то при открывании кранов столб коллоидной жидкости останется неподвижным, но из него тотчас начнет вытекать более тяжелая часть вниз по нижней стенке трубки и боле легкая часть вверх по верхней стенке.

Через некоторое время эти две части со своими парциальными плотностями собираются в нижнем и верхнем концах трубки. Из этого опыта и из многих других несомненно, что перенос жидкости совершается под действием силы тяжести и при условии образования разностей в плотностях различных слоев жидкостей. Весь вопрос лишь в том, образуются-ли эти разности в момент соприкосновения этих жидкостей или же они в них предсуществуют. Так как более позд-

ними работами Н. П. Пескова было доказано, что барофорез не связан специально с коллоидным состоянием, а происходит более или менее интенсивно во всех тех случаях, когда пересланваются растворы различных веществ, то предсуществование разности плотностей или иными словами полипикнотичность всяких жидких систем являлась уже менее вероятной.

Вскоре явлению барофореза дано было очень удачное толкование со стороны Szegvari [1]). Причину появления барофоретических движений жидкости вышеназванный автор видит в разности скоростей диффузии двух веществ, растворенных в верхнем и нижнем слое. Благодаря этой разности вблизи поверхности раздела двух слоев образуются различные плотности, т. е. появляется полипикнотическое состояние системы, которое тотчас выравнивается передвижением отдельных частей жидкостей. Качественно теория Szegvari очень хорошо оправдывается опытом, который показывает, что барофорез тем ярче выражен, чем больше разница в скоростях диффузии веществ, растворенных в верхнем и нижнем слое. Поэтому-то это явление особенно легко наблюдается в системах, первоначально исследованных Н. П. Песковым, где в одном слое находится коллоид, а в другом молекулярно-дисперсный раствор, и где разница между коэффициентами диффузии, конечно, очень велика. В виду такой прямой зависимости между скоростью барофореза и скоростью диффузии делаются понятными те противоречивые выводы, к которым приводили попытки определять скорость диффузии коллоидов в присутствии кристаллоидных веществ (см. стр. 92—93). В дальнейшем вероятно удастся воспользоваться барофорезом—процессом, протекающим во много раз скорее диффузии, для определения хотя бы относительных размеров коллоидных частиц.

Внутреннее трение и механическая деформация в коллоидах. Одною из характеристик деформации данного тела является величина, называемая

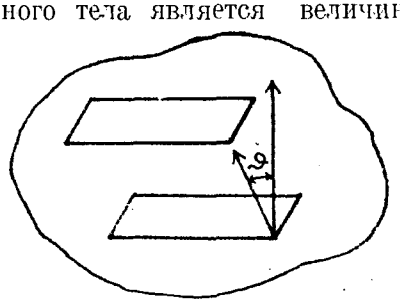

рис. 35.

«модулем сдвига». Это есть сила N, отнесенная к единице поверхности, необходимая для сдвига двух параллельных слоев

[1]) Szegvari Kolld. Ztschr. **33** 324 (1923).

тела на угол ϑ равный одному радиану [1]) (рис. 46). Модуль сдвига характеризует собою, таким образом, упругость тела. Если мы будем рассматривать все тела, независимо от их жидкого, твердого или газообразного состояния, с точки зрения, характеризующего их модуля сдвига, то увидим, что величина N для твердых тел очень велика, а для жидкостей и газов исчезающе мала (таблица № 13).

Таблица № 13.

Дефомируемое тело	$N \frac{\text{килгр.}}{\text{кв. см.}}$
Вода	0,000...
0,5% раствор желатины	4.10^{-10}
10% раствор желатины	5.10^{-2}
Каучук	$1,63.10^{4}$
Свинец	45.10^{4}
Сталь	83.10^{4}

Из таблицы мы видим, что 0,5% раствор лиофильного коллоида характеризуется ничтожным модулем сдвига и в этом отношении не отличается от чистых жидкостей, но уже раствор, содержащий 10% обладает настолько большим модулем N, что в нем мы можем усматривать появление свойств твердого тела. Если бы все тела были идеально упруги, т. е. если бы после произведенной деформации они всегда возвращались к своей первоначальной форме, то модуль сдвига вполне однозначно характеризовал бы устойчивость формы того или иного тела. На самом деле это не так, для каждого тела существует предел деформации, после которого тело уже не возвращается к своей первоначальной форме. Результатом этого свойства тел является тот факт, что при длительной деформации, превосходящей предел упругости данного тела, сила его сопротивления F_0 со временем ослабевает. Это расслабление силы называется «релаксацией». Таким образом, если в начале деформации, сила сопротивления тела была F_0, а через время t она сделала F_t, то

$$\frac{F_0}{F_t} = k \quad . . . . . (97)$$

где k есть некоторое целое число. Исходя из теоретических соображений Максвелл в 1868 г. установил особую кон-

[1]) Радианом называется угол охватываемый дугою, равной по длине радиусу данного круга. Этот угол измеряется в 67° 17′ 44,8″

станту, так наз. «время релаксации» T. Это то время, за которое величина k, т. е. отношение первоначальной силы F_0 к наблюдаемой F_t делается равным e—основанию натуральных (Неперовских) логарифмов. Эта величина оказывается характерной для всех тел и не равна нулю даже и для газов, как то можно видеть из таблицы № 14.

Таблица № 14.

ТЕЛО	Время релаксации Т в секунд
Воздух	2.10^{-10}
Касторовое масло .	2.10^{-3}
Копаловый лак . .	4.10^{1}
Канифоль при 55° .	5.10^{1}
0,5% раствор желат.	8.10^{2}
Канифоль при 12° .	4.10^{6}

Очень интересное место в таблице занимает 0,5% раствор желатины. Раствор этот представляет из себя совершенно подвижную, легко текучую жидкость, и тем не менее по своему времени релаксации он стоит гораздо ближе к твердым телам, нежели канифоль при 55°C, которая при этой температуре является вязкой, почти твердой массой. Это обстоятельство указывает нам, во-первых, на независимость величины времени релаксации от коэффициента внутреннего трения данного тела и, во-вторых, оно дает нам повод думать, что раствор желатины даже в столь малой концентрации, как 0,5%, имеет уже какую-то внутреннюю структуру, придающую ему некоторые свойства твердого тела. Предположение это делается еще более вероятным, если принять во внимание работы де-Метца[1]), Альми[2]), Умлауфа[3]) и др., которые с несомненностью доказали способность даже чрезвычайно разведенных (0,01%) растворов многих лиофильных коллоидов при сильной механической деформации проявлять двойное лучепреломление. Деформация осуществляется таким образом, что в сосуде с

[1]) de Metz. Wied. Ann. **35** 497 (1888).
[2]) Almy. Phil. Mag. (5) **44** 499 (1897).
[3]) Umlauf. Wied. Ann. **45** 301 (1892).

испытуемым раствором находится цилиндр A (рис. 36), который может приводиться в быстрое вращение. Параллельно его оси помещается неподвижная цилиндрическая трубка B та-

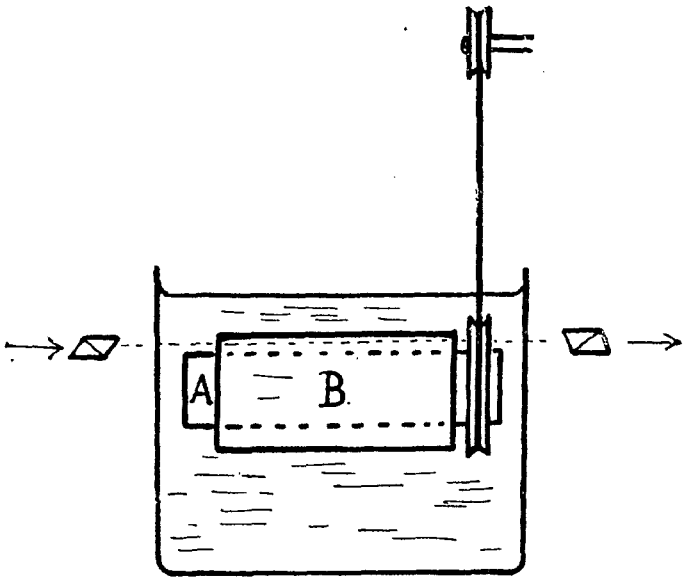

рис. 36.

кого диаметра, что между внутренней ее поверхностью и поверхностью цилиндра образуется узкий просвет, заполненный жидкостью. При быстром вращении цилиндра A этот слой жидкости испытывает сильную механическую деформацию, в результате чего в нем появляется двойное лучепреломление. Рейгер[1]) показал, что величину двойного преломления можно связать теоретически с временем релаксации. Теория Рейгера не совсем оправдалась на опыте, так как вычисленные им величины T несколько отличаются от тех, которые получаются при иных методах исследования. Но сущность дела от этого конечно не меняется. Факт остается несомненным, что деформация даже чрезвычайно разведенных растворов лиофильных золей имеет все признаки деформации твердого тела, в то время как растворы глицерина, обладающие внутренним трением в сотни раз большим, нежели 0,01% раствора желатины, не показывают никаких признаков появления двойного лучепреломления, т.-е. ведут себя, как истинные жидкости.

С другой стороны наблюдения над самим внутренним трением лиофильных золей также приводят нас к необходимости признания внутренней структуры в этих системах. Внутреннее трение всякой жидкости определяется как сила, кото-

[1]) Reiger. Physik. Ztschr. 2 213 (1901). Ann. d. Phys. (4) 31 51 (1910).

рая возникает в ней при наличности сдвига ее отдельных слоев, скользящих с постоянной скоростью параллельно друг другу. Математически эта сила f выражается ур-нием

$$f = \eta \cdot \frac{v_1 - v_2}{l} Q \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (98)$$

где Q есть поверхность слоя, v_1 и v_2—скорости двух слоев, отстоящих друг от друга на расстоянии l. Величина η называется «коэффициентом внутреннего трения» и являются индивидуальной характеристикой для каждой чистой жидкости. Из формулы нетрудно определить η как такую силу, которая действует на единицу поверхности слоя, обгоняющего другой слой, отстоящий от первого на единице расстояния, на единицу длины в единицу времени или, как такую силу, которая действует на единицу поверхности слоя при градиенте скорости $\left(\frac{v_1 - v_2}{l}\right)$ равном единице. Методов определения величины , существует много. Мы можем определить ее, или наблюдая скорость падения в данной жидкости твердых шариков определенного размера и веса, или учитывая логарифмический декремент[1]) затухающих колебаний плоской круглой пластинки, опущенной в данную жидкость, или же, наконец, наблюдая скорость истечения самой жидкости через капиллярную трубку под действием определенного давления, чаще всего давления собственной силы тяжести. Последний метод является технически самым простыми и удобным, а поэтому он почти исключительно применялся и применяется для измерений внутреннего трения коллоидных растворов. Теоретически, конечно, все методы должны приводить к одной и той же величины η и действительно, это имеет место у всех индивидуальных чистых жидкостей. Но нас интересует главным образом коэффициент η в системах сложных и прежде всего в истинных и коллоидных растворах. Что касается первых, то существует очень много работ по вопросу о том, имеет ли в них величина η аддитивный характер, т.-е. является ли она линейной функцией концентрации или же нет. Мнения по этому вопросу расходятся, но в общем мы можем сказать, что бо́льшая или меньшая степень аддитивности принадлежит не коэффициенту η, а величине ему обратной, $\varphi = \frac{1}{\eta}$, которую называют «текучестью». Неаддитивность внутреннего трения истинных растворов уже по тому одному весьма вероятна, что в них мы всегда имеем дело с конститутивными влияниями

[1]) Логарифмическим декрементом называется натуральный логарифм отношения двух последующих амплитуд, a_1 и a_2 затухающих колебаний т. е. величина $\lg \frac{a_1}{a_2}$

компонентов друг па друга. Наоборот, в типичных лиофобных золях, где влияние дисперсной фазы и дисперсионной среды одна па другую практически отсутствует, мы в праве ожидать аддитивности коэффициента η. Исходя из этих соображений, и представляя себе коллоидную систему, как ультрамикроскопическую суспензию, состоящую из дисперсионной среды и взвешанных в ней не доформируемых шари- (частиц), Эйнштейн вывел для такой идеальной суспензии формулу внутреннего трения.

$$\eta_1 = \eta_0 (1+2{,}5\varphi) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (99)$$

где η_1—коэффициент внутреннего трения суспенции, η_0—тот же коэффициент для чистой дисперсионной среды и φ—об'ем, занимаемый коллоидными частицами в единице об'ема системы. Интересно отметить, что в эту формулу совершенно не входит размер частиц, так что η_1 является первой, встретившейся нам, величиной, которая, теоретически, не должна меняться с изменением степени дисперсности коллоида. Каких либо систематических исследований, специально направленных на проверку приложимости формулы Эйнштейна к коллоидным системам, не существует, а тот случайный опытный материал, который имеется под руками, мало пригоден для этой цели. Однако аддитивный характер внутреннего трения лиофобных коллоидных систем, постулируемый формулой Эйнштейна, вполне оправдывается опытом. Точно также независимость величины η от методов ее определения, сама собою вытекающая из предпосылок Эйнштейна, находит себе оправдание на опытах с лиофобными золями [2]). Но как только мы переходим к системам лиофильным, картина резко меняется Прежде всего формула Эйнштейна на них не оправдывается, а кроме того и сама величина η получается разная в зависимости от метода, которым она определяется. Работы Гаррета, Гротиана и др., а особенно более новые исследования Гашека [3]) показали, что величина η, определенная по способу истечения, оказывается всегда меньшей, чем та же величина, определенная по способу затухающих колебаний. При этом отклонения могут быть очень значительны, так, напр., для концентрированного (3,7%) золя кремневой кислоты метод истечения дает величину $\eta=0{,}18$, а метод зату-

---

[1]) Einstein. Ann. d. Phys. (4) **19** 289 (1906) **34** 591 (1911).

[2]) Из тех немногочисленных попыток проверки формулы Эйнштейна, которые имеются в литературе, нам кажется, наиболее правильным был бы тот вывод, что формула эта применима только к совершенно идеальным, в действительности не существующим случаям.

[3]) Hatschek. Kolld. Ztschr. **7** 301 (1910) **8** 34 (1911) **11** 280 (1912) **12** 238 (1913) и **18** 88 (1913).

хания 0,47. Кроме того, и в пределах одного и того же метода величина η оказывается зависимой от условий опыта; так, в методе истечения она меняется в зависимости от скорости вытекания, а в методе затухающих колебаний—в зависимости от величины амплитуды колеблющейся пластинки. Все это вместе взятое приводит Гашека к убеждению, что в растворах лиофильных коллоидов действуют два внутренних трения: истинное, соответствующее трению в суспензиях, и добавочное, соответствующее сопротивлению разрыву той внутренней полутвердой структуры, которая всегда имеется в растворах лиофильных коллоидов [1]). Нужно однако заметить, что и чисто теоретическим путем мы могли бы придти к необходимости существования аномалий в области внутреннего трения этих растворов, учитывая сравнительно огромную величину, характерного для них времени релаксации. В самом деле, не трудно доказать, что, если мы в каком нибудь не идеально упругом теле будем производить равномерную деформацию, т. е. в единицу времени будем сдвигать слой на один и тот же угол, или, другими словами, будем производить деформацию с постоянной угловой скоростью, то сила сопротивления F, проявляемая таким телом, будет пропорциональна: сдвигаемой поверхности Q, модулю сдвига N, времени релаксации T и угловой скорости φ, т. е.

$$F=Q.N.T.\varphi \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (100)$$

С другой стороны, рассмотрим ближе явление внутреннего трения. Градиент скорости $\frac{v_1-v_2}{l}$, о котором мы говорили раньше, есть ничто иное, как «угловая скорость сдвига». Действительно, если слой A_1 B_1 (рис. 37) за единицу времени

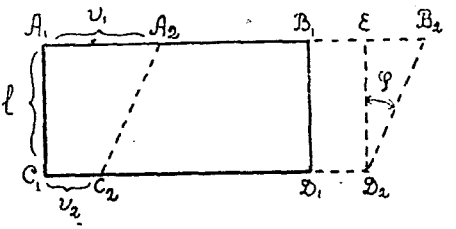

рис. 37.

переместился на кусок $v_1=A_1A_2=B_1B_2$ а слой C_1D_1 отстоящий от него на $l=A_1C_1=ED_2$, в то же время переместился на

[1]) Если мы примем во внимание, что в лиофильных коллоидах не редко присутствует и истинно растворенный компонент, являющийся или частью самого коллоида или его непременным спутником и что этот компонент, может обусловливать нормальную величину коэффициента η (характерную для истинных растворов), тогда мы придем к выводу, что внутреннее трение лиофильных систем слагается не только из двух, но даже из трех типов различных внутренних трений.

$v_2 = C_1C_2 = D_1D_2$, то угол сдвига (если он достаточно мал) будет

$$\varphi = \frac{EB_2}{ED_2} \text{ или } \varphi = \frac{B_1B_2 - B_1E}{ED_2} = \frac{v_1 - v_2}{l}$$

т. е., равен градиенту скорости. Но угол сдвига, соответствующий единице времени и есть ничто иное, как «угловая скорость сдвига».

Отсюда мы можем выразить силу внутреннего трения формулой

$$f = \eta . Q . \varphi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (101)$$

Сравнивая эту формулу с формулой (100), мы видим, что

$$\eta = N.T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (102)$$

т. е. коэффициент внутреннего трения выражается произведением модуля сдвига N на время релаксации T. Из этого с одной стороны ясно, почему величина коэффициента η может оставаться незначительной у тел с большим временем релаксации. Коэффициент η есть произведение двух величин, N и T, поэтому, если тело с большим временем релаксации имеет малый модуль упругости, его коэффициент внутреннего трения может быть также мал. Но с другой стороны, так же ясно и то, что если величина времени релаксации характеризует лиофильные растворы, как системы с некоторой твердой структурой, то и в коэффициенте внутреннего трения эта характерная их черта должна найти свое выражение.

Представление о том, что в совершенно жидких и легкотекучих лиофильных растворах имеется какая-то внутренняя полутвердая структура, не совсем вяжется с привычными нашими понятиями о жидкости, но принимая во внимание совершенно непрерывный переход всех свойств желатинного раствора при его застывании к свойствам студня, в котором уже вполне ярко выражены механические характеристики твердого тела, мы без колебаний можем распространить представление о внутренней структуре студня и на более разведенные растворы лиофильных коллоидов.

Исходя из этих представлений Гашек и другие пытались экспериментальным путем определить в лиофильных системах коэффициент их «истинного» внутреннего трения, аналогичного трению всякой другой жидкости, содержащей твердые частицы. Эти попытки не привели еще пока к определенным результатам, но из возникающих здесь экспериментальных затруднений нельзя еще делать общего вывода, что физическая природа этого истинного внутреннего трения лиофильных золей стоит ближе к природе внутреннего трения молекулярных растворов, нежели к природе трения микрогетерогенных суспензий. Ошибочность такого вы-

вода с несомненностью вытекает из наблюдений электропроводности электролитов в смеси с лиофильными золями. Как известно, подвижность ионов в растворе электролита является функцией его внутреннего трения, поэтому Вальден[1]) мог вывести такую простую зависимость между электропроводностью при безконечном разведении Λ_∞ и величиною η

$$\Lambda_\infty \cdot \eta = \text{const} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (103)$$

Эта зависимость вполне оправдывается во всех тех случаях, когда к электролиту прибавляется какой либо истинно растворенный неэлектролит, (напр., глицерин или сахар), сильно изменяющий внутреннее трение всей системы, но она совершенно отсутствует у лиофильных коллоидов. Как показали Думанский[2]) и Робертсон[3]), электропроводность лиофильных золей, содержащих электролиты, практически равна электропроводности раствора этих электролитов в чистой воде, несмотря на то, что коэффициент η может доходить в этих системах до огромных размеров, особенно, когда системы эти переходят из жидкого в студнеобразное состояние, при чем даже и такой переход не отражается заметным образом на величине электропроводности. Такое поведение лиофильных коллоидов мы можем об'яснить лишь тем, что их «истинное» внутреннее трение есть трение, характерное для суспензий (гетерогенных систем), которое, конечно, не может влиять на величину электропроводности всей системы[4]).

Это весьма важное обстоятельство до сих пор мало учитывалось коллоидной наукой, однако, его одного было бы достаточно, чтобы убедить нас в том, что и лиофильные системы, несмотря на многие сходные черты с истинными растворами, являются системами несомненно микрогетерогенными. В самое последнее время С. И. Вавиловым и В. Л. Левшиным[5]) были найдены очень интересные аномалии внутреннего трения лиофильных систем совсем в другой области явлений, которые, однако, мы можем поставить в полную

---

[1]) P. Walden. Ztschr. f. phsk. Ch. **55** (1906).

[2]) Dumansky. Ztschr. f. phsk. Ch. **60** 553 (1907).

[3]) Robertson „Die physikalische Chemie der Proteine" 243, 278. Dresden (1912).

[4]) Строго говоря и в суспенциях электропроводность должна быть несколько иной, нежели в чистых растворах и именно настолько меньшей, насколько уменьшена свободная площадь для прохождения ионов присутствием посторонних частиц. Однако такое уменьшение электропроводности ничтожно, сравнительно с уменьшением, вызываемом изменением величины η.

[5]) S. J. Wawilow и W. L. Lewschin. Ztschr. f. Physik **16** 135 (1923).

параллель с аномалиями, обусловливающими их электропроводность. Вышеназванные авторы изучали поляризацию света флуоресцирующих веществ и нашли, что степень поляризации есть функция внутреннего трения среды (она растет вместе с величиной η), но такая зависимость наблюдается лишь в системах с «нормальным» внутренним трением. Желатинные и подобные им растворы совершенно не влияют на интенсивность поляризации. Это опять таки может быть только в том случае, если внутреннее трение этих систем имеет суспензионный характер.

Итак, изучение внутреннего трения коллоидов снова убеждает нас в многофазности этих систем в противоположность системам истинно-растворенным, в которых никакими способами не удается открыть присутствие плоскостей раздела. Но внутреннее трение дает нам и нечто совершенно новое, оно указывает на существование какой-то внутренней полутвердой структуры у лиофильных золей даже в областях их очень высокого разведения. Нужно, впрочем, заметить, что лиофильность коллоида очень часто, но не всегда, идет параллельно с этой внутренней структурой. Есть типичные лиофильные золи, которые ее и не обнаруживают, к таким золям принадлежат растворы альбумина.

СВОЙСТВА КОЛЛОИДОВ, ЯВЛЯЮЩИЕСЯ ФУНКЦИЕЙ ИХ АГГРЕГАТИВНОЙ ЛАБИЛЬНОСТИ.

Общая характеристика изменения степени дисперсности. Мы уже видели, что кинетическая устойчивость является очень точной характеристикой для всех раздробленных систем без различия,—начиная с газов и кончая суспензиями. Количественно она выражается гипсометрическим законом распределения частиц в пространстве под действием их собственной тенденции к диффузии, с одной стороны, и силы тяжести, с другой. Закон этот приводит к вполне точной высоте слоя, занимаемого раздробленной системой, при непременном, однако, условии абсолютного постоянства размеров частиц этой системы.

Так мы видели, что слой, соответствующий падению концентрации вдвое, имеет в кислороде высоту в 5 километров, а высота такого же слоя у гуммигутовой суспензии не превышает нескольких микронов. Следовательно и каждый коллоид, при условии неизменяемости его степени дисперсности, должен вполне однозначно характеризоваться распределением его частиц в пространстве, т. е., высотою занимаемого им слоя. Но если в данной раздробленной системе происходят изменения в размерах частиц, иными словами, если

данная система проявляет аггрегативную неустойчивость, то высота слоя является уже величиной переменной, при чем изменения эти должны быть чрезвычайно резки, так как высота слоя одной и той же раздробленной системы обратно пропорциональна кубу радиуса частицы. Так, напр., если частицы какого либо коллоида, благодаря аггрегации увеличат свои линейные размеры в 8 раз, высота слоя уменьшится в 512 раз, а это значит, что коллоид практически выпадет из раствора или, как говорят, «седиментируется»; еще чаще употребляют выражение «коагулируется», но мы, несколько отклоняясь от обычной терминологии, удержим это выражение для обозначения всякого уменьшения степени дисперсности, безразлично, ведет ли оно к седиментации или нет.

Приступая к изучению аггрегативных свойств коллоидных систем, мы, в сущности приступаем к изучению, с одной стороны тех условий, при которых данная система, или сохраняет или изменяет степень своей дисперсности, а с другой тех законов, по которым происходит это изменение раздробленности системы. Поэтому нам нужно прежде всего фиксировать терминологию, применяющуюся в науке ко всем случаям изменений размеров элементов той или иной раздробленной системы. Терминология эта создавалась исторически, а потому трудно пред'являть к ней требования особой точности и определенности. Именно поэтому то и следует разобраться в ней и выделить все аналогичные элементы, относящиеся к различным аггрегатным состояниям и к различным раздробленным системам.

Газы, поскольку они сохраняют свою химическую индивидуальность, не меняют степени своей дисперсности, поэтому их мы можем назвать системами, обладающими абсолютной аггрегативной устойчивостью. Если же меняется химический состав газа, то при этом всегда изменяется и его степень дисперсности: молекулы или распадаются или соединяются между собою. Это изменение степени дисперсности называют «диссоциацией»—при уменьшении размеров частиц и «ассоциацией»—при увеличении их размеров. Общеизвестные примеры диссоциации HJ при высокой температуре и ассоциации NO_2 при понижении температуры. К этой же категории явлений нужно отнести и диссоциацию элементарных газов (напр., паров серы или иода) при высоких температурах; конечно, и эту диссоциацию мы должны рассматривать, как процесс химического разложения. Но, как мы уже сказали, газы, в нормальном своем состоянии, являются системами с абсолютной аггрегативной устойчивостью.

Чрезвычайно большой аггрегативной устойчивостью отличаются и истинные (не насыщенные) растворы. Однако, здесь исключения встреачются уже чаще чем у газов. Достаточно

иногда переменить растворитель, чтобы растворенное в нем вещество соединилось в более крупные комплексы молекул. Так, напр., бензойная кислота, растворенная в бензоле, состоит из двойных молекул, точно также количество молекул, входящих в состав частицы спирта, в бензоле меняется в зависимости от концентрации и природы растворителя, могут показывать три степени дисперсности: наименьшую в бензоле (частицы двухмолекулярны), бо́льшую в контентрированном водном растворе (одномолекулярные частицы) и наибольшую в разведенном водном растворе (ионы). Точно так же, как и у газов, здесь употребляются термины: диссоциация и ассоциация [1]). Самым характерным для обеих рассмотренных систем является то обстоятельство, что во-первых, изменения степени дисперсности происходят здесь в чрезвычайно узких пределах; в большинстве случаев частицы ассоциируются в комплекс, состоящий из двух или трех и редко из четырех или пяти молекул, поэтому на кинетической устойчивости этих систем вышеназванные изменения отражаются чрезвычайно мало, и во-вторых, все эти изменения обратимы, а так как кинетическая устойчивость при этом не нарушается, то это обратимое изменение степени дисперсности системы приводит ее к совершенно определенному равновесному состоянию, точно и легко учитываемому из условий опыта. Все это дает нам право рассматривать и истинные ненасыщенные растворы, как системы, обладающие абсолютной аггрегативной устойчивостью.

Картина резко меняется, когда мы переходим к пересыщенным парам и пересыщенным растворам. Здесь системы обладают чрезвычайно малой аггрегативной устойчивостью. При этом уменьшение степени дисперсности идет в этих системах очень далеко,—вплоть до образования новой макроскопической фазы. В виду именно этого последнего обстоятельства, исторически сложившаяся терминология для обозначения уменьшения или увеличения степени дисперсности этих систем страдает большой неточностью. В области пересыщенных паров мы говорим о «конденсации», когда степень дисперсности уменьшается, и об «испарении» или «парообразовании» при обратном процессе. С пересыщенными растворами дело обстоит еще хуже. Увеличение размеров частиц именуется здесь «кристаллизацией». Этот термин постольку неудачен, поскольку он имеет в виду, главным образом, конечный результат

[1]) Вопросу об ассоциации молекул истинных растворов посвящена чрезвычайно интересная книга П. Вальдена „Molekulargrössen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungen.“ Dresden (1923).

процесса, а не самый процесс. Увеличение степени дисперсности в области пересыщенных растворов называется «растворением», и это, конечно, не точно, так как главное внимание уделяется здесь явлению исчезновения твердой фазы, а не самому изменению дисперсности. Самым характерным свойством обеих пересыщенных систем является тот факт, что уменьшение степени дисперсности, хотя и приводит систему к образованию новой макроскопической фазы, все же не доходит до конца,—в том смысле, что часть раздробленного вещества остается при прежней степени раздробления при чем количество вещества, оставшегося при прежней степени раздробленности, является вполне определенной функцией температуры и других физических условий опыта.

Наиболее близко к пересыщенным системам по внешним проявлениям своей аггрегативной устойчивости стоят коллоиды, одни из самых неустойчивых систем в аггрегативном отношении.

Самыми естественными терминами изменения их степени дисперсности были бы, аггрегация и дезаггрегация, но исторически сложившаяся терминология здесь иная: самым общим названием уменьшения степени раздробленности коллоида является понятие коагуляции, в него входят, как частные случаи: «седиментация» (иреципитация, старинное, вышедшее почти из употребления слово) и «желатинизация» или «застудневание». Седиментация наступает тогда, когда коагуляция (аггрегация частиц) зашла настолько далеко, что системы или совсем теряют свою кинетическую устойчивость (если частицы не совершают уже более броуновского движения) или сохраняют лишь признак ее: слой, хотя и удерживает еще внутреннее пространственное распределение по формуле Лапласа, но настолько тонок, что, реально, может рассматриваться, как обыкновенный осадок. Желатинизация есть частный случай коагуляции, характерный, главным образом, для систем лиофильных. Здесь аггрегация частиц приводит к образованию особой структуры во всем об'еме системы, так что вся система в целом приобретает некоторые физические признаки твердого тела. Процессы, приводящие коллоиды к более высокой степени дисперсности не имеют общего вполне рационального термина. Иногда они называются «пептизацией» (если выделившийся) гель переходит в состояние золя), иногда растворением (напр., растворение желатины и других лиофильных золей). Для случая, когда имеющийся уже у нас коллоидный раствор уменьшает свои частицы вплоть до молекулярных размеров, существуют два термина «диссолюция» (Во. Оствальд) и «диспергация» (Н. П. Песков). Последний представляется нам в данном случае менее рациональным в виду его слишком большой универсальности: он еще более общ, чем понятие «дезаггрегация».

Действительно, мы знаем, что коллоидные частицы могут быть «первичные» и «вторичные». Первые представляют из себя компактные кристаллики, вторые — аггрегаты из более мелких компактных кристалликов; и те и другие могут уменьшать свои размеры, переходя в молекулярно-дисперсное состояние, но достигают они этого состояния различным путем, первичные частицы непосредственно истинно растворяются, вторичные сначала распадаются на первичные компактные элементы, т. е., «дезаггрегируются» в узком смысле этого слова. Таким образом термин «диспергация» охватывает все случаи увеличения степени дисперсности, «дезаггрегация» более точно относится к случаю раздробления отдельных частиц, и наконец, «диссолюция», обозначает переход от золя к истинному раствору.

Что касается общей характеристики процессов уменьшения и увеличения степени дисперсности в коллоидах, то они имеют много внешних признаков сближающих их с теми же процессами в системах пресыщенных. Но никоим образом не нужно увлекаться этим, чисто внешним сходством. Сущность процессов в этих двух классах систем глубоко различна. Прежде всего здесь удобнее рассматривать лиофобные и лиофильные золи в отдельности, как крайние звенья одной и той же цепи явлений. Коагуляция лиофобных золей, если только она привела к отделению коллоида от дисперсионной среды, необратима и между коагулированным золем и дисперсионной средой нет никаких признаков гетерогенного равновесия, так как в дисперсионной среде не остается ни одной частицы, имеющей прежнюю дисперсность коллоида и никакие изменения температуры не могут вызвать вновь появление этих частиц в дисперсионной среде, поэтому, часто проводимая аналогия между пресыщенными растворами и коллоидами совершенно неосновательна. Пересыщенные растворы переходят в насыщенные, состояние которых точно определяется законами гетерогенного равновесия. Коллоиды переходят в макрогетерогенные системы, в которых, если и имеет место гетерогенное равновесие, то уже не между гелем и золем, а между выделившимся веществом коллоида и его истинно растворенной частью, концентрация которой обычно исчезающе мала[1]), и которая, конечно, не может итти в рассчет, тем более, что и для системы, находящейся в состоянии золя, это же самое гетерогенное равновесие существует между взвешанными в ней коллоидными частицами и истинно растворенной частью. С лиофильными золями дело обстоит сложнее уже по одному тому, что природа их гораздо менее исследована, чем природа лиофобных коллоидов, а потом и оттого,

---

[1]) Для As_2S_3 при 18° $5{,}2 \cdot 10^{-5}$, для $Fe(OH)_3$ $0{,}15 \cdot 10^{-9}$; для благородных металлов еще меньше.

что среди них существуют золи, являющиеся смешанными системами, состоящими из коллоидной и истинно-растворенной части, концентрация которой может быть и довольно значительна. Несомненно, однако, что аггрегативная устойчивость их так же мала, как и лиофобных систем, а может быть, даже и меньше в том смысле, что молейшие вариации в физических условиях системы ведут за собою весьма заметные изменения в состоянии золя, тогда как лиофобные золи в пределах довольно обширного интервала вариаций физический условий, могут сохранять еще присущую им степень дисперсности. Главная разница между этими двумя классами систем состоит в том, что, хотя у лиофильных золей дисперсность и является характеристикой, чрезвычайно чувствительной ко всяким внешним влияниям, но изменения ее обратимы, поэтому они лишь в редких случаях приводят к выделению новой фазы, но и это выделение в большинстве случаев оказывается обратимым. Наоборот, у лиофобных коллоидов дисперсность не так чувствительна ко всякому изменению физического состояния системы, но зато, если она нарушена, то большею частью изменение ее ведет к полной коагуляции коллоида. Графически уменьшение степени дисперсности с наростанием коагулирующего фактора у лиофобных и лиофильных коллоидов может быть выражена кривыми *A* и *B* (рис. 38).

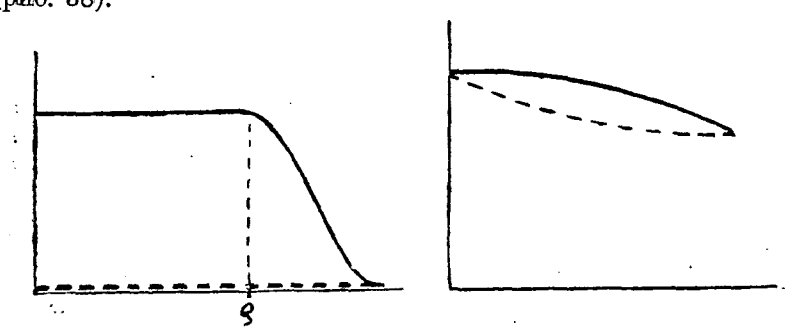

рис. 38.

В лиофобных золях мы можем увеличивать коагулирующий фактор (напр., концентрацию электролита) от *0* до *b*, не нарушая степени дисперсности, но как только мы перейдем этот порог аггрегативной чувствительности коллоида, степень дисперсности быстро падает до нуля. Удаление коагулирующего фактора не приводит систему в прежнее состояние, ее степень дисперсности остается равной нулю (пунктир). Изменение степени дисперсности лиофильной системы начинается тотчас же с введением коагулирующего фактора, но протекает медленно и обратимо, т.-е. при удалении коагулирующего фактора система вновь приобретает свою

прежнюю дисперсность, хотя путь, по которому система приходит к этой своей прежней дисперсности, часто бывает иным, чем тот, по которому она шла, уменьшаясь (т. е. не сплошная, а пунктирная кривая. Это явление называется вообще «гистерезисом», о нем будет речь ниже.

Что касается вопроса о параллелизме между лиофильными и пересыщенными системами, то точного анализа этого вопроса мы провести не можем, по причинам, о которых говорилось уже выше: по недостатку сведений относительно природы самих лиофильных золей и по недостатку работ, специально направленных на разрешение этого вопроса. Серензен, исследуя осаждение лиофильных золей большим количеством электролитов (см. об этом осаждении стр. 256), получил данные, имеющие большое сходство с гетерогенным равновесием, другие авторы не находили равновесных отношений между выделенным лиофильным коллоидом и частью, оставшейся в растворе. Весьма важно и интересно было бы исследовать вопрос о том, достигается ли равновесное состояние системы при частичном изменении степени ее дисперсности, т. е., в том случае, если некоторая доля находящихся в коллоиде частиц уменьшила свою дисперсность (аггрегировалась), а другая осталась прежних размеров, но каких либо работ в этом направлении совсем не существует. Если же мы примем во внимание, что лиофильные коллоиды, с одной стороны, никогда почти не обнаруживают точной границы растворимости, потому что вместе с концентрацией постепенно меняют свою степень дисперсности, а с другой выказывают такие свойства, которые характеризуют их, как системы многофазные, то мы сделаем лучше, если будем удерживаться от всяких аналогий, и в особенности там, где само явление не достаточно еще изучено.

Остается вкратце упомянуть о крупно-дисперсных суспензиях. Вообще это самые неустойчивые системы. Все они, даже самые мелкие, по прошествии большего или меньшего времени, седиментируются. Но напрасно было бы думать, что отсутствие в них стабильности обусловливается их малой аггрегативной устойчивостью. Наоборот, эти системы седиментируются потому, что они кинетически не устойчивы, их частицы уже с самого начала слишком велики, чтобы противостоять действию тяжести. Конечно, мы можем ускорить эту, чисто кинетическую, седиментацию, заставив частицы аггрегироваться в еще большие комплексы. И это сравнительно легко сделать с очень мелкими суспензиями, прибавив к ним электролита. Однако, аггрегация частиц, вызываемая присутствием соли, весьма не прочна и достаточно промыть осадок, чтобы он снова приобрел способность распределяться в воде с прежней степенью дисперсности. Поэтому мы можем сказать, что достаточно мелкие суспензии, будучи чрез-

вычайно малоустойчивы кинетически, обладают сравнительно высокой аггрегативной устойчивостью. Когда же мы от очень мелких суспензий переходим к средним (5), то здесь мы уже не замечаем ни малейшего влияния электролитов на скорость их седиментации, и никакие другие внешние факторы не изменяют уже степени их дисперсности. Поэтому, эти системы абсолютно кинетически неустойчивы, но обладают абсолютной аггрегативной устойчивостью.

Коагуляция и ее внешние признаки. Итак под изменением состояния того или иного коллоида мы в конце концов всегда подразумеваем первоначальное изменение степени его дисперсности. К изучению этого вопроса можно подойти с различных сторон: во первых, с чисто описательной, совершенно не касаясь условий и причин, вызывающих данное явление, а лишь описывая его внешние признаки, во вторых, с математической, т. е. изучить его кинетику, опять таки не вдаваясь в разбор тех или иных причинных зависимостей; в третьих, мы можем остановить наше внимание на тех факторах, которые так или иначе меняют аггрегативную устойчивость коллоидных систем, и наконец, мы можем попытаться дать теоретическое об'яснение изучаемому явлению. В данном случае это было бы равносильно тому, чтобы попытаться построить теорию коллоидного состояния вообще, потому что все то, что придает коллоидам индивидуальный характер и что заставляет нас выделять их не только в особую систему, но и в особую дисциплину, все это имеет свое начало и конец в специальных и совершенно особенных свойствах их аггрегативной устойчивости. В дальнейшем изложении мы и будем придерживаться этого намеченного порядка.

Так как из двух возможных направлений изменения степени дисперсности, уменьшение ее гораздо чаще наблюдается в коллоидах, нежели ее увеличение (диспергация), то в конце концов коллоидная наука изучила только это одно направление (которому мы дали общее название «коагуляции») более или менее подробно; на нем мы прежде всего и остановимся.

Для более удобного распределения материала мы разделим явления коагуляции на два типичных случая. Первый случай, когда коагуляция может быть непосредственно наблюдаема. Такую коагуляцию мы будем называть «явной» коагуляцией, она ярче выражена у лиофобных золей, чем у лиофильных. Второй случай, когда коагуляция не проявляет себя в изменении внешнего вида коллоида, но ее можно констатировать по изменению целого ряда физических констант, характеризующих данную систему. Этот случай мы будем называть «скрытой» коагуляцией. Он наблюдается, главным образом, у лиофильных золей.

Признаками явной коагуляции являются, прежде всего, изменение яркости опалесценции, иногда изменение цвета коллоида и наконец седиментация или желатинизация золя. Скрытую коагуляцию мы можем легко констатировать по изменению величины диффузии, осмотического давления и внутреннего трения.

При всяком изменении степени дисперсности системы меняется и яркость конуса Тиндаля. Из формулы Рэлея (3), приведенной на стр. 25, легко вывести зависимость яркости опалесценции от степени раздробленности системы. Формула Рэлея имеет вид

$$A = K \left[\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 - 2n_2^2} \right]^2 \cdot \frac{\nu . v^2}{\lambda^4}$$

Пусть до коагуляции коллоида его частичная концентрация была ν_1 и об'ем каждой чистицы v_1; после коатуляции эти величины принимают значения ν_2 и v_2. Изменение частичной концентрации системы обратно пропорционально изменению об'емов отдельных частиц, т. е.

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{v_2}{v_1}; \text{ откуда } \nu_2 = \frac{\nu_1 v_1}{v_2} \quad . \; . \; . \; . \; (104)$$

Таким образом яркости опалесценцин в нормальной и коагулировавшейся системе будут

$$A_1 = C . \frac{\nu_1 v_1^2}{\lambda^4} \text{ и } A_2 = C \frac{\nu_2 v_2^2}{\lambda^4} \text{ [1]} \quad . \; . \; . \; . \; (105)$$

заменив ν_2 его значением из ур-ния (104), получим

$$A_2 = C \frac{\nu_1 v_1 v_2}{\lambda^4}$$

откуда отношение яркостей ополесценций A_1 и A_2 будет

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{v_1}{v_2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (106)$$

т. е. яркость пучка Тиндаля изменяется пропорционально изменению об'ема частицы. В виду довольно хорошего согласия теории Рэлея с опытом можно было бы надеяться на основании измерений яркости опалесценции определять степень коагуляции коллоида или даже прямо величину частиц данного золя. Однако экспериментальное осуществление этих измерений чрезвычайно труд-

---

[1]) Так как система одна и та же и показатели преломления n_1 и n_2 от коагуляцин не меняются, то мы для краткости об'единяем выражение в скобках и константу К в одну новую константу С.

но в виду слабости тиндалевского эффекта вообще и сравнительно малой чувствительности обычных фотометрических приемов. В последнее время фотометрические измерения очень слабых источников света производятся с успехом с помощью фотоэлектрических ячеек Эльстера и Гейтеля[1]), но пока в области исследования коллоидов метод этот не нашел себе распространения. Наоборот, и здесь коллоидные растворы сыграли историческую роль в утверждении и проверке самой теории Рэлея. Теория эта была тщательно изучена и проверена на коллоидных системах, состоящих из канифоли и воды. Трудность определения размеров частиц по яркости эффекта Тиндаля заключается еще в том, что коллоид, как мы уже знаем, не представляет из себя систему, состоящую из частиц одинаковых размеров, поэтому, если бы даже удалось вычислить величину радиуса, то эта величина была бы лишь некоторой средней величиной. Кроме того, теория Рэлея относится к компактным частицам, а коагуляция в первый момент ведет всегда к образованию аггрегативных (т. е. вторичных) частиц. На эти аггрегативные частицы мы не можем уже перенести теории тиндалевского эффекта во всем ее целом[2]). Все вышесказанное относилось к частицам прозрачным и диэлектрикам. Если же частицы коллоида металлические, как то имеет место в коллоидных растворах благородных металлов, то вышеприведенны формулы приходится соответственным образом изменять. Цвет гидрозоля будет зависеть уже не только от преимущественного рассеяния коротких длин волн, как то имеет место, напр., при окраске небесного свода, но и от собственной окраски вещества коллоида и при том так, как эта зависимость выражена на металлических поверхностях. Там, как известно, отражаются те лучи, которые наиболее сильно поглощаются данным металлом. Результатом этой закономерности получается то, что обычная окраска блестящей поверхности металла имеет цвет дополнительный к окраске, наблюдаемой при рассмотрении данного металла насквозь, (так, напр., золото оранжевого цвета, а при рассматривании тонких листочков в проходящем свете, оно кажется сине-зеленым). Те же отношения наблюдаются и на металлических золях. В ярко красном коллоид-

---

[1]) Применение этих ячеек основано на свойстве поверхностей металлов высылать электроны под действием падающего на них света (так назыв. «фотоэлектрический эффект»). При этом сила электронного потока пропорциональна силе освещения и весьма точно может быть измерена. Метод чрезвычайно чувствительный, однако требует специальной аппаратуры и достаточного навыка.

[2]) Там, где можно было расчитывать на образование заведомо компактных и шарообразных частиц, способ исследования яркости опалесценции оказался вполне применимым и весьма полезным Так напр. при исследовании критической опалесценции Kammerlingh Onnes и Keesom. Versl. Akad. van Wetensk. 16 667 (1908).

ном растворе золота отдельные частички, видимые в ультрамикроскоп, имеют зеленый цвет. Оказывается, что при коагуляции некоторых металлических золей очень часто наблюдается резкая перемена окраски коллоида. Особенно замечательны эти изменения цвета у коллоидных растворов золота и, отчасти, серебра. Все золотые золи, красные в проходящем свете, в момент коагуляции делаются синими, а соответственно этому, в ультрамикроскопе, зеленые частицы делаются желтыми. Так как всякая коагуляция есть процесс увеличения размеров частиц, то интересно было бы установить математическую зависимость между величиной частицы и цветом коллоида. Этому вопросу посвящено много работ. Вопрос оказался чрезвычайно трудным в теоретическом отношении. Наиболее удачное его разрешение принадлежит Ми[1]) и Гансу[2]). Оба рассматривали частицы компактные, т. е., сплошь заполненные металлом, первый ограничился шаровидной формой, второй распространил теорию и на эллипсоидные формы. Общий результат их работ сводится к следующему. Коллоиды с частицами золота от амикроскопических размеров до 40—50 μμ не должны проявлять заметной разницы в цвете, все они должны иметь красный оттенок, дальнейшее увеличение частиц должно, однако, вызвать сдвиг полосы абсорбции в спектре поглощения золя в сторону длинных волн, а это повлекло бы за собой изменение красного цвета в синий. Теория Ми лишь отчасти подтверждается опытом. Действительно, если приготовлять растворы золота с заведомо первичными, т. е., компактными частицами, то изменение цвета в зависимости от величины частицы приблизительно следует требованиям теории, но если уменьшать степень дисперсности коллоида коагуляцией, то можно получить синие растворы тогда, когда частицы едва только видимы в ультрамикроскоп, т.е., когда размеры их не превышают 10—15 μμ. Эту невязку теории с опытом пытались об'яснить многими способами, между прочим различным положением частиц, (которые мыслились в виде пластинок), по отношению к падающему на них лучу. Самое общее и, как будто, и самое верное об'яснение всем этим отклонениям дано Зигмонди. Дело в том, что все теоретические выводы относятся к компактным частицам, но коагуляция вызывает образование некомпактных, а вторичных, т. е., агрегативных частиц. К этим последним теория Ми, очевидно, не применима. Вероятно, оптические свойства агрегативных частиц таковы, что, будучи даже чрезвычайно малых размеров, они отражают преимущественно желтые лучи, что делает коллоид синим. Более подробное исследование показало, что, повидимому, не только аггрегация компактных, мелких, частиц в более сложные ком-

---

[1]) Mie. Drudès Ann. d. Physik. (4) **25** 429 (1908).
[2]) R. Gans, там же **37** 883 (1912).

плексы, но даже простое сближение их между собою, до известных минимальных расстояний, вызывает эффект появления синего цвета. Так, напр., красный гидрозоль золота, высушенный с прибавлением желатины, образует голубую пленку, которая при увлажнении делается красной. Как мы ниже увидим, присутствие желатины не дает возможности коагуляции, т.-е. аггрегации частиц, но так как золь высушен, его концентрация становится достаточно велика, чтобы частицы сблизилиоь одна с другой и сближения этого уже достаточно, чтобы произвести эффект изменения окраски. При увлажнение такой желатинной пленки желатина набухает, об'ем ее увеличивается, а вместе с тем, увеличиваются и расстояния между частицами, что влечет за собою переход от синего цвета к красному. Хотя этот пример и кажется весьма убедительным, все же нужно быть очень осторожным, чтобы делать из него какие-либо окончательные и общие выводы, так как, со стороны строгой математической теории, они встречают большие затруднения. Одно несомненно, если у нас имеется красный коллоидный раствор золота, то он наверное состоит из первичных компактных частиц, синяя же окраска коллоида с размерами, не превосходящими 20 $\mu\mu$, указывает нам на вторичный, т. е., аггрегативный характер этих частичек. Почти такой же чувствительностью окраски отличаются и гидрозоли серебра, где наблюдаются еще большее разнообразие оттенков; эти гидрозоли могут быть оранжевого, красного, фиолетового, синего и зеленого цветов. Какой-либо общей оптической теории этого явления в серебряных золях не существует. Конечно, и здесь имеет огромное влияние строение частицы, но, как оно связано с появлением столь разнообразных оттенков, об этом мы ничего не знаем. Общеизвестен факт, что не только металлы, но и некоторые диэлектрики имеют в видимой части спектра полосу металлического поглощения. К этим диэлектрикам относятся многие красители с характерной аномальной дисперсией в области видимого спектра; поэтому казалось весьма заманчивым попытаться найти и здесь ту же зависимость между цветом растворенной системы и степенью дисперсности, которая так несомненна у металлических золей. Эту попытку тем легче было произвести, что большинство красителей дают с водою коллоидные системы. Весьма обширная работа в этом направлении была предпринята Во. Оствальдом[1]), который исследовал целый ряд индикаторов, стараясь найти связь между переменой окраски индикатора от прибавления ионов $H^{\cdot}$ или OH' и изменением степени дисперсности системы. В красителе, называемом конгорубин, Оствальду, несомненно, удалось найти диэлектрик, который можно поставить в полную параллель с металлическим коллоидом в смысле зависимости его окраски

---

[1]) Wo. Ostwald. Kld. Ztschr. **10** 97, 132 (1912) и **24** 67, (1919).

от степени раздробленности. Нейтральный раствор этой краски красного цвета, но от всякого фактора, вызывающего коагуляцию, он делается фиолетово-синим. Однако, в обобщениях, которые делает Во. Оствальд по этому поводу, мы будем более осторожны. Так, напр., известный факт изменения красного цвета индикатора «конго-рот» под действием кислот в синий Оствальд желает об'яснить также изменением степени дисперсности. Этому противоречит целый ряд экспериментальных данных. Во-первых, Ганчу[1]) удалось получить две индивидуальных конго-кислоты: красную и синюю, причем первая не изменяет своего красного цвета и в твердом состоянии, а вторая дает в серной кислоте истинный синий раствор. Но и помимо этого химического противоречия с теорией Оствальда легко показать ее неприменимость к данному красителю и чисто коллоидным путем. Красный раствор конго-рот можно коагулировать и не кислотою, при этом ни малейшего посинения раствора не замечается. Зигмонди[2]) поэтому высказывает ожидание, что быть может сама молекула синей кислоты бо́льших размеров, нежели красной. Если бы это ожидание и оправдалось, оно не сблизило бы явления, наблюдаемые у конго-рот, с явлениями, изученными на гидрозолях золота, потому что увеличение самой молекулы есть конечно, компактное увеличение и притом весьма незначительное, а как раз теория Ми требует значительного роста компактной частицы для того, чтобы оттенок золя изменился. Все, что сказано о конго-рот, относится еще в большей степени и ко всем другим обобщениям в теории индикаторов Оствальда.

Исследования Ми, касающиеся дисперсии света золотыми частицами, затрагивают еще и другую сторону явления. Мы уже знаем, что свет, распространяемый конусом Тиндаля, не обыкновенный, а поляризованный. Оказывается, что поляризация эта не полная, а частичная. Часть излучения состоит из обычного света. При этом степень поляризованности зависит от угла, под которым наблюдается излучение. Ми дал наглядную диаграмму (рис. 39), распределения поляризованного и обыкновенного света в излучении фиктивной безконечно малой и реальной коллоидной частицы. Радиусы векторы отсекаются двумя замкнутыми кривыми, внутренней и внешней. Величина отрезков, находящихся между частицей и контуром внутренней кривой, соответствует количеству обыкновенного света, испускаемого частицей, а отрезки, находящиеся между контурами обеих кривых, характеризуют своей величиной количество поляри-

---

[1]) A. Hantzsch Ber. d. d. ch. Ges. **48** 158 (1915).

[2]) Zsigmondy «Kolloidchemie» 317. (1922).

зованного света. Стрелки показывают направление луча, падающего на частицу. Мы видим, что безконечно малая частица (верхний чертеж) отражает в направлении перпендикулярном к этому направлению весь свет поляризованным. Реальная же частица (нижний чертеж) ни в каком направлении не поляризует свет полностью. Но и направление, соответствующее максимуму поляризации, у нее иное, чем у безконечно малой

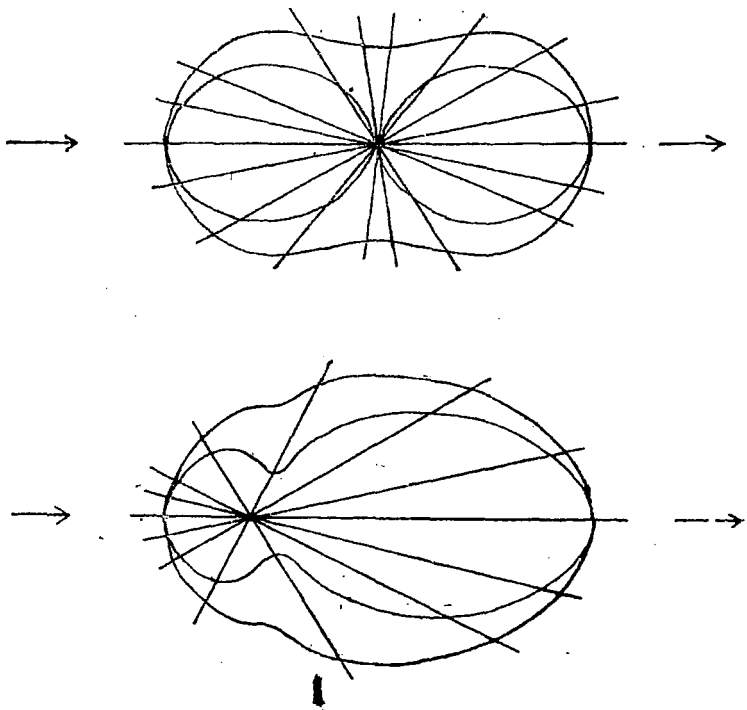

рис. 39.

частицы, оно лежит в области 100—120°. Таким образом, по углу максимальной поляризации света можно до некоторой степени также следить за коагуляцией. Но здесь, как и в предыдущем случае, экспериментальная обстановка чрезвычайно осложняется тем обстоятельством, что коагуляция приводит не к компанктым, а к вторичным частицам. Наконец, мы можем следить за коагуляцией непосредственно в ультрамикроскоп, измеряя в определенные промежутки времени частичную концентрацию золя. Этот способ безусловно самый надежный, но сама операция подсчета частиц требует и большего навыка и большего времени. Исключение составляют растворы золота, в которых ультрамикроскоп может служить и для качественного исследования коагуляции, так как частицы делаются из зеленых оранжевыми (вернее, светло-коричневыми).

Все вышеописанные признаки коагуляции относятся к случаям, когда вызываемое ею изменение степени дисперсности сравнительно незначительны. Когда же коагуляция идет дальше, она приводит систему или к образованию макрогетерогенной системы, состоящей из жидкости и осадка, или к желатинизации коллоида во всем его об'еме, т. е., к образованию студня. Обе эти конечные формы коагуляции мы будем называть одним именем коагулята, а друг от друга мы будем различать их названиями гелей—для осадков, студней для желатинообразных масс [1]).

Формы и структура коагулята. а) *Осадки или гели.* До самого последнего времени общераспространенное мнение было то, что коллоиды осаждаются в противоположность кристаллоидам в аморфной форме. И действительно, в свеже коагулированном коллоиде нельзя увидеть ни при каком увеличении кристаллических поверхностей. Это обстоятельство и дало повод думать, что коллоидные осадки аморфны. Мы уже имели случай разобрать вопрос об аморфном и кристаллическом состоянии вообще. Окончательное решение этого вопроса дали рентгенографические исследования Шеррера [2]), Габера [3]), Киропулоса [4]), Герцога [5]) и др. Рентгенограммы показали, что, хотя существование аморфных тел и не есть фикция, как то думал фон Веймарн, но количество их в природе гораздо ограниченнее, чем до сих пор предполагалось. Повидимому большинство коагулятов лиофобных золей имеют ультрамикро кристаллическую структуру. На эту возможность давно уже указывал Зигмонди, а в последнее время особенно настоятельно фон Веймарн. Из этого обстоятельства следует заключить, что кристаллическое строение свойственно уже и самым коллоидным частицам. Работы Габера вполне портверждают это заключение. Но те же работы указали на чрезвычайно интересный факт. Оказывается, что если теже самые коллоидные вещества получать не путем коагуляции золей, а с помощью обменных реакций, непосредственно из истинных растворов [6]), в виде об'емистых осадков, то такие осадки обнаруживают определенно аморфный характер. К этому

---

[1]) Такая терминология ближе всего подходит к терминологии Зигмонди, но сильно отличается от терминологии Фрейндлиха. Этот исследователь называет гелями студни, а для осадков предлагает употреблять малопривычное слово коагель.

[2]) Scherrer l. c. стр. 76

[3]) Haber. Ber. d d. Ch. Ges. **55** 1717 (1923).

[4]) Kyropoulos. Ztschr. f. anorg. Ch. **99** 197 и 219 (1917).

[5]) Herzog u. Jancke. Ztschr. f. Physik. **3** 337 (1921) **7** 149 (1921).

[6]) Напр.: $Fe(OH)_3$ из раствора $FeCl_3$;+NH_3; Al_2O_3 из $Al_2(SO_4)_3$+NH_3; HgS из $HgCl_2$+H_2S и т. д.

чрезвычайно интересному обстоятельству мы вернемся еще в одной из следующих глав. Вскоре мы увидим, что и желатинообразные формы коагулята могут иметь кристаллическую структуру. В этом нет ничего удивительного, ибо гели и студни не являются какими либо принципиально различными образованиями, а представляют из себя лишь крайние типы, между которыми, конечно, существуют всевозможные переходы. К таким промежуточным гелям принадлежат, напр., гели кремневой и оловянной кислот, которые показывают на шерреровских рентгенограммах типичную переходную структуру: главная масса аморфна, но в ней вкраплено большое количество кристаллических зародышей. Точно также и с внешней стороны осадки типичных лиофобных коллоидов заметно отличаются от осадков переходных систем. В то время, как лиофобные золи дают мелкий, легко осаждающийся порошкообразный коагулят, коагуляция переходных систем приводит к об'емистым полупрозрачным массам, а в некоторых случаях и прямо к желатинизации. Несомненно, что образование коагулята вызывается ростом частиц до таких размеров, когда они совершенно теряют кинетическую устойчивость. Но как мы уже знаем, рост частиц может происходить двумя путями: или частица растет, оставаясь компактной, т.-е. так, как обыкновенный кристалл, или же она увеличивает свои размеры путем аггрегации тех высокодисперсных частичек, из которых состоял золь до момента начала коагуляции. Ясно, что коагуляты, образованные тем или другим путем должны вести себя во многих отношениях различно. Прежде всего, это относится к возможности обратного диспергирования осадка и обратного превращения геля в золь. Само собою разумеется, что частицы, образовавшиеся аггрегацией из более мелких компактных кристалликов, гораздо легче могут вновь распасться на эти составные части, нежели частицы, сами выросшие до достаточно крупных компактных кристаллов. В этом последнем случае теория механизма обратной диспергации представляет вообще большие трудности. Что же касается диспергации гелей, состоящих из вторичных частиц, то наиболее вероятным является предположение, что такие гели при пептизации будуть распадаться на свои первичные частицы, из которых состоят их аггрегаты. Если это так, то вновь получившийся золь должен иметь ту же самую степень дисперсности, какую имел первоначальный коллоидный раствор до его коагуляции. Работы Мекленбурга[1]) над α и β оловянными кислотами вполне подтверждают это предположение. Далее весьма вероятно, что гель, образовавшийся аггрегацией высокодисперсных частичек, должен быть и в химическом отношении более активен, нежели тот же гель, со-

---

[1]) Mecklenburg. Ztschr f. anorg. Ch. 74 262 (1912).

стоящий из отдельных выросших компактных кристалликов, так как поверхность его в первом случае будет гораздо больше, чем во втором. Все исследования последнего времени с несомненностью указывают на то, что при всякой обычной коагуляции продукт ее, т.-е. образовавшийся гель, первоначально состоит из вторичных частиц и лишь потом, по прошествии более или менее продолжительного времени в нем может произойти перекристаллизация, т. е., рост более крупных кристалликов за счет более мелких. Результатом этого процесса является коренное изменение структуры всего геля: его аморфная или вернее, ультрамикрокристалическая форма переходит в микрокристаллическую, а вместе с тем меняются и все его свойства. Химически он делается менее активен, и, параллельно с этим, его способность к диспергации (пептизации) понижается, а иногда и вовсе исчезает. Из целого ряда весьма замечательных исследований Зигмонди[1]) нужно заключить, что не только переход от аггрегативного строения коагулята к массивно-кристаллическому, но даже различная степень сближения частиц в аггрегативном комплексе имеет огромное влияние на свойства коагулята. Это влияние особенно хорошо заметно на коагулятах таких переходных золей, как золи кремневой и оловянной кислот. В зависимости от условий опыта эти коагуляты могут принимать или студенистую, весьма об'емистую форму или вид порошкообразного осадка. Разница этих форм обусловливается различным взаимным сближением первичных высокодисперсных частиц, находящихся в первоначальном золе, когда золь этот коагулируется. Чем об'емистее осадок, тем большее количество воды включено в образовавшиеся аггрегативные комплексы, и тем далее отстоят друг от друга составляющие их элементарные частицы. Такой коагулят чрезвычайно легко вновь пептизируется, но достаточно отфильтровать его на отсасывающей воронке, чтобы способность его к диспергации сильно понизилась, потому что фильтрация обедняет осадок водой, и сближает таким образом частицы. Высушивание осадка на водяной бане делает его совершенно неспособным к пептизации, так как частицы здесь окончательно сблизились друг с другом, и этого сближения, очевидно, уже достаточно, чтобы раз'единение их не могло быть произведено теми пептизирующими средствами, которые оказывались действительными для об'емистых коагулятов.

Если в коллоидных осадках мы несомненно можем наблюдать постепенный и самопроизвольный переход аггрегативного строения к компактно-кристаллическому путем перекристаллизации, то теоретически не исключается возможность та-

---

[1]) Zsigmondy. „Kolloidchemie" 215 (1922).

ких же изменений и в самых коллоидных растворах. Однако, при нормальных условиях опыта процесс этот должен происходить в них с огромной медленностью в виду малой концентрации системы, с одной стороны, и исчезающе малой растворимости коллоидного вещества, с другой [1]). Поэтому нужно ожидать, что процесс перекристаллизации может оказаться осуществимым или при высокой температуре или в присутствии веществ, повышающих растворимость коллоидного вещества, или же, наконец, в том случае, если само вещество коллоида отличается хотя и малой, но все же достаточной для этого растворимостью. Эксперимент вполне подтверждает эту теорию. Хрущев [1]) получил кристаллы кварца из чистого гидрозоля кремневой кислоты, нагревая этот последний до 260° в течении шести месяцев. При более высокой температуре и с прибавлением минимальных количеств NH_4F (вещества несомненно повышающего растворимость SiO_2 благодаря образованию комплексных ионов) Брунсу [2]) удалось докончить тот же опыт в течении 10 часов. Образование микрокристалликов из коллоидного раствора в обыкновенных условиях опыта наблюдалось в серебряных золях Кэри-Ли и Зигмонди. Образование их во всяком случае потребовало 9-ти месяцев. Вообще, серебро отличается замечательным образом от других благородных металлов легкостью перекристаллизации. В коагулятах серебра, в которых нельзя найти под микроскопом и признаков кристаллической структуры, уже через несколько дней появляются вполне хорошо образованные кристаллики. Об'яснение этому нужно искать в относительно значительно большей растворимости серебра, сравнительно с остальными благородными металлами.

Несомненно, что вышеописанные явления в серебряных золях мы должны назвать также коагуляцией, так как они ведут к уменьшению степени дисперсности системы и к образованию осадка. Теоретически такая особая форма коагуляции непосредственно осуществляемая кристаллическим ростом частиц, возможна, как мы говорили, во всех золях, но на практике она происходит чрезвычайно редко и поэтому должна считаться аномальной формой коагуляции. Нормальная же коагуляция есть коагуляция аггрегативная, и нормальная структура коагулята есть структура из вторичных частиц.

---

[1]) Явление роста более крупных кристалликов за счет более мелких обусловливается, как мы знаем, большой растворимостью мелких частиц сравнительно крупными. Следовательно, чтобы процесс протекал не безконечно долгое время необходимо, чтобы частицы были, хотя бы и очень мало, но всеже заметно растворимы в данной жидкости.

[1]) K. Chrustschoff. N. Jahrb. f. Miner. 1887. 1. 205.

[2]) W. Bruhns, там же 1889. 2. 62.

б) *Студни.* Студнем мы условились называть ту форму коагуляции, когда вся система в целом приобретает желатинонодобную консистенцию, с определенными и типичными механическими свойствами полутвердого тела. С внешней стороны эти системы могут чрезвычайно различаться одна от другой соответственно вариациям тех механических констант, которые их характеризуют. Полужидкая масса застывшего слабого раствора желатины, сохраняющая еще признаки текучести ,протоплазма клетки, кожа, животные и растительные волокна, и на конец, некоторые очень твердые каменные породы (агаты), все это студни, в их безконечном разнообразии форм и состояний. Понятно поэтому, что студиями исследователи интересовались гораздо раньше, чем появилась коллоидная наука. Первыми, кто обратил внимание на эту форму материи, были биологи, потому что об'екты их научного исследования были почти что исключительно студнеобразные вещества.

Долгое время в науке нераздельно царила теория строения студней, установленная в 1892 году Бючли. Этот ученый, исходя из своих микроскопических наблюдений, представлял себе образование студней, как разделение двух несмешивающихся между собою жидкостей, одной подвижной, с малым коэффициентом внутреннего трения η', другой вязкой, с большим коэффициентом η''. Вязкая жидкость, распределяясь в подвижной, и придает системе те механические свойства, которые характеризуют ее желатинообразное состояние [1]). Форму этого распределения одной жидкости в другой Бючли представлял себе подобной сотовым ячейкам. И действительно, на тех препаратах, которые исследовал Бючли под микроскопом, «сотовая» структура была очень ясно видна. В 1911 году Зигмонди [2]), а потом его ученик Бахман [3]) предприняли полный пересмотр теории Бючли и пришли к очень важным выводам. То «сотовое» строение, которое Бючли наблюдал в микроскоп, есть явление случайного и вторичного характера, оно получается в силу тех искусственных приемов, которыми пользовался Бючли, чтобы сделать его видимым (обрабатывание студней различными фиксирующими реактивами), кроме того оно слишком грубо и совершенно не открывает нам истинный ультрамикроско-

---

[1]) Если бы мы пожелали дать механическую характеристику желатинообразному состоянию, то должны были бы повторить все тоже, что говорили о механических свойствах лиофильных систем с той лишь разницей, что все те свойства, которые придают системе характер твердого тела выражены в студнях гораздо интенсивнее, нежели в лиофильных золях. Изменения всех механических свойств при переходе системы от состояния золя к состоянию студня совершаются постепенно и абсолютно непрерывно.

[2]) Zsigmondy. Ztschr. f. anorg. Ch. **71** 356 (1911).

[3]) Bachmann, там же **71** 103 (1911).

пический характер строения студней. Это ультрамикроскопическое строение тщательно было изучено Зигмонди и Бахманом, и оказалось вполне отвечающим нашим современным взглядам на коллоидные системы, как на гетерогенные образования с твердой дисперсной фазой. Разница лишь в том, что отдельные коллоидные частички связываются в студнях в особый остов, который и придает всей системе характерные для нее механические свойства. Детальное строение этого остова или скелета остается и сейчас неизвестным, точно так же, как неизвестна нам та внутренняя структура, которая несомненно имеется даже и у разведенных растворов лиофильных коллоидов. Но это не затрагивает главной идеи исследования Зигмонди, идеи об'единяющей все формы коллоидного состояния под знаком несомненной многофазности ультрамикроскоиического порядка. Дальнейшие ультрамикроскопические исследования и более поздние рентгенографические изыскания открыли много важных подробностей в деталях, касающихся свойств коллоидных частиц, составляющих массу студня. Бахман[1]) показал, что студни, образуемые концентрированными растворами мыла, имеют явно ультрамикрокристаллическую структуру. То же самое нужно сказать и о желатинообразных коагулятах, образуемых малонатом бария в метиловом алкоголе. Рентенографические исследования Герцога и Янке[2]), произведенные ими над различными волокнами растительного и животного происхождения, вскрыли кристаллическую структуру у многих из них, (напр., у целлулозы). Таким образом количество аморфных тел сделалось еще меньше. С другой стороны те же исследователи сделали чрезвычайно интересное наблюдение. Давно было известно, что некоторые лиофильные коллоиды все же способны кристаллизоваться при определенных условиях опыта. Эти вполне хорошо образованные кристаллы сохраняют, однако, все типичные особенности студня. Рентгенографические снимки, произведенные с этих кристаллов, оказались пусты; кристаллы оказались аморфными телами. Это очень важный факт. Он говорит нам, что даже хорошо образованная макро-кристаллическая структура может оказаться псевдо-структурой, не связанной с действительным существованием кристаллической решетки.

Повидимому совершенно независимо от своей кристаллличности или аморфности студни могут показывать резкие различия в совем поведении в зависимости от индивидуальных особенностей веществ, входящих в их состав. Пока они содержат сравнительно мало коллоидного вещества (1--2%) и много во-

---

[1]) l. c. стр. 180
[2]) l. c. стр 176
[3]) Альбумин, Фибрин, Оксигемоглобин и т. п.

ды, эти индивидуальные особенности в них не проявляются, но если мы будем постепенно удалять из них воду (или какую нибудь другую дисперсионную среду), то увидим, что в результате мы можем придти к двум резко различным типам студней, которые мы можем охарактеризовать, как «эластичные» и «неэластичные» («хрупкие») образования. Первые, при удалении из них дисперсионной среды, не сохраняют своего первоначального об'ема, значительно сжимаясь, но сохраняют свои эластические свойства. Типичными студнями этого класса нужно считать желатину, агар-агар и каучук. Вторые, не меняясь в об'еме, значительно теряют свою эластичность, делаются хрупкими и могут быть растерты в порошок. Эти хрупкие студни отличаются от эластичных и очень многими другими свойствами. Самое важное из них, это отношение к дисперсионной среде. Хрупкие студни ведут себя, как типичные пористые тела они впитывают в себя всякую смачивающую их жидкость в определенном обеме, независимо от химического состава этой последней. При этом впитывании жидкости замечаются весьма интересные закономерности. Во-первых, упругость пара поглощенной жидкости всегда меньше, чем упругость пара свободной, при той же температуре, и во-вторых, процесс обогащения студня жидкостью и обратного обеднения ею показывает типичное явление «гистерезиса», это значит, что при прочих равных условиях опыта, оба процесса проходят не по одной и той же кривой. Следующий пример, взятый из исследования Андерсона[1]), произведенного в институте Зигмоиди, над типичным хрупким студнем SiO_2, иллюстрирует сказанное (рис. 40). Когда мы имеем студень (SiO_2,) с определенным

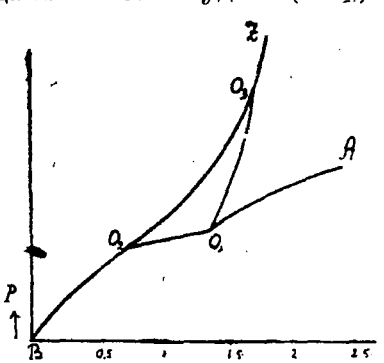

рис. 40.

⟹ содерж. H_2O в молях на 1 моль SiO_2

содержанием воды (3 моля H_2O на 1 моль SiO_2), упругость пара его соответствует точке A. При постепенном испарении воды упругость пара, уменьшаясь, пойдет по кривой AO_1 до

[1]) Anderson. Zischr. f. phsk. Ch. **88** 191 (1914).

содержания воды 1,6 молей. Здесь происходит перегиб кривой, и она с дальнейшим обеднением золя жидкостью идет почти по горизонтальной прямой до точки O_2, где содержание воды равно одному молю. С этого пункта падение упругости пара при дальнейшем отнятии воды идет по кривой O_2B. На протяжении этого процесса студень меняет и свой внешний вид. Прозрачный в начале, он делается матовым в точке O_1, сохраняет это помутнение до точки O_2, чтобы отсюда постепенно сделаться снова прозрачным. Если теперь мы начнем снова обогащать студень жидкостью, то упругость пара начнет расти. В начале рост этот будет итти точно по прежней кривой (от точки B до точки O_2), но здесь кривая резко отклоняется от прежнего направления и идет по направлению O_2O_3Z. Это значит, что, начиная с пункта O_2, процессы обеднения и обогащения студня водою разнятся между собою тем, что при одном и том же количестве воды в студне упругость пара над ним может быть разная в зависимости от того, достигли мы этого содержания воды процессом обеднения или процессом обогащения студня жидкостью. В первом случае упругость пара меньше, чем во втором. Если бы мы, обогащая студень водою, остановились у пункта O_3 и снова начали бы отнимать воду, то упругость пара прошла бы путь $O_3O_2O_1B$. Таким образом в процессе обеднения студня водою мы можем различить три стадии: стадию AO_1 вполне не обратимую, стадию O_2B вполне обратимую и стадию промежуточную O_1O_2 частично обратимую. Эта частичная обратимость выражается треугольником $O_1O_2O_3$, характерным для всякого типичного гистерезиса. Всем этим закономерностям Зигмонди и Андерсон дали не безинтересное об'яснение[1]). Они рассматривают всякий хрупкий студень, как тело, явившееся результатом необратимой коагуляции, и наполненное ультрамикроскопическими капиллярами вполне определенных размеров. Так как жидкость, наполняющая эти капилляры, имеет вогнутый мениск, то, как мы знаем, упругость пара ее должна быть меньше упругости пара жидкости со свободной, плоской поверхностью. Вводя в свою теорию некоторые дополнительные гипотезы (на которых мы здесь останавливаться не будем), Зигмонди мог об'яснить и явление гистерезиса. Теория Зигмонди находит поддержку и со стороны опыта, во первых, в том обстоятельстве, что наблюдаемые явления протекают совершенно аналогично, какой бы жидкостью не пропитывался хрупкий студень и, во вторых, особенно в том факте,

---

[1]) Теоретически оно постольку не совсем корректно, поскольку в конечном счете старается обосновать теорию необратимых процессов, исходя из обратимых, но соображения Зигмонди настолько удовлетворительно укладываются в экспериментальный матерьял, что несомненно имеют в себе зерно истины, а потому и достойны упоминания.

что размеры радиусов капилляров, вычисленные по теории Зигмонди на основании опытов с различными жидкостями и при различных упругостях пара, очень близки друг к другу.

Таблица № 15.

Жидкости.	Давление в см. Hg		Радиусы в μμ	
	для точки O_1	для точки O_2	для точки O_1	для точки O_2
Вода	0,84	0,57	2,746	1,376
Спирт	2,12	1,30	2,587	1,212
Бензол	2,90	1,20	2,990	1,351

Эластичные студни совершенно иначе относятся к смачивающим их жидкостям. Прежде всего не все смачивающие жидкости поглащаются тем или иным эластичным студнем, а только лишь избранные. Чаще всего (но не всегда) этими избранными жидкостями являются те, в которых вещество студня может существовать и в виде золя, а также и жидкости, сходные с ними по своему химическому составу. Далее поглощение жидкости эластичным студнем всегда сопровождается изменением его об'ема. Об'ем сильно растет [1]). Это явление называется «набуханием». Таким образом желатина или агар-агар, для которых известны лишь гидро и глицерогидро-золи, набухают только в воде или в одном глицерине, не набухают в алкоголе и других органических жидкостях. Каучук, наоборот, набухает в CS_2, C_6H_6 и его производных, но совершенно не набухает в воде. Это набухание студня часто является первой стадией его окончательной диспергации в данной жидкости вплоть до образования золя, или, как часто говорят, до его растворения. Так набухают гумми-арабик и яичный белок в воде и сырой каучук в бензоле и других органических жидкостях—набухание их заканчивается их растворением. Но нередко процесс заканчивается одним набуханием и никакого образования золя не происходит (целлулоза в воде, вулканизированный каучук в органических жидкостях). Студни первой категории называются «безгранично» набухающими; студни второй носят название «ограниченно» набухающих студней. При изменении физических условий один и тот же студень может иногда переходить из одной категории в другую, так, напр., желатина и агар-агар в холодной

[1]) Нужно однако заметить, что об'ем набухшего студня все же всегда меньше, чем суммарный об'ем сухого коллоидного вещества и поглощенной им воды.

воде ведут себя как ограниченно набухающие студни, а при повышении температуры делаются неограниченно набухающими, т. е. постепенно переходят в золь.

Так как процесс набухания сопровождается увеличением об'ема, то очевидно, что при подходящих условиях он может произвести работу давления. Это давление может достигать иногда очень больших размеров. Общеизвестен случай применения давления набухания для раскалывания горных пород; в качестве набухающего коллоида употребляют при этом клетчатку, т. е. кусок дерева, который забивают в щель между двумя каменными глыбами и потом смачивают водою. Научные исследования давления набухания, приведшие к более или менее определенным результатам, принадлежат Посняку[1]) и Катцу[2]). Посняк изучал зависимость между величиной давления P и концентрацией коллоидного вещества в набухшем студне и выразил эту зависимость уравнением

$$P = a.c^{k} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (107)$$

где a и k суть эмпирические константы. Величина k повидимому мало зависит от индивидуальности испытуемого вещества и в среднем имеет значение около 3-х. В своих измерениях Посняк доходил до давлений в 5000 гр. на 1 кв. см.

Катц исследовал зависимость между давлением набухания и упругостью пара жидкости, пропитывающей студень и пришел к заключению, что зависимость эта совершенно аналогична той, которая имеется между осмотическим давлением и упругостями пара чистого растворителя и раствора. Отсюда он сделал вывод, что набухание есть ничто иное, как растворение дисперсионной среды (поглощаемой жидкости) в дисперсной фазе. Вывод, вообще говоря, не обязательный уже по одному тому, что сходство констатированных им зависимостей чисто формальное, физическая же природа осмотического давления и давления набухания не может быть одинаковой, так как осмотическое давление обусловливается молекулярным или броуновским движением, в студнях же, в силу их огромной вязкости и специфической структуры, как раз этого движения и не существует. Что касается поведения эластичных студней при их обогащении или обеднении жидкостью, то оно весьма близко к поведению хрупких студней. Однако здесь явления гистерезиса выражены гораздо слабее, так что вся кривая упругости пара может быть довольно удовлетворительно истолкована с точки зрения теории адсорбции. Значит и с этой стороны представления Катца о набухании, как о растворении, оказываются не обязательными.

---

[1]) Posnjak. Klld. chem. Beih. 3 117 (1912).

[2]) Katz, там же 9 30 (1917).

Когда набухание заканчивается растворением (т. е. пептизацией) коллоида в избытке прибавленной к нему жидкости, то переход этот, как уже говорилось, совершается постепенно, без всякой резкой грани между двумя состояниями системы. Весьма интересную мысль высказал недавно Во. Оствальд[1]): по его мнению набухание не прекращается и в тот момент, когда студень превратился в золь. В этом золе имеются еще элементарные объемы, где студнеобразная структура до некоторой степени сохраняется, поэтому такие, уже вполне жидкие, системы способны к дальнейшему набуханию. Если это так, то измеряя осмотическое давление золей, не слишком далеких от пункта своего застудневания, мы легко можем впасть в ошибку, фактически определяя два давления—осмотическое и остаточное давление набухания. Экспериментальных данных, безусловно подтверждающих эту, по нашему мнению, чрезвычайно богатую выводами идею Во. Оствальда, пока еще не имеется.

Очень часто наблюдаются случаи, о которых мы уже упоминали, когда коллоид, ограниченно набухающий при температуре t_1 становится неограниченно набухающим при более высокой температуре t_2. Ясно, что такой студень, набухший до максимума при температуре t_1, сделается жидким (перейдет в золь) при температуре t_2. Основываясь на чисто внешнем сходстве, процесс этот часто называют плавлением студня. Однако в действительности здесь весьма мало сходства с настоящим плавлением. Никакой определенной температуры перехода системы от состояния студня к состоянию золя не имеется, и все попытки определить такую температуру оказывались всегда безуспешными. С чисто коллоидной точки зрения процесс этот есть ничто иное, как коагуляция—когда система «застывает», и диспергация, когда система «плавится». С этой же точки зрения все эти переходы и изменения должны показывать полную зависимость от всех факторов, вызывающих изменение степени дисперсности системы. Как мы вскоре увидим, этот вывод вполне подтверждается опытом.

Естественно возникает вопрос, в чем же заключается разница между хрупкими и эластичными студнями. Опыт показывает, что хрупкие студни совершенно не способны вновь диспергироваться в дисперсионной среде. Поэтому мы должны думать, что хрупкие студни чаще образуются там, где коагуляция, ведущая к желатинизации системы, протекает в конце концов не обратимо, там же, где желатинизация является результатом обратимой коагуляции, мы всегда получаем эластичный студень. Нужно заметить, что с помощью искусственных приемов мы всегда можем эластичный студень превратить в хрупкий, заменив находящуюся в таком студне жид-

---

[1]) Wo. Ostwald. Kolld. Ztschr. **24** 7 (1919).

кость, в которой он способен переходить в золь, другой жидкостью, в которой данное вещество золя не образует. Если мы возьмем кусочек желатинного студня и будем обрабатывать его растворами спирта постепенно возрастающих концентраций, то в конце концов мы всю находившуюся в нем воду заменим алкоголем. При испарении этого алкоголя желатинный кусочек приобретает все свойства хрупкого студня.

Как мы уже говорили, диффузия истинно-растворенных веществ в студни совершается почти-что с той же скоростью, как и в свободные жидкости, но если мы заставим диффундировать два кристаллоида, из которых один примешан к желатине (или другому студню), а другой находится в свободном растворе, и которые дают между собою нерастворимое соединение, то выпадение этого осадка сопровождается весьма интересным явлением, открытым Лизстангом. В студне появляются ритмично расположенные слои осадка, разделенные свободными от него пространствами. Эти слои получили название «колец Лизеганга». Теория этого весьма интересного явления дана была В. Оствальдом, потом Гашеком, но ни та, ни другая не охватывают всей сложности явления.

Кинетика коагуляции. Несмотря на то, что процесс коагуляции являлся главной темой работ всей коллоидной химии, кинетика этого процесса изучена очень недавно. Начало изучения этого вопроса, как и большинства проблем коллоидной химии, было положено Зигмонди, а математическая сторона кинетики разработана Смолуховским[1]). В силу причин, о которых говорилось раньше, количественное исследование временного течения коагуляции не может быть произведено достаточно точно измерением яркости тиндалевского конуса. Единственный безукоризненный метод изучения этих явлений, есть метод счета частиц под ультрамикроскопом в определенные промежутки времени. При этом нужно иметь в виду, что сам счет требует большой затраты времени, поэтому нужно уметь в любой момент прерывать процесс коагуляции. Это достигается прибавлением к коагулирующемуся коллоиду желатины, которая обладает способностью предохранять лиофобные золи от всякого изменения их степени дисперсности (так назыв. «защитное действие», о котором речь будет ниже). На стр. 167 мы говорили о том, что типично лиофобный коллоид изменяет свою степень дисперсности под действием коагулирующего фактора по характерной кривой (рис. 38). Сейчас мы возьмем за характеристику коагуляции не изменение степени агрегативной устойчивости, как делали это раньше, а характеристику до некоторой степени ей обратную—

---

[1]) Smoluchowsky. Ztschr. f. phsk. Ch. **92** 129 (1917).

«скорость коагуляции», т. е. обратную величину того времени, за которое дисперсность коллоида понизилась в определенном отношении. Для золотых золей мы можем взять характерным моментом определенного уменьшения степени дисперсности коллоида изменение его цвета. Следовательно, скоростью коагуляции мы будем называть обратную величину того времени, которое необходимо, чтобы коллоид после прибавления к нему коагулятора, из красного сделался синим.

Производя таким образом исследование, мы увидим, что первые количества коагулирующего агента (электролита) совершенно не вызывают изменения степени дисперсности золя, значит скорость коагуляции здесь равна нулю. Но как только концентрация коагулятора достигает известного (в общем весьма низкого) предела, скорость процесса начинает весьма быстро расти. Этот быстрый рост продолжается однако не долго, скорость коагуляции быстро достигает постоянной величины и делается совершенно независимой от дальнейших количеств прибавляемого коагулятора. Все эти отношения иллюстрируются следующей кривой (рис. 41), по оси X отмечены

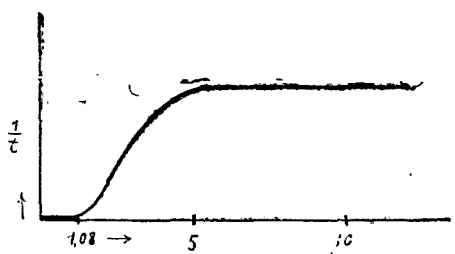

рис. 41.

концентрации коагулятора, а на ординатах нанесена скорость в величинах, обратных временам необходимым для наступления перемены окраски коллоида.

Как показали дальнейшие исследования Смолуховского, в той области опыта, в которой коагуляция делается совершенно независимой от количества электролита, скорость ее является исключительной функцией начальной частичной концентрации золя n_0, интенсивности броуновского движения, за меру которой можно принять коэффициент диффузии D и радиусу „сферы притяжения“ частицы ρ[1]). Иными словами, с того момента, как скорость коагуляции делается постоянной и независящей от прибавляемого электролита, она может быть интерпретирована чисто молекулярно-кинетическим путем. Теория явления следующая.

Раздробление коллоидного вещества, находящегося в обычных условиях в твердом (гораздо реже в жидком) аггре-

[1] Величина ρ есть то расстояние, на которое должен приблизиться центр второй частицы к центру первой, чтобы произошла аггрегация этих двух частиц.

гативном состоянии, совершается против сил сцепления частиц и против силы поверхностного натяжения, стремящегося удержать вещество при минимальной поверхности. Следовательно частички высоко дисперсного золя должны обладать значительным аттракционным или аггрегативным стремлением по отношению одна к другой. Эти аттракционные силы, как силы молекулярного характера, действуют лишь на чрезвычайно малых расстояниях, которые мы и можем выразить через радиус сферы действия частицы ρ. Далее мы принимаем, что частицы коллоида тогда лишь аггрегируются, когда центры их входят в сферу взаимного притяжения, другими словами, для осуществления аггрегации двух частиц в одну новую, необходимо и достаточно взаимного сближения их центров до расстояния ρ. Эти столкновения осуществляются броуновским движением и частота их пропорциональна интенсивности этого движения, т. е. коэффициенту диффузии D. Кроме того, частота столкновений зависит от количества частиц в единице об'ема, т. е. от частичной концентрации n_0. Эта же частота столкновений определяет, конечно, и скорость коагуляции (аггрегации) всего коллоида. Таким образом скорость аггрегации вещества «насильственно» раздробленного до высокой степени дисперсности, определяется чисто кинетическими условиями. И не трудно показать математически и па эксперименте, что скорость эта даже при очень малых концентрациях системы весьма значительна. Так, напр., время, необходимое для коагуляции 0,007% гидрозоля золота до появления голубой окраски, не превышает нескольких секунд.

Но все вышеприведенные зависимости имеют силу лишь для такого состояния раздробленной системы, где аттракционные силы частиц ничем не парализуются и проявляют себя в полной мере. Такое состояние системы мы назовем состоянием абсолютной аггрегативной неустойчивости. Ясно, что всякое тело, характеризующееся при температуре опыта твердым или жидким аггрегатным состоянием и индифферентное к дисперсионной среде (а таково большинство тел, получаемых в коллоидном состоянии) будучи раздробленно, тем или иным, но во всяком случае, насильственным путем до степени коллоидной дисперсности должно было бы дать именно такую абсолютно аггрегативно неустойчивую систему, если бы только сила аттракции его частиц не парализовалась какими либо внешними причинами или силами. В действительности же мы знаем, что коллоид, хотя бы и лиофобный, может сохранять свою степень раздробленности, практически безгранично долгое время, если только не будет подвергнут действию специально коагулирующих агентов. Следовательно в нормаль-

ных коллоидах существуют какие-то особые силы, парализующие аттракционную тенденцию отдельных его частиц и повышающие таким образом аггрегативную стабильность системы. О природе этих сил мы пока ничего говорить не будем; мы должны принять их существование, чтобы об'яснить себе, почему коллоиды не абсолютно неустойчивы, а обладают, все же некоторой определенной аггрегативной стабильностью. Мы будем называть эти силы «стабилизирующими» силами. Теперь роль коагулятора ясна. Он уничтожает эти стабилизирующие силы и тем самым дает возможность выявиться в полной мере аттракционным тенденциям частиц. Опыт показывает, что для лиофобных коллоидов необходимо некоторое определенное количество a коагулятора, чтобы он начал действовать уничтожающим образом на стабилизирующую силу коллоидной системы, и некоторое максимальное его количество b, чтобы он мог окончательно уничтожить эту силу. Этот интервал концентраций коагулятора от a до b чрезвычайно узок. Понятно поэтому, что в этом интервале скорость коагуляции должна очень быстро расти до максимальной величины, соответствующей совершенно освободившейся аттракционной способности частиц. Как только этот максимум скорости достигнут, т. е. как только стабилизирующая сила, противодействовавшая аттракции частиц совершенно уничтожена, так коагуляционный процесс совершается исключительно в силу аттракционных тенденций частиц по строго определенным законам молекулярной механики, и скорость его, конечно, уже не может зависеть от дальнейших количеств коагулятора. Все это мы имеем в опытах Зигмонди (рис. 41, стр. 188). Числа на оси абсцисс характеризуют концентрацию коагулирующего раствора ($SrCl_2$) и обозначают число куб. см. $^1/_1$ н. раств. $SrCl_2$, разбавленных до 1 литра водой. До концентрации, соответствующей 1,08 кб. см. изменения дисперсности нет, действие коагулятора на стабилизирующие силы коллоида еще не проявилось, но как только концентрация превышает порог коагуляции (пункт 1,08), так коагулятор начинает действовать парализующим образом на стабилизирующую силу системы и дисперсность ее уменьшается, при чем скорость этого уменьшения быстро растет с увеличением концентрации $SrCl_2$. Когда количество прибавляемого коагулятора достигает величины охарактеризованной 5 куб. см., вся стабилизирующая сила им уничтожена, коллоид абсолютно «астабилизирован», система находится под действием полной аттракционной силы частиц, роль коагулятора выполнена, и дальнейшие его прибавления ничего уже не могут изменить в состоянии системы. Конечно только эта «чистая» скорость коагуляции может быть обработана математически, так как только здесь она является исключительно

функцией трех величин ρ, n_0 и D, о которых говорилось выше Пока же она не достигла своей максимальной величины, зависимость ее от концентрации коагулятора не поддается точному учету уже по одному тому, что мы очень мало что знаем о природе этой зависимости. Такую высоко раздробленную систему, частички которой совершенно лишены всякой стабилизирующей силы и повинуются лишь броуновскому движению и действующей между ними аттракционной тенденции, т. е. такую абсолютно аггрегативно-неустойчивую систему, которая неминуемо должна коагулироваться через некоторый конечный (и, вообще, малый) промежуток времени, мы будем называть «идеальной суспензией». Следовательно всякий лиофобный коллоид, к которому прибавлен избыток коагулятора, превращается в «идеальную суспензию». Математическая теория Смолуховского и относится к скорости аггрегации такой идеальной суспензии.

Процесс аггрегации мы должны представлять себе таким образом. Первоначальные частички коллоида (которые мы будем называть «одиночными»), сталкиваясь, образуют «двойные» частицы. Эти последние, совершая броуновское движение, и встречаясь или с такими же двойными или с оставшимися еще в системе одиночными частицами образуют «тройные» и «четверные» частицы, затем появляются «пятерные», «шестерные» аггрегаты и т. д. Если мы первоначальную частичную концентрацию системы обозначим через n_0, число одиночных частиц (они же конечно и первоначальные) в единице об'ема n_1, затем последовательно числа двойных, тройных и т. д. частиц через n_2, n_3, n_4... то ясно, что к моменту времени $z=0$, т. е. к началу опыта, мы имеем $n_0=n_1$,

и $$n_2 = n_3 = n_4 = \ldots = 0.$$

так как вся система состоит из одиночных частиц, концентрация которых n_1 равна, конечно, начальной концентрации коллоида n_0. Количества n_2, n_3, n_4... равны нулю, так как этих частиц еще нет в системе. Но если от начала опыта прошло некоторое время z, то к этому моменту в коллоиде произойдут преемены. Во—первых, общее число частиц в единице об'ема Σn будет меньше первоначального n_0, а во-вторых, в системе окажется определенное число одиночных частиц (уже не равное n_0) и некоторые количества двойных, тройных и т. д. частиц, так что величины n_1, n_2, n_3... приобретут вполне определенные значения.

Опираясь на теорию вероятности и допуская известные теоретические упрощения, Смолуховский приходит к следующим, весьма простым отношениям между этими всеми «сортами» частиц, появляющихся в коллоиде к определенному времени z.

Общее число частиц в единице об'ема

$$\Sigma n = n_1 + n_2 + n_3 + \ldots = \frac{n_0}{1 + 4\pi.D.\rho.n_0 z} \quad \ldots . 108$$

Здесь все значения букв нам уже известны. Принимая, что величины диффузии D и радиуса сферы действия ρ могут в некотором приближении считаться постоянными, заменяем выражение $4\pi.D.\rho$ общей константой α и получаем

$$\Sigma n = \frac{n_0}{1 + \alpha\, n_0 z} \quad \ldots\ldots\ldots (109)$$

Далее теория показывает, что число одиночных частиц, оставшихся ко времени z будет

$$n_1 = \frac{n_0}{(1 + \alpha.n_0 z)^2} \quad \ldots\ldots\ldots (110)$$

число двойных частиц образовавшихся к моменту времени z

$$n_2 = \frac{\alpha.n_0 z}{(1 + \alpha.n_0 z)^3} \quad \ldots\ldots\ldots (111)$$

и вообще

$$n_m = \frac{(\alpha.n_0 z)^{m-1}}{(1 + \alpha.n_0 z)^{m+1}} \quad \ldots\ldots (112)$$

где m есть число одиночных частиц, соединившихся в новый агтрегат[1]). Далее Смолуховский вводит новую величину: „время коагуляции" ϑ. Это то время, за которое количество всех частиц в единице об'ема уменьшается в половину, т. е. когда

$$\Sigma n = \frac{n_0}{2} \quad \ldots\ldots\ldots (113)$$

заменяя Σn его значением из формулы (109) имеем

$$\frac{n_0}{2} = \frac{n_0}{1 + \alpha.n_0 \vartheta} \quad \ldots\ldots\ldots (114)$$

откуда

$$\vartheta = \frac{1}{a.n_0} = \frac{1}{4\pi.D.\rho.n_0} \quad \ldots (115)$$

Если на оси X-ов (рис. 42) мы будем откладывать отношения экспериментально определяемого времени z ко времени коагуляции ϑ, т.е. величины $\frac{z}{\vartheta}$, а на оси $У$-ков, будем отме-

---

[1]) Т.е. если m равно напр. пяти, то формула относится к пятерным частицам.

чать отношения величин Σn, n_1 n_2, n_3 ... к первоначальной частичной концентрации n_0, т. е. величины

$$\frac{\Sigma n}{n_0}; \frac{n_1}{n_0}; \frac{n_2}{n_0}; \frac{n_3}{n_0} \text{ ... и т. д., то}$$

получим характерные кривые, наглядно изображающие расп-

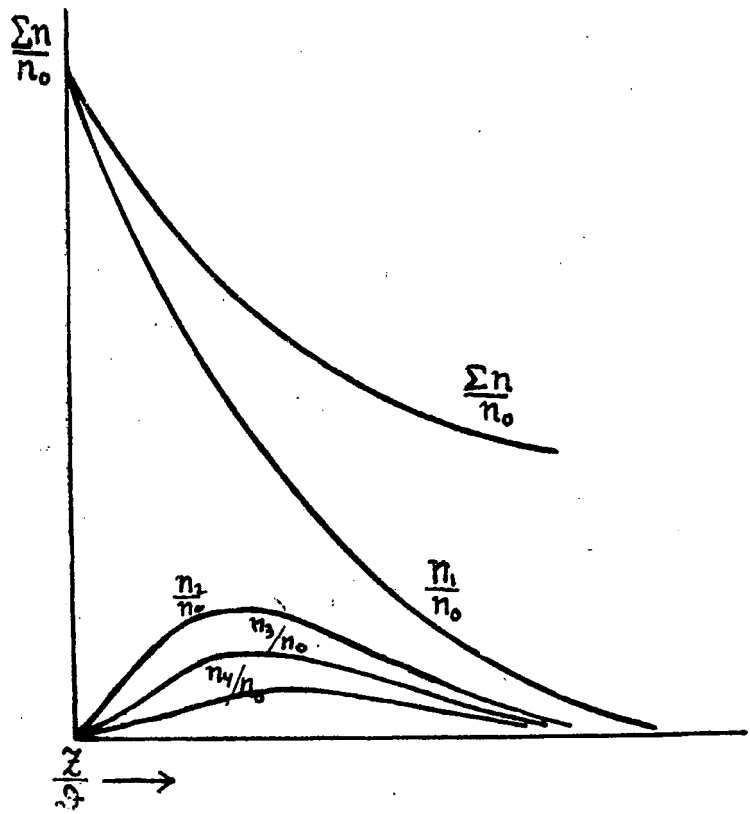

рис. 42.

ределение различных сортов частиц в коагулирующемся абсолютно астабилизированном коллоиде (в коагулирующейся «идеальной суспензии»). Мы видим, что к моменту времени $Z=0$, все частицы суть одиночные частицы, и сумма их в единице об'ема равна начальной частичной концентрации системы, т. е.

$$\Sigma n = n_1 = n_0$$

и поэтому

$$\frac{\Sigma n}{n_0} = \text{и } \frac{n_1}{n_0} = 1$$

к этому же моменту времени количества n_2, n_3, n_4... равны нулю—этих частиц еще не появлялось. Через некоторое время количество всех частиц Σn, а также и одиночных частиц n_0, за

то начинают образовываться двойные, тройные и т. д. частицы, однако с дальнейшим ходом процесса и эти частицы постепенно исчезают, уступая место еще более крупным агрегатам, поэтому кривые, выражающие их судьбу, имеют определенный максимум.

Экспериментальная проверка теории Смолуховского очень проста. Заметив, что

$$\vartheta = \frac{1}{\alpha n_0} \text{ т.е. } \alpha . n_0 = \frac{1}{\vartheta}$$

имеем

$$n_1 = \frac{n_0}{\left(1 + \frac{z}{\vartheta}\right)^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (113)$$

откуда

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{1}{z}\left(\sqrt{\frac{n_0}{n_1}} - 1\right) \quad \ldots\ldots (114)$$

Определяя теперь отношения начальной частичной концентрации n_0 к количествам n_1 одиночных частиц, остающихся в системе к различным моментам времени z, мы можем вычислить величину $\frac{1}{\vartheta}$, она должна быть величиной постоянной. Чтобы проверить постоянство величины $\frac{1}{\vartheta}$, мы можем, взяв ее среднее значение, по ней уже обратно вычислить количества n_1 и сравнить их с найденными. Смолуховский сделал эти вычисления для нескольких опытов Зигмонди и получил следующие результаты (таблица № 16).

Таблица № 16.

z	n_1 [1])	$1/\vartheta$	n_1 (вычисл.)
0	100,0	—	(100,0)
2	68,5	—	83,8
5	60,4	—	66,5
10	45,2	0,0490	37,2
20	26,4	0,0475	27,4
40	14,7	0,0403	12,7

[1]) n_1 для наглядности сравнения взято произвольно равным 100, в действительности, в данном опыте оно равнялось $0{,}552 . 10^{10}$

Как постоянство величины $\frac{1}{\vartheta}$, так и совпадение найденных и вычисленных величин n_1 может считаться вполне удовлетворительным.

Из этих же данных вытекает очень интересное следствие: имея в виду, что

$$\frac{1}{\vartheta} = 4\pi . D . \rho . n_0$$

а по теории Эйнштейна (стр. 46) коэффициент диффузии

$$D = \frac{R.T}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

где R есть газовая константа, T—абсолютная температура, N—число Авогадро, η—коэффициент внутреннего трения и r радиус частицы, мы можем написать

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{2}{3} \frac{R.T.n_0\rho}{N\eta\, r} \quad \ldots\ldots\ldots (118)$$

откуда

$$\frac{\rho}{r} = \frac{3}{2} \frac{N.\eta}{R.T.n_0\vartheta} \quad \ldots\ldots\ldots (119)$$

Из этого выражения может быть найдена величина отношения радиуса сферы действия частицы к радиусу самой частицы. Среднее значение этого выражения оказалось равным 2,3; отсюда мы можем заключить, что расстояние ρ, на которое должны приблизиться центры частиц, чтобы аггрегироваться, в среднем весьма близко к двойному радиусу частицы, а это значит, что силы аттракции начинают действовать лишь тогда, когда частицы почти что соприкасаются одна с другой [1]).

Если мы находимся в той области опыта, когда скорость коагуляции зависит еще от концентрации коагулятора, то, как показал Смолуховский, мы можем и эту скорость выразить таким же уравнением, с тем лишь существенным ограничением, что мы предполагаем, что в этом случае не все еще стабилизирующие силы коллоида уничтожены коагулятором, поэтому аттракционные силы не могут выявить в полной мере своего действия, следствием чего является тот факт, что не все столкновения частиц между собою ведут к их

[1]) Смолуховский, округляя свои вычисления, принимает $\rho = r$ и делает вывод, что аттракция проявляется лишь при соприкосновении частиц. Нам кажется, что опытные данные не позволяют сделать такое обобщение. Во всех случаях $\rho > 2$ r.

аггрегации, а некоторая только часть этих столкновений ε. Поэтому формула, выражающая зависимость количества всех частиц от времени, примет вид

$$\Sigma n = \frac{n_0}{1+\alpha\varepsilon . n_0 z} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (120)$$

где ε правильная дробь. Величина ε не является уже функцией D, n_0 и ρ, а зависит совершенно неизвестным образом от количества и природы коагулятора, а может быть и от индивидуального характера сил стабилизирующих коллоид. В ней, значит, мы имеем чисто коллоидную функцию, не поддающуюся учету молекулярно-кинетической теории.

Смолуховский построил свою теорию в том предположения, что в коллоиде, к которому не прибавлено еще коагулятора, частицы настолько стабилизированы, что ни одно из столкновений не приводит их к аггрегации. Как мы позже увидим, эт оне совсем так. И для коллоида, совершенно свободного от коагулятора, надо допустить, что некоторая весьма малая часть столкновений ведет к аггрегации частиц. т. е. и в нем величина ε не равна нулю.

Работа Смолуховского чрезвычайно важна в том отношении, что в ней разбирается вполне реальный случай коагуляции коллоида, когда к нему прибавлен избыток электролита, т. е. когда он абсолютно астабилизирован, и в то же время работа эта совершенно выходит за рамки данного конкретного случая и дает теорию закономерного изменения степени дисперсности всякой «идеальной суспензии», т. е. всякой системы, в которой частицы выявляют свою истинную аттракционную способность, не нарушенную никакими посторонними стабилизирующими силами.

Факторы коагуляции. *Посторонние вещества, электролиты и не электролиты.* Как уже было сказано, кинетика коагуляционных процессов явилась предметом изучения лишь в самое последнее время, между тем, как самый процесс коагуляции занимал коллоидную науку на всем протяжении ее исторического развития. Наибольшее внимание уделялось при этом факторам, вызывающим коагуляцию и тем условиям, при которых факторы эти проявляют свое действие. Такими коагулирующими факторами нужно считать: введение посторонних веществ, изменения системы электронного характера, изменения концентрации, центрофугирование и вымораживание и, наконец, взбалтывание и температуру.

Наибольшее научное значение принадлежит посторонним веществам и именно электролитам; их действие на кол-

лоиды всего раньше возбудило к себе интерес исследователей и было подвергнуто тщательному изучению. Результаты весьма многочисленных работ, произведенных в этом направлении, могут быть выражены в следующих положениях:

1) Все электролиты способны коагулировать коллоиды. 2) Для того, чтобы коагуляция началась (у лиофобных золей) необходимо, чтобы концентрация электролита превысила некоторую минимальную величину, называемую «порогом коагуляции». 3) Коагулирующей частью электролита является один из его ионов, при этом порог коагуляции тем меньше, чем выше валентность коагулирующего иона (правило Шульце), 4) Коагулирующий ион всегда несет заряд противоположный заряду коллоидной частицы, и коагуляция наступает в тот момент, когда заряд частицы делается равным нулю, т. е. в изоэлектрическом пункте (правило Гарди). 5) Коагулированный коллоид всегда уносит с собою из раствора некоторую часть коагулировавшего его иона. 6) Различные ионы уносятся коагулирующимся коллоидом в эквивалентных друг другу количествах и 7) Неэлектролиты обычно не оказывают влияния на степень дисперсности коллоида.

Рассмотрим подробнее все эти закономерности коагуляции. Начнем с последнего пункта. Если несомненно верно положение, что все электролиты вызывают выпадение коллоидов, то обратное заключение, что не электролиты неспособны проявлять коагулирующее действие требует ограничения потому, что о применимости его можно говорить только до тех пор, пока мы остаемся в области гидро-золей, но как скоро мы переходим к органозолям, там отношения меняются. Во-первых, здесь уже не приходится говорить об электролитах в общем масштабе, так как в некоторых органических жидкостях отсутствует явление самой диссоциации и, во-вторых, здесь уже и не электролиты могут оказывать коагулирующее действие. Интересна в этом отношении таблица приводимая Шнейдером [1]). Он исследовал коагулирующее действие различных органических веществ на алкозоли серебра и получил следующие результаты:

---

[1]) Schneider Ber. d. D. chem. Ges. **25** 1281 (1892).

Таблица 17.

0,3% алкозоль серебра смешивался со следующими веществами и

давал коагуляцию	DK [1])	не давал коагуляции	DK
Изо-пропиловый спирт .	26,0	Глицерин	56,2
Норм. бутиловый спирт	19,2	Норм. пропиловый спирт	22,5
Триметил-карбинол . .	15,5	Изо-бутиловый спирт .	18,9
Гептиловый спирт . . .	6 6	Цетиловый спирт . . .	4,0

Из таблицы видно, что коагулирующее действие, приведенных в ней веществ не имеет никакого отношения ни к их электролитической диссоциации (так как все эти вещества не электролиты), ни к их собственной ионизирующей способности, характеризующейся величиною их диэлектрической постоянной *DK*. Тот же вывод мы должны сделать и из более поздних работ Сведберга [2]). Он исследовал устойчивость платиновых золей, получаемых электрическим распылением (См. стр. 276) в различных органических жидкостях и получил следующие результаты:

Таблица № 18.

Платина раздробленная при 17°С дает

Устойчивые системы в	DK	Не устойчивые системы в	DK
Амилацетате . . .	4,8	Этиловом эфире . .	4,4
Этилацетате	6,1	Хлороформе	5,2
Амилов. спирте . .	15,9	Этилов. спирте . .	26,7
Изо-бутил. спирте .	18,9	Метил. спирте . . .	35,4
Ацетоне	21,8		
Норм. пропил. спирте	22,5		
Воде	86,7		

[1]) *DK*—величина диэлектрической постоянной.

[2]) Th. Svedberg «Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen» 104 Upsala (1907)

[3]) См. главу: «Синтез коллоидных систем».

Еще более убедительны его исследования над эфирозолями платины, в которых он изучал стабилизирующее действие прибавляемых веществ. При этом он мог охарактеризовать это действие даже количественно, той температурой, до которой золь мог быть нагрет не коагулируясь. В следующей таблице мы обозначили наиболее высокую температуру цифрой 100, чтобы наглядно выразить стабилизирующую силу прибавляемых веществ.

Таблица № 19.

Вещества	DK	Стабилизирующая сила
Изо-бутиловый спирт	18,9	100
Этиловый спирт	26,8	71
Бензол	2,3	48
Хлороформ	5,2	29,6

Из этих двух таблиц с несомненностью видна полная независимость как коагулирующей, так и стабилизирующей способности не электролитов от их диэлектрических постоянных [1]). Все вышеприведенные примеры относились к типичным лиофобным органо-золям. В области типично лиофильных гидро-золей коагуляция неэлектролитами наблюдается довольно часто, но носит ясно индивидуальный характер. Так, напр., большинство белков коагулируются раствором таннина. Многие исследователи старались и эту коагуляцию свести к процессам электрического характера, исходя из того положения, что таннин дает в воде коллоидный раствор, следовательно, осаждение им белков можно рассматривать как взаимную коагуляцию двух противоположно заряженных коллоидов. Это совершенно ложный взгляд, потому что и белок и таннин в отдельности не проявляют особенной чувствительности к изоэлектрическому пункту; во всяком случае, они электролитами не коагулируются, а, следовательно, нет никакого основания предполагать, что соединившись вместе, они сделаются вдруг столь чувствительными к отсутствию на них электрического заряда, если, конечно, с ними не происходит при этом никаких иных перемен.

[1]) В самое последнее время Эррера (Kolld. Ztschr. 32 240. 1923) всследуя диэлектрические постоянные коллоидных растворов, находит как будто некоторые закономерности между *DK* прибавляемого вещества и его коагулирующим действием. Имеют ли эти закономерности общий характер, сказать трудно Так как скорости коагуляции чрезвычайно малы, то едесь происходят, вероятно, иные процессы, имеющие только косвенное отношение к величине *DK*.

В этом последнем ограничении и заключается вся сущность дела. Воздействие таннина на белок состоит не только в адсорбции частиц этих двух коллоидов одна другою, но и в химическом изменении сопровождающих их стабилизирующих компонентов, лишающем эти компоненты (сольватизаторы) их стабилизирующей силы, или, по крайней мере, сильно ее ослабляющем. В первом случае система тотчас коагулируется, во втором она переходит из лиофильного состояния в лиофобное, т. е. происходит «лиофобизация» системы. Это наблюдается всегда в том случае, если смешиваемые коллоиды не были абсолютно свободны о примеси электролитов. Эти электролиты, адсорбируясь вновь образованными абсолютно аггрегативно-неустойчивыми частицами (белок-таннин), сообщают им лиофобную стабильность, чувствительную уже ко всяким коагулирующим ионам. Эта схема изменений, происходящих в лиофильных системах под действием тех или иных коагулирующих факторов, имеет совершенно общий характер. Выделение лиофильного коллоида из раствора всегда проходит через стадию частичной или полной его лиофобизации, и только после этого, совершенно самостоятельного, процесса, лиофильная система, по своей чувствительности к электрическому заряду, а значит и к коагулирующим ионам, делается весьма близкой к системам лиофобным. Эти отношения особенно демонстративны при температурной коагуляции, о которой речь будет ниже.

Поэтому все, что будет сказано сейчас о действии электролитов на коллоиды, относится, главным образом, к типично лиофобным гидрозолям.

Уже в 1882 году, благодаря работам Шульце, было известно, что коагулирующее действие электролита обусловливается тем или иным его ионом, но не обоими вместе: кроме того, эти же работы показали, что концентрация, соответствующая порогу коагуляции тем меньше, чем больше валентность коагулирующего иона. Шульце установил и единицу сравнения коагулирующей силы электролитов, взяв за штандарт величину обратную молярной концентрации иодистого калия, необходимой для полной коагуляции данного количества коллоида (As_2S_3). Принимая во внимание, что коагулирующим фактором для гидрозоля сернистого мышьяка является катион, Шульце вывел следующее отношение коагулирующей способности одно, двух и трех-валентных катионов

$$Me^{\cdot} \quad — \quad 1$$
$$Me^{\cdot\cdot} \quad — \quad 20$$
$$Me^{\cdot\cdot\cdot} \quad — \quad 350$$

Эти отношения проверялись потом неоднократно различными авторами, числа получались разные (1, 20, 1510—Пик-

[1]) Schulze. Journ. f prakt. Chem. (2) **25**. 431 (1882). **27**. 320 (1883)

тон и Линдер: 1, 7, 531—Фрейндлих и др.), но общая последовательность и относительно резкие различия для различных валентностей оставались те же. Такая закономерность требовала об'яснения. В наиболее изящной и простой форме оно дано было Фрейндлихом. Базируясь на адсорбционной теории двойного электрического поля (см. стр. 127 и д.). Фрейндлих предполагает, что коагуляция коллоида наступает тогда, когда заряд внутренней обкладки слоя или, другими словами, заряд поверхности частицы нейтрализуется введенным в систему ионом с противоположным зарядом. Если это так, то, конечно, различные ионы, для того, чтобы произвести нейтрализацию поверхности, должны будут адсорбироваться ею в эквивалентных количествах. Эти-то адсорбированные эквивалентные количества и уносятся коагулятом из раствора. И, действительно, уже Пиктоном и Линдером, а потом и другими исследователями с несомненностью доказан был тот факт, что в коллоидных осадках, происходящих при электролитной коагуляции всегда присутствуют коагулировавшие ионы в эквивалентных друг другу количествах и мало того, поглощенный коагулятом ион мог быть заменен новым, если данный коагулят обрабатывался этим последним. Так, напр., гидрозоль As_2S_3, коагулированный хлоридом бария, дает осадок, содержащий некоторые, весьма незначительные количества ионов $Ba^{\cdot\cdot}$, эти ионы не могут быть оттуда удалены даже продолжительным промыванием осадка в чистой воде, но если мы этот осадок будем обрабатывать достаточно крепким раствором какой-либо соли кальция, то весь, находящийся в нем $Ba^{\cdot\cdot}$, постепенно заменится эквивалентным количеством ионов $Ca^{\cdot\cdot}$. Итак, ясно, что для коагуляции коллоида необходимо, чтобы на поверхности коллоидных частиц были адсорбированы определенные и между собою эквивалентные количества тех или иных коагулирующих ионов. Если мы теперь предположим вместе с Фрейндлихом, что одна и та же

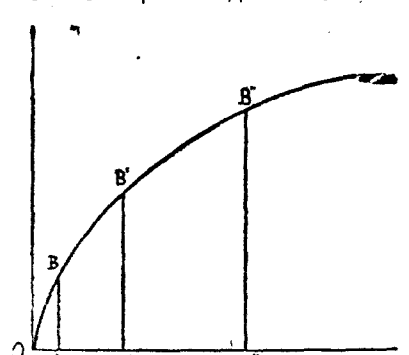

рис. 43.

коллоидная поверхность способна адсорбировать одинаковые молярные количества ионов всех легких металлов, то правило

Шульце сделается само собою очевидным. В самом деле, молярное количество адсорбированных ионов одно-валентного металла должно быть вдвое больше, чем аналогичное количество двух-валентного металла, чтобы вызвать одинное количество трех-валентного металла, чтобы вызвать один и тот же эффект электро-нейтрализации поверхности частицы. Построив кривую изотермы адсорбции (рис. 43), имеющую одинаковый вид (по предположению Фрейндлиха) для ионов всех легких металлов, и откладывая на ординатах AB, $A'B'$ и $A''B''$ молярные количества адсорбированных трех, двух- и одно-валентных ионов в отрезках, соответствующих отношению 1 : 2 : 3, мы получим на абсциссах отрезки OA, OA' и OA'', соответствующие концентрациям ионов, оставшихся в растворе, после осуществления полной адсорбции, т. е. полной коагуляции. Легко видеть, что концентрации эти для ионов различной валентности будут очень резко отличаться по своей величине одна от другой, а в этом, в сущности и состоит правило Шульце. Несмотря на несомненную наглядность и простоту этой адсорбционной теории, она еще очень далека от окончательного разрешения вопроса коагуляции. Прежде всего, нужно заметить, что самое определение порога коагуляции отличается большой неточностью не только потому, что ход коагуляции, вообще, очень трудно констатируем, но и оттого, что эффект коагуляции в значительной мере зависит от быстроты прибавления электролита. Этот чисто динамический элемент в процессе электролитной коагуляции чрезвычайно осложняет проблему. Уже один этот факт, что порог коагуляции не является безусловно однозначной величиной для данного электролита, лишает нас возможности проверить адсорбционную теорию коагуляции на строго количественных исследованиях. Затем, и это наиболее существенно, сам процесс вовлечения коагулирующего иона в осадок, не имеет характера нормальной адсорбции, так как этот ион не может быть удален из осадка действием на него чистой воды. Если бы мы имели здесь дело с чистым адсорбционным явлением, то при действии на осадок водою мы непременно должны были бы притти к адсорбционному равновесию, однако этого не происходит, поглощенные ионы удерживаются осадком так крепко, как, если бы они были химически связаны с веществом коллоида. Возможность замены поглощенного иона другим, также не говорит еще ничего о том, что мы имеем здесь дело с явлением чистой адсорбции. Если бы эта замена основывалась на известной способности одних адсорптивов вытеснять другие с поверхности адсорбента, она протекала бы чрезвычайно быстро. Вытеснение же поглощенных коагулятом ионов другими ионами происходит при совершенно иных условиях. Во-первых, оно протекает медленно, и, во-вторых, вытесняющие ионы, если даже они принадлежат к числу более легко адсорбируемых, должны все же находиться в растворе в избы-

точном количестве. Таким образом, весь процесс вытеснения имеет полную аналогию с обычным химическим вытеснением, какое мы можем, напр., наблюдать обрабатывая осадок $CaCO_3$ крепким раствором $BaCl_2$, причем в конце концов у нас может образоваться почти чистый $BaCO_3$, а $CaCl_2$ перейдет в раствор. Все эти данные требуют от нас весьма большой осторожности в применении адсорбционных теорий к вопросам коагуляции. С другой стороны, все же несомненно, что явления коагуляции, по крайней мере в первой стадии своего развития, теснейшим образом связаны с законами адсорбции. На это указывают не только те случаи, когда правило Шульце оправдывается, но и его исключения. Из опытов Фрейндлиха [1]) оказалось, что правило Шульце имеет силу лишь для ионов легких металлов, ионы же органических оснований, независимо от их валентности, обладают чрезвычайно большой коагулирующей способностью, так что одновалентный ион морфина характеризуется гораздо более низким порогом коагуляции, нежели двухвалентные ионы $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Sr^{\cdot\cdot}$. Общее сопоставление коагулирующей способности отдельных катионов по отношению к гидрозолю As_2S_3 дано в следующей таблице (по Фрейндлиху).

Таблица № 20.

Гидрозоль As_2S_3 0,292 %

Одновалент. катионы	$^1/_3$ K—цитрат	240	миллимоль
	K—ацетат	110	»
	K—формиат	86	»
	K—нитрат	50	»
	K—хлорид	49,5	»
	Стрихнин — нитрат	7	»
	Анилин — хлорид	2,5	»
	Морфин —хлорид	0,4	»
	Нейфуксин —хлорид	0,1	»
Двухвалент.	Mg—хлорид	0,7	»
	Ca—хлорид	0,64	»
Трехвалент.	$^1/_2$ Al—хлорид	0,093	»
	Ce—хлорид	0,092	»

Из этой таблицы видно, что соли органических оснований совершенно не следуют правилу Шульце. Однако, с точки зрения адсорбционной теории, это исключительное положение солей органических оснований вполне об'яснимо способностью их катионов необычайно сильно адсорбироваться всевозможными поверхностями. Дальнейшие исследования, произведенные опять таки Фрейндлихом, действительно показали,

[1]) Freundlich. Ztschr. f. phsk. Ch. **44** 135 (1908) **78** 385 (1910).

что отдельные органические катионы располагаются в том же порядке по их коагулирующему действию, что можно видеть из диаграм кривых адсорбции этих катионов (рис. 44). В

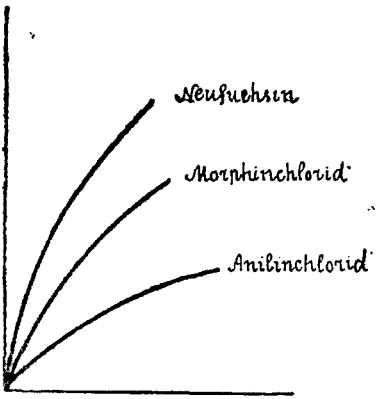

рис. 44.

1900 году работы Шульце были расширены очень важными наблюдениями, сделанными Гарди. Этот исследователь показал, что коагулирует лишь тот ион, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы. Этим, прежде всего, была внесена поправка в правило Шульце. Его нужно было применять теперь к катионам и анионам в строгой зависимости оттого, имеем ли мы отрицательные или положительные коллоиды. Как показывает таблица № 21, отношение этих последних к анионам вполне аналогично отношению первых к катионам.

Таблица № 21.

Гидрозоль $Al(OH)_3$; 0,07%			Гидрозоль $Fe(OH)_3$; 0,08%
Валентн.	HCl	—	> 400
	K—хлорид	46	9
1	K—нитрат	60	12
	K—пикрат	8,7	—
2	K—сульфат	0,3	0,2
	K—оксалат	0,69	—
3	K—феррицианид .	0,08	—
4	K—ферроцианид . .	0,053	—

В этой таблице мы видим те же отношения, что и в предыдущей. Анионы органических кислот, сильно адсорбируемые (пикрат-ион), показывают очень низкий порог коагуляции. Но из этих же двух таблиц мы можем сделать и еще одно, очень важное заключение. Активность коагулирующего иона заметно меняется с природой иона, ему сопутствующего. Так, напр., мы видим, что коагулирующее действие аниона хлора (табл. № 21) весьма сильно варьируют в зависимости от того, в соединении с каким катионом он вводится в систему. Для осаждения одного и того же количества $Fe(OH)_3$ требуется 9 миллимолей KCl и более 400 миллим. HCl. В обоих случаях коагулирующим агентом является ион хлора, но в первом случае он связан с катионом $K^{\cdot}$, а во втором с катионом $H^{\cdot}$. Аналогичную зависимость коагулирующей силы катиона от сопровождающего его аниона мы встречаем и в области отрицательных коллоидов. Из таблицы № 22 мы видим, что один и тот же катион $K^{\cdot}$ обладает различной коагулирующей силой в зависимости от того, с каким он связан анионом.

Таблица № 22.

K ⟷	Cl'	19,5	миллимоль
K	$(NO_3)'$	50	»
K	формиат'	86	»
K	ацетат'	110	»
K	цитрат'	240	»

Эти отклонения от правила Шульце Фрейндлих весьма остроумно об'ясняет тем, что ионы одноименно-заряженные с частицами коллоида, не только не коагулируют, но, наоборот, стабилизируют эти частицы. Несомненно, что эти стабилизирующие ионы также имеют тенденцию адсорбироваться поверхностью коллоида. Таким образом, суммарный эффект воздействия электролита на коллоидную систему является результатом адсорбционной борьбы обоих ионов. Побеждает обычно ион противоположного заряда, т. е. коагулирующий, так как, кроме чисто адсорбционного притяжения, здесь действуют еще и притягательные электростатические силы, тогда как в случае одноименно-заряженного иона эти же самые электростатические силы действуют против сил адсорбции. Но если эти отталкиваемые ионы, в силу своей поверхностной активности (см. стр. 114) обладают особенно ярко выраженной адсорбционной тенденцией, то все же они будут в некотором количестве адсорбироваться на поверхности частиц и своим стабилизирующим действием ослаблять коагулирующее действие противоположно заряженного иона. Очевидно, к таким стабилизирующим, и в то же время особенно сильно адсорбирующимся ионам принадлежат, с одной стороны анионы муравьиной, уксусной и лимонной кислот, а с другой катион $H^{\cdot}$.

Таким образом, те отклонения от правила Шульце, которые как будто встречаются в вышеприведенных таблицах, в достаточной мере раз'ясняются адсорбционной теорией коагуляции. Но, как показали Дюкло [1]) и Гейнц [2]) существуют и такие отклонения и такие коллоиды (SnO_2), для которых правило Шульце вообще недействительно, и недействительность эта не может быть об'яснена адсорбционной теорией. Коагулирующее действие электролитов меняется в этом случае с их индивидуальными химическими свойствами. Однако, было бы ошибочно видеть какую-либо принципиальную разницу между коагуляцией, укладывающейся в рамки правил Шульце и адсорбционной теории, и коагуляции, выходящей из этих рамок. Как мы уже сказали, адсорбционные законы управляют лишь первой стадией коагуляционного процесса, коагулирующая сила каждого иона несомненно связана с его адсорбционной способностью, но сама коагуляция, т. е. исчезновение стабилизирующих сил с поверхности частицы, является результатом не столько адсорбции, сколько образования более прочного и малодиссоциированного соединения между коагулирующим ионом и ионом, находящимся на поверхности коллоидной частицы. Этот последний акт коагуляции несомненно связан уже и с химизмом ионов, и если этот химизм выражен особенно ярко, он может замаскировать правило Шульце.

Не менее важное значение для теории коагуляции имело наблюдение Гарди, касающееся изо-электрического пункта, так как на этом наблюдении строились и строятся почти все теории стабильности коллоидных систем. Первоначально правило Гарди было принято без всяких оговорок и все полагали, что коагуляция непременно наступает в изоэлектрическом пункте, т. е. в тот момент, когда поверхность коллоидной частицы делается электро-нейтральной. Дальнейшие исследования однако показали, что аггрегация частиц начинается уже раньше, другими словами, порог коагуляции

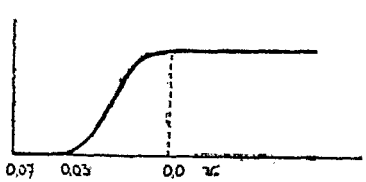

рис. 45.

отмечается не изоэлектрическим пунктом, когда скачок потенциала двойного слоя $\varepsilon_к = 0$, а уже тогда, когда он делается меньше $\pm 0{,}03$ вольта [3]). Таким образом, общая картина за-

[1]) Duclaux. Journ. de chim. phys. **5** 29 (1907)

[2]) Heinz. Inaugural Dissert. Göttingen, 1914.

[3]) Ellis. Ztschr. f. phsk. Ch. **89** 145 (1914) и Powis там же **89** 91-186 (1914).

висимости между скоростью коагуляции и зарядом частицы такова (рис. 45). До прибавления электролита $\varepsilon_к$ у всех частиц приблизительно равна 0,07 вольта, скорость коагуляции равна нулю. Когда концентрация электролита достигает величины порога коагуляции, скорость коагуляции приобретает некоторую величину, бо́льшую нуля и начинает быстро расти. В этот момент разность потенциалов $\varepsilon_к = \pm 0{,}03$ в., когда же вследствие дальнейшего прибавления электролита разность потенциалов становится равной нулю, т. е. когда достигается изоэлектрический пункт, скорость коагуляции приобретает свое максимальное и постоянное значение. Если бы мы могли отнести устойчивость коллоидной системы всецело за счет электрических сил отталкивания между отдельными одноименно-заряженными частицами [1]), то мы пришли бы к следующему весьма простому выводу. Устойчивость коллоидной системы обусловливается борьбой между аттракционными силами частиц и отталкивательными силами их электрических зарядов, побеждают отталкивательные силы тогда, когда на поверхности их $\varepsilon_к$ имеет величину не ниже $\pm 0{,}03$ в., если же значение $\varepsilon_к$ опускается ниже этой критической величины, то начинают побеждать силы аттракции, мы входим в область медленной коагуляции и, наконец, когда $\varepsilon_к$ делается равной нулю, отталкивательных сил нет, мы имеем абсолютно неустойчивую раздробленную систему, скорость коагуляции которой диктуется кинетическими условиями, выведенными Смолуховским и разобранными нами на стр. 187—196. Однако, как ни соблазнительна такая простая схема, она не отвечает действительности. Таких простых отношений не существует не только у коллоидов вообще, но даже и у коллоидов лиофобных. Что касается коллоидных систем вообще, то среди них, как известно, имеется целый обширный класс лиофильных, где такой определенной зависимости между устойчивостью системы и ее электрическими свойствами нет. Далее, этих определенных отношений мы не можем найти и во всех коллоидах с не водной дисперсионной средой (см. стр. 198), т. е. в органозолях. Но даже и в типично-лиофобных гидро-золях эти отношения далеко не всегда выполняются. Уже в более поздних работах Повиса [2]) открылся целый ряд исключений из установленного им правила, так, напр., порог коагуляции наступает у гидрозоля сернистого мышьяка при различных величинах $\varepsilon_к$, в зависимости от коагулирующего иона: для $Ba^{\cdot\cdot}$ и $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ $\varepsilon_к = 0{,}029$ вольт, т. е. практически совпадает с результатами предыдущих работ, но уже для ионов калия она делается равной 0,044, а для $H^{\cdot}$ она достигает величины 0,05

---

[1]) Прежде многие так и думали. Сейчас этот упрощенный взгляд на дело может считаться совершенно оставленным.

[2]) Powis. Journ. Chem. Soc. London. **109** 731 (1916).

вольт. Следовательно, та простая схема борьбы аттракционных и электростатических сил, которую мы построили на основании исследований Эллиса и Повиса, слишком упрощена и не соответствует реальным условиям стабильности коллоидных систем. Это тем более вероятно, что первые работы вышеназванных авторов, производились не над типичными коллоидами, а над масляными эмульсиями, т. е. системами близкими к грубым суспензиям, и имеется полное основание думать, что чем типичнее будет исследуемый нами коллоид, тем сложнее будут отношения между его устойчивостью и электрическими свойствами. С другой стороны не всегда астабилизирование коллоида идет параллельно с потерей электрического заряда его частицами. Биллитер[1]) показал, что если к гидрозолю платины, насыщенному водородом, прибавлять постепенно возрастающие количества щелочи, то заряд частиц его все время растет, а между тем устойчивость золя все время падает. Принимая все это во внимание и имея в виду, что кроме лиофобных гидрозолей, существуют органозоли, а среди водных систем имеется целый ряд лиофильных коллоидов, и что для всех этих систем зависимость между их стабильностью и их зарядом выражена очень не ясно, а в большинстве случаев и совсем отсутствует, мы с чрезвычайной осторожностью должны относиться ко всем теориям, полагающим в основание устойчивости коллоидов исключительно их электрические свойства, так как все такие теории лишены, прежде всего, характера всеобщности: они охватывают лишь сравнительно узкую область коллоидных систем. Но, с другой стороны, несомненно, что в той узкой области, в которой зависимость между устойчивостью коллоида и его электрическими свойствами достаточно ярко выражена, электрический заряд частицы является чрезвычайно точной характеристикой устойчивого или неустойчивого состояния системы. Поэтому будет более правильно, и во всяком случае более осторожно, если мы будем рассматривать электрические свойства частиц не как первопричину их аггрегативной устойчивости, а как некоторое вторичное явление, которое лишь в определенной и ограниченной группе коллоидов оказывается функционально связанным с действительной и общей причиной коллоидной стабильности[2]). В этом случае электрические свойства коллоида действительно являются чувствительнейшим индикатором на все те превращения, которые так или иначе связаны с его устойчивостью.

---

[1]) Billitter Wien. Ber. **112** 95 **111** 1393 **113** 1159 (1903) Ztschr. f. phsk Ch. **45** 307 (1903).

[2]) Об этой общей причине стабильности см. стр. 243 и дальше.

Взаимная коагуляция коллоидов. Мы видели (стр. 113), что каждый заряженный коллоид мы можем рассматривать как электролит, у которого один ион нормальный, а другой имеет огромную массу. Отсюда мы можем сделать теоретический вывод, что коллоид с частицами, заряженными положительно, может играть роль «коагулятора» для коллоида с отрицательными частицами, так как положительные частицы первого коллоида мы можем рассматривать как коагулирующие катионы по отношению ко второму коллоиду. Но на этом сходство электролита и коллоида и кончается, дальше идут уже глубокие различия между этими двумя классами систем. В то время как истинный раствор электролита является системой однофазной, коллоид есть типично микро-гетерогенная система, его частицы обладают вполне отчетливо выраженной поверхностью раздела, а следовательно и адсорбционной способностью. Поэтому, если наш теоретический вывод и оправдается, если разноименно заряженные коллоиды действительно способны коагулировать друг друга, то в этом явлении мы должны ожидать и каких-либо резких отклонений от обычной электролитной коагуляции. Опыт совершенно подтверждает все эти предположения.

Еще в 1897 году Пиктон и Линдер[1]) наблюдали коагулирующее действие разноименно заряженных коллоидов друг на друга, однако в 1900 году Спринг[2]) опубликовал работу, которая, как казалось, совершенно опровергала наблюдения Пиктона и Линдера и лишь исследованиями Бильтца[3]) в 1904 году все взаимоотношения между коллоидами были окончательно раз'яснены. Разноименно заряженные коллоиды действительно коагулируют друг друга, но лишь при таких условиях и таких взаимных концентрациях, когда общее количество зарядов одного коллоида как раз нейтрализует общее количество противоположных зарядов другого. Если же это условие не выполнено, то коагуляция или не полная или ее совсем нет. При этом безразлично, не выполняются эти условия оттого-ли, что коагулирующего коллоида прибавлено слишком мало или слишком много. Это последнее обстоятельство и является главным пунктом различия рассматриваемой коагуляции от коагуляции электролитной. Ясно поэтому, что осаждение коллоида коллоидом будет наступать лишь в известной оптимальной зоне взаимных концентраций двух смешиваемых коллоидов. Таблица № 23 показывает, что такая оптимальная зона действительно существует.

---

[1]) Picton a. Linder. Journ. Chem. Soc. **71** 568 (1897).
[2]) Spring. Bull. de Acad. R. de Belg. (3) **38** 183 (1900).
[3]) Biltz. Ber. d. D. ch. Ges. **37** 1095 (1904).

Таблица № 23.

Гидрозоль Sb_2S_3 коагулируется гидрозолем $Fe(OH)_3$. К 0,56 миллигр первого золя (считая только вес коллоидного вещества) прибавляются последовательно

		Заряд коллоидной смеси.
0,8 миллигр. $Fe(OH)_3$	Коагуляции нет	
3,2 »	Легкая муть	—
4,8 »	Сильная муть	—
6,1 »	Полная коагуляция	0
8,0 »	Неполная коагуляция . . .	+
12,8 »	Легкая муть	+
20,8 »	Коагуляции нет	+

Если мы пожелаем графически изобразить скорость коагуляции одного коллоида другим (рис. 46), мы получим характерную кривую. Когда на 0,56 мгр. Sb_2S_3 приходится 6.4 мгр.

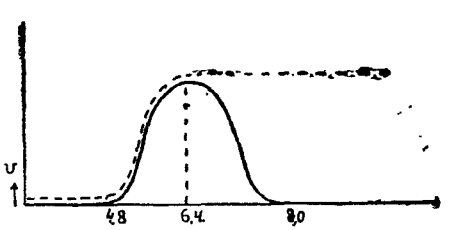

рис. 46.

$Fe(OH)_3$ мы имеем максимальную скорость коагуляции, а вся оптимальная зона лежит в области количества $Fe(OH)_3$ от 4,8 мгр. до 8 мгр. Количества же мéньшие и бóльшие, чем эти, коагуляции не вызывают. Если мы сравним полученную кривую с кривой, характерной для электролитной коагуляции (на чертеже отмечена пунктиром), то увидим, что вся разница заключается в падающей ветви, характеризующей действие коллоида тогда, когда скорость электролитной коагуляции достигает его максимума и остается постоянной. Истолковать эту кривую не трудно. Прежде всего нужно заметить, что теоретически мы могли бы ждать такой же кривой и при электролитной коагуляции, потому что коагулирующие ионы, несущие заряд противоположный заряду частицы, могли бы адсорбироваться на ее поверхности и после того, как уничто-

жили на ней заряд, а тогда они перезарядили бы ее и снова сообщили бы ей определенную степень устойчивости. В самом деле, если мы будем производить коагуляцию коллоида с очень сильно адсорбируемым и многовалентным ионом-коагулятором ($Fe^{\cdots}$ или $Al^{\cdots}$) мы можем при удачно выбранных концентрациях перескочить через опасный изоэлектрический пункт и перезарядить коллоид, а, значит, сделать его снова устойчивым. И действительно, такие опыты вполне удавались, они приведены нами на странице 140, где мы рассматривали зависимость скорости переноса от заряда частицы. Это явление названо было в свое время «неправильными рядами коагуляции», название, несомненно, неудачное, ибо такая форма коагуляции как раз есть теоретически правильная, но на практике она встречается весьма редко: в огромном большинстве случаев при электролитной коагуляции, коллоид, достигший изоэлектрического пункта, коагулируется, не успев перезарядиться. Происходит это, вероятно, оттого, что скорость адсорбции ионов не достаточно велика, сравнительно со скоростью аггрегации частиц. В случае коагуляции коллоида коллоидом отношения иные, здесь коагулирующий ион является в то же время коллоидной частицей, т.-е. ультрамикроскопической фазой, со своей собственной адсорбирующей поверхностью, следовательно здесь условия для осуществления адсорбции гораздо благоприятнее нежели в случае электролитной коагуляции, и мы можем ожидать, что в этом случае адсорбция будет опережать агрегацию разряженных частиц и успеет таким образом перезарядить частицы и предотвратить их от коагуляции. Что мы в действительности и наблюдаем. Коллоид, прибавленный в избытке к другому, не только не коагулирует его, но и сообщает всей системе свой заряд. Но опять таки и здесь, как и в случае электролитной коагуляции, мы должны иметь в виду, что электрические процессы в коллоидах являются не столько первопричиной, сколько симптомом, весьма характерным для этих процессов, но не безусловно необходимым. Поэтому изображенная нами картина взаимодействия коллоидов является лишь весьма упрощенной схемой, гораздо более сложного и более индивидуального явления. Прежде всего несомненно, что адсорбция частиц, коагулирующих друг друга коллоидов, происходит не только в силу разноименности их зарядов, но и в силу их индивидуальных свойств.

Действие электролитов на лиофильные золи. Каково же действие электролитов на коллоиды с ярко выраженным лиофильным типом? Учитывая все то, что было уже нами сказано о таких коллоидах, мы должны прежде всего ожидать, что они не будут так чувствительны к электролитам, как золи лиофобные и действительно, коагуляции веду-

щей к выпадению лиофильных коллоидов электролитами, не существует. Правда, мы можем заставить выпасть лиофильный коллоид из раствора, прибавив к нему той или иной соли, но при этом мы должны будем употребить такие огромные количества этой последней[1]), что такое выпадение коллоида не имеет никакого сходства с обычной электролитной коагуляцией, оно поэтому и обозначается иным термином «высаливания». Еще в то время, когда коллоидная наука не пользовалась всеобщим признанием и интересом, высаливание играло большую роль в биологической химии. Им пользовались для разделения различных типов белков друг от друга. Тогда же были установлены и те концентрации, которые были необходимы для выделения того или иного белка. Как уже было сказано, концентрации эти очень велики, все они колеблются около области полного насыщения раствора электролитом. В виду таких отношений, обычно принималось и принимается и до сих пор, что высаливание основывается на простом уменьшении растворимости коллоидного вещества в дисперсионной среде, в присутствии той или иной соли. Однако это не совсем так, во-первых, потому, что основой наших представлений о коллоидной системе является положение о нерастворимости вещества коллоида в дисперсионной среде и, во-вторых, оттого, что, если бы высаливание являлось следствием лишь понижения растворимости самого коллоидного вещества, оно должно было бы приводить систему к вполне определенным равновесным состояниям. Этого однако не наблюдается. Правда, как мы уже говорили (стр. 167), Сёрензену[2]) как будто удалось в некоторых случаях получать подобие равновесных состояний, но работы других ученых (Шик и Мартин[3]), Гёбер[4]) и т. д.) указывают на целый ряд исключений. Так оно и должно быть, потому что лиофильные системы, все же не растворы, а коллоиды, т.-е. системы сложные, содержащие в себе и не растворимые комплексы. Поэтому, если высаливание и основывается на понижении растворимости, то это относится не ко всему коллоидному комплексу, а только лишь к его стабилизирующему компоненту (сольватизатору). Если мы введем это ограничение, то тогда мы, конечно, не должны будем ожидать осуществления равновесных состояний при процессе высаливания коллоидов. Таким образом, мы можем и высаливание рассмат-

[1]) Некоторые электролиты (особенно соли тяжелых металлов) действуют коагулирующим образом на лиофильные коллоиды и в малых концентрациях, но действие это типично специфическое, связанное с индивидуальностью, как электролита, так и коллоида, поэтому и условия, при которых осуществляются такие осаждения иные, нежели условия обычной электролитной коагуляции.

[2]) Sörensen. Ztschr. f. physiol Ch, **108** 211, 267 (1918).

[3]) Chick u Martin. Biochem. Journ. **7** 380 (1913).

[4]) Höber u. Gordon. Beitr. z. chem. Phys. u Path. **5** 136 (1904).

ривать как коагуляцию, основанную на том, что силы, сосредоточенные на поверхности лиофильных частиц и противодействующие их аггрегации, уничтожаются введением в систему посторонних солей. Вся разница между этой коагуляцией и электролитной коагуляцией лиофобного коллоида состоит в том, что в лиофобных системах защитные силы стабилизирующих ионов уничтожаются весьма легко, а здесь аттракция стабилизирующего компонента к дисперсионной среде не зависит от электрических свойств среды и нужно изменить все ее физические свойства, чтобы окончательно уничтожить аггрегативную стабильность лиофильных частиц и заставить их коагулироваться. Из всего вышесказанного ясно, что в области лиофильных систем коагулирующая сила электролитов должна зависеть не от их валентности, как то имело место в лиофобных системах, а от способности их производить более или менее глубокие изменения свойств самой дисперсионной среды. И действительно, как показал еще в 1888 году Гофмейстер[1]), высаливающая сила электролитов главным образом характеризуется здесь анионами, причем анионы эти могут быть распределены по силе своего действия в определенный ряд:

Цитрат > Сульфат > Ацетат > Хлорид > Нитрат > Роданид

Ряд этот действителен для нейтральных и слабощелочных лиофильных растворов; в кислой среде порядок его перевертывается, наибольшее высаливающее действие принадлежит здесь родан-иону. Вскоре выяснилось, что совершенно такие же ряды могут быть констатированы в целом ряде явлений и процессов, ничего общего с коагуляцией не имеющих. Те же самые ионы и в том же порядке действуют на величину внутреннего давления жидкости («Binnendruck»), на ее внутреннее трение, на растворимость истинно растворимых веществ, на скорость реакций омыления эфиров, на скорость других реакций, на поверхностное натяжение и т. п. Ясно, что здесь мы имеем дело с некоторым универсальным действием растворенных солей на все свойства растворителя. Это универсальное влияние называется общим термином «лиотропного» действия ионов, а ряды, в которые они при этом располагаются, называются «лиотропными рядами» или «рядами Гофмейстера». Ближайшая причина лиотропных явлений нам неизвестна, но в частном случае изменения растворимости мы можем с большой долей вероятности предполагать дегидратизирующее или гидратизирующее действие ионов на сольватизированные молекулы или частицы распределенного в данной системе вещества.

Однако не нужно забывать, что вещества, дающие лиофильные системы, представляют из себя большею частью

[1]) Hofmeister. Arch. f. experim. Phatol. u. Pharmk. **24** 247 (1888).

чрезвычайно сложные и очень непрочные органические соединения с характером амфотерных электролитов, а значит, при известных условиях опыта они могут давать ионы, поэтому у таких лиофильных систем мы должны ожидать некоторой зависимости их устойчивости от их заряда: иными словами, в них должны проявляться вместе с чисто лиофильными свойствами и некоторые лиофобные. И действительно, как показал Михаэлис[1]), концентрация электролита, необходимая для высаливания некоторых лиофильных золей, зависит не только от места, занимаемого высаливающим ионом в лиотропном ряду[2]), но и от концентрации ионов водорода в системе, т.-е. от заряда коллоидных частиц. В изоэлектрическом пункте высаливание достигается при наименьшем количестве высаливающей соли. И все же это количество очень велико, так что в параллель с электролитной коагуляцией лиофобных золей поставлено быть не может.

Влияние температуры. Температура может чрезвычайно разнообразно влиять на коллоидные системы в зависимости от того, к какому типу эти коллоидные системы принадлежат. Лиофобные гидрозоли, вообще говоря, мало меняют свои свойства в зависимости от температуры, обычно устойчивость их несколько падает с нагреванием, что вполне понятно, если принять во внимание увеличение интенсивности броуновского движения (а следовательно и частоты столкновений частиц) и падение адсорбционной способности вместе с повышением температуры. Некоторые лиофобные органозоли, исследованные Сведбергом (стр. 198), оказались весьма чувствительными к температурным влияниям, так что Сведберг, как мы уже говорили, воспользовался этим влиянием, как индикатором стабильности коллоида. Такая чувствительность некоторых органозолей (особенно эфирозолей) об'ясняется их общей ничтожной стабильностью в этой дисперсионной среде. Гораздо подробнее исследованы температурные влияния в области лиофильных золей. Здесь они вызывают или обратимые изменения коллоида (золь ⇄ студень) или необратимую коагуляцию (свертывание белка). Об обратимых изменениях мы уже говорили, когда рассматривали свойства студней (стр. 186). Их часто называют «плавлением» и «застыванием» коллоида, что, как мы видели, далеко не отвечает действительному положению вещей. Превращение: золь ⇄ студень, есть ничто иное,

---

[1]) Michaélis Biochem. Ztschr. **24** 38 (1910) **27** 38 (1910) **30** 143 (1910) **32** 456 (1911) **47** 250 (1912).

[2]) Лиотропное действие катионов выражается вообще менее ярко, а потом, оно и менее подробно исследовано. Однако для ионов щелочных металлов с несомненностью установлен ряд Li>Na>K>Rb>Cs, (или наоборот), который имеет место даже и при обычной электролитной коагуляции. Особенно отчетливо проявляется этот ряд в процессе диссолюции (стр. 165 и 211) лиофобных золей [N. P. Peskoff. Klld. Ztschr. **32** 163 (1923)].

как коагуляция, не дошедшая до появления отдельных микрогетерогенных фаз, благодаря свойству частиц образовывать вместе с уменьшением степени своей дисперсности все более и более прочную внутреннюю структуру [1]). Самая коагуляция основывается здесь несомненно на изменении растворимости, но, опять-таки не самого коллоидного вещества, а сопровождающего его стабилизирующего компонента (сольватизатора). В большинстве случаев мы должны ожидать повышения растворимости вместе с повышением температуры, а следовательно, и «плавления» студня при нагревании; так оно и есть в действительности. Однако, известны и такие редкие случаи, когда студень плавится при понижении температуры и снова образуется при ее повышении. Так, напр., слабощелочный раствор казеина, к которому прибавлено некоторое количество $CaCl_2$, застывает при нагревании и плавится при охлаждении [2]). К этой же категории явлений нужно отнести и застудневание растворов белка при кипячении, или, как говорят, его «денатурирование», но здесь процесс не обратим: свернувшийся белок не «плавится» уже вновь при низкой температуре. Такую необратимую температурную коагуляцию мы можем часто наблюдать среди различных лиофильных коллоидов. Причиной ее является во всех случаях уже не понижение растворимости сольватизатора в зависимости от температуры, а его химическое необратимое превращение, делающее его или менее активным или совсем не активным к дисперсионной среде. Результатом такого изменения является «лиофобизация» (стр. 200) коллоида. Эта лиофобизация весьма демонстративно проявляется на превращениях белка. Идеально диализованный белок, свободный от электролитов, сполна коагулируется при нагревании. Процесс совершенно понятен: нагревание, химически изменяя сольватизатор, уничтожает его защищающее действие, следовательно система переходит в идеально неустойчивую суспензию, частицы которой тотчас и аггрегируются. Если же белок диализован хорошо, но не идеально, т.-е., если в нем имеются следы электролитов, то нагревание никакой коагуляции не вызывает. Это не значит, однако, что высокая температура не изменила белка, он также денатурирован, как и в первом случае, его стабилизирующий компонент разрушен, но ионы присутствовавшего в нем электролита, заступили его место, и мы получили систему с ионным стабилизатором, т.-е. типичный лиофобный коллоид. И действительно, Гарди

[1]) Такое толкование разбираемого явления, конечно, слишком схематично. Весьма возможно, что уплотнение внутренней структуры золя не является лишь результатом уменьшения дисперсности системы, а представляет из себя процесс более или менее самостоятельный. Но для окончательного решения вопроса у нас нет пока экспериментальных данных.

[2]) S. Ringer. Journ. of Physiol, **11** 464 (1890). См. также работу Szegwari. Klld. Zfschr. **34** 35 (1924), где он наблюдал застудневание нитроцеллулозы при высокой температуре и разжижение ее при низкой.

и Паули могли показать, что прокипяченный, хорошо диализованный белок приобретает все свойства лиофобного золя. Наконец белок «нативный», т.-е. совсем не диализованный, а следовательно содержащий в себе довольно большое количество ионов, тотчас коагулируется при повышении температуры, так как количество содержащихся в нем электролитов настолько велико, что они уже не только не стабилизируют, а наоборот, коагулируют образовавшуюся неустойчивую суспензию денатурированных белковых частиц.

Коагуляция при перекристаллизации. На стр. 179 мы уже говорили о том, что обычная коагуляция приводит систему к образованию вторичных частиц, которые и выпадают в виде геля. Но как мы видели, мыслима и другая форма коагуляции; форма, обусловленная ростом более крупных частиц золя за счет более мелких. Однако эта форма коагуляции практически не играет роли в обычно наблюдающихся изменениях состояния коллоидных систем. Только в таких, искусственно созданных системах, которые получал фон Веймарн, образовывая мелко дисперсные осадки $BaSO_4$, $CaSO_4$ и т. п. веществ из пересыщенных растворов, перекристаллизация являлась главным фактором коагуляции, потому что вещества эти хотя и мало, но все же заметно растворимы в воде. К этим системам более или менее приложимы и теоретические соображения фон Веймарна, относительно стабильности коллоидных систем, но распространять эти соображения на все остальные коллоиды, как делает это фон Веймарн, нет основания, так как условия их стабильности не диктуются условиями их перекристаллизации.

Изменение системы электронного характера. В виду чрезвычайно тесной связи между устойчивостью лиофобных коллоидов и их электрическим состоянием естественно возник вопрос о действии электронов, посылаемых в систему извне. Наиболее удобным способом такого электронного воздействия на коллоид было, конечно, введение излучений радиоактивных веществ. В этом направлении и делались опыты В. Анри и Майером[1]), Иориссеном и Вудстрой[2]) и Фернау и Паули[3]), результат этих работ один и тот же: под действием излучений радиоактивных веществ золи позитивно заряженные коагулируются, негативные золи остаются без изменения. Об'яснение напрашивается как будто само собою. Коагулирующее действие производят β-лучи, представляющие из себя, как известно, ноток электронов. Электроны, очевидно, адсорбируясь положительно заряженной поверхностью частиц, разряжают эту последнюю. Однако так просто дело обстоять не может; электрический заряд коллоида, а в особенности по-

[1]) Henri u. A. Mayer, Compt. rend. **188** 521 (1901).
[2]) Jorissen u. Woudstra, Kolld. Ztschr. **8** 8 (1911) **10** 280 (1912)
[3]) Fernau u. Pauli, Biochem. Ztschr. **70** 426 (1915) Klld. Ztschr. **20** 20 (1917) также Dölter. «Radium und die Farben» Dresden 1910.

ложительного коллоида, обусловлен адсорбированными ионами; каким образом можем мы мыслить себе уничтожение двойного электрического слоя, образованного ионами, с помощью электронов, это совершенно не ясно. И вообще делать какие бы то ни было заключения из этих опытов весьма опасно, потому что радиоактивная радиация состоит не только из β, но и из γ-лучей, а кроме того, воздействие этой радиации принадлежит к одному из самых сильных агентов, вызывающих химические изменения в системе. Поэтому весьма вероятно, что коагуляция положительных коллоидов при воздействии на них радиоактивных веществ есть явление вторичное, с прямым действием электронов на двойной электрический слой несвязанное.

Желая испытать электронное действие на коллоиды в возможно чистой форме П. П. Песков[1]) воспользовался указанием Похетино на способность антрацена в растворах давать фото-электрический эффект, т.-е. под действием света излучать электроны. Внутри раствора конечно настоящего фото-электрического эффекта нет, но электроны могут все же высылаться и тотчас же поглощаться жидкой средой. Если электроны действительно появляются в жидкости и если они способны коагулировать частицы, то смесь коллоида с раствором антрацена должна коагулироваться при освещении. И действительно освещение вызывало коагуляцию такой смеси, но, против ожидания, коагулировались только отрицательные золи. Песков дает следующее об'яснение этому явлению: так как здесь, кроме образования диантрацена[2]), никаких побочных реакций не происходит, то высылаемые при этом процессе электроны не способны коагулировать положительный коллоид, но рядом с электронами в растворе должны образоваться «ионы» антрацена (его молекулы, потерявшие электрон), заряженные положительно. Эти ионы, как и всякие другие, могут, конечно, коагулировать противоположно заряженные частицы, т.-е. частицы отрицательного коллоида.

Изменение концентрации. Целый ряд коагуляционных процессов может быть сведен к одной основной причине: к увеличению концентрации коллоида. Мы можем коллоид выпаривать, вымораживать или центрофугировать[3]), и везде

---

[1]) N. P. Peskoff. Klld. Ztschr. 1923 **32** 238 (1923).

[2]) Антрацен $C_{14}H_{10}$ под действием света, полимеризуясь, переходит в диантрацен $C_{28}H_{20}$. Это вещество само по себе не коагулирует коллоид.

[3]) В 1901 году Лобри де Брюну и ван Калькару удалось центрофугированием выделить из насыщенного истинного раствора растворенное вещество (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **23** 218, 1904). Некоторые коллоидисты (Во.Оствальд,Кассуто) придают этому факту большое значение, как доказательству гетерогенности истинных растворов. С нашей точки зрения факт этот вполне нормален. Растворы, как молекулярно-дисперсные (но не гетерогенные) системы, должны повиноваться гипсометрическому закону не только под действием силы тяжести, но и тем более под действием гораздо большей центробежной силы.

мы получим один и тот же эффект—седиментацию золя (если конечно мы будем оперировать с лиофобным коллоидом). Коагуляция коллоидных систем, без введения электролита, а лишь в силу одного увеличения концентрации, почти что не изучалась, а между тем это явление в высшей степени интересное, во-первых, уже по тому одному, что процесс происходит без введения посторонних веществ, а во-вторых и потому, что он наталкивает нас на очень важные теоретические выводы. В самом деле, почему же рост концентрации вызывает коагуляцию? На этот вопрос имеется два ответа: во-первых, потому, что в каждом коллоиде находится примесь электролитов, его стабилизирующих. При увеличении концентрации коллоида отношения могут измениться и тот же электролит может сделаться коагулирующим электролитом, потому что в коллоидной системе имеется всегда равновесное состояние между адсорбированной частью электролита, которая и является стабилизатором коллоида, и частью, оставшейся в растворе, в дисперсионной среде: при концентрации коллоида увеличивается концентрация и электролита, а так как величина порога коагуляции зависит, конечно, от частоты столкновений коагулятора с частицами коллоида, с одной стороны, и столкновений частиц между собою, с другой стороны, частота же эта увеличивается параллельно общей концентрации системы, то понятно, что при увеличении концентрации часть электролита, не адсорбированного поверхностью частиц, может начать проявлять уже и коагулирующее действие. Однако такое объяснение приложимо далеко не ко всем коллоидам. Существуют золи с таким минимальным содержанием электролитов, для которых увеличение их концентрации ни как не может явиться причиной их коагуляции, а между тем именно эти-то золи и оказываются наиболее чувствительными к переменам концентрации [1]). Очевидно у таких золей уже одно сближение частиц коллоида между собою является достаточным основанием к их аггрегации и выпадению. Этот вывод важен в том отношении, что он характеризует лиофобный коллоид как систему вообще и при всяком состоянии неустойчивую. Когда мы обсуждали теорию коагуляции Смолуховского, то мы исходили из предположения, что в коллоиде, к которому не прибавлено коагулятора, столкновения отдельных частиц не ведут к их аггрегации. Очевидно это не совсем так, и нужно думать, что некоторая, весьма малая часть особенно удачных столкновений все же и здесь оканчивается соединением частиц в новые комплексы, а это значит, что и у коллоидов, свободных от коагулятора z в формуле (120) Смолуховского (стр. 196), не равняется нулю.

[1]) К таким системам принадлежат все коллоиды, полученные электрическим распылением благородных металлов.

Пока концентрация коллоида достаточно низка, число таких удачных столкновений исчезающе мало (ε очень близко к нулю), но с увеличением концентрации системы растет вероятность не только столкновений вообще, но и столкновений особенно удачных. Если бы величина ε действительно равнялась нулю, то рост этих столкновений не мог бы отразиться на стабильности коллоида, но так как она не равняется нулю, рост этот ведет к увеличению аггрегации частиц. Но этого всего еще не достаточно, чтобы об'яснить тот факт, что раз начавшаяся коагуляция идет до конца. В самом деле, если концентрация коллоида сделалась настолько велика, что столкновения частиц начинают вести к их аггрегации и выпадению, то выпадение этих частиц, влекущее за собою конечно ослабление концентрации, должно, казалось бы, привести систему к такой степени разведения, при которой она вновь приобрела бы свою прежнюю нормальную устойчивость. Однако этого не случается, а раз начавшись коагуляция приводит к выпадению всех частиц. Из этого нужно заключить, что процесс такой коагуляции имеет характер «аутокаталитический», т.-е. он сам себя ускоряет и приводит к концу. И, действительно, все имеющиеся до сих пор исследования процессов медленной[1]) коагуляции характеризуют их, как процессы аутокаталитические. Эта аутокаталитичность коагуляционных процессов не вытекает, как следствие из теории Смолуховского, поэтому Смолуховский и Фрейндлих[2]) склонны были отнести ее появление к чисто внешним, посторонним причинам, вроде перемешивания, увеличения об'ема частиц адсорбированными молекулами воды или же недостаточностью соответствия между истинным ходом коагуляции и способами ее регистрирования[3]). Однако факт полной коагуляции коллоида при увеличении его концентрации говорит скорее за то, что аутокаталитический характер медленной и самостоятельной коагуляции оказывается не случайностью, а правилом.

Встряхивание коллоида с посторонними нерастворимыми веществами. Наконец последним фактором, вызывающим явную коагуляцию коллоидов, оказывается взбалтывание их с посторонней, крупно дисперсной фазой. До последнего времени склонны были думать, что вещество этой посторонней

[1]) Медленной коагуляцией называется та электролитная коагуляция, которая вызвана количеством электролита недостаточным, для того чтобы довести ее скорость до максимальной величины.

[2]) Freundlich «Kapillarchemie» 579 и дальше (1923).

[3]) Как уже было сказано, единственным абсолютно надежным способом регистрации хода коагуляции является счет частиц. Все другие способы, как напр., наблюдение над изменением внутреннего трения (Gann. Kldchem. Beih. 8) не надежны, так как нет еще несомненных доказательств тому, что изменения эти протекают строго параллельно самому процессу коагуляции, тем более, что и само внутреннее трение многих коллоидов, как мы знаем, есть трение не нормальное.

фазы безразлично, так что всякое встряхивание, со всевозможными порошкообразными веществами или жидкостями, не смешивающимися с дисперсионной средой, ведет к коагуляции коллоида. Более обстоятельные исследования Зигмонди[1]) показали, что если сам лиофобный коллоид и жидкость, с которою он встряхивается, безусловно чисты, то коагуляции никакой не происходит, если же в систему вводятся какие-нибудь примеси, сами по себе способные понижать устойчивость коллоида, то встряхивание может вызвать и коагуляцию, причем коагулированное вещество адсорбируется поверхностью раздела между коллоидным раствором и не смешивающейся с ней жидкостью[2]). Что касается веществ порошкообразных, то и здесь наблюдаются индивидуальные различия, но в общем можно сказать, что большинство порошкообразных веществ с сильно развитой поверхностью весьма легко адсорбируют коллоидные частички из раствора и адсорбция эта не обратима. Особенно интенсивной адсорбционной способностью отличаются уголь и каолин. Попытки об'яснить эту способность электрическими свойствами системы встречают серьезные затруднения в том факте, что уголь и каолин заряжены в воде отрицательно, а между тем они особенно сильно адсорбируют золотые золи, заряд которых так же отрицательный. Поэтому Зигмонди предполагает специфическую адсорбционную тенденцию между золотыми частицами и частицами угля и каолина. Если принять во внимание, что не только золото, но и целый ряд других лиофобных коллоидов также интенсивно коагулируется углем и каолином, то предположение специфической аттракции между адсорбентами и золотыми частицами делается менее вероятным. Наиболее правдоподобным будет, как нам кажется, то об'яснение, которое видит причину коагулирующего действия порошкообразных веществ в отнятии этими веществами ионов, адсорбированных коллоидными частицами, и придающих этим частицам их устойчивость. А так как эти стабилизирующие компоненты, меняясь от коллоида к коллоиду, могут проявлять чрезвычайное разнообразие по своему химическому составу[3]), то за счет этого разнообразия мы и должны отнести то индивидуальное поведение, которое проявляют коллоиды по отношению к коагулирующим их порошкам.

---

[1]) Zsigmondy Göttingen Nachr. 1916.

[2]) Эти примеси могут быть в ничтожном количестве. Так например достаточно иногда при встряхивании закрыть пробирку пальцем, чтобы следы органических веществ, на нем находящихся коагулировали коллоид.

[3]) Эти стабилизирующие компоненты коллоидных частиц, которые могут быть ионами, а могут быть и не ионами, мы будем называть «сольватизирующими компонентами» или «сольватизаторами». В виду тех малых количеств, в которых присутствуют сольватизаторы в системе, их химическая природа для большинства коллоидов не могла быть еще определена.

К совершенно иной категории явлений относится коагуляция лиофильных коллоидов при встряхивании их даже в отсутствии посторонней макро-дисперсной фазы. Выделение этих коллоидов основано на образовании, твердых пленок, о которых подробно говорилось на стр. 124 и к образованию которых большинство лиофильных систем, как поверхностно активных, проявляет большую тенденцию.

Защита и астабилизация лиофобных коллоидов лиофильными. В 1889 году Лоттермозером и Е. Майером[1]) было замечено, что некоторые лиофильные золи, будучи прибавлены в очень небольшом количестве к лиофобным коллоидам, защищают эти последние от электролитной коагуляции. Начиная с 1901 г. Зигмонди[2]) предпринял подобное исследование этого явления и в ряде работ исчерпывающе об'яснил причину такой защиты. Все дело сводится к тому, что высоко устойчивые частицы того или иного лиофильного золя адсорбируются на поверхности лиофобных частиц и тем самым предохраняют их от непосредственного соприкосновения одна с другою, а значит и от аггрегации. Если такая интерпретация коллоидной защиты правильна, то из нее вытекают следующие условия: во-первых, для осуществления полной защиты необходимо некоторое минимальное количество лиофильного золя для того, чтобы его частицы могли покрыть собою поверхность частиц лиофобных, если это условие выполнено, то дальнейшее прибавление лиофильного коллоида не должно влиять на устойчивость системы; во-вторых, защищенный лиофобный золь должен принять все свойства того лиофильного золя, которым он защищен, потому что поверхность его частиц сплошь покрыта частицами лиофильного коллоида, а все индивидуальные отличия коллоида определяются не его веществом, а его поверхностью и адсорбированными на ней стабилизаторами (сольватизаторами), и в-третьих, защитная сила каждого отдельного лиофильного золя должна быть свойством индивидуальным, зависящим как от природы этого золя, так и от природы тех лиофобных частиц, которые подвергаются защите. Все эти условия вполне оправдываются опытом. Оперируя с золотым золем одного и того же происхождения, Зигмонди установил практическую константу, так наз. «золотое число», характеризующее защитное действие различных лиофильных коллоидов по отношению именно к этому золотому золю. Золотое число выражает в миллиграммах то максимальное количество лиофильного коллоида, которое как раз еще не достает, чтобы защитить 10 кб. см. золотого 0,0006 процентного золя от перемены окраски при прибавлении к нему 1 кб. см. десятипроцентного раствора хлорида натрия. Исследуя в этом направлении различные лиофильные систе-

[1]) Lottermoser u. v. Mayer. Journ. f. prkt. Ch. **56** 242 (1897).
[2]) Zsigmondy. Ztschr. f. anal. Ch. **40** 697 (1901)

мы, Зигмонди получил сравнительную таблицу их защитного действия. Понятно, что если бы мы взяли для своих опытов не золотой гидрозоль, а какой-нибудь другой лиофобный коллоид, мы получили бы не только иные золотые числа, но и иное распределение лиофильных золей по степени их защитной способности, потому что, как мы сказали, различные лиофобные частицы могут проявлять различную адсорбционную силу по отношению к тем или иным лиофильным частицам. И действительно в самое последнее время Во. Оствальд [1]) предложил иную штандартную единицу защиты, так наз. «рубиновое число». Это та же самая характеристика, как и золотое число Зигмонди, но примененная не к гидрозолю золота, а к коллоидному раствору краски, называемой «конго-рубин» (см. стр. 173). В таблице № 24 сопоставлены золотые и рубиновые числа для различных лиофильных коллоидов.

Таблица № 24.

Коллоид	Золотое число на 10 кб. см. 0,0006% Au раствора	Рубиновое число на 10 кб. см. 0,001% конго рубин раствора
Желатина	0,008 миллигр.	2 500 миллигр.
Казеинат-Na	0,010 »	0,100 »
Гемоглобин	0,050 »	0,800 »
Альбумин	0,150 »	2,000 »
Крахмал	25,000 »	20,000 »

Если мы перечислим золотые числа на один миллиграмм золота, то получим следующую таблицу.

Таблица № 25.

1 миллигр. золота и миллигр. конго-рубина защищаются следующим количеством лиофильного коллоида

Коллоид	Золото	Конго-рубин
Желатина	0,013	2,500
Казеинат-Na	0,016	0,100
Гемоглобин	0,083	0,800
Альбумин	0,249	2,000
Крахмал	41,500	20,000

[1]) Wo. Ostwald. Kldchem. Beih. **10** 231 (1919) и Lüers Kld Ztschr. **27** 123 (1920).

Из этого сопоставления видно, что максимальное защитное действие принадлежит различным лиофильным коллоидам в зависимости от того, какой лиофобный золь они защищают; так, для золотого золя наиболее защищающим коллоидом является желатина (наименьшее золотое число), а для краски конго-рубин наилучшим защитником оказывается казеинат натрия и гемоглобин. Кроме того, из последней таблицы легко видеть, что адсорбция золотыми частицами происходит вообще гораздо интенсивнее, чем частицами конго-рубина. Таким образом ни золотое, ни рубиновое числа не являются какими-либо абсолютными величинами, а представляют из себя лишь удобные сравнительные единицы. Интересно отметить, сколь малые количества лиофильного вещества достаточны для защиты определенных количеств лиофобного золя. Так, напр., 1 миллигр. золота требует всего 0,013 миллигр. желатины. Из этого факта вытекает еще одно интересное следствие: если достаточно столь малого весового количества лиофильного вещества для защиты лиофобного коллоида, то очевидно это лиофильное вещество должно быть чрезвычайно высокодисперсным, потому что только в этом случае частички его будут в состоянии совершенно покрыть собою поверхность лиофобных частиц и передать им все свои свойства. А что эти свойства действительно всецело передаются лиофобной системе, можно заключить из поведения защищенного золота. Этот золь абсолютно неспособен коагулироваться электролитами, может быть высушен и снова распределен в дисперсионной среде, но он осаждается теми реактивами, которыми осаждается желатина, напр., таннином.

Не только типичные лиофильные коллоиды, но и некоторые золи переходного характера, как напр., гидрозоль оловянной кислоты, способны проявлять защитное действие на типично лиофобные системы. Еще в 1663 году Кассиусом в Лейдене употреблялся в керамике золотой препарат, названный впоследствии «кассиевым пурпуром». В этом препарате имелось золото и оловянная кислота. В виду большой важности этого препарата в технике, сделано было много работ с целью разгадать его природу. Большинство прежних исследователей склонны были рассматривать кассиев пурпур, как некоторое химическое соединение, содержащее золото, олово и кислород. Берцелиус придавал ему следующую формулу $Au_2O_2(Sn_2O_2)_2nH_2O$, однако работы Зигмонди [1]) с несомненностью доказали, что в кассиевом пурпуре мы имеем дело не с химическим соединением, а с типичным случаем защиты одного коллоида другим. Защищаемым коллоидом здесь является золото, а защищающим—гидрозоль оловянной кислоты. Что это именно так, следует из того обстоятельства, что кассиев пурпур отличается всеми характерными чертами коллоидной оловянной кислоты, его чувствительность к

[1]) Zsigmondy. Lieb. Ann **301** 365 (1898).

электролитам точно совпадает с чувствительностью гидрозоля SnO_2, а будучи коагулирован, он диспергируется (пептизируется) такими же количествами NH_3, как и сам чистый гель оловянной кислоты. Наконец Зигмонди удалось показать, что препарат Кассиуса может быть синтезирован чисто коллоидным путем: достаточно для этого слить гидрозоль золота и гидрозоль оловянной кислоты в определенных весовых отношениях и коагулировать эту смесь соляной кислотой. Получающийся при этом пурпуровый коагулят ничем не отличается от препарата, приготовленного химическим путем (действием $SnCl_2$ на раствор хлорного золота или действием HNO_3 на сплав золота, олова и серебра).

Открытие защитных явлений имело большое практическое значение, так как теперь являлась возможность приготовлять золи лиофобных веществ (особенно благородных и полублагородных металлов) любой концентрации, не опасаясь их выпадения из раствора. Начиная с 1902 года этому вопросу посвящен целый ряд работ Пааля[1]), которому удалось найти среди продуктов щелочного гидролиза белков лиофильные коллоиды с необычайно сильным защитным действием, именно протальбиновую и лизальбиновую кислоты и их соли. С помощью этих чрезвычайно сильных защитников Пааль приготовил целый ряд абсолютно устойчивых коллоидных растворов всевозможных элементарных веществ и их окислов. Такие защищенные лиофобные коллоиды нашли широкое применение в медицине, так как благодаря их устойчивости и чрезвычайно малому количеству лиофильного коллоида, мы можем вводить в организм терапевтически активные металлы (серебро, ртуть, висмут и т. п.) в коллоидном состоянии[2]).

Коллоидная защита тесно связана с другим явлением, прямо ей противоположным. Оно выражается в том, что прибавление лиофильного золя к лиофобному коллоиду в количестве недостаточном для защиты, не только не увеличивает, но, наоборот, понижает устойчивость этого последнего, т. е. оно его астабилизирует, а это значит, что оно делает его более чувствительным к электролитам. Поэтому явление это называют «астабилизацией» (Песков) или «сенсибилизацией» (Фрейндлих) лиофобного золя по отношению к электролитам. Впервые факт астабилизации был замечен Анри[3]), потом Нейссером и Фридеманом[4]) и др., не попытавшимися, впрочем, дать ему какое-либо теоретическое толкование. Попытки подойти к

[1]) Paal. Ber. d. D. Chem. Ges. **35** 2206, 2219, 2224, 2236, (1902) и целый ряд работ в последующих томах **37** (1904) **38** (1905) **39** (1906).

[2]) Наиболее распространенными медицинскими препаратами, приготовляемыми по методу Пааля являются: Колларгол и Элекролгол (Ag) Бисмов (Bi). Гидраргол (Hg) и т. д.

[3]) V. Henri. Compt. rend. de la Soc. biolog **65** 1671 (1908).

[4]) Neisser u. Friedemann. Münch. med. Wochschr **51** № 11, (1903)

вопросу с теоретической стороны были сделаны гораздо позже Бросса и Фрейндлихом[1]), Гаином[2]), Песковым[3]) и др. Фрейндлих, опираясь на работы Гаина и на свои собственные исследования с гидрозолями $Fe(OH)_3$ (заряженными положительно), приходит к выводу, что астабилизирующее действие связано с уменьшением заряда лиофобных частиц, каковое можно действительно констатировать, исследуя скорость их переноса. Когда наступает защита, то заряд лиофобных частиц снова увеличивается, не доходя, однако, до величины, характерной для чистого золя. Все эти явления Фрейндлих об'ясняет следующим образом. Так как астабилизация, по его мнению, возможна лишь в том случае, если в системе имеются условия, при которых лиофильные частицы легко приобретают заряд противоположный лиофобным, то все явление астабилизации сводится ни к чему иному, как к коагулирующему действию двух противоположно заряженных коллоидов друг на друга. До явной коагуляции дело большею частью не доходит, так как параллельно этой электрической адсорбции, обусловленной притяжением разноименно заряженных частиц, идет обычная, от электрических зарядов независящая, адсорбция лиофильного коллоида лиофобными частицами, результатом которой является защита этих частиц от выпадения. Таким образом, астабилизация оказывается явлением чисто электрическим, защита носит характер более обычной адсорбции. Однако, оставаясь на той точки зрения, что во всех коллоидных явлениях превалируют электрические свойства частиц, Фрейндлих склонен и защиту интерпретировать до некоторой степени электрически. Для него, очевидно, имеет решающее значение тот факт, что в момент защиты заряд защищенной частицы (после своего паде-

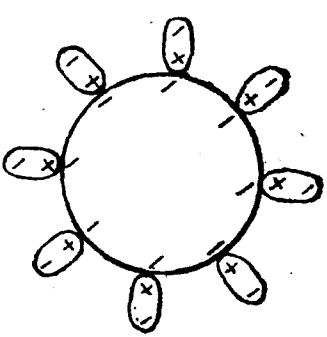

рис. 47.

ния при астабилизации) снова повышается. Этому-то заряду он и приписывает стабилизирующее действие. Поэтому картину защиты он представляет себе довольно сложным образом,

[1]) Brossa u. Freundlich Zeitschr. f. phsk. Ch. **39** 306 (1915). и Kais. Wilh. Ges. Festschr. **32** (1921).

[2]) Gann Kldchem. Beih. **8** 251 (1916).

[3]) Н. П. Песков Ж. Р. Ф. Х. О. **49** 1-64 (1917).

полагая, что амфотерные молекулы лиофильного коллоида несут на своих концах два противоположных заряда, т. е. являются, по Ланг мюру, диполями (см. стр. 128), и, когда они защищают коллоид, они располагаются совершенно определенным образом, так что их свободные концы (рис. 47) несут тот же заряд, который имелся на свободной коллоидной частице (A). Те экспериментальные данные, на которых базируется вышеизложенная теория астабилизации, говорят, как будто, в ее пользу. Действительно из опытов Фрейндлиха, Ганна и др. можно вывести заключение, что астабилизация наступает лишь в том случае, если в системе имеются благоприятные условия для образования лиофильных частиц, заряженных противоположно лиофобным. Так, напр., по опытам Ганна только кислые гидрозоли золота астабилизируются желатиной, в щелочных же золях этой астабилизации Ганн не обнаружил. Об'яснение этому факту то, что в среде, содержащей ионы $H^{\cdot}$, желатина приобретает положительный заряд, а сам гидрозоль имеет заряд отрицательный, в то время, как в щелочной среде и желатина и золотые частицы заряжены отрицательно. Однако, из работ Н. П. Пескова с несомненностью следует, что астабилизация отрицательных лиофобных золей (As_2S_3 и CdS) желатиной, происходит и в определенно щелочной среде, где образование положительных желатинных частиц немыслимо. Точно также астабилизируются и подкисленные гидрозоли $Fe(OH)_3$, в которых, благодаря присутствию ионов $H^{\cdot}$, желатина должна приобретать положительный заряд, т. е. одинаковый с частицами лиофобного золя. Поэтому нам кажется более правильным представлять себе явления астабилизации и защиты гораздо проще, нежели это делается Фрейндлихом. Защита обусловливается тем, что поверхность лиофобной частицы покрывается слоем частиц лиофильного золя, устойчивость которого, как известно, не связана специально с зарядом, а следовательно и для об'яснения стабильности защищенной частицы заряд не необходим. Таким образом, защита есть ничто иное, как замена ионного сольватизатора (стабилизатора) весьма чувствительного ко всем посторонним ионам, сольватизаторам не ионным (частицами желатины) к электролитам не чувствительным. Астабилизация же, вероятно, происходит тогда, когда желатинных частиц не хватает на то, чтобы покрыть поверхность лиофобного коллоида, но все же достаточно для того, чтобы частицы эти отняли от лиофобных частиц имеющиеся у них стабилизирующие ионы (ионный сольватизатор), или адсорбируя их сами [1]) или вытесняя их с поверхности коллоидной частицы. При такой интерпретации рассматриваемых процессов электрические яв-

[1]) Это относится конечно не к тем желатинным частицам, которые адсорбировались поверхностью лиофобных частиц, а к тем, которые остались в растворе, в равновесии с адсорбированными.

ления играют роль лишь сопутствующего фактора, могущего в том или ином случае замедлить или ускорить процессы астабилизации и защиты, но никоим образом их исключительно не обусловливающие.

Скрытая коагуляция. Переходя теперь к изучению скрытой коагуляции в коллоидных системах, мы, в сущности, переходим к более детальному рассмотрению изменений состояния типично лиофильных систем, потому что только в них эти тонкие изменения состояния обратимы в очень широком интервале концентраций коагулятора, а потому их исследование не нарушается здесь седиментацией коллоида. С другой стороны, само определение системы лиофильного типа встречает большие трудности, так как понятие лиофила гораздо менее конкретно, нежели понятие лиофобного золя, и это вполне естественно, ибо «лиофильность» системы растет не столько с уменьшением величины частицы, сколько с уменьшением в ней признаков гетерогенности, т. е. с постепенным исчезновением плоскости раздела и, следовательно, с постепенным приближением системы к истинно растворенному состоянию. И в этой области мы всегда можем встретить, и действительно встречаем, такие системы, относительно которых мы затрудняемся решить вопрос, представляют ли они из себя истинный, крупномолекулярный раствор, или же высокодисперсный и сильно лиофилизированный коллоид. Дело осложняется еще более тем, что некоторые, высокомолекулярные вещества, как напр., мыла, краски, высокочастичные амины и т. п. ведут себя в растворе различно в зависимости от концентрации: при высоком разведении они проявляют все свойства истинного раствора, при высокой концентрации они приближаются к типичным золям. Из этого обстоятельства следует, прежде всего, заключить, что с увеличением концентрации молекулярный вес этих веществ быстро растет, т. е. молекулы их ассоциируются. Но одной этой ассоциации еще недостаточно, чтобы система приобрела характер лиофильного коллоида, потому что ассоциация молекул далеко не всегда влечет за собою появление поверхности раздела, для веществ же, склонных давать коллоидные растворы, характерно именно появление этой поверхности.

Существование поверхности раздела (т. е. многофазность системы) может быть гораздо легче доказано в системах лиофобных, нежели в лиофильных, потому что там мы имеем, прежде всего, заряд частицы,—явление, несомненно, адсорбционное, а, следовательно, и типично поверхностное. К тому же классу явлений, связанных с существованием плоскости раздела, относятся каталитические действия лиофобных коллоидов и их способность защищаться от электролитной коагуляции лиофильными золями. Наконец, в огромном большин-

стве случаев лиофобные коллоиды дают рентгенограммы, указывающие на их правильное кристаллическое строение,—этот факт не оставляет уже никаких сомнений в многофазности этих систем. Все эти признаки гетерогенности, столь характерные для систем лиофобного типа, гораздо слабее выражены у типично-лиофильных коллоидов. И это понятно почему; мы только что говорили, что эти коллоиды, по своим свойствам приближаются к истинным растворам, а это означает лишь то, что физическая поверхность раздела между частицами и дисперсионной средой в них слабо выражена (см. стр. 99—100). И все же существование этой поверхности и у этих систем несомненно. Оно доказывается с одной стороны теми механическими свойствами лиофильных коллоидов, о которых мы уже говорили (стр. 153 и т. д.) и, в некоторых случаях ультрамикроскопическими и рентгенографическими исследованиями [1]). Однако, было бы чрезвычайно важно доказать присутствие поверхности раздела в лиофильных золях и другими путями. Для этого мы могли бы воспользоваться адсорбционной способностью всякой плоскости раздела, а, следовательно, и плоскостью раздела лиофильных частиц, поскольку она существует еще в этих системах. Эта способность к адсорбции может быть констатирована разными способами. Во-первых, мы могли бы подвергнуть смесь исследуемого коллоида и кристаллоидного вещества ультрафильтрации и, в случае адсорбции, констатировали бы при этом уменьшение концентрации кристаллоида в ультрафильтрате [2]), во-вторых, мы можем диализовать наш коллоид против кристаллоидного раствора (не электролита). Адсорбция должна будет выразиться в этом случае более сильным уменьшением концентрации кристаллоида во внешнем сосуде, нежели то можно было бы ожидать от одного распределения кристаллоида между внешним сосудом и диализатором (осмотической ячейкой). К сожалению, систематически поставленных работ в этом направлении не производилось, но некоторые указания все же имеются в работах Осборна [3]) и Коберта [4]). Первый диализовал казеинат кальция против раствора сулемы, второй диализовал цикламин (сапонин) против раствора метиленовой синей. В обоих случаях кристаллоид уходил в диализатор. В опытах Коберта адсорбция была настолько сильна, что внешний раствор совсем обесцвечивался. Примеры эти, однако, недостаточно еще безупречны, так как с одной стороны метиленовая синяя не является безусловно кристаллоидным веществом, а с другой стороны сулема действует на белки специфически коагули-

---

[1]) Хотя нужно заметить, что эти последние относятся более к студням нежели к золям.

[2]) Работа Lottermoser'a и Maffia Ber. d. D. Chem. Ges. **43** 3613 (1910) вполне подтверждает применимость такого метода.

[3]) Osborne. Journ. of Physiol. **34** 86 (1906).

[4]) Kobert «Beitr. zur Kenntn. der Saponinsubstanzen» Stuttgart (1909)

рующим образом и водою не может быть извлечена из коагулята. Поэтому весьма желательны дальнейшие исследования в этом направлении.

Итак мы будем считать лиофильные золи за такие же ультрамикрогетерогенные системы, как и лиофобные коллоиды, однако, с четырьмя существенными отличиями: 1) их частичная концентрация гораздо выше, потому во-первых, что их частицы нередко (но не всегда!) бывают очень малы, и, во-вторых, оттого, что весовая концентрация в них может быть очень высока; 2) в этих системах, даже слабых концентраций, часто наблюдается, как мы знаем, особая внутренняя структура, сообщающая им специфические механические свойства; 3) стабильность этих систем в широких пределах независима от их электрического состояния, и 4) частицы этих золей чрезвычайно сильно стабилизированы, благодаря чему все изменения физических свойств этих систем характеризуются своей обратимостью. Поэтому-то, только в лиофильных золях мы можем наблюдать в чистой форме явления скрытой коагуляции. Явная коагуляция для них не типична, а если она и проявляется, то, большею частью в виде желатинизации золя.

Однако, в некоторых случаях, как мы знаем, можно с помощью электролитов вызвать и седиментацию лиофильного коллоида, если употреблять эти электролиты в очень высоких концентрациях; но из этого никоим образом нельзя сделать вывода, что электролит, прибавляемый в небольших концентрациях, не вызывает никаких изменений в степени дисперсности лиофильных систем. Наоборот, эти изменения не только имеют место, но они так значительны, что весьма заметным образом влияют на физические свойства коллоида и, прежде всего, на его внутреннее трение, на диффузию и осмотическое давление. И, действительно, эти три физических характеристики лиофильных коллоидов оказались чрезвычайно чувствительным индикатором на присутствие в них тех или иных ионов.

Изменения величины η при скрытой коагуляции. Зависимость величины внутреннего трения от прибавляемых к лиофильному коллоиду ионов изучалась особенно подробно и многосторонне. Вопрос этот интересовал, главным образом, биологов и ими, прежде всего, и был изучен. Это и понятно, живой организм весь состоит из лиофильных коллоидов; внутренее трение имеет для биологических процессов огромное значение, и в то же время величина эта чрезвычайно чувствительна даже к самым незначительным количествам посторонних примесей.

Почти все определения величины η делались по методу истечения. Как уже было сказано, метод этот в лиофильных

коллоидах не дает исчерпывающей характеристики их внутреннего трения (см. стр. 157), но, как метод сравнительный, улавливающий относительные изменения в состоянии коллоидной системы, он, конечно, вполне применим. Как и следовало ожидать, зависимость η от прибавляемых примесей имеет весьма сложный характер, она является функцией по крайней мере двух факторов, лиотронного влияния ионов и их электрических зарядов. При этом первенствующее значение первого фактора мы замечаем у ионов нейтральных солей, тогда как ионы $H^{\cdot}$ и OH' влияют, главным образом, сообщая положительный и отрицательный заряд лиофильным частицам, т. е. ионизируя их, это последнее влияние осложняется еще и тем, что, повидимому, ионизация коллоидных частиц (сообщение им заряда) сопровождается их гидратацией, следовательно, в данном случае внутреннее трение изменяется не только в силу уменьшения или повышения общей степени дисперсности коллоида, но и в силу присоединения молекул воды к отдельным частицам, что также увеличивает их линейные размеры. Относительно этого последнего обстоятельства мнения некоторых ученых расходятся. В то время, как Паули [1]) и его школа видят в гидратации коллоидных частиц главную причину изменения внутреннего трения системы, Круйт [2]) склонен приписать причину роста величины η самому электрическому заряду частицы, опираясь при этом на теоретическую работу Смолуховского [3]), из которой следует, что формула Эйнштейна (стр. 158), выведенная им для электрически нейтральных частиц, может быть расширена и на случай частиц заряженных, причем она принимает следующий вид

$$\eta_{\text{ц}} = \eta_0 \left\{ 1 + 2{,}5\,\varphi \left[1 + \frac{1}{\lambda\,\eta_0\,r^2} \left(\frac{\text{к}.\,\varepsilon_{\text{к}}}{2\,\pi} \right)^2 \right] \right\} \qquad (121)$$

где λ есть удельная электропроводность системы, r радиус частицы, k—диэлектрическая постоянная среды и $\varepsilon_{\text{к}}$ электрокинетический скачек потенциала на границе частицы и дисперсионной среды: $\eta_{\text{ц}}, \eta_0$ и φ имеют то же значение, что и в формуле Эйнштейна. Какому из этих взглядов нужно отдать предпочтение, сказать сейчас трудно, во-первых, потому, что нет надежных экспериментальных данных, касающихся теорий Смолуховского и Круйта, а, во-вторых, и от того, что, как нам думается, все, относящиеся к этому вопросу работы, не учитывают в достаточной мере комплексного характера внутреннего трения в лиофильных коллоидных си-

[1]) Ряд работ начиная с 1908 года. Общий обзор в брошюре Pau «Kolloidchemische Studien am Eiweiss».

[2]) Kruyt. Kolld. Ztschr. **31** 338 (1923)

[3]) Smoluchowski. Kolld. Ztschr. **18** 190 (1916).

стемах. Чтобы понять влияние электролитов на эти системы, нужно было бы, прежде всего, решить вопрос, на которое из двух (а может быть и трех!) сортов внутреннего трения распространяется это влияние.

Из всего огромного экспериментального материала, относящегося к этому вопросу, мы приводим здесь некоторые характерные данные. Шрёдер исследовал влияние нейтральных солей на внутреннее трение растворов желатины; влияние это довольно сложное, некоторые кривые (рис. 48) проходят

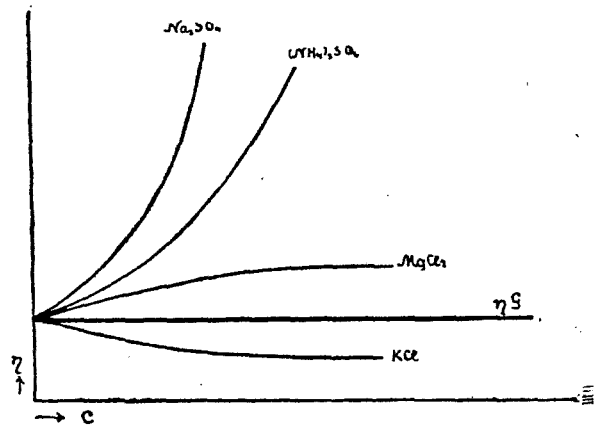

рис. 48.

выше, некоторые—ниже горизонтальной прямой, соответствующей внутреннему трению чистой желатины. Но общая картина имеет несомненно лиотропный характер: при одном том же катионе, анионы располагаются в лиотропный ряд

$$SO_4'' > Cl' > NO_3'$$

Ряд катионов не так строго выдержан, он имеет вид

$$Mg^{\cdot\cdot} > Na^{\cdot} > Li^{\cdot} \gtrless NH_4^{\cdot} > K^{\cdot}$$

но это так и должно быть, потому что ряды Гофмейстера принимают вполне определенную форму лишь в кислой или щелочной среде. Влияние нейтральных солей на величину η повидимому, зависит, главным образом, от их высаливающего действия. При тех небольших концентрациях, при которых производились опыты, настоящего высаливания быть не может, но степень дисперсности несомненно должна уменьшаться и этого уже достаточно, чтобы величина η резко менялась.

Совсем иной характер имеет влияние ионов $H^{\cdot}$ и OH' на размер величины η. При очень небольших концентрациях ионов водорода внутреннее трение резко увеличивается, чтобы вскоре снова упасть, а иногда даже сделаться меньше нор-

мальной величины. Те же результаты, но без такого резкого последующего уменьшения величины η, получаются при действии ионов гидроксила. Все эти данные особенно тщательно обследованы в работах Паули и его школы. В последнее время Сёренсен [1]) еще более детально выяснил механизм действия кислот и оснований на растворы белков. Дело в том, что белок, несмотря на свой амфотерный характер, обладает сам по себе некоторой кислотностью. Это значит, что в его амфотерной молекуле кислотная диссоциация несколько больше, чем основная, и сколько бы мы его не диализовали, частицы его будут иметь всегда, хотя и весьма малый, но определенный отрицательный заряд [2]). Если к такому идеально диализованному белку мы станем прибавлять какой-нибудь кислоты, например, HCl, то, прежде всего, будет уменьшаться кислотная диссоциация, т. е. все бо́льшие и бо́льшие количества водорода будут связываться молекулой белка. Наоборот, диссоциация щелочная будет расти в силу исчезновения гидроксильных ионов. При самых ничтожных количествах прибавленной кислоты [3]) мы достигнем такого пункта, когда почти весь белок будет находиться в растворе в виде недиссоциированных молекул и лишь минимальная его часть будет состоять из равного количества отрицательно и положительно заряженных белковых частиц (ионов). Этот пункт мы и должны назвать изоэлектрическим пунктом системы. Ему соответствует, по Сёренсену, вполне определенное физико-химическое состояние белкового раствора, т. е. минимум электропроводности, минимум внутреннего трения, минимум необходимого количества высаливающего вещества, минимум осмотического давления и максимум способности набухания [4]) (для желатины). Дальнейшее прибавление кислоты будет продолжать уменьшать кислотную диссоциацию белка и увеличивать основную, и мы дойдем до такого пункта, когда в системе будет находиться максимальное количество положительных белковых ионов. В этом пункте и величина η достигает своего максимума. После этого избыток HCl, или вернее ионов хлора, начнет уменьшать уже и основную диссоциацию белка. Параллельно этому падает и внутреннее трение системы. Совершенно аналогичным образом действуют на белковые растворы и основания. Из всего сказанного ясно, что связь между величиной η и прибавляемыми ионами $H^{\cdot}$ и $OH^{\cdot}$ имеет

---

[1]) Sörensen. Ztschr. f. physiol. Ch. **108**, 104, (1918).

[2]) Следовательно „идеально диализованный“ белок Паули, о котором была речь на стр. 215., нельзя считать, как он думал, абсолютно лишенным всяких зарядов. Но их так мало, что они не могут предотвратить его коагуляции при денатурировании.

[3]) Соответствующих концентрации ионов водорода в образовавшейся системе $1{,}6.10^{-5}$

[4]) Этот последний пункт нуждается еще в экспериментальной проверке.

несомненно электрический характер, потому что появлению максимального количества ионизированных частиц соответствует и максимальное значение внутреннего трения, но какова сущность этой связи, мы пока не можем сказать вполне определенно. Большинство исследователей склонны, вместе с Паули, (стр. 230), видеть главную сущность явления в гидратации коллоидных частиц. Нам думается, что явление в действительности более сложно, и, чтобы его понять, нужно было бы все эти явления точно разграничить по отношению к каждому из различных типов внутреннего трения, имеющих место в лиофильных системах. Изучение изменений внутреннего трения этих систем затрудняется еще и тем обстоятельством, что все же эти системы коллоидные, т. е. многофазные, и в силу этого обратимость изменений их состояния не так совершенна и не так подвижна, как обратимость процессов у систем истинно растворенных, поэтому, исследуя лиофильные системы, мы всегда должны ожидать встретиться с явлением «гистерезиса». И, действительно, гистерезис наблюдается при всех почти изменениях, происходящих в лиофильных коллоидах. Особенно ярким примером в этом отношении может служить изменение величины внутреннего трения с температурой. Для большинства лиофильных коллоидов, температура, как мы уже видели, является фактором чрезвычайно энергично влияющим на изменение их степени дисперсности, а, следовательно, и их внутреннего трения. Чаще всего изменение величины η происходит в смысле увеличения ее с понижением температуры. Особенно точные результаты имеются в работе Ариса [1]) (рис. 49). При температуре t_1 величина

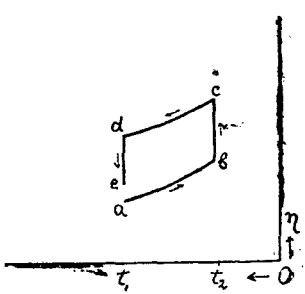

рис. 49.

η определяется точкой a, при (не слишком медленном) охлаждении системы до температуры t_2 значения η укладываются на кривой ab, но точка b не есть точка равновесного состояния системы.

Если раствор поддерживать при температуре t_2 достаточно долгое время, то величина η продолжает расти, пока не достигнет окончательного значения, соответствующего точке c.

[1]) Arisz Kolldch. Beih. 7 240 (1915).

Если теперь мы быстро нагреем систему до первоначальной температуры t_1, то благодаря гистерезису изменения (уменьшения) величины η пойдут не по прежним кривым *cba*, а по новым: сначала по отрезку *cd*, а потом, если температура t_1 останется долгое время неизменной, по отрезку *de*. Теоретически точка *e* и *a* должны были бы совпасть, но на опыте они не совсем совпадают. Очевидно, исходная точка *a* принадлежала системе, не находившейся еще в равновесном состоянии.

Специфическим свойством лиофильных коллоидов является изменяемость величины внутреннего трения после взбалтывания или встряхивания коллоида, при этом всегда наблюдается уменьшение этой величины. Если мы вспомним, что встряхивание нарушает внутреннюю структуру золя, то уменьшения величины η при встряхивании нам сделается вполне понятным.

Помимо этих изменений внутреннего трения лиофильного коллоида, происходящих под влиянием факторов, вводимых в систему извне, величина эта может меняться и сама собою, просто, с течением времени. Коллоид, как говорят «стареется», его внутреннее трение растет. Это самопроизвольное увеличение коэффициента η нужно отнести за счет двух факторов: с одной стороны, химической нестойкости большинства лиофильных коллоидов, а, следовательно, и нестойкости их степени дисперсности, а с другой стороны, за счет образования внутренней структуры, образования, которое, как мы видели, может мыслиться и как самостоятельный процесс, протекающий независимо от изменений степени дисперсности коллоида.

Изменения осмотического давления. Осмотическое давление лиофильных коллоидов является величиной гораздо более легко уловимой, нежели то же давление у коллоидов лиофобных. Там, как мы уже говорили, величина осмотического давления ничтожно мала, здесь же, в системах лиофильных, благодаря возможности работать с большими концентрациями, величина эта достигает вполне измеримых размеров. Поэтому и измерения осмотического давления производились гораздо чаще над коллоидами лиофильными, нежели над лиофобными. В большинстве случаев измерения эти делались с целью определения молекулярного веса коллоида. О ценности таких определений мы уже говорили в своем месте. Там же мы указывали и на то, что осмотическое давление может служить чувствительнейшим индикатором на все внутренние изменения, происходящие в лиофильной системе. И вот именно в этом-то смысле, в смысле очень тонкого индикатора, осмотическое давление и может дать нам очень ценные указания. Указания эти более однозначны, чем изменения внутреннего трения, так как природа осмотического давления и проще и точнее изучена,

нежели природа внутреннего трения, в котором, как мы видели, находят свое выражение два или даже три различных состояния системы.

Прежде всего, ясно, что все те факторы, которые изменяют степень дисперсности лиофильного золя, будут влиять и на его осмотическое давление [1]). Значит здесь, как и при внутреннем трении величина P должна зависеть от «истории» коллоида, т. е. способа его приготовления. Гидрозоль желатины, приготовленный быстрым охлаждением горячего раствора, показывает бо́льшее осмотическое давление, нежели тот же золь, приготовленный из студня, его нагреванием и плавлением (разжижением). Причина та же, что и при исследовании внутреннего трения—гистерезис. Осмотическое давление растворов лиофильных коллоидов растет с температурой вообще быстрее, чем того требуют газовые законы. Это значит, что при нагревании таких растворов размеры частиц делаются меньше, и количество их растет. При высокой температуре равновесное состояние золя соответствует более высокой степени дисперсности, но при быстром его охлаждении равновесие не успевает установиться, и система имеет более мелкие частички, чем то соответствует данной достигнутой температуре. При быстром нагревании коллоида наблюдается обратное явление. Все эти отношения мы можем иллюстрировать и в координатной системе (рис. 50). Если при темпера-

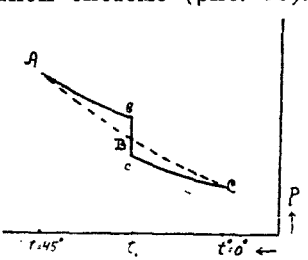

рис. 50.

туре t_2 величина осмотического давления соответствует точке A, при температуре t_1—точке B и при температуре 0^0—точке C, то при постепенном и очень медленном падении температуры с t_2 до 0^0, значения P должны были бы уложиться на линий ABC, в действительности же при более быстром падении температуры, благодаря гистерезису происходит следующее: если раствор охлаждается с t_2 до t_1, то осмотическое его давление переходит из A не в точку B, а в более высокую точку

[1]) Само собою разумеется, что только те изменения степени дисперсности могут влиять на величину осмотического давления, которые связаны с изменением частичной концентрации системы, а такие изменения размеров частиц, которые происходят напр. в силу их гидратации или дегидратации, будут влиять лишь на скорость диффузии, (так как она зависит от радиуса частицы), но не на величину осмотического давления.

b и лишь через несколько дней (при постоянстве температуры t_1) оно спускается до значения B. Предварительно охлажденный и потом нагретый раствор ведет себя как раз наоборот. В первый момент его осмотическое давление лежит в точке c, и лишь по прошествии довольно продолжительного времени оно повышается до точки B.

Интересное влияние на величину P оказывает механическая обработка коллоида: взбалтывание или даже сильное перемешивание. В желатинных золях давление при этом растет, а в растворах белка оно уменьшается. Противоположность поведения этих двух, во многих отношениях очень сходных коллоидов, с первого взгляда может показаться загадочной [1]), но в действительности ее не трудно об'яснить. Встряхивание раствора лиофильного коллоида обусловливает изменение его физического состояния в двух направлениях, во-первых, оно разрушает внутреннюю структуру золя, а, следовательно, увеличивает подвижность его частиц, во-вторых, в силу образования твердых адсорбционных пленок (см. стр. 124) оно может вести к частичной коагуляции коллоида, а, значит, и к понижению его концентрации. Результатом первого изменения должно явиться повышение, результатом второго—понижение осмотического давления. Общий же эффект взбалтывания есть суммарный результат обоих этих изменений. В желатинном золе гораздо ярче выражена тенденция к образованию внутренней структуры, нежели твердых пленок, поэтому при встряхивании его будет преобладать первое изменение, ведущее к увеличению величины P. В растворах белка отношения как раз обратные: встряхиванием таких растворов Рамсден, как мы уже знаем, коагулировал весь содержащийся в них белок; с другой стороны, мы также видели, что растворы белка не показывают двойного лучепреломления при их механической деформации (см. стр. 156), т. е. они обладают слабо выраженной внутренней структурой. Понятно поэтому, что здесь встряхивание будет вести к понижению осмотического давления. Наконец, последним фактором, влияющим на величину P и не связанным с введением в систему какого-либо нового компонента, является концентрация золя. В большинстве случаев осмотическое давление лиофильного коллоида растет не пропорционально концентрации, а несколько замедленно [2]). Происходит это потому, что у большинства лиофильных золей вместе с увеличением весовой концентрации увеличивается аггрегация частиц, т. е. уменьшается частичная концентрация коллоида.

В силу всех перечисленных выше, влияний приходится с величайшей осторожностью делать из осмотического давле-

---

[1]) Wo. Ostwald «Grundriss der Kolloidchemie» 294 (1912).

[2]) На исключения указывает особенно Дюкло. См. Дюкло. «Коллоиды» Ленинград 1924.

ния какие бы то ни было выводы относительно молекулярного веса даже таких систем, которые идеально диализованы, и для которых, следовательно, мы могли бы и не опасаться влияния посторонних примесей. Что касается этого последнего влияния, то оно сложнее, чем можно было бы этого ожидать, исходя из представления, что все изменения физических свойств коллоида сводятся исключительно к изменению степени его дисперсности. Изучалось, главным образом, действие электролитов: кислот, оснований и нейтральных солей. Изменение величины осмотического давления под влиянием кислот и оснований протекает чрезвычайно аналогично изменению величины η под тем же влиянием, что можно видеть из рис. 51. Из этого-же

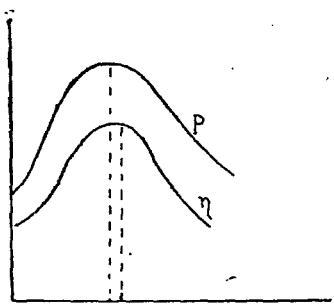

рис. 51.

рисунка мы можем сделать вывод не только о сложности природы внутреннего трения, но и о сложности природы осмотического давления. В самом деле мы видим, что кривые изменений P и η сходны между собою. Не так легко однако об'яснить это сходство, если величину η вычислять по формуле Эйнштейна, а относительно осмотического давления строго придерживаться молекулярно-кинетической точки зрения. В области своего максимума увеличение осмотического давления доходит до пятикратного, такой рост величины P может быть вызван лишь увеличением частичной концентрации коллоида, т. е. уменьшением размера его частиц. Но, как раз в этой же области сильно растет и внутреннее трение системы, что по формуле Эйнштейна должно быть связано с увеличением общего об'ема коллоидной фазы, а, следовательно, и отдельных ее элементов, т. е. частиц. Это увеличение должно произойти, очевидно, за счет их гидратации, но элементарным подсчетом легко убедиться, что для осуществления тех отношений, между P и η, которые даются нам в опыте, потребовалось бы присоединить к частицам коллоида совершенно невероятные количества молекул воды. Это противоречие чрезвычайно трудно разрешается, если только мы будем придерживаться классических молекулярно-кинетических представлений о природе осмотического давления. Весьма возможно, что раз'яснение в этот вопрос внесут теоретические представления Вр. Оствальда, о которых говорилось на стр. 186,

Если действительно набухание студня продолжается еще и в той области, где коллоид находится уже в жидком состоянии, то, как мы уже говорили, весьма возможно, что измеряемые осмометром давления суть суммарный эффект двух давлений: давления осмотического и давления набухания, а тогда, конечно, отношения могут быть совершенно иные, нежели те, которые диктуются молекулярно-кинетической теорией.

Кроме того, иногда приходится учитывать и влияние полупроницаемой мембраны на такие электролиты, у которых один ион свободно проходит сквозь мембрану, а другой ею задерживается. Теория этого влияния разработана Донпаном [1]). Доннан рассматривает условия осмотического равновесия таких систем, в которых один электролит состоит из коллоидного и кристаллоидного иона, напр., (ион желатины)$'+H^{\cdot}$, а другой (напр. $H^{\cdot}$ и Cl') из двух кристаллоидных ионов, причем у этих двух электролитов имеется один ион общий. (В нашем примере $H^{\cdot}$). Термодинамическая теория таких систем приводит нас к выводу, что если в осмометре находится коллоидный электролит, то, в противоположность обычному мнению, мы не получим равномерного распределения постороннего электролита между осмотической ячейкой и внешней жидкостью: а это значит, что введение электролита в систему, состоящую из коллоида в осмометре, должно нарушить ее осмотическое давление независимо от того, изменяется или нет при этом степень дисперсности коллоида. Представим себе, что первоначальное состояние системы выражается следующими концентрациями ионов (рис. 52, А).

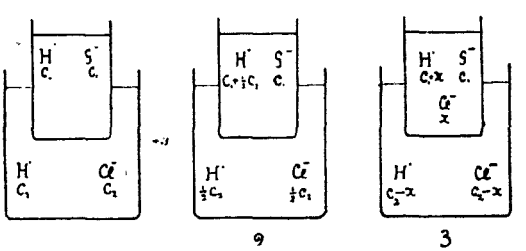

рис. 52.

В осмометре $H^{\cdot}=c_1$; (желат.)$'=c_1$; во внешней жидкости $H^{\cdot}=c_2$ и $Cl'=c_2$. Когда наступит равновесие, то распределение концентрации не будет таким, какое изображено на фигуре B и какое соответствовало бы равномерному распределению соляной кислоты между осмометром и внешней жидкостью, т.-е. в осмометр перейдут ионы $H^{\cdot}$ и Cl' не в половинной кон-

[1]) Donnan Ztschr. f. Elektroch. 17 572 (1911).

центрации от c_2, а в некотором определенном количестве x, величина которого определяется из ур-ния

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + c_2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (122)$$

и, как видно, зависит от взаимного отношения концентраций коллоида (c_1) и прибавляемого электролита (c_2). Окончательное распределение ионов дано на фиг. *C*, а зависимость этого распределения от начальных концентраций c_1 и c_2 иллюстрируется таблицей № 26 [1]).

Таблица № 26.

№	Первоначальная концентрация коллоида в осмометре	Первонач. концентр. электролита во внешней жидкости	Коэффициент распределения $\frac{x}{c_2 - x}$
1	1,00	0,01	1,01
2	1,00	0,10	1,1
3	1,00	1,00	2,0
4	0,10	1,00	11,0
5	0,01	1,00	99,0

Мы видим, что в случае избытка электролита по сравнению с коллоидом (№ 4 и № 5) бо́льшая часть электролита (а в последнем случае и почти весь электролит) переходит в осмометр. В обратном случае, т.-е. когда коллоид находится в избытке (№ 1), почти весь электролит остается во внешней среде. Для определения величины P_s т.-е. реально наблюдаемого давления системы, Донниан дает выражение

$$P_s = P_0 \frac{c_1 + c_2}{c_1 + 2c_2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (123)$$

где P_0 есть давление чистого коллоидного раствора. Из этого выражения мы видим, что чем больше c_2 по отношению к c_1, т.-е. чем больший избыток электролита имеется во внешнем сосуде, тем дальше отстоит P_s от истинного давления чистог коллоида P_0. Аналогичные рассуждения мы можем применить

---

[1]) Здесь Доннан рассматривает лиофильную частицу как одновалентный ион, что конечно не соответствует действительности. Но сущность теории от этого не меняется.

и к системам, где общих попов не имеется. Впоследствии Доннан и его ученики[1]) проверили свои теоретические выводы на очень многих системах и во всех случаях получили подтверждение теории. И все же нужно заметить, что Доннановская интерпретация осмотического давления не охватывает всего разнообразия тех изменений величины P, которые наблюдаются у лиофильных систем под влиянием электролитов, поэтому рядом с нею остается в прежней силе теория уменьшения или увеличения степени дисперсности коллоида, а может быть и теория Во. Оствальда о давлении набухания. Этой последней, между прочим, всего естественнее об'ясняется несомненно лиотронный характер действия некоторых электролитов на осмотическое давление лиофильных систем.

Изменения коагуляционного характера в студнях. Если самый процесс застудневания является одним из видов коагуляции, то очевидно, что все те факторы, которые влияют на систему в состоянии золя, будут влиять и на переход ее в состояние студня. В действительности так оно и есть. Застывание системы прежде всего зависит от ее концентрации. Однако эта критическая концентрация чрезвычайно различна в зависимости от химической индивидуальности коллоида. Растворы желатины застывают при нуле, если концентрация их выше 0,25%, для агар агара эта критическая концентрация равна лишь 0,1%, и наконец имеются случаи, когда застудневание происходит при чрезвычайно малых концентрациях, так напр. 0,2% раствор дибензоил-*l*-лейцина дает при + 15° студень, твердость которого равна твердости студня 5% желатины[2]), точно также 0,25% раствор цикламина в спирте+салициловая кислота застывает при 20°. Далее, как мы уже знаем, застудневание очень часто является функцией температуры, ясно поэтому, что вещества, изменяющие дисперсность лиофильной системы, будут сдвигать в ту или иную сторону и температуру застудневания. К сожалению «момента» застудневания нет, и нет точной температуры «плавления» студня, поэтому почти все многочисленные работы, направленные на изучение этого вопроса, производились над измерением внутреннего трения вблизи точки застывания. А так как переход от золя к студню есть процесс непрерывный, то конечно результаты этих работ не отличаются от результатов всех остальных исследований, посвященных изучению зависимости величины η лиофильного золя от солей, кислот и оснований—исследований, о которых говорилось уже раньше.

---

[1]) Donnan und Harris. Journ. Chem. Soc. **99** 1554 (1911) Donnan und Allmand, там же **105** и др. работы.

[2]) Gortner u. Hoffman. Jouru. Amer. Chem. Soc **43** 2199. (1921).

Гораздо более важное значение для изучения специфических свойств студней имеют работы над влиянием электролитов на степень их набухания. Прежние работы не могут однако считаться безупречными, потому что в них не делалось различия между набуханием и пептизацией студня, а между тем, новидимому, это два совершенно самостоятельных процесса. Мы уже говорили, что не всегда набухание предшествует диспергации студня в золь, поэтому и факторы, действующие на набухание, далеко не всегда в одинаковом смысле действуют и на пептизацию (растворение студня). Но как и во всех физических свойствах лиофильных коллоидов, так и здесь мы замечаем особенно сильное действие ионов $H^{\cdot}$ и OH'. Влияние ионов водорода тщательно было исследовано Мартином Фишером в целом ряде работ. В противоположность прежним исследователям этот ученый пришел к выводу, что при набухании студня под действием кислот лиотропных влияний нет, а весь процесс зависит лишь от концентрации ионов $H^{\cdot}$. Однако некоторые индивидуальные особенности, не сводимые на различия в степени электролитической диссоциации, все же наблюдаются: так, напр., серная кислота стоит особняком от всех остальных кислот, потому что при той же концентрации $H^{\cdot}$ она вызывает гораздо меньшее набухание. Очень важен в биологическом отношении тот факт, что набухание, вызываемое кислотами, резко меняется в присутствии нейтральных солей. Влияние этих последних, в противоположность влиянию ионов $H^{\cdot}$ и OH', имеет явно лиотропный характер. Основываясь на всех этих наблюдениях М. Фишер построил новую теорию отёка (водянки) и нефрита[1]), возбудившую чрезвычайно обширную и очень плодотворную дискуссию[2]).

Если мы вспомним, что и осмотическое давление лиофильных коллоидов является функцией концентрации $H^{\cdot}$, причем лиотропные влияния здесь также сильно маскируются этим чрезвычайно сильным влиянием ионов водорода, то параллелизм между особенностями осмотического давления лиофильных систем и особенностями давления набухания сделается еще более бросающимся в глаза, и теория Во. Оствальда о сложности осмотического давления лиофильных золей приобретает еще большую вероятность.

Диссолюция (диспергация) коллоидов. Все что до сих пор говорилось о динамике лиофобных и лиофильных систем, т.-е. об изменении их состояния, касалось главным образом явлений уменьшения степени дисперсности или процесса, который мы назвали общим именем коагуляции.

---

[1]) М. Фишер «Отёк» и М. Фишер «Нефрит» (русск. перевод 1913 г.)

[2]) См. Bechhold «Kolloide in der Biologie und Medizin» 210 и дальше (1922)

Однако, как мы уже говорили, в коллоидах мыслим и обратный процесс, процесс увеличения степени дисперсности, вплоть до молекулярных размеров частиц. Такой процесс мы назвали диспергацией или диссолюцией (стр. 165). В противоположность коагуляции диссолюция почти никем не изучалась[3]), а между тем явление это во многих отношениях интересное. В типично лиофобных золях мы, вероятно, всегда имеем дело с процессом самостоятельной диссолюции, потому что во многих из этих систем (если не во всех), несомненно, часть коллоида является истинно растворенной. Но именно благодаря этой обычной «полидисперсности» лиофильных золей, исследования в этом направлении очень затрудняются. Поэтому, систематическое изучение вопроса начато было с систем лиофобных. Прежде всего, как показал Н. П. Песков, скорость процесса диссолюции чрезвычайно сильно зависит от ничтожных примесей лиофильных коллоидов, причем примеси эти уменьшают ее в сотни и тысячи раз. Насколько ничтожны должны быть количества лиофильного золя, относительно лиофобного коллоида, можно видеть из таблицы № 27, иллюстрирующей время растворения As_2S_3 в углекислом натрии. Растворение происходит по ур-нию.

$$As_2S_3 + 3\,Na_2\,CO_3 \rightarrow As\,(ONa)_3 + As\,(SNa)_3 + 3CO_2$$

и ведет к образованию молекулярнодисперсной системы. Во втором столбце таблицы показано, какая весовая часть (α) желатины от веса коллоида вызвала данное замедление.

Таблица № 27.

Концентрация $As_2\,S_3$—золя 0,00948%
Концентрация $Na_2\,CO_3$ 0,01110%

α	Время растворения	Замедление в
0,0000	10 сек.	—
0,0055	300 »	30 раз
0,0110	600 »	60 »
0,0220	3000 »	300 »
0,0330	дни	> 1000 »
0,0440		

Из этой таблицы мы видим, что достаточно 0,3 миллигр. желатины, чтобы замедлить растворение 9 миллигр. As_2S_3

[1]) Wo. Ostwald. Kleines Praktikum 1917. Auerbach Klld. Ztschr **28** 124 (1921) и специально N. P. Peskoff Klld. Ztschr. **32** 24, 163, 232 (1923)

в несколько тысяч раз. Такое замечательное действие желатины не может быть об'яснено просто тем, что она адсорбируется на поверхности частиц и задерживает приток к ней растворяющих ионов, потому что, как известно, диффузия кристаллоидов через желатину весьма мало ослабляется. Приходится допустить, что адсорбированный желатинный слой принимает форму твердой пленки и в таком виде оказывает огромное сопротивление проникновению к поверхности частицы растворяющих ионов.

Во всяком случае это явление может служить нам лишним доказательством того, что в лиофобных золях имеется адсорбирующая поверхность. Но и помимо этих индивидуальных особенностей коллоидного растворения процесс диссолюции интересен и с чисто динамической стороны, т.-е. со стороны его кинетики. Как показал Н. П. Песков, ни одна из обычных формул кинетики молекулярнодисперсных реакций не может выразить процесса диссолюции. Песков воспользовался представлением о нем, как о процессе микрогетерогенном, подчиняющимся с одной стороны законам обычных микрогетерогенных реакций, а с другой, отличающимся от них малым размером отдельных фазных элементов (частиц) и присущим им броуновским движением. Учитывая все эти обстоятельства вышеназванный исследователь вывел дифференциальное ур - ние скорости процесса растворения и проверил его на диссолюции различных золотых золей с частицами вплоть до амикроскопических размеров. Вполне удовлетворительное совпадение констант говорит еще раз за то, что даже в коллоидах с амикроскопическими частицами поверхность раздела сохраняет все свои физические индивидуальные свойства. С теоретической точки зрения так оно и должно быть. Гидрозоль золота—типичный лиофобный коллоид, а «лиофобность», т.-е. аггрегативная неустойчивость и базируется как раз на недостаточности взаимодействия между коллоидной фазой и дисперсионной средой, а чем менее выражено это взаимодействие, тем резче должны выступать на первый план свойства поверхности раздела.

ПРИЧИНЫ СТАБИЛЬНОСТИ И КОАГУЛЯЦИИ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ.

Более точное определение понятия коллоида и коллоидной системы. Какие физические свойства характеризуют всякую коллоидную систему? Из всего предыдущего изложения мы могли убедиться, что вполне исчерпывающее и вполне правильное понятие коллоида мы можем составить себе лишь учитывая целый сложный комплекс весьма разновидных физических свойств. В целях методоло-

гической последовательности мы разбили этот комплекс на три главных группы:

1) Молекулярно-кинетические свойства, неразрывно и однозначно связанные со степенью дисперсности системы: диффузия, осмотическое давление, кинетическая устойчивость, а отчасти яркость опалесценции и проникновение коллоида через ту или иную мембрану;

2) Аггрегативные свойства, связанные с инертностью коллоидно-раздробленного вещества по отношению к дисперсионной среде: неустойчивость величины осмотического давления, внутреннего трения, коэффициента диффузии и других физических констант, легкость выделения коллоидной фазы и отсутствие равновесных отношений между коагулятором и дисперсионной средой;

3) Поверхностные свойства, связанные с многофазностью (микрогетерогенностью) коллоидных систем: адсорбционная способность, каталитические действия, вполне определенная степень нормальной устойчивости каждого отдельного коллоида и часто (но не всегда) электрический заряд частиц.

Ясно, что всякая характеристика коллоидного состояния будет не полной и даже неправильной, если для своего обоснования она будет опираться не на весь комплекс свойств, а только на одну или две группы. Это положение относится, конечно, и к первой группе, к группе кинетических свойств коллоида. Однако как раз эти свойства занимают среди других постольку совершенно особое положение, поскольку все они, являясь функцией степени дисперсности, меняются вполне непрерывно, будем ли мы переходить от коллоидов к более грубым суспензиям или к истинным растворам. Иными словами в отношении кинетических свойств нет никаких принципиальных различий между суспензиями коллоидами и истинными растворами, все они разнятся в своем кинетическом поведении только лишь количественно друг от друга.

Отчасти благодаря этому обстоятельству, а отчасти в силу исторически сложившейся ситуации, целым рядом ученых, во главе с Во. Оствальдом и фон-Веймарном, в основу интерпретации коллоидных систем была взята лишь первая группа свойств, являющаяся функцией дисперсности, а остальные свойства или совсем игнорировались или также ставились в абсолютно неопределенную и необ'яснимую зависимость от той же степени дисперсности. В силу этого выше названные ученые могли высказать такое положение: **все** свойства коллоидных систем являются функцией их степени дисперсности. А поэтому коллоиды были названы «дисперсоидами», а коллоидная наука «дис-

персоидной химией» или «дисперсоидологией». Это положение, несмотря на некоторую несомненную произвольность своих предпосылок, явилось все же огромным шагом вперед в истории развития наших воззрений на коллоидные системы. Оно вывело коллоиды из их добровольного одиночного заключения и приблизило их к бесконечно обширному классу разробленных систем, указав на те несомненно общие черты, которыми охватывались все эти системы.

Благодаря такой очевидной универсальности эта «монистическая» или дисперсоидологическая точка зрения быстро приобрела права гражданства в современной коллоидной науке и большинство ученых считают сейчас дискуссию о принадлежности коллоидов к суспензиям или истинным растворам «отжившей свое время, т.-е. просто, исчезнувшей с горизонта» (Во. Оствальд) [1]) или же «в высшей степени нецелесообразной, ибо в действительности коллоидам принадлежит промежуточное место между кристаллоидными растворами и суспензиями» (Зигмонди [2]).

Как ни соблазнительна такая монистическая теория, утверждающая единство всех раздробленных систем, мы не можем однако причислить себя к ее последователям. Мы совсем не думаем, что вместе с ее появлением вопрос о взаимоотношениях между коллоидом и истинным раствором исчез с горизонта. Наоборот, этот вопрос только сейчас может быть действительно серьезно поставлен на очередь, потому что для его разрешения дисперсоидологическая теория дала нам путеводную нить, она указала нам то общее, что мы можем найти во всех раздробленных системах, и только после выделения этого общего из всего комплекса явлений мы могли найти целый ряд коллоидных свойств, неподвластных степени дисперсности, а следовательно, неподвластных и дисперсоидологической теории и лишь нечаянно захваченных ею по пути ее развития.

В виду всего этого нам думается, что дисперсоидологическая точка зрения исполнила свою историческую задачу и сейчас не может уже быть руководящей идеей, охватывающей проблему коллоидного состояния во всем ее целом, ибо ее предпосылки до некоторой степени произвольны, а логически вытекающие из нее выводы не соответствуют современному экспериментальному материалу. Кроме того, сама она, как мы уже видели, слишком односторонне руководится лишь одной молекулярно-кинетической характеристикой коллоидной системы, упуская из вида целый огромный комплекс свойств, гораздо более характерных для коллоида и не стоящих ни в

---

[1]) Wo. Ostwald «Die Welt der vernachlässigten Dimensionen» 12 стр. (1922).

[2]) Zsigmondy «Kolloidchemie» стр. 28 (1922).

какой прямой зависимости от степени дисперсности, а базирующихся, с одной стороны на аггрегативно-стабильных условиях системы, а с другой—на ее многофозной природе. В том, что современная характеристика коллоидного состояния построена исключительно на молекулярно-кинетических свойствах раздробленных систем и в ней совершенно отсутствуют такие чрезвычайно характерные черты коллоида, как лабильность его аггрегативной устойчивости, можно убедиться из таблицы № 28, взятой из книги Зигмоиди «*Kolloidchemie*» 1922 г., и являющейся общей сводкой свойств всех раздробленных систем.

Таблица № 28.

Степень дисперсности ⟹

см.	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
Микроскопическая область. Частицы реально видимы					Ультрамикроскопическая область			
Кварц в воде								
седиментируется					седиментации не заметно			
Масло в воде								
отстаивается					отстаивания не заметно			
Частицы сквозь бумажный фильтр								
не проходят					проходят			
Броуновское движение								
частицы не движутся				частицы движутся				
				медленно			быстро	
суспензии				мути	гидрозоли коллоидн. растворы		кристаллоидн. растворы	

Если мы и видим в этой таблице указания на устойчивость тех или иных систем, то, конечно, эта устойчивость исключительно кинетическая.

Если бы всякая раздробленная система (независимо от ее кинетической устойчивости) могла сохранять неопределенно долгое время ту степень дисперсности, которую она получила при ее дроблении, иными словами, если бы во всякой раздробленной системе полностью отсутствовали аггрегативные тенденции частиц, то конечно все раздробленные системы вполне однозначно характеризовались бы их степенью дисперсности, т.-е. молекулярно-кинетическими свойствами и, приведенная нами, таблица давала бы действительно исчерпывающую картину всех свойств дис-

нерсных систем и их непрерывных переходов одна в другую. Но этого на самом деле нет и различным системам присуща и разная аггрегативная устойчивость. На стр. 163 и 164 мы определили (не насыщенные) газы и истинные (не насыщенные) растворы как системы, абсолютно аггрегативно устойчивые, но было бы глубокой ошибкой думать, что аггрегативная устойчивость этих двух систем обусловливается одной и той же причиной—именно их молекулярной степенью дисперсности. Эта степень дисперсности определяет их кинетическую устойчивость, причины же аггрегативной устойчивости у них совершенно разные. У газов эти причины имеют чисто термический характер и заключаются в том, что температура, при которой аттракционные силы частиц данного индивидуального вещества совершенно исчезают и оно превращается в газ, настолько низка, что доступна обычной обстановке опыта. Следовательно в случае газа фактором, побеждающим аттракционные силы его молекул, является присущая ему в данный момент температура; поэтому, говоря о газах, мы можем назвать их «нормально» или «естественно» раздробленными системами.

Если у газообразных веществ одних температурных условий оказывается вполне достаточно для того, чтобы обеспечить им абсолютную аггрегативную устойчивость, то для такой же устойчивости растворов нужно искать другой причины. Те температуры, при которых мы исследуем раствор, не только недостаточны для того, чтобы превратить растворяемое вещество в ненасыщенный пар, но бо́льшею частью лежат далеко ниже точки его плавления. Поэтому, раздробленность истинного раствора, в противоположность естественной раздробленности газа, есть, так сказать, «вынужденная» раздробленность, для сохранения которой в систему нужно ввести какую-либо особую форму энергии. Эту форму энергии, приводящей растворяющиеся вещества в состояние высокой и абсолютно устойчивой раздробленности, мы должны искать в химическом взаимодействии растворяющегося вещества с веществом дисперсионной среды. Очевидно, что у не насыщенных истинных растворов этой энергии взаимодействия молекул вполне достаточно, чтобы преодолеть аттракционные силы частиц растворяющегося вещества и совершенно парализовать их. Из этого ясно, что причиной устойчивости истинно-растворенных веществ никак не может быть их молекулярная степень дисперсности, а наоборот, эта молекулярная степень дисперсности является естественным конечным результатом их растворимости, т.-е. того чисто индивидуального взаимодействия, которое существует между данным растворяемым веществом и данным растворителем. Теоретически мыслим и такой случай, когда растворение (оставаясь, конечно, истинным растворением) все же не приведет систему к молекулярной степени дисперс-

ности [1]), такая система может иметь коллоидную степень дисперсности, но это еще не значит, что от этого она сделается коллоидом, ибо для того, чтобы сделаться коллоидом, не достаточно приобрести кинетические свойства, соответствующие коллоидной степени дисперсности, а нужно проявить весь комплекс свойств, характеризующий коллоидные системы, и в первую очередь, нужно обнаружить лабильность аггрегативной устойчивости, а всего этого при растворении, сопровождающемся ассоциацией, может и не быть [2]).

Если мы перейдем теперь к типичным коллоидам, то раздробленность этих систем мы должны будем считать точно так же вынужденной, как и раздробленность систем истинно растворенных [3]). Но в то время, как у истинных растворов мы могли искать причину сохранения их степени раздробленности во взаимодействии растворенного вещества с растворителем, у коллоидов мы этого сделать не можем, так как вещество коллоида тем особенно и характеризуется, что оно индифферентно к дисперсионной среде (иначе коллоидная система не была бы многофазной системой). А между тем коллоидам несомненно присуща, хотя и незначительная, но все же определенная аггрегативная устойчивость, теоретически вовсе не вытекающая из характерной для них степени дисперсности. Очевидно, причина этой устойчивости лежит вне обоих компонентов системы и должна заключаться в присутствии какого-то третьего фактора, извне стабилизирующего систему. Опять-таки и здесь, как и у истинных растворов, степень дисперсности обусловливает лишь характерные кинетические свойства коллоида (диффузию, осмотическое давление, кинетическую устойчивость и т. д.), все же остальные, еще более важные и характерные свойства коллоидной системы от нее не зависят, поэтому точно так же, как мы утверждали возможность существования истинно-растворенной системы коллоидной степени дисперсности, точно так же мы утверждаем возможность существования коллоидной системы с молекулярной степенью раздробленности. Существуют ли такие системы в действительности—это другой вопрос [4]), но теорети-

---

[1]) Этот случай может осуществиться там, где растворитель действует ассоциирующим образом на растворяемое вещество (алкоголь в бензоле и т п.).

[2]) Вскоре мы увидим, что ассоциация (или полимеризация) молекул истинно растворенного вещества может приводить систему, или к истинному же, но крупно-частичному раствору, или к коллоидному состоянию.

[3]) Однако степень вынужденности здесь будет несколько меньше, так как степень раздробленности ниже, а следовательно и необходимая затрата энергии на раздробление здесь должна быть меньше нежели у истинных растворов.

[4]) На следующих страницах мы увидим, что они действительно существуют.

чески они вполне мыслимы. Поэтому, если бы мы могли раздробить вещество, дающее коллоидный раствор (Au, Ag, As_2S_3 и т. п.), т.-е. нормальным образом не растворимое в дисперсионной среде, дальше, до молекулярной степени дисперсности, не насилуя его химической индивидуальности, мы ни коим образом не пришли бы к системе со всеми свойствами истинного раствора, а получили бы в высшей степени неустойчивую молекулярно-дисперсную систему [1]), ибо для того, чтобы получить истинный раствор, недостаточно лишь раздробить данное вещество в данной дисперсионной среде до молекул, и сообщить ему кинетические свойства молекулярно-дисперсной системы, а нужно еще сообщить ему и абсолютную аггрегативную устойчивость, являющуюся главной характеристикой всех истинных растворов, а этого мы не можем сделать с веществами, по природе своей не растворимыми в данной жидкости. Следовательно, основной, логический вывод из дисперсоидологической теории коллоидов, утверждающий, что, постепенно дробя какое бы то ни было вещество в индифферентной к нему жидкости, мы должны сначала получить суспензию, потом коллоид и наконец истинный раствор, есть фикция, не осуществимая ни на каком реальном объекте. Ван-Круйт совершенно прав, когда говорит [2]), что называя истинные растворы молекулярно-дисперсными системами, мы пользуемся лишь морфологически-описательным приемом, совершенно не дающим правильного энергетического представления об истинно-растворенном состоянии, и о принципиальном отличии его от состояния коллоидного.

Здесь может быть сделано возражение, что мы слишком переоцениваем все **не** кинетические свойства коллоидов и приписываем им слишком большую самостоятельность. Быть может эти свойства являются лишь второстепенным, не самостоятельным придатком основных кинетических свойств, характеризующих данную систему или как коллоид, или как истинный раствор, так что достаточно знать о данной системе, что она медленно диффундирует и почти не показывает изменения точек кипения и замерзания, чтобы бесповоротно причислить ее к коллоидным системам.

Нам думается, однако, что на протяжении всего предыдущего изложения мы имели достаточно случаев убедиться в том, что такие кардинальные свойства коллоида, как неустойчивость его аггрегативной стабильности или отсутствие равновес-

---

[1]) Если бы, дробя наш коллоид до молекул, мы могли сохранить присутствующие в нем стабилизирующие факторы, то мы все же получили бы систему меньшей, (а не большей) степени устойчивости нежели та, которой обладала исходная коллоидно-дисперсная система, потому что, дробя ее дальше, мы совершили бы над ней новое насилие, увеличив ее удельную поверхность.

[2]) Van Kruyt. Kolloidztschr. **20** 240 (1917).

ных состояний между коагулятом и жидкостью, не являются непосредственной функцией степени дисперсности коллоида. А в том, что эти свойства столь же необходимы для правильной и полной характеристики системы, как и свойства кинетические, мы можем убедиться из следующих конкретных примеров.

Если мы возьмем амикроскопический золь золота, частицы которого состоят из 380 атомов и озазон Е. Фишера[1] $C_{220}H_{142}O_{58}N_4/_2$, с 426-ю атомами в молекуле, то по своим кинетическим свойствам (диффузия, осмот. давление и т. д.), эти системы должны быть весьма близки друг другу и даже в озазоне его высокая молекулярность должна быть более резко выражена (напр., на медленности диффузии) нежели в золотом золе, так как линейные размеры его молекул несомненно должны быть больше, нежели размер амикроскопической золотой частицы[2]), а между тем раствор озазона в бензоле ни сам Фишер и ни кто другой не называет коллоидной системой. Это типичный истинный раствор, ибо кроме кинетических характеристик, соответствующих его чрезвычайно высокому молекулярному весу, у него нет никаких признаков коллоидной системы. Он абсолютно аггрегативно устойчив, при увеличении концентрации он выкристаллизовывается, а не коагулируется, т.-е. подчиняется законам гетерогенного равновесия и т. п.

Другие примеры мы возьмем из, цитированной уже нами, книги П. И. Вальдена. В таблице № 29 сопоставлены молекулярные веса (M), определенные частью из осмотического давления, частью крио- или эбуллиоскопическим методом, некоторых веществ в воде и других в хлороформе.

Таблица № 29.

Вода	M	Хлороформ	M
Декстрин	1080	Метилфенилакридониум иодид	1911—2085
Клей	4900	Тетрапропиламмониум иодид	1600—2000
Вольфрам. к-та .	1700	Тетраэтиламмониум бромид.	1600—2300
Таннин	1100	Амиламмониум хлорид . .	неопределимо большой.
$Fe(OH)_3$—золь . .	6000		
группа К		группа S	

[1]) E. Fischer u. Freudenberg Berl. Ber. **46** 2126 (1913).

[2]) Потому что распределение атомов в кристаллической решетке золотой частицы должно быть более компактно нежели распределение атомов в сложной молекуле озазона.

В левой части таблицы находятся типичные коллоиды. Молекулярные веса веществ, помещенных в правой части таблицы, указывают на ту же коллоидную степень дисперсности, что и у веществ группы *K*. Естественно, поэтому, что Вальден пытался констатировать коллоидный характер у растворов веществ группы *S*. Однако, кроме кинетических свойств, у этой группы не оказалось ни одного коллоидного признака, так что, говоря словами самого Вальдена «мы не имеем никакого серьезного основания считать растворы этих солей коллоидными системами»[1]). В этом нет ничего удивительного, потому что самыми типичными свойствами коллоида являются не только те, которые зависят от величины его частицы, но и те, которые связаны с его аггрегативной устойчивостью и его многофазным характером. С другой стороны мы имеем и такие системы, которые, обладая молекулярной дисперсностью, скорее могли бы быть названы коллоидами, нежели истинными растворами[2]). К таким системам принадлежит, напр., раствор молибденовой сини. При известных условиях опыта раствор этот можно приготовить так, что криоскопически он показывает истинный молекулярный вес Mo_3O_8 (т.-е. молекулярную степень раздробленности). Базируясь на этой кинетической характеристике и на соответствующей ей высокой степени дисперсности, систему эту обычно называют истинным или кристаллоидным раствором, хотя, вероятно, правильнее было бы считать ее коллоидом, ибо во всех отношениях (за исключением, конечно, молекулярной дисперсности и связанных с нею кинетических свойств) система эта имеет все черты типичного коллоидного раствора; она коагулируется электролитами, необратимо адсорбируется углем и т. п. К таким же «молекулярно-дисперсным коллоидам» принадлежат, вероятно, следующие вещества: глицил—*d*—валин-ангидрид Е. Фишера[3]), показывающий нормальный молекулярный вес и в

---

[1]) P. Walden. l. c. стр. 199. Если здесь Вальден совершенно правильно идет в разрез с дисперсоидологической точки зрения, называя крупно-дисперсные системы истинными растворами, то в другом случае (Kolld. Ztschr **27** 97 1920) он отдает дань современной коллоидной традиции и склонен признать в бензольном растворе иодистого тетраамиламмония коллоидную систему, только потому, что раствор этот совсем не показывает изменения точки кипения. Судя по краткому описанию этой системы, даваемому Вальденом, она гораздо с большим правом должна быть названа истинным раствором нежели коллоидом.

[2]) Нужно однако заметить, что экстраполяция коллоидной интерпретации в область молекулярно дисперсных систем требует большей осторожности, чем расширение понятия истинного раствора на системы коллоидной степени дисперсности. Об этом будет подробнее сказано ниже (стр. 278 и дальше).

[3]) E. Fischer u. Scheibler Ann. **363** 115 (1908) Ber. d. D.Ch. Ges. **40** 3714 (1907).

то же время сильную тенденцию к желатинизации; тримолекулярный глиоксаль Гарриеса[1]), акролеин-аммиак и т. п.[2]).

Резюмируя все вышеизложенное, мы можем сказать следующее:

Под истинными растворами мы должны подразумевать раздробленные системы, которые, благодаря энергии взаимодействия между раздробленным веществом и дисперсионной средой, т. е. благодаря образованию сольватов, абсолютно аггрегативно устойчивы. Это значит, что в не насыщенном состоянии они сохраняют свою степень дисперсности, а, будучи пересыщены они выделяют макродисперсную фазу. Процесс выделения этой фазы строго обратим и подчиняется законам гетерогенного равновесия. Молекулярная степень дисперсности есть нормальная, но **не обязательная** характеристика истинного раствора. Обязательной характеристикой каждой истинно-растворенной системы, независимо от степени ее дисперсности, является ее **гомогенность (однофазность)**, т. е. отсутствие признаков существования плоскостей раздела между частицами раздробленного вещества и дисперсионной средой.

Коллоид есть такая раздробленная система, в которой отсутствует взаимодействие между раздробленным веществом и дисперсионной средой. Поэтому-то незначительная аггрегативная устойчивость, которой, все же, обладают коллоиды является устойчивостью «заимствованной» или **«индуцированной»**[3]). Степень дисперсности, характеризующаяся величиною частиц между 10 и 100 $\mu\mu$, типична, но **не обязательна** для коллоидов (т. е. могут существовать коллоидные системы и с молекулярной степенью дисперсности). Обязательной характеристикой всякого коллоида является его **гетерогенность (многофазность)**[4]). В этом случае мы можем

---

[1]) Harries u. Temme. Ber. d. D. Chem. Ges. **40** 165 (1907).

[2]) Окончательно, вопрос о принадлежности таких систем к истинным или коллоидным растворам мог бы быть решен чисто экспериментальным путем. К сожалению работ в этом направлении совсем не имеется.

[3]) Очевидно защиту лиофобного коллоида лиофильным мы должны рассматривать, как частный случай индуцированной стабильности, где сольватизатором является не истинно растворенное вещество, а лиофильный коллоид

[4]) Требование многофазности и возможность молекулярной степени дисперсности как будто не совсем согласуются одна с другою. Однако тот факт, что плоскость кристаллика золота, с помещающимися на ней семью—восемью атомами, имеет все свойства физической поверхности, дает нам основания предполагать, что поверхность одной молекулы в условиях полного отсутствия взаимодействия ее с дисперсионной средой, будет иметь аналогичные свойства. (См. стр. 82).

говорить даже о «степени» гетерогенности того или иного коллоида в зависимости от различной интенсивности, с которой проявляют себя в нем плоскости раздела между частицами и дисперсионной средой, т. е. в зависимости от степени лиофилизации коллоида.

Из этого сопоставления ясно, что дискуссия о принадлежности коллоидов к суспензиям или истинным растворам вовсе не так уже бесцельна, как то полагает Зигмонди, ибо в конце концов она приводит нас к выводу, что истинный раствор и коллоидная система не только дисперсно, но и гораздо более глубоко различны.

До сих мы пор все время говорили о коллоидных системах. Очень часто говорят о «коллоидном **состоянии** материи». Нам, кажется, правильнее избегать этой формы выражения, ибо в ней, в потенциальном виде заключается утверждение, что вещество, само по себе и независимо от сольватизатора, может принимать «коллоидное» и «неколлоидное» состояние, с чем мы, конечно, не можем согласиться. Само по себе, вещество может принимать лишь коллоидную и неколлоидную степень дисперсности, а эта последняя, как мы видели, далеко еще не обусловливает собою всех коллоидных или кристаллоидных свойств системы.

Факторы стабилизации. *Электрический заряд и «сольватизатор»*. На стр. 249, мы видели, что сколько бы мы ни дробили вещество, индифферентное к дисперсионной среде и не теряющее своей индифферентности и после дробления[1]), мы никогда не получим коллоида или (еще того менее) истинного раствора, а придем к «идеальной суспензии» (хотя бы и молекулярно-дисперсной) абсолютно аггрегативно-неустойчивой, которая тотчас коагулируется[2]), ибо силы аттракции частиц в такой системе ни чем не будут парализованы. Поэтому мы должны были допустить в коллоидных систем присутствие особых стабилизирующих сил, парализующих аттракционную тенденцию частиц. Вполне естественным является вопрос, откуда же берутся эти стаби-

---

[1]) Это очень важно заметить, потому что, как мы уже видели, (стр. 112), активность вещества растет вместе со степенью его дисперсности, следовательно во многих случаях мы можем ожидать, что дисперсионная среда, безразличная к веществу в макро-дисперсной форме, начнет разлагать его по мере его раздробления, а тогда, конечно нарушатся, поставленные нами условия диспергации.

[2]) В том, что коагуляция такой абсолютно астабильной системы требует действительно очень малого времени, измеряющегося минутами или даже секундами, мы можем убедиться из работы Зигмонди (Ztschr. f. phsk Ch. **92** 750 1918) над скоростью коагуляции золотых золей, к которым прибавлен избыток коагулирующего электролита. Такие системы как раз и представляли из себя абсолютно астабилизированные системы или «идеальные суспензии».

лизирующие силы? Вопрос этот почти так же стар, как и сама коллоидная наука. И в зависимости от того, какой на него давался ответ, появлялись те или иные «теории коллоидного состояния». Почти не было таких сил, которых бы не пытались привлечь для об'яснения коллоидной стабильности. Но так как каждая из таких попыток страдала чрезвычайной односторонностью, мы и не будем останавливаться на их подробном описании и их оценке[1]). Большинство из них принадлежит прошлому. Но самый факт их существования и возникновения заслуживает особого внимания как с исторической, так и с психологической точек зрения. Проблема стабильности той или иной раздробленной системы вовсе не является узко коллоидной проблемой, она столь же неотступно встает перед нами и в вопросе об истинных растворах, потому что раздробленность этих систем так же является вынужденной раздробленностью (см. стр. 247) и их абсолютная аггрегативная устойчивость может быть еще более удивительна и еще более требовать об'яснения нежели незначительная устойчивость коллоидных систем. И несмотря на это в коллоидах мы имеем целый ряд теорий их устойчивости, а в растворах — ни одной теории, пользующейся всеобщим признанием в физической химии. Мы имеем целую самостоятельную дисциплину. — «Учение о растворах», но не имеем «Учения о растворении»[2]). С психологической точки зрения это вполне понятно: растворы всегда считались системами молекулярной степени дисперсности, а устойчивость системы, раздробленной до молекул, казалась сама собой очевидной, потому что не делалось различия между кинетической (действительно очевидной) устойчивостью и аггрегативной (совсем не очевидной) устойчивостью. В коллоидах же, наоборот, бросалось в глаза их аггрегативное поведение, а потому вопрос об их (аггрегативной) устойчивости выдвинулся на первый план. Что касается истинных растворов, то отсутствие теорий и детальных схем растворения вполне соответствует современному состоянию всей физической науки, а потому и вполне рационально. В самом деле, растворение и сохранение раствором молекулярной степени дисперсности есть явление, по выражению Сведберга, «пауцимолекулярное», т. е., обусловленное взаимодействием отдельных молекул растворенного вещества и растворителя; что

---

[1]) См. A. Müller «Allgemeine Chemie der Kolloide» 1907, и Cassuto «Der kolloide Zustand der Materie» 1913.

[2]) Очень интересная работа Н. А. Шилова „О силовом поле раствора" (Вестн. Ломон. Общ-ва, 1, 2 1920) не является все же теорией растворения, что подчеркивает и сам автор.

происходит с этими молекулами, почему они теряют способность агрегироваться и образовать макроскопическую фазу, потому ли, что они соединяются с молекулами растворителя, или же в них появляются какие-то полярные отталкивательные силы,—на все эти вопросы мы сможем дать окончательный ответ лишь тогда, когда будет создана «молекулярная химия». Сейчас же, когда химия молекулы находится лишь в начальной стадии своего развития, физическая химия поступает совершенно правильно, давая на вопрос о растворении лишь вполне общий, чисто описательный ответ: растворение и аггрегативная устойчивость раствора, обусловлены тем, что энергия взаимодействия растворяемого вещества и растворителя достаточна, чтобы парализовать аттракционные силы молекул раздробленного вещества. При этом мы не делаем никакого различия между электролитом и не электролитом, у нас нет отдельной теории растворения электролитов, базирующейся, напр., на том, что одноименно заряженные ионы отталкиваются друг от друга, а потому и не аггрегируются. Единственная (весьма еще грубая) картина, которую мы, при нашем современном состоянии знания, можем себе «позволить», это та, что молекулы растворителя окружают молекулу или ион (это безразлично) растворяемого вещества, образуя новый комплекс, или, как его теперь называют, «сольват». Эта «сольватная» оболочка и «защищает», находящуюся внутри нее молекулу (или ион) от аггрегации со второй такой же молекулой. С другой стороны, очевидно, что поверхность такого сольвата будет иметь те же свойства, что и поверхность, образованная молекулами чистого растворителя, а это значит, что в такой сольватизированной системе мы не будем иметь плоскостей раздела, т. е., такая система будет однофазна (гомогенна). Следовательно, абсолютная аггрегативная устойчивость и однофазность системы координативно связаны одна с другою. Исходя из этой, весьма вероятной, схемы растворения мы можем охарактеризовать раствор, как высоко раздробленную систему, **защищенную** от аггрегации ее частиц молекулами самого растворителя, а потому и гомогенную. Возможность такой защиты обусловливается существованием сил взаимодействия между растворяемым веществом и растворяющей средой.

Переходим теперь к коллоидам. В этих системах взаимодействия между частицами коллоида и дисперсионной средою нет, а оно необходимо для защиты коллоида от аггрегации и коагуляции его частиц. Следовательно, как мы уже говорили, здесь нужно допустить присутствие некоторого фактора, входящего в систему извне. Опыт непосредственно указывает нам на этот фактор. Во всяком типичном коллоиде

всегда имеется примесь кристаллоида, окончательное удаление которого диализом, влечет за собою астабилизацию системы, а часто и полную ее коагуляцию. Очевидно, этот «третий компонент» системы и является фактором, защищающим ее от аггрегации частиц. Механизм «посредничества» этого третьего истинно-растворенного компонента, очевидно, сводится к тому, что его молекулы окружают коллоидную частицу и таким образом создают между ее поверхностью и дисперсионной средой «переходный слой», защищающий частицы коллоида от их взаимной аггрегации. Этот новый комплекс, состоящий из коллоидной частицы и окружающих ее поверхность молекул (или ионов) третьего компонента, часто называют **мицеллой**» (Дюкло, Зигмонди, Фрейндлих). Ясно, что с образованием такой мицеллы, различия в свойствах поверхности частицы и окружающей ее дисперсионной среды сглаживаются. Иными словами «**степень гетерогенности**» системы, т. е., степень проявления в ней плоскости раздела, уменьшается благодаря присутствию в ней третьего компонента. Так как этот третий компонент находится в растворе в форме сольватов, и своим присутствием на поверхности коллоидной частицы сообщает ей «индуцированную растворимость», т. е., «сольватизирует» ее, то мы и называем его «сольватизатором». Таким образом, мы можем определить коллоид, как раздробленную систему, **защищенную** от аггрегации ее частиц третьим, истинно растворенным, компонентом, или сольватизатором.

Такая схема коллоидного состояния представляется нам наиболее универсальной, во-первых, потому, что она не входит в рассмотрение индивидуальных особенностей каждой отдельной системы [1]), и, во-вторых, оттого, что она до последних возможных границ сближает наши представления о растворе и о коллоиде, сводя условия устойчивости обеих систем к одной и той же конечной причине: к установлению взаимоотношения между частицами раздробленного вещества и дисперсионной средой — непосредственно, (в растворах) или посредственно (в коллоидах) образованием мицелл.

---

[1]) Так напр., проблему о том, какими силами удерживаются молекулы сольватизатора около поверхности коллоидной частицы, она объединяет пока в общем понятии адсорбции, представляя будущему экспериментальному исследованию разрешать детали вопроса в каждом отдельном случае. Попытку такого разрешения мы имеем в интересных работах Б. В. Ильина. Успехи Физ. Наук, II,2 233 1921 и др.

Однако, общностью конечной причины не уничтожается весьма глубокое различие между истинно-растворенными и коллоидными системами. Сущность этого различия заключается именно в непосредственном характере стабильности в растворе и в посредственном, или индуцированном характере устойчивости в коллоиде. Истинно-растворенное состояние системы существует и исчезает вместе с химической индивидуальностью растворяемого вещества. Из этого вытекают два следствия: во-первых, то, что для выделения определенного количества вещества из истинного раствора мы должны взять вполне определенное эквивалентное ему количество осаждающего агента, т. е., произвести реакцию с растворенным веществом по всем правилам стехиометрических законов, и во-вторых, то, что в виду непосредственности связи между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя, всякие нарушения истинно-растворенного состояния должны протекать по правилу действия масс, а, в случае выделения макроскопической фазы, подчиняться законам гетерогенного равновесия. Ничего подобного мы не имеем в трехкомпонентных коллоидных системах. В изменении устойчивости коллоидной системы совершенно не участвует вся масса коллоидно-раздробленного вещества. Устойчивость такой системы исключительно зависит от связи третьего компонента (сольватизатора) с поверхностью коллоидной частицы, с одной стороны, и с молекулами дисперсионной среды—с другой. Из этого совершенно ясно, что всякие нарушения степени дисперсности коллоидной системы не могут выражаться стехиометрическими отношениями между массой коллоидного вещества и количеством агента, нарушающего эту степень дисперсности, иными словами: коагуляция коллоида не подчиняется ни закону действия масс, ни законам гетерогенного равновесия. И так мы видим, что несмотря на одинаковость конечной причины стабильности истинных растворов и коллоидов, индуцированность устойчивости у этих последних систем, ставит их вне зависимости от закона действия масс, т. е., того закона, на котором основаны все наши физико-химические представления об истинных растворах.

Вообще же нужно заметить, что из развиваемой здесь схемы коллоидного состояния системы и из индуцированного характера ее стабильности, могут быть выведены и детали поведения того или иного коллоида. Но, прежде чем мы перейдем к рассмотрению этих деталей, нам нужно остановиться на одном из свойств коллоидов, играющем скромную роль в теориях стабильности этих систем — на электрическом заряде коллоидных частиц. Су-

ществование этого заряда и связь его исчезновения с потерей устойчивости системой, так бросаются в глаза, что еще недавно большинство коллоидистов видело в электрических свойствах коллоида единственный фактор его стабильности, при чем действие этого фактора об'яснялось весьма просто: так как частицы заряжены одноименно, то они отталкиваются и не могут агрегироваться. Едва ли найдется много последователей такой упрощенной теории в настоящее время. Она возникла тогда, когда о диффузном электрическом двойном слое и о его структуре ничего еще не знали. В современных теориях коллоидная частица с окружающим ее двойным электрическим слоем, образованным адсорбированными ионами, и есть та «мицелла», о которой мы только что говорили. Такие мицеллы являются по отношению к окружающей их среде, в некотором смысле, электрически нейтральными комплексами, а потому о непосредственном отталкивании их друг от друга говорить не приходится. Поэтому, описательно говорят об «упругих» свойствах двойного слоя, препятствующих достаточному сближению коллоидных частиц и т. п. В конце концов ясно, что все эти описательные приемы, трактующие о связи между устойчивостью коллоида и его электрическим зарядом, суть ничто иное, как констатирование факта одновременности двух явлений: потери устойчивости и потери заряда. Однако, одновременность событий не дает еще нам повода делать одно событие причиной другого. Для этого нужно точно, экспериментально, доказать их временную последовательность. А этого доказательства мы, как раз и не имеем. Далее, как мы уже знаем, устойчивость целого огромного класса органозолей, а так же и лиофильных коллоидов не находится ни в какой прямой зависимости от электрических свойств этих систем. На основании всего сказанного, мы, еще на стр. 208, сделали предположение, что устойчивость и ее изменения у **всех** коллоидных систем имеют **одну общую первопричину**, и только, как частный случай, имеется один класс систем (типично лиофобные золи), где величина заряда частиц является чувствительнейшим индикатором на все изменения их степени устойчивости. Это предположение мы повторяем и сейчас, а в качестве первопричины устойчивости **всех** коллоидов мы выдвигаем их «индуцированную растворимость». Возможно, что такая причина покажется некоторым слишком расплывчатой и не определенной, сравнительно с весьма наглядным «отталкиванием» заряженных частиц одна от другой. На это мы ответили бы, что схема индуцированной растворимости не более расплывчата и не менее определенна нежели наши представления вообще о растворимости и в истинных растворах. Определенными (и может быть чисто электрическими) они сделаются лишь тогда, когда мы проникнем в химию молекулы.

Если же сейчас, мы вполне удовлетворяемся общей схемой образования сольватов в области истинных растворов, то нет оснований не удовлетвориться аналогичной схемой и для коллоидных систем, тем более, что при этом наши воззрения чрезвычайно выигрывают в универсальности. Но что же делать нам с электрическим зарядом в коллоиде? Очевидно, то же, что мы делаем с ним в области истинных растворов. Там у нас не имеется теории растворения неэлектролитов и особой теории растворения электролитов, основанной на отталкивании одноименно заряженных ионов [1]). Все явления растворения мы об'единяем в нашей современной схеме сольватов. Точно также и в коллоидах все явления стабильности и ее изменений мы об'единяем в понятии сольватизации частицы третьим компонентом, т. е., ее «индуцированной растворимости». Что касается электрического заряда, то это явление несомненно частного характера, в полной мере развертывающееся лишь в отдельной группе лиофобных коллоидов. Но в этой группе оно действительно функционально связано с устойчивостью системы, так как сила индуцированной растворимости несомненно связана с силой диссоциации двойного электрического слоя частицы, образованного ионами стабилизатора.

Рассмотрим теперь ближе изменения состояния коллоида с точки зрения индуцированной растворимости.

Коагуляция коллоида может быть достигнута, очевидно, двумя путями: или уничтожением активности (растворимости) сольватизатора, т. е. его осаждением, или удалением его с поверхности частицы коллоида. Из всего имеющегося экспериментального материала нужно заключить, что в огромном большинстве случаев коагуляция идет первым путем. Ясно, конечно, что между коагулируемым коллоидом и количеством коагулятора никаких стехиометрических отношений быть не может. Но между количеством сольватизатора и количеством осаждающего его коагулятора должны наблюдаться стехиометрические отношения, а, так как осаждаемый стабилизатор вместе с осадившем его веществом (образовавшим с ним нерастворимое соединение) остается связанным с поверхностью частицы кололида, то коагулирующийся коллоид должен уносить с собою часть коагулятора, при чем различные коагуляторы должны уноситься в эквивалентных друг другу количествах, ибо, конечно, различные коагуляторы должны действовать в эквивалентных количествах, чтобы привести одно и то же количество сольватизатора,

---

[1]) Хотя, как раз, здесь имелись бы большие основания для такой теории чем у коллоидов потому что здесь мы не имеем двойного электрического слоя образующего в некотором роде электронейтральный комплекс, а каждый ион существует как свободная заряженная единица.

адсорбированного поверхностью коллоида, в неактивное, т. е., нерастворимое состояние[1]). Все эти условия, как мы видели в главе о коагуляции, в точности выполняются на опыте.

Несомненно, что в качестве стабилизаторов могут функционировать или истинно растворенные неэлектролиты или электролиты. В первом случае мы получим не заряженный золь, во втором, золь будет заряжен, потому что ионы сольватизатора образуют вокруг коллоидных частиц двойной электрический слой. Каким образом происходит коагуляция заряженного коллоида? На этот вопрос мы можем дать с нашей точки зрения лишь самый общий ответ, во-первых, потому, что эта точка зрения не есть даже теория[2]), а лишь руководящая схема, а, во-вторых, оттого, что размеры и задачи нашей книги не позволяют нам слишком углубляться в детали. Сейчас мы уже знаем, что поглощение коагулирующего иона происходит не просто потому, что заряженная поверхность частицы адсорбирует его, а в силу обменной адсорбции. Если мы изобразим коллоидную частицу через $[K]$, а окружающие ее ионы стабилизатора через $a^{\cdot}$ и b', то мицелла будет иметь вид

$$\left\{ [K].a^{\cdot}_m, mb' \right\}$$

Вводим в систему коагулирующие ионы c'.

Происходит обменная адсорбция по схеме

$$\left\{ [K].a^{\cdot}_m, m.b' \right\} + m.c' = \left\{ [K].a^{\cdot}_m, m.c' \right\} + m.b'$$

т. е. коагулирующие ионы c' становятся на место ионов b' и мы получаем новую мицеллу

$$\left\{ [K].a^{\cdot}_m, mc' \right\}$$

Мы видим, что при этом в структуре двойного слоя в сущности ничего не меняется. Почему же после замены ионов b' ионами c' заряд частицы исчезает? Это может произойти лишь по двум причинам: или потому, что все ионы (и плюс и минус) оставят поверхность частицы, (что противоречит опыту), или же потому, что двойной диффузный слой «отвердеет», т. е., сделается неподвижным и неразрывае-

---

[1]) Более чем вероятно, что в некоторых случаях достаточно лишь значительно уменьшить растворимость сольватизатора, чтобы лишить его стабилизирующей силы.

[2]) Мы полагаем, что для какой бы то ни было теории коллоидного состояния не пришло еще время. Она появится вместе с теорией истинного растворения, т.е. тогда, когда нам удастся глубже проникнуть в физико-химическую природу самой молекулы.

мым, а это может произойти лишь в том случае, если вместе с заменой попов b' ионами c' произойдет химическая реакция ведущая к образованию не диссоциированных молекул, а следовательно и к уменьшению или уничтожению растворимости сольватизатора. Таким образом, мы видим, что адсорбция коагулирующего иона сама по себе не могла бы произвести разряжение частицы коллоида, если бы параллельно с этой адсорбцией сольватизатор не претерпевал химического превращения, уменьшающего или уничтожающего его активность по отношению к дисперсионной среде и выражающегося следующим уравнением

$$\left\{a^{\cdot}, b'\right\} + c' \Longrightarrow \left\{ac'\right\} + b'$$

Иными словами, потеря электрического заряда частицей, есть результат уменьшения или исчезновения диссоциации двойного электрического слоя, что в свою очередь обусловливается химическим изменением сольватизатора, ведущим к потере его активности по отношению к дисперсионной среде (его растворимости), а значит и к коагуляции коллоида. Что при этом растворимость химически измененного сольватизатора действительно уменьшается, доказывается тем известным фактом, что в коагулят увлекаются коагулирующие ионы, (т. е., ионы c') и не могут быть вымыты из него даже чистой водой. Из всего этого следует, что схема электролитной коагуляции не отличается от всякой другой, потому что и она основывается на дезактивации сольватизатора переведением его в менее растворимую или в нерастворимую форму. Существенная разница состоит лишь в том, что системы, устойчивость которых обусловливается исключительно ионными сольватизаторами, будут чрезвычайно реакционно способны, т. е., чувствительны, потому что реакции между ионами происходят, как известно, очень легко и протекают с неизмеримо большой скоростью. Эти системы и будут лиофобными золями.

Чувствительность ионно-стабилизированных (лиофобных) золей выражается еще в том, что такие золи не выносят избытка сольватизатора. Это значит, что для количества стабилизирующих ионов существует определенный и, в общем, очень низкий оптимум. Явление это нужно об'яснить тем, что увеличение концентрации стабилизирующих ионов в системе уменьшает диссоциацию двойного электрического слоя, т. е. сольватизатор переходит в недиосоциированное, а следовательно и менее растворимое состояние. Наоборот в лиофильных золях мы имеем системы, сольватизатором которых является неэлектролит, а поэтому он гораздо менее

чувствителен ко всяким превращениям, а, если они и происходят, то значительно медленнее и с большой тенденцией к обратимости. Все это и придает лиофильным коллоидам их типичные свойства.

Составив себе самое общее представление об условиях стабильности и коагуляции коллоидных систем, перейдем к рассмотрению способов и условий их получения.

СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ.

Методы конденсации. Так как всякая коллоидная система по своей степени дисперсности является промежуточным звеном между суспензиями и молекулярно-дисперсными растворами, то вполне естественно, что синтез коллоидной системы может итти двумя путями: или путем уменьшения степени дисперсности исходной молекулярно-раздробной системы или путем дробления (пептизации) макроскопической фазы. Методы, пользующиеся первым путем, называются методами конденсации, по второму пути идут методы диспергации, или пептизации. Остановимся на первых.

Всякая конденсация системы ведет к уменьшению степени ее дисперсности, но не всякая конденсация ведет к образованию коллоида. Коллоид может образоваться лишь тогда, когда разрушается истинно-растворенное состояние системы, т. е., когда конденсация приводит к образованию нерастворимых комплексов. Полимеризация или ассоциация молекул, есть также один из видов конденсации, поэтому процесс полимеризации может явиться одним из путей образования коллоидного раствора, но вовсе не всегда является таким путем. Если полимеризованный комплекс достигает размеров коллоидной степени дисперсности, но при этом сохраняет способность растворимости в дисперсионной среде [1]), мы получаем не коллоид, а крупно-дисперсный истинный раствор. Примером такой формы конденсации или полимеризации является органозамещенные соли аммония, исследованные Вальденом и приведенные нами на стр. 250. Растворы этих солей содержат настолько полимеризованные комплексы, что не показывают почти никакого повышения точки кипения, т. е., частицы их имеют коллоидные размеры, и все же мы должны считать их не коллоидами а истинными растворами. Примером второй формы полимеризации, приводящей истинно-растворенную систему в коллоидное состояние, может служить

[1]) т. е. по нашей терминологии сохраняет способность образовать абсолютно аггрегативно устойчивую систему, подчиняющуюся закону действия масс, не нуждаясь в посредничестве сольватизатора, а защищая себя от дальнейшей конденсации образованием собственных сольватов.

фотополимеризация винилбромида в растворе уксусно-этилового эфира, исследованная Н. П. Песковым[1]). Освещая кварцевой лампой истинный раствор винилбромида ($CH_2 : CHBr$) в вышеназванной жидкости, в присутствии CCl_4 в качестве катализатора, мы в несколько минут получаем сильно опалесцирующую систему со всеми свойствами типичного лиофильного коллоида. Процесс образования такой системы мы должны представить себе следующим образом:

$$n.\ \underbrace{CH_2 : CHBr}_{\text{растворим в дисперс. среде}} + \text{свет} \rightleftarrows \underbrace{(CH_2 : CHBr)\ n}_{\text{колл. частица не растворима в дисперс. среде}}$$

Если бы процесс состоял только в полимеризации, протекающей соответственно приведенному уравнению, то мы не получили бы коллоида, а пришли бы к абсолютно неустойчивой системе, состоящей из частиц: $(CH_2 : CHBr)n$, которые тотчас бы агрегировались и выпали в виде осадка, но, так как этого не происходит, то очевидно, поверхность таких частиц защищается сольватизатором. В качестве такового здесь могут быть молекулы еще не полимеризированного винилбромида, так что процесс полимеризации сопровождается еще следующим процессом сольватизации (стабилизации) частицы:

$$\underset{\text{колл. частица абсол. не устойчива}}{(CH_2 : CHBr)_n} + m\ CH_2 : CHBr \longrightarrow \left\{ \underbrace{\underbrace{(CH_2 : CHBr)_n}_{\text{частица}}\ \underbrace{m\ CH_2 : CHBr}_{\text{сольватизатор}}}_{\text{мицелла}} \right\}$$

m, вообще говоря, всегда гораздо меньше n.

В вышеприведенном примере мы имеем самый чистый случай метода конденсации, переводящего истинно-растворенную систему в коллоидную. Обычно конденсация сопровождается обменной реакцией или еще более сложными химическими процессами, в результате которых получается новое вещество, нерастворимое в дисперсионной среде.

Наиболее типичными процессами являются процессы образования сульфидов; напр.,

$$As_2O_3 + 3H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 3H_2O$$

или реакции восстановления благородных и полублагородных металлов, напр., восстановления золота из золото-хлористоводородной кислоты формальдегидом.

$$2\,HAuCl_4 + 3\,HCHO + 6\,K_2CO_3 \longrightarrow 2\,Au + 3\,HCOOK + KHCO_3 + 8\,KCl + 2\,H_2O + 5\,CO_2$$ [2])

---

[1]) J. Plotnikow «Lehrbuch der Photochemie» стр. 496 (1920).

[2]) по В. А. Наумову Ztschr f. an. Ch. **88** 38 (1924).

В том и другом случае один из продуктов реакции есть вещество нерастворимое в воде (As_2S_3 и Au), оно и образует коллоидные частицы. Однако, ясно, что одной нерастворимости этого вещества еще мало, чтобы создать коллоидную систему. Необходимо выполнить еще два условия: во-первых, необходимо получить такую степень дисперсности, чтобы обеспечить системе кинетическую устойчивость, иными словами, нужно создать такие условия, чтобы конденсация остановилась на определенной степени дисперсности, а, во-вторых, нужно стабилизировать полученные частички сольватизатором, чтобы обеспечить системе аггрегативную устойчивость. На практике, оказывается, гораздо важнее выполнить первое условие. Если оно выполнено, т. е., если достигнута правильная степень дисперсности, в смысле обеспечения системе кинетической устойчивости, и если в системе нет такого избытка электролитов, которые бы могли ее коагулировать, то защита частиц стабилизатором происходит сама собою. Теоретически это вполне понятно. Мы получаем высокораздробленную многофазную систему, т. е., систему с огромной удельной поверхностью, а следовательно и с большой адсорбционной способностью: кроме коллоидных частиц, в ней всегда имеются и электролиты. Так как реакции получения коллоидных растворов ведутся обычно при очень больших разведениях, то этих электролитов мало, чтобы коагулировать систему, но достаточно, чтобы (функционируя в качестве сольватизатора), ее стабилизировать.

Следовательно для получения коллоидной системы практически необходимо и достаточно производить осаждение нерастворимого вещества в таких условиях, чтобы степень дисперсности образующегося осадка обеспечивала системе кинетическую устойчивость, и чтобы в результате реакции образовалось возможно меньшее количество электролитов. Это весьма важное практическое правило не раз служило поводом к недоразумениям. Так как в нем ничего не говорится о необходимости стабилизации получающихся частиц ионами сольватизатора [1]), то об этой необходимости часто забывают, считая, что одной определенной степени дисперсности достаточно, чтобы сообщить устойчивость коллоиду, т. е. учитывают лишь кинетическую устойчивость коллоида, совершенно упуская из вида, что, если бы коллоид не приобрел откуда-то аггрегативной устойчивости, то и кинетическая его устойчивость была бы нарушена. Дальнейшим развитием этого недоразумения было то, что «теорию получения всякого вещества в коллоидной степени дисперсности» фон-Веймарна многие и до сих пор считают «теорией коллоидного состояния материи». Поэтому выводы фон-

[1]) Эта стабилизация, как мы видели, происходит сама собою.

Веймарна, названные им «законами» дисперсоидологин, (т. е., коллоидной химии), могли бы быть в лучшем случае лишь законами достижения коллоидной степени дисперсности. Однако, из всего предыдущего ясно, что, практически, чрезвычайно важно иметь «законы» (или даже «правила») получения осадков определенной степени раздробления. Зигмонди и его ученики сделали очень много для выяснения этих отношений [1]). Образование новой высокодисперсной фазы в системе, есть процесс совершенно аналогичный кристаллизации, он управляется двумя, до некоторой степени конкурирующими скоростями; скоростью v_1 образования зародышей, которая измеряется числом зародышей n, появляющихся в единицу времени, т. е.

$$v_1 = \frac{dn}{dt}$$

и скоростью роста кристаллика v_2, которую мы можем охарактеризовать, как число молекул или атомов m, кристаллизующегося вещества, исчезающих из жидкости в единицу времени для образования кристаллической решетки, т. е.

$$v_2 = -\frac{dm}{dt}$$

Обычно, в конденсационном процессе обе скорости накладываются одна на другую, в результате чего получается неравномерно - дисперсные золи. В самом деле, если в единицу времени (в секунду) у нас образуется n зародышей, а весь процесс идет S секунд, то n зародышей, образовавшихся в первую секунду успеют вырасти больше, нежели зародыши появившиеся в последние секунды. Если же v_1 гораздо больше v_2, то конденсация даст нам высоко и равномерно-дисперсную систему, потому что к моменту начала роста все зародыши будут уже на лицо и в максимальном количестве, следовательно весь запас кристаллизующегося вещества должен будет распределиться на большое количество зародышей и на каждую отдельную частицу придется его немного, т. е., частицы будут малых размеров. Аналогичным путем не трудно показать, что при малой скорости v_1 и большой v_2 отношения будут обратные, т. е., мы получим неравномерно-дисперсные системы с преобладанием очень крупных частиц. Ученику Зигмонди, Хиге [2]), удалось исследовать каждую из этих скоростей независимо от другой. Он нашел целый ряд веществ, из которых одни (KBr, KJ) парализовали скорость

---

[1]) Законов фон Веймарна мы не приводим, ибо в качестве законов они мало обоснованы математически, а в качестве правил слишком упрощены и не соответствуют действительной сложности явления.

[2]) Hiege. Inaug Dissertation. Göttingen 1914.

роста v_2, и другие ($K_4Fe(CN_6)$ уменьшали или парализовали скорость образования зародышей v_1. В последнем случае реакции восстановления вообще совсем не наступало, но ее можно было вызвать, вводя в систему уже готовые зародыши в виде амикроскопического золотого золя. Способ Хиге очень важен в том отношении, что в нем мы произвольно можем менять количество зародышей, вводимых в систему, и получать таким образом золи определенной и единообразной степени дисперсности. Зародышевый метод получения золей интересен еще в двух смыслах: во-первых, он показывает сколь малые количества вещества могут вызывать еще кристаллизацию пересыщенного раствора (по Рейтстёттеру, достаточно, чтобы золотая частичка весила 10^{-16} миллигр., т. е. имела размер около 2 $\mu\mu$, а во вторых, оказывается, что золотые частички могут являться центрами кристаллизации и для других металлов, напр., серебра [1]). Благодаря этому обстоятельству Зигмонди мог выработать способ получения серебряных золей различной степени дисперсности. Дело в том, что в аммиачных растворах серебряных золей аммиак является фактором, задерживающим образование зародышей, но не влияющим на скорость роста кристалликов. Следовательно. прибавляя в систему чужие зародыши (амикроскопические золотые частички) мы можем регулировать скорость образования золя, а следовательно и степень его дисперсности.

К конденсационным методам нужно отнести способы получения коллоида, основанные на гидролизе солей. Если мы возьмем достаточно разведенный раствор соли слабого основания и сильной кислоты, то в нем имеет место гидролитическое равновесие. Напр.,

$$FeCl_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3\,HCl$$

При высокой температуре и при больших разведениях равновесие это настолько сдвинуто вправо, что мы прямо получаем коричневый коллоидный раствор $Fe(OH)_3$, который мы можем очистить затем диализом от HCl.

---

[1]) Чрезвычайно интересные исследования Зигмонди очень далеки еще от своего конца Так,напр., в них пока не учитывается рост частиц аггрегативным путем,т.-е. образование в золе вторичных частиц, а между тем скорость аггрегации может быть совершенно независима от скорости роста кристалла. Кроме того, нам думается, что само «зародышевое» действие частиц при ближайшем рассмотрении может оказаться не столько «зародышевым», сколько каталитическим действием, ускоряющим реакцию восстановления. А это не одно и то же.

Однако, если мы возьмем раствор, хотя и разведенный, но все же не настолько, чтобы, в нем непосредственно можно было констатировать присутствие коллоидной фазы, и поместим такой слабо желтый раствор в диализатор, то через некоторое время в нем останется гидрозоль $Fe(OH)_3$ коричневого цвета, а во внешнюю жидкость уйдет почти вся HCl и незначительное количество $FeCl_3$. До последнего времени процесс считался сам собою понятным: если вначале равновесие и сдвинуто влево, то все же мы имеем небольшие количества кристаллоида HCl и коллоида $Fe(OH)_3$, кристаллоид будет уходить через мембрану, а следовательно равновесие все время будет сдвигаться вправо, пока весь $FeCl_3$ не превратится в $Fe(OH)_3$. Но в этом естественном об'яснении есть тот большой из'ян, что оно не учитывает возможности проникновения через мембрану и кристаллоидного $FeCl_3$ (вернее ионов $Fe^{\cdots}$ и Cl').

Опыт же показывает, что во внешнюю жидкость $FeCl_3$ проходит сравнительно очень мало. Это значит, что около мембраны создаются особые условия, сдвигающие гидролитическое равновесие вправо. Доннан показал, что это затруднение может быть устранено применением его теории распределения кристаллоидных и коллоидных ионов между диализатором и внешней жидкостью (см. стр. 238). Пользуясь диализом нитратов различных металлов, Бильтцу [1]) удалось приготовить целый ряд коллоидных растворов гидратов окисей этих металлов.

Очень мало растворимые соли могут быть получены также в коллоидном состоянии конденсационным методом, т. е. с помощью реакции двойного обмена. Особенно поучительным во многих отношениях является получение коллоидных растворов галоидных солей серебра по способу Лоттермозера [2]). Способ представляет из себя ничто иное, как обычное титрование азотнокислого серебра хлористым, бромистым или иодистым калием, т. е.

$$AgNO_3 + KJ \rightarrow AgJ + KNO_3$$

Однако если мы проведем реакцию весьма точно, так чтобы не осталось избытка ни $AgNO_3$ ни KJ, то коллоида мы не получим, а все иодистое серебро выпадет в виде осадка. Но если мы будем титровать так, чтобы остался избыток KJ (вливая $AgNO_3$ в раствор KJ и не доводя титрования до самого конца) или избыток $AgNO_3$ (титруя наоборот), то у нас получится коллоидный раствор AgJ, причем в первом случае частицы будут заряжены отрицательно, а во втором положительно. Легко

[1]) W. Biltz Ber. d. D. Ch. Ges. **35** 4431 (1902).

[2]) Lottermoser. Journ. f. prkt. Ch. (2) **72** 39 (1905) и **73** 374 (1906.)

об'яснить все эти явления. Образующиеся частички AgJ очевидно энергично адсорбируют на своей поверхности ионы $Ag^{\cdot}$ или J', но не ионы $K^{\cdot}$ и $(NO_3)'$. Когда титрование произведено точно, то в системе не остается адсорбируемых ионов, образующиеся частички AgJ не могут найти себе сольватизатора и без него тотчас аггрегируются. Если же в реакционной смеси имеются еще электролиты $AgNO_3$ или KJ, то в первом случае частицы поглощают ионы $Ag^{\cdot}$, а ионы $(NO_3)'$ образуют внешнюю обкладку двойного слоя, т. е. мы получаем мицеллу

$$\left\{ (AgJ)_n Ag^{\cdot}{}_m, m(NO_3)' \right\}$$

где m, как и всегда гораздо меньше n. Мы видим, что частица (AgJ), соединенная с m-ионами $Ag^{\cdot}$ должна иметь положительный заряд. Во втором случае частицы иодистого серебра, поглощая на своей поверхности ионы J' заряжаются отрицательно и образуют мицеллу

$$\left\{ (AgJ)_n J'_m, mK^{\cdot} \right\}$$

Этот метод получения коллоидной системы, произвольно меняемого заряда, является самой яркой иллюстрацией развиваемой нами схемы «индуцированной растворимости» коллоидных систем. Лоттермозер совершенно правильно интерпретирует свои опыты, но, как и большинство исследователей, он приписывает исключительную роль заряду частицы.

Наконец к методам конденсации нужно отнести способ Нордлунда[1]), непосредственного получения Hg—гидрозоля, конденсацией паров ртути, направленных в форме струи в воду. Этот способ интересен в том отношении, что он может дать повод думать, что аггрегативно устойчивые коллоидные системы могут существовать и без сольватизатора, так как в данном случае система должна состоять как будто только из двух компонентов: из воды и ртути. Однако это несомненно не так. При той высокой температуре, которую имеют пары ртути, соприкосновение их с водою несомненно должно сопровождаться образованием окислов, что между прочим подтверждается и заметным возрастанием электропроводности системы с $0.845.10^{-6}$ на $1.032.10^{-6}$. Эти окислы и служат сольватизатором для образующихся капелек ртути.

Методы диспергации. Диспергационные методы основываются на превращении макроскопической фазы в ультрамикрогетерогенную. Путей для такого превращения несколько. Из них мы остановимся на трех: на раздроблении, путем введения диспергатора, на электрическом и на механическом раздроблении.

---

[1]) Nordlund. Kolld. Ztschr 26 121 (1920)

Раздробление путем введения диспергатора (Пептизация). Метод раздробления с помощью диспергатора называется еще пептизацией—старинный, но до сих пор употребляющийся еще термин. Сущность всякого пептизационного процесса состоит в том, что частички коагулята адсорбируют сольватизатор на своей поверхности и дезаггрегируются.

Однако, как ни просто такое представление, оно требует некоторых специальных условий, касающихся структуры диспергируемого осадка. Прежде думали, что прибавляемый диопергатор сам исполняет роль «дробителя» крупных компактных частиц. Теперь, на основании обширного экспериментального материала, Зигмонди, Мекленбург и др. доказали, что в коагуляте способном еще пептизироваться, частицы сохраняют ту величину, которую они имели в золе, но чрезвычайно сближены между собою теми силами аттракции, которые начали действовать между ними в момент их коагуляции. Как только каждая частичка адсорбирует на своей поверхности новый стабилизатор, аттракционная связь между ними исчезает, и они могут быть снова распределены в дисперсионной среде или взбалтыванием или даже благодаря молекулярному движению частиц дисперсионной среды.

В зависимости от того, является ли вещество, прибавляемое для пептизации геля (диопергатор), в то же время и сольватизатором или же оно служит лишь химическим агентом, необходимым для образования нового сольватизатора в системе, мы можем различать «непосредственную» и «посредственную» пептизацию. Примером первой формы пептизации является диспергирование осадка (коагулята) $Fe(OH)_3$ раствором $FeCl_3$. Здесь мы представляем себе, что прибавляемый к осадку раствор хлорного железа сам играет роль сольватизатора, причем ионы $Fe^{\cdots}$ адсорбируются поверхностью частички $\{Fe(OH)_3\}_n$ и составляют внутреннюю обкладку двойного слоя, а ионы Cl' образуют его внешнюю обкладку, так что получается мицелла

$$\left\{ [Fe(OH)_3]_n \, Fe_m^{\cdots}, 3mCl' \right\}$$

Величины n и m в большинстве случаев нам не известны, но несомненно, что m уменьшается по мере диализации коллоида, так как адсорбированный стабилизатор постепенно вымывается диализом. Очень приближенные значения n и m

мы можем получить из данных Дюкло. В круглых числах они будут следующие:

по мере диализа

$$\{ [Fe(OH)_3]_{222}\ Fe_8^{\cdots}, 24Cl' \}$$
$$\{ [Fe(OH)_3]_{222}\ Fe_4^{\cdots}, 12Cl' \}$$
$$\{ [Fe(OH)_3]_{222}\ Fe_2^{\cdots}, 6Cl' \}$$
$$\{ [Fe(OH)_3]_{222}\ Fe^{\cdots}, 3Cl' \}$$

Из этих данных мы конечно не должны делать вывода, что коллоидные мицеллы имеют именно этот состав. Числа n и m не имеют абсолютных значений, а указывают лишь на отношения между числом молекул $Fe(OH)_3$ в частице и числом молекул адсорбированного ею сольватизатора. Если мы припомним, что по Гевесси, заряд частицы в 10 $\mu\mu$ должен равняться 120 (стр. 144), а в наших данных, частица наиболее богатая сольватизатором (заряженная до максимума) имеет всего 24 заряда, то вероятная «формула» мицеллы будет

$$\left\{ [Fe(OH)_3]_{1110}\ \overset{\cdots}{Fe}_{40}, 120Cl' \right\}$$

Но повторяем, что формулы эти мы должны рассматривать лишь, как весьма отдаленное приближение к истине. Однако, некоторое наглядное представление о структуре мицеллы они все же дают.

Второй случай пептизации (повидимому более частый) это тот, когда сольватизатор образуется вследствие химической реакции между диспергируемым гелем и прибавляемым диспергатором. Примером может служить получение того же самого коллоидного раствора гидрата окиси железа при пептизации геля $Fe(OH)_3$ соляной кислотой. Первая стадия процесса состоит в том, что соляная кислота (прибавляемая обычно в количество $^1/_{500}$ – $^1/_{100}$-й части от того, которое могло бы перевести весь имеющийся гель в раствор $FeCl_3$), переводит часть гидрата окиси в истинно растворенное состояние, образуя из него $FeCl_3$, а это последнее соединение служит уже в качестве сольватизатора. Таким образом процесс «посредственной» пептизации выразится следующими уравнениями:

$$Fe(OH)_3 + 3HCl \longrightarrow FeCl_3 + 3H_2O$$
$$[Fe(OH)_3]_n + m\ FeCl_3 \longrightarrow \left\{ [Fe(OH)_3]_n\ \overset{\cdots}{Fe}_m, 3mCl' \right\}$$

Более сложные случаи «амфотерной» пептизации геля оловянной кислоты основаниями и кислотами, разобраны

Зигмонди в его книге «*Kolloidchemie*». Этот исследователь уже давно пришел к той схеме пептизации, которую развиваем здесь и мы, с тою лишь разницей, что он говорит не об адсорбции «сольватизатора», а об адсорбции стабилизирующих ионов, и не об «индуцированной растворимости», а о сообщенном частицам заряде (которому, очевидно, он и приписывает диспергирующее действие). Так как максимум «индуцированной растворимости» в силу природы вещей совпадает с максимумом «индуцированного» заряда, то формально обе схемы абсолютно тождественны. Разница начинается лишь тогда, когда мы ту же схему распространяем и на диспергацию электрически нейтральных золей, чего, конечно нельзя сделать, если диспергирующую силу приписывать электрическому заряду.

Вопрос о том, могут ли быть пептизируемы вещества, состоящие из компактных крупно-дисперсных кристалликов, не может считаться окончательно разрешенным. Теоретически едва ли мыслим процесс разрушения кристаллической решетки, доходящий до отдельных комплексов, а не до отдельных молекул. Поэтому Кольшюттер [1]) совершенно прав, предполагая здесь комбинацию растворения с конденсацией. Во всех таких случаях вероятно образуется сначала истинный раствор, а из него уже конденсируется нерастворимое соединение и дает коллоидную фазу. Но повторяем, что бесспорных, экспериментально доказанных, случаев такой пептизации мы не имеем.

Обращаясь теперь к пептизации электронейтральных коллоидов, мы входим в область почти совершенно не изученную, что, впрочем, вполне понятно. Изучение химии пептизации есть, в сущности, изучение химии сольватизаторов. При современном состоянии наших коллоидных знаний мы можем ограничиваться лишь качественным анализом сольватизатора, притом имея в виду, что количества анализируемого вещества очень малы. Такой качественный анализ мы умеем производить только в электролитах, вещества же электронейтральные, как, напр., все органические соединения, особенно в тех ничтожных количествах, в которых они присутствуют в сольватизаторах, не поддаются методам быстрого и точного качественного анализа. Понятно, поэтому, что более или менее определенную картину пептизации электронейтральных коллоидов мы можем составить себе только в том случае, когда процесс этот сопровождается образованием коллоидных ионов. Примером может служить пептизация белков основаниями, кислотами и нейтральными солями. Молекула белка, как известно, обладает амфотерным характером; в ней

[1]) V. Kohlschütter «Die Erscheinungsformen der Materie» стр. 183 (1917).

имеются основные амидные и кислотные карбоксильные группы. Следовательно и со щелочами и с кислотами молекула белка может давать солеобразные ионизированные соединения по схеме:

$$R\begin{cases}NH_2^{\cdot}\\COOH\end{cases}, Cl' \text{ или } R\begin{cases}NH_2\\COO'\end{cases}, Na^{\cdot}$$

Поэтому, когда мы прибавляем к белку небольшое количество кислоты или основания, то образуются истинно растворенные белковые ионы, которые мы для краткости можем обозначить, как

$$Alb^{\cdot}, Cl' \text{ и } Alb', Na^{\cdot}$$

Эти ионы и функционируют уже в качестве сольватизаторов, адсорбируясь поверхностью незаряженных коллоидных частиц, которые мы можем для краткости обозначить через *Eiw*. Таким образом мицеллы, образующиеся при кислой и щелочной пептизации белка, будут иметь такую структуру:

$$1)\left\{[Eiw].\ Alb_m\ ,\ m\,Cl'\right\} \text{ и } 2)\left\{[Eiw].\ Alb'_m\ ,\ mNa^{\cdot}\right\}$$

Если пептизация производится нейтральной солью (*NaCl*, *HCl* и т. п.), то ее мы можем мыслить себе или адсорбционно. или химически. В первом случае сама соль является сольватизатором, адсорбируясь, как таковая, поверхностью частицы, при чем один из ее ионов составляет внутреннюю, а другой внешнюю обкладку двойного электрического слоя.

$$\left\{[Eiw].\ Na^{\cdot}_m\ ,\ mCl'\right\}$$

Во втором случае мы, вместе с Гарди [1]), можем мыслить себе образование комплексной соли по типу

$$2NH_3 + MeCl \longrightarrow Me(NH_3)_2 + Cl' \text{ [2])}$$

Поставив молекулу белка (напр. глобулина, *Gl*), на место молекул аммиака, получим образование комплексного иона, содержащего белковый остаток

$$Gl + MeCl \longrightarrow MeGl^{\cdot} + Cl'$$

---

[1]) Hardy. Journ. of physiol **33** 251 (1905) Proc. Roy Soc. **79** (13) 413 (1907).

[2]) Ме—обозначает здесь ион одновалентного металла.

Это новое соединение и является сольватизатором. Поэтому мицеллу мы должны изобразить таким образом:

$$\left\{ [Eiw]\,(McGl)_m^{\cdot},\ mCl' \right\}$$

Исходя из той основной идеи, что стабилизация пентизируемых частиц обусловливается, в конечном счете, не зарядом, а индуцированной растворимостью, т. е. аттракцией сольватизатора к частицам коллоида, с одной стороны, и к дисперсионной среде, с другой, мы можем перенести всю вышеизложенную схему электролитной пептизации и на пептизацию электронейтральную, т. е., на самостоятельное растворение лиофильных коллоидов в дисперсионной среде. Что такое растворение лиофильных коллоидов? Большинство исследователей склонны видеть в этом процессе обычное растворение, не доходящее лишь до молекулярного раздробления вещества. Иными словами они представляют себе раствор лиофильного коллоида, как обычный раствор, в котором растворенное вещество в высокой степени ассоциировано (полимеризировано). Мы уже несколько раз указывали на нерациональность такого представления. Если бы раствор лиофильного коллоида действительно представлял из себя такую высоко ассоциированную систему, он обнаружил бы лишь кинетические свойства коллоида и никаких других, т. е. был бы истинным высокомолекулярным раствором. С такими системами мы уже встречались (органоаммонийные соли Вальдена) и к коллоидам причислить их не могли. Системы же лиофильные показывают не только кинетические свойства, соответствующие их степени дисперсности, но и весь комплекс агрегативных и поверхностных свойств, поэтому такие системы мы должны трактовать, как «истинные» коллоиды, т. е. системы с индуцированной растворимостью частиц, которые без участия сольватизатора не растворимы. Это значит, что растворение лиофильного золя есть процесс пептизации, в котором (химическим) пептизатором, или диспергатором является вещество дисперсионной среды. Какова природа сольватизатора, мы сейчас сказать с уверенностью не можем, но общий ход сольватизации мы могли бы представить себе следующими двумя способами. Коагулят или гель лиофильного коллоида состоит (точно так же, как и лиофобного) из частиц, уже достаточно высокой степени дисперсности, которым не достает только сольватизатора, чтобы быть диспергированными.

Под действием воды вещество лиофильного коллоида испытывает гидролиз, по схеме:

$$LM + HOH \rightleftarrows LH + MOH$$ [1])

[1]) Символом LM мы изображаем сложную молекулу лиофильного вещества, распадающегося под действием воды на часть L и часть M; L соединяется с H, а M с OH.

Продукты гидролиза могут быть ионизированы, но могут быть и не ионизированы. Если один из продуктов (напр. LH) растворим в воде, то он является сольватизатором для частиц коллоида, не подвергшихся еще гидролизу. Поэтому, в результате, мы имеем электронейтральные мицеллы, (K обозначает частицу коллоида)

$$\left\{ (K).m(LH) \right\}$$

или, если мы частицу коллоида изобразим как комплекс, состоящий из n—числа его молекул LM, то

$$\left\{ (LM)_n\ m(LH) \right\}$$

Эта схема пептизации наиболее близко, вероятно, передает процесс растворения желатины, агар-агара и т. п. коллоидов. Другая возможность образования лиофильного золя состоит в том, что вещество коллоида в первый момент дает истинный молекулярно дисперсный раствор, но сейчас же происходит ассоциация или полимеризация молекул по схеме

$$xK \rightleftarrows K_x$$

Продукт полимеризации в данном случае, в противоположность случаю, исследованному Вальденом (с органозамещенными аммониевыми солями), **нерастворим** в дисперсионной среде, поэтому система делается многофазной, и полимерные частицы являются коллоидными частицами. Если x достаточно велико, то K_x (т. е. продукт ассоциации) сам по себе может играть роль частицы. Если же x мало 2, 3 или 4), (что гораздо вероятнее), но образовавшийся полимер Kx нерастворим в данной среде, он будет агрегироваться в коллоидную частицу, состоящую из n—числа полимерных молекул, т.е. образовывать комплекс $(K_x)_n$. Такие образовавшиеся нерастворимые комплексы должны были бы неминуемо агрегироваться дальше и выпасть из раствора, если бы в нем не имелось сольватизатора в виде еще не полимеризованных молекул коллоидного вещества, истинно растворимых в дисперсионной среде. Адсорбируясь на поверхности образовавшихся полимерных и нерастворимых частиц, они образуют устойчивые мицеллы [1]).

$$\left\{ (K_x)_n.\ m.K \right\}$$

[1]) Эта схема аналогична той, которую мы привели разбирая фотоконденсацию бромистого винила (стр. 263). Разница лишь в том, что здесь полимеризация вызывается самим растворителем.

Эта схема, повидимому, чрезвычайно часто осуществляется в лиофильных золях. Целый ряд красителей, мыла и т. п. дают с водою системы смешанной дисперсности (полидисперсные системы), в которых всегда наблюдается присутствие истинно растворенной молекулярнодисперсной части коллоида. Такие полидисперсные лиофильные системы заслуживают особого внимания в том смысле, что они-то, как раз, и служили отправным пунктом всех доказательств непрерывности и постепенности перехода от коллоидов к истинным растворам. Мы видим, что хотя такой переход практически осуществим (напр., при повышении температуры или понижении концентрации коллоида), характерные различия между коллоидом и истинным раствором. этим не уничтожаются, потому что переход системы из коллоидной степени дисперсности в истинный раствор совершается не простым дроблением частицы, а химическим превращением **нерастворимого** полимера в **растворимое** мономолекулярное соединение.

Электрические способы раздробления. В 1898 году Бредигом[1]) был открыт новый способ получения металлических гидрозолей. Диспергация достигалась в нем образованием под водою вольтовой дуги постоянного тока между электродами из распыляемого металла. Таким образом Бредиг мог получать коллоидные растворы золота, серебра и платины. Для золота получались лучшие результаты, если в качестве дисперсионной среды употреблялся 0,001—нормальный раствор едкого натра. Чтобы получить достаточно устойчивые

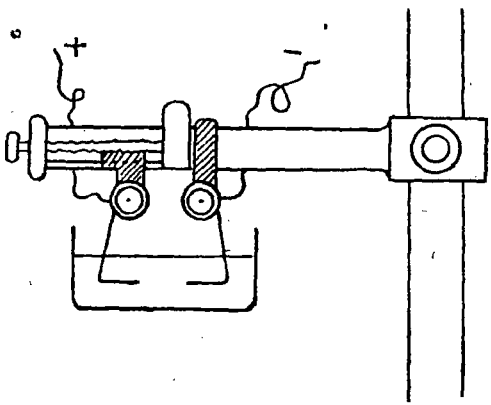

рис. 53.

золи, нужно все время охлаждать сосуд, в котором производится электрическая диспергация. Из большого числа различных конструкций мы приводим здесь схематический рисунок (53) аппарата, сконструированного Во. Оствальдом. Весь

1) Bredig. Ztschr. f. Elektr. Ch. 4 514 (1898) а также «Anorganische Fermente» Leipzig 1901.

аппарат может быть прикреплен на штативе, а расстояние между электродами регулируется микрометрическим винтом. Теория процесса остается и до сих пор недостаточно выясненной. Несомненно здесь должно происходить парообразование распыляемого металла в пламени вольтовой дуги, так что в конце концов мы имеем здесь процесс не только диспергации, но и конденсации. Однако, то обстоятельство, что уменьшается в весе только катод, говорит за возможность и непосредственного катодного распыления. Способ Бредига не мог быть распространен на получение коллоидных систем в органических жидкостях, так как около вольтовой дуги происходит обугливание органического вещества, и в результате получается не органозоль металла, а органозоль углерода.

В 1905 году[1]) Сведбергом был создан новый метод электрического распыления. Он воспользовался для этого колебательным разрядом конденсированной искры большого напряжения. Схема расположения приборов дана на рис. 54.

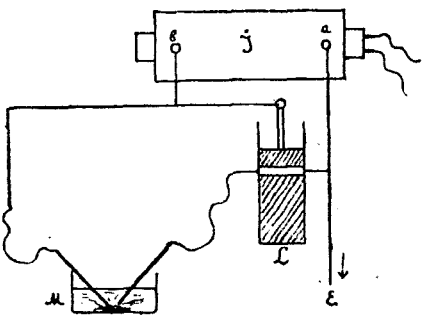

рис. 54.

В цепь, идущую от второй обмотки индуктора J, включен параллельно конденсатор, одна из обкладок которого соединена с землей. Распыление производится или искрой, перескакивающей между двумя электродами из распыляемого металла, или целым рядом искр между отдельными кусочками металлического порошка, лежащего на дне сосуда. В этом случае электроды могут быть сделаны и из всякого другого нераспыляемого металла (напр., алюминия). Метод Сведберта дает прекрасные результаты, как в воде, так и в целом ряде органических жидкостей. В этом методе, мы, очевидно, имеем дело с настоящим диспергационным процессом.

О различных вариациях электрических методов, предложенных другими исследователями и не нашедших себе широкого применения, мы здесь говорить не будем. Все электрические методы интересны в том отношении, что получающиеся системы как будто должны быть двухкомпонентны,

[1]) Svedberg. Ber. d. D. Ch. Ges. 38 3616 (1905) 38 1705 (1906) и др. работы.

т. е. не содержать сольватизатора. Однако это не так. Физические условия распыления металла таковы, что здесь, даже и у благородных металлов всегда возможно ожидать образование окислов, что и подтверждается прямым анализом [1]), а кроме того, электропроводностью и величиною электрического заряда. Таким образом и эти очень «чистые» золи в конце концов оказываются типичными «трехкомпонентными» системами с «индуцированной растворимостью».

Способ механического раздробления. Этот способ имеет исторический и практический интерес. Прежде всего им хотели воспользоваться, чтобы доказать непрерывность перехода от суспензий к истинным растворам через область коллоидов. Впервые фон-Веймарн [2]) высказал мысль, что должно быть возможно простым растиранием в ступке так измельчить любое нерастворимое вещество, чтобы оно, распределившись в воде, дало коллоидную систему. С нашей точки зрения это должно быть не возможно, если только при измельчении вещества не произойдет химического взаимодействия его с водою и не образуются сольватизаторы. Идею фон-Веймарна пытался осуществить А. Штейн [3]) и получил действительно коллоидные системы из целого ряда нерастворимых веществ в различных жидкостях. Как будто фон-Веймарн оказался прав. Однако нужно заметить, что растирание испытуемых веществ происходило в ступке с примесью индифферентных субстанций (для лучшего измельчания!) растворимых в данной дисперсионной среде (мочевина, хлорал-гидрат, молочный сахар и т. д.). Ясно, что растворы этих субстанций и функционировали, как сольватизаторы. С другой стороны, вполне возможно, что некоторые из раздробляемых веществ, доходя до высокой степени дисперсности делались настолько активными, по отношению к воде, что реагировали с нею с образованием новых сольватизирующих компонентов. Что это действительно может иметь место, ясно из работы Вегелина [4]), который пытался получить гидрозоли различных веществ растиранием их с чистой водою или самих по себе. Опыт показал, что отношение различных соединений к механическому дроблению совершенно индивидуально. Некоторые, как напр., кремний, сурьма и окислы вольфрама, титана, молибдена и ванадия распределялись в воде несомненно коллоидно, другие же, как напр., графит, сера, теллур, селен, безводный $CrCl_3$ и окислы металлов—меди, железа, кобальта, цин-

---

[1]) Bredig. «Anorganische Fermente» стр. 31.

[2]) von Weimarn. Kolld. Ztschr **2** 234 (1908)

[3]) Штейн. Ж.Р.Ф.Х.О. **45** 2074 (1913).

[4]) Wegelin. Kolld Ztschr **14** 65 (1914).

ка и свинца (перекись) дали отрицательный результат. Определенное химическое поведение вещества по отношению к воде здесь несомненно, а на гидрозоле пятиокиси ванадия оно было констатировано и самим Вегелиином. Так что о действительном «механическом» способе диспергации говорить не приходится.

В последнее время, в Германии, обратила на себя всеобщее внимание «коллоидная мельница» Плаузона[1]), представляющая из себя очень быстро вращающуюся ударную мельницу, герметически закрытую, в которую помещают воду, раздробляемое твердое вещество и некоторое количество стабилизатора (т. е. сольватизатора). Практически этот аппарат нашел себе широкое применение, так как он дает нам возможность быстро и в больших количествах получать из очень многих нерастворимых веществ устойчивые (благодаря сольватизатору) раздробленные системы, степень дисперсности которых, хотя и ниже коллоидной, но все же весьма высока.

ПЕРЕХОДНЫЕ СИСТЕМЫ И СИСТЕМЫ С НЕЖИДКОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДОЙ.

Переходные системы, критическая опалесценция в жидкостях. Если мы будем подразумевать под переходными системами такие полидисперсные системы, в которых рядом с коллоиднодисперсной частью имеется и молекулярнодисперсная, то мы уже о них имели случай говорить. Такие системы встречаются в действительности очень часто и с нашей точки зрения должны рассматриваться, как особый случай взаимодействия между ультрамикроскопической (коллоидной) фазой и гомогенным, истинным раствором. Коллоидная фаза является полимерным продуктом истинно растворенного вещества, нерастворимым в дисперсионной среде, но получившим от истинно растворенной части индуцированную растворимость. Таким образом эти переходные системы не являются в том смысле переходными, который им хотят придать. Однако мы должны упомянуть об одной теоретически мыслимой интерпретации некоторых коллоидных систем, которая характеризует эти системы действительно, как переходные, или вернее, как ложно-коллоидные системы. Если мы имеем вещество очень сложного состава, имеющее в своей молекуле всего одну или две кислотных группы (например сульфогруппы в некоторых красителях), то истинно растворенный ион такой молекулы будет иметь не только кинетические, но и многие другие свойства, чрезвычайно напоминающие коллоид. Так, напр.,

---

[1]) Plauson. Chem. Ztg. **44** 553 (1920).

для осаждения 100 кб. см. 0,7% раствора бензопурпурина потребуется всего 0,07 гр. *HCl* соответственно уравнению.

$$(C_{34}H_{24}O_6N_6S_2)'',2Na^{\cdot} + 2H^{\cdot}Cl' \rightarrow (C_{34}H_{24}O_6N_6S_2) + 2Na^{\cdot}, Cl'$$

Весовые отношения между количеством осаждаемого вещества и количеством агента, необходимым для его осаждения, чрезвычайно близки к отношениям, наблюдаемым при коллоидной коагуляции, а если мы предположим, что молекулы бензопурпурина конденсируются или полимеризуются в более сложный комплекс, у которого имеется лишь одна сульфогруппа, придающая ему характер истинно-растворенного иона, то такой истинно-растворенный ион, не только по осмотическому давлению или диффузии, но и по всем реакциям осаждения будет неотличим от коллоидной частицы. Поэтому, если только такая система реально существует, мы поступили бы вполне рационально, назвав ее переходной системой. И все-таки и для этой псевдоколлоидной системы существует экспериментальная возможность доказать ее качественное различие от истинно коллоидных систем. Если наша система действительно состоит из очень крупных истинно-растворенных ионов, с одним или двумя зарядами, то скорость их переноса должна быть значительно меньше, чем скорость электрофореза коллоидных частиц одинаковых с ними размеров, ибо нормальная коллоидная частица насыщена зарядами (которых по Гевесси должно быть у нее около ста пятидесяти), а такой же величины ион не может принять на свою поверхность зарядов больше, чем то соответствует его химической индивидуальности. Следовательно и в такой специально придуманной нами очень искусственной системе мы имеем критерий для отличия истинно-растворенного от истинно-коллоидного состояния (см. стр. 346).

Скажем еще несколько слов о явлении так назыв. «критической опалесценции», которое мы также мо-

---

[1]) Все эти отношения прекрасно иллюстрируются на растворах мыла (см. стр. 227), которые как раз принадлежат к «сомнительным» системам. Однако электропроводность этих растворов, исследованная Mc. Bain'ом и Salmon'ом (Proc. Roy. Soc. London. 97 A. 44. 1920), в области высоких концентраций с несомненностью указывает на коллоидную, а не истинно-растворенную структуру этих растворов.

Нужно однако заметить, что, еслибы в очень сложной молекуле существовала одна электронейтральная группа, которая обусловливала бы собою истинную растворимость всей молекулы, то поведение такой истинно-растворимой частицы невозможно было бы отличить от поведения частицы коллоидной, снабженной сольватизатором. Однако весьма сомнительно, чтобы такая искусственно сконструированная молекула соответствовала какому нибудь реальному случаю.

жем причислить до некоторой степени к явлениям переходного характера. Для многих пар несмешивающихся между собою жидкостей существует такая «критическая» температура, при которой жидкости эти начинают смешиваться в любых пропорциях. Значит за пределами этой температуры мениск, разделяющий обе жидкости, исчезает, и мы получаем однородную систему. В 1884 году Гетрн[1]) заметил, что такая однородная система в пределах нескольких градусов лежащих около критической температуры, показывает типичную опалесценцию, характерную для мутных сред. Эта опалесценция была названа «критической опалесценцией» и послужила предметом многочисленных и обширных исследований. Явление интересно с коллоидной точки зрения, во-первых, потому, что сильная опалесценция системы дает нам основание предполагать существование в ней раздробленных частиц коллоидной степени дисперсности, и во-вторых, оттого, что внутреннее трение таких опалесцирующих систем имеет необычайно высокий температурный коэффициент, т. е., почти так же сильно изменяется с температурой, как внутреннее трение многих лиофильных коллоидов. Специально с этой, коллоидной, точки зрения явление исследовалось Фридлендером[2]), Лепковским[3]) и Во. Оствальдом[4]). Однако, окончательно решенным вопрос считаться не может. Если бы перед нами имелась обычная коллоидная система, как полагают Во. Оствальд и, повидимому Зигмонди[5]), то она представляла бы, как будто первый случай коллоидной, вполне устойчивой системы не имеющей сольватизатора. Но, во-первых, кроме оптических свойств и внутреннего трения никаких других свойств, совпадающих с коллоидами у этих систем неизвестно, и во-вторых, представление о существовании в критической системе устойчивых частиц (капелек) ультрамикроскопических размеров, защищаемое Доннаном встречает, как показали Смолуховский[6]) и Кизом[7]), большие теоретические трудности и приводит к выводам не согласным с опытом. Поэтому Смолуховский совсем отвергает образование капелек, а об'ясняет эффект опалесценции появлением временных уплотнений в различных пунктах системы. Нам кажется такой вывод необязательным, тем более,

---

[1]) Guthrie Phil. Mag. (5) **18** 495 (1894).

[2]) Friedländer Ztschr. f. phsk. Ch. **88** 385 (1901)

[3]) Lepkowsky там же **75** 608 (1910).

[4]) Wo. Ostwald. Ann. d. Phys. (4) **36** 848 (1911).

[5]) Zsigmondy Ztschr. f. angw. Ch. **35** 449 (1922), где для частиц таких критических систем Зигмонди предлагает новый термин «вациллоны».

[6]) Smoluchowsky Ann. d. Phys. (4) **25** 205 (1908).

[7]) Keesom там же **35** 591 (1911)

ногие экспериментальные факты говорят за существование капелек в «критических системах». Однако, весь вопрос значительно упрощается, если мы сделаем допущение, что капельки, точно так же как и уплотнения Смолуховского все время появляются и исчезают в разных местах системы. При этом, более чем вероятном, допущении, положение Доннана может быть обработано математически на основах теории Смолуховского и приводит к выводам, вполне согласующимся с опытом. Если же дело действительно обстоит так, то вопрос о стабильности такой системы, в которой частички все время образуются и исчезают, и о коллоидном или кристаллоидном характере этой системы сам собою отпадает. В критической опалесценции мы, по всей вероятности, имеем совершенно самостоятельное явление, некоторыми своими сторонами напоминающее коллоидные системы, но по всем остальным своим свойствам и по своей природе к ним не относящееся.

Системы с нежидкой дисперсионной средой. Исходя из представления о коллоидах, как системах вполне и однозначно характеризующихся их определенной степенью дисперсности, мы логически будем принуждены распространить понятие коллоида на системы со всякой дисперсионной средой: с твердой, жидкой и газообразной, лишь бы эти системы имели размеры частиц, лежащие между 10 и 100$\mu\mu$. Однако, такое расширение понятия коллоида и более или менее равномерная научная обработка всех систем коллоидной степени дисперсности, без различия аггрегатного состояния дисперсионной среды, не удавалась до сих пор ни одному из последователей дисперсиодологической точки зрения на коллоиды, а большинство из них и не пытались этого делать, ограничиваясь водными коллоидными системами. Единственную и в то же время удачную попытку распространить некоторые наши коллоидные представления в область систем иной аггрегатной формы мы встречаем у ученого, которого мы как раз не можем причислить к определенным последователям дисперсоидологической теории, у Фрейндлиха, в его во всех отношениях замечательной книге «*Kapillarchemie*». В нашем небольшом очерке физико-химических основ коллоидной науки, раздробленные системы с нежидкой дисперсионной средой не могут найти себе места, во-первых, потому, что этого не разрешает размер нашей книги, а, во-вторых, и оттого, что нашей задачей было осветить вопросы касающиеся коллоидной системы, со всем комплексом характерных для нее свойств. Этого комплекса свойств мы, конечно, не сможем найти полностью в системах с газовой дисперсионной средой. Что касается свойств кинетических, то они, как мы знаем,

одинаковы для всех раздробленных систем одной и той же степени дисперсности. (с учетом, конечно, внутреннего трения среды). Но условия аггрегативной устойчивости у газовых[1]) и у жидкостных систем могут чрезвычайно сильно разниться друг от друга. К сожалению, для газовой среды, мы очень мало что знаем об этих условиях. Очень интересное исследование Кольшюттера и Эдерса[2]) касается не столько вопроса об аггрегативной устойчивости газо-дисперсных систем, сколько вопроса о получении систем определенной степени дисперсности, т. е., о скорости кристаллизации. Не вдаваясь в дальнейшее обсуждение проблемы, мы заметим только, что теория аггрегативной устойчивости, базирующаяся на отталкивании одноименно-заряженных частиц, неприемлемая для жидкостно-дисперсных систем, может оказаться приемлемой в той или иной форме в системах газо-дисперсных, потому что заряженные частицы, распределенные в газе, гораздо более походят на ионы электролита, нежели на коллоидные мицеллы. Насколько это предположение действительно оправдывается на опыте, об этом мы сейчас сказать ничего не можем, по недостатку наших сведений в этой области. Однако, если газодисперсные системы для нас являются настоящей *terra incognita*, то из всего предыдущего изложения с достаточной ясностью вытекает, какое огромное количество проблем, касающихся чисто коллоидных явлений и в жидкой среде, только затронуто наукой и ждет своего разрешения. Несомненно, что наиболее подробно изучены физические свойства и превращения коллоидных систем, а коллоидная химия, занимающая очень маленькое и скромное место в двойном электрическом слое, на поверхности частицы, совсем еще не изучена. А между тем, знание этой химии, (которую правильно было бы назвать «химией сольватизатора»), обусловливает правильную интерпретацию и всех тех физических явлений, которые составляют весь остов и всю структуру коллоидного поведения системы. Таким образом, рядом с уже разрабатывающимися, но еще очень далекими от своего разрешения, чисто **физическими** проблемами, встает новая, **химическая** проблема — **проблема сольватизатора**, его превращений и его индивидуальных свойств.

---

[1]) Называя системы газовыми или просто газами, мы делаем это лишь для сокращения, везде подразумевая газовое состояние только для дисперсионной среды. Дисперсная фаза может являться и в других аггрегатных состояниях.

[2]) Kohlschütter u. Ehlers. Ztschr. f. Elektr. **18** 373 (1912).

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

Альми, Механическая деформация коллоидов (155)
Андерсон, Гидратация и дегидратация студней (182)
Анри, Астабилизация (сенсибилизация) лиофобных коллоидов лиофильными (221)
Анри и Майер, Действие радиоактивных веществ на коллоиды (216)
Арис, Гистерезис при изменении величины внутреннего трения лиофильных золей (233)
Ауэрбах, Диссолюция (диспергация) (212)

Бахман, Структура студней (180)
Беххольд, Ультрафильтрация (150—151). Критика теорий отека и нефрита М. Фишера (241 прим.)
Биллиттер, Коагуляция и изоэлектрический пункт (208)
Бильтц, Осмотическое давление растворов желатины (86). Приготовление золей диализом нитратов (267)
Блэк, см. *Уитнэй*
Бреди, Каталитическое действие коллоидов (137 и др.). Электрический метод получения коллоидов (275)
Бросса, см. *Фрейндлих*
Броун, Движение частиц (45)
Брунс, Кристаллизация SiO_2 из золя (179)
Брюн, см. *Лобри де Брюн*
Брэгги, (отец и сын), Рентгеноспектрография кристаллов (76)
Бючли, Структура *студней* (180)

Вавилов и Левшин, Поляризация света флуоресценции (63)—то же и внутреннее трение (161)
Вальден, Электропроводность и внутреннее трение (161). Ассоциация жидкостей (164). Таблица молекулярных весов коллоидов и замещенных аммонийных солей (250). Тетраамиламмоний-иодид, его коллоидные и кристаллоидные свойства (251 примеч.)
Вейгерт, Поляризация света флуоресценции (63)
Веймарн-фон, Кристаллическое и аморфное состояние (79). Коагуляция через перекристаллизацию (216). Теория получения всякого вещества в коллоидной степени дисперсности (264). Механический способ получения коллоидов (277)
Вудстра, см. *Иориссен*

Габер, Рентгеноспектрография золей и осадков (176)
Ганн, Коогуляция и внутреннее трение (219 примеч.)
Ганс, Теория окраски золотых золей (172)
Ганч, Теория индикаторов (174)
Гарди, Изоэлектрический пункт (206). Пептизация казеина (272)
Гарриес, Глиоксаль (252)
Гаррис, см. *Доннан*
Гашек, Внутреннее трение лиофильных золей (158)
Гевесси, Заряды ионов и коллоидной частицы (144)
Гейнц, Отклонения от правила *Шульце* (206)
Гебер и Гордон, Высаливание лиофильных коллоидов (212)
Герцог, Р. Определение молекулярного веса по диффузии (44)
Герцог Р. и Янке, Рентгеноспектрография целлулозы (176)
Гётри, Критическая опалесценция (279)
Гордон, см. *Гебер*
Гортнер и Гофманн, Студень дибензоил-l-лейцина (240)
Гофманн см. *Гортнер*

Дёльтер, Действие радиоактивных веществ на коллоиды (216)
Доннан, Теория осмотического давления коллоидных и кристаллоидных ионов (238). Гидролиз солей и их диализ (267). Критическая опалесценция (280)
Доннан и Гаррис, Проверка теории осмотического давления Доннана (240)
Думанский, Электропроводность лиофильных коллоидов (161)
Дюкло, Осмотическое давление (89). Электропроводность коллоидов (147). Мицелла (256). Состав мицеллы гидрата окиси железа (270)
Дэбай, Рентгеноспектрограммы кристаллов (75)

Егер, Кинетическая теория осмотического давления (37)
Еллинек, то-же (37)

Зедди, Проверка теории броуновского движения (46)
Зигмонди, (Жигмонди). Ультрамикроскоп (28). Ультрамикроскоп и гетерогенность коллоидов (70). Номенклатура коллоидных частиц (73). Цвет коллоидных растворов (172). Влияние сближения частиц (178). Структура студней (180). Кинетика коогуляции (187). Коагуляция при встряхивании (219). Защитное действие лиофильных коллоидов (221). Золотое число (222). Кассиев пурпур (223). Место коллоидов среди дисперсных систем (246). Мицелла (256). Скорости образования зародышей и рост кристаллов (265). Зародышевый способ приготовления серебряных золей (266). Критическая опалесценция. «Вациллоны» (280)

Ильин Б. В. Адсорбция (256 примеч.)
Иннс-Мак, см. *Мак-Инне*
Иориссен и Вудстра, Действие радиоактивных веществ на коллоиды (216)

Кассуто, Коллоидные теории (254)
Кантони, Об'яснение броуновского движения (45)
Кату, Давление набухания и упругость пара (185)
Квинке, Об'яснение броуновского движения (45)
Кён, Аппарат для электрофореза (145)
Киропулос, Рентгено-спектрограммы (176)
Клапейрон, Газовое уравнение (34)
Клаузиус, Молекулярно-кинетическая теория (30)
Коберт, Адсорбция метилен. синей цикламином (228)
Кольшюттер, Диспергация (пептизация) компактных частиц (371)
Кольшюттер и Элерс, Конденсация паров и степень дисперсности твердой фазы (282)
Крёниг, Молекулярно-кинетическая теория (30)
Круйт, Внутреннее трение и электрический заряд золей (230) Молекулярно-дисперсная и истинно-растворенная система (249)
Кэзом (*Кизом*), Критическая опалесценция (280)

Ланглюр, Молекулы —диполи (128 и 226)
Лауэ, Исследование X-лучей кристаллами (76)
Лизеганг, Ритмическое осаждение (187)
Линдер, см. *Пиктон и Линдер*
Липпман, Электро-капиллярные явления (126)
Лобри де Брюн, Опалесценция растворов (27)
Лобри де Брюн и ван Калькар. Центрофугирование растворов (217 прим.)
Лоттермозер, Галоидо-серебряные золи (267—268)
Лоттермозер и Майер, Защитное действие лиофильных коллоидов (221)
Лоттермозер и Маффия, Ультрафильтрация и адсорбция электролитов (228)

Майер и Анри, см. *Анри*
Майер и Лоттермозер, см. *Лоттермозер*
Мак-Инне, Теория коллоидного катализа (137)
Максвелл, Квадратичная и арифметич. средняя скорость (32). Время релаксации (154)
Мальфитано, Ультрафильтрация (89)
Мартин и Шик, см. *Шик*
Мейснер, Поверхностное натяжение твердого тела (111)
Мекленбург, Первичные и вторичные частицы (177). Пептизация и результирующая степень дисперсности (269)
Меткальф, Твердые пленки (124)
Ми, Теория окраски золотых золей (172 и 174)
Михаэлис, Высаливание и изоэлектрический пункт (214)
Мюллер, Теории коллоидов (254)

Наумов, Практич. введение в химию неорг. коллоидов (73). Реакция формалинового способа получения Au-золя (263)

Нейссер и Фридеманн, Астабилизация (сенсибилизация) лиофобных коллоидов лиофильными (224)
Нернст, Диффузия электролитов (93). Электро-осмотическая теория (127)
Нордлунд, Получение Hg-золей конденсацией ртутного пара (268)

Оннес, (Onnes Kammerlingh), Критическая опалесценция (171 прим.)
Осборн, Адсорбция $HgCl_2$ казеинатом кальция (228)
Оствальд Во., Удельная поверхность (98). Диссолюция (165 и 212). Теория индикаторов (173). Набухание в золях и осмотическое давление (186). Рубиновое число (222). Дисперсоидологическая теория (245). Аппарат для синтеза коллоидов по Брэдигу (275). Критическая опалесценция (280)

Пааль, Каталитические действия палладиевых золей (138). Защищенные коллоиды (224)
Паули, Внутреннее трение и гидратация (230). Идеально диализованный белок (215,232)
Паули и Фернау, см. *Фернау*
Перрен, Проверка теории броуновского движения (47). Проверка гипсометрической формулы на суспензиях (53)
Песков, Барофорез (151). Лиотропные ряды катионов (214 прим.). Сенсибилизация фото-коагуляции (217). Астабилизация (226). Диссолюция (241—243). Фото-полимеризация винил-бромида (263)
Пиктон и Линдер, Взаимная коагуляция коллоидов (209)
Плаузон, Коллоидная мельница (278)

Рамсден, Твердые пленки (123)
Рейгер, Механическая деформация лиофильных коллоидов (156)
Рейнганум, Диаметр молекулы и молекулярный об'ем (85)
Ренар, Об'яснение броуновского движения (45)
Реньо, то же (45)
Рингер, Желатинизация казеината кальция при нагревании (215)
Рэлей, Интенсивность светорассеяния мутной средой (25)

Сведберг, Проверка теории броуновского движения (46). Независимость броуновского движения от заряда (145). Наблюдение электрофореза под ультрамикроскопом (146). Органозоли и их устойчивость (198). Электрический метод получения коллоидов (276)
Сёрензен, Высаливание лиофильных коллоидов (212). Действие кислот и оснований на белки (232)
Смолуховский, Диффузия и хаотическое движение частиц (39). Теория броуновского движения (46). Кинетика быстрой коагуляции (187—195). Медленная коагуляция (196). Внутреннее трение и заряд частицы (230). Критическая опалесценция (280)
Спринг, Опалесценция истинных растворов (27). Взаимная коагуляция коллоидов (209)

Тамман, Понятие аморфного тела (79—81)
Тиндаль, «Конус» (26)

Уитнэй и Блэк, Электропроводность Au-золя после электрофореза (147)
Умлауф, Деформация коллоидных растворов (155)

Фарадей, Законы электролиза и коллоидные растворы (113)
Фернау и Паули, Действие радия на коллоиды (216)
Фик, Уравнение скорости диффузии (39)
Фишер Е. и Фрейденберг, Озазон $C_{220}H_{142}O_{58}N_4J_2$ (250 прим.)
Фишер Е. и Шейблер, Глицил-d-валинангидрид (251 прим.)
Фишер М., Теория отека и нефрита (241)
Фрейденберг и Фишер, см. *Фишер*
Фрейндлих, Лиофильные и лиофобные золи (65). Уравнение адсорбции (115). Теория коагуляции (203). Аутокаталитический характер медленной коагуляции (219) Мицелла (256)
Фрейндлих и Брасса, Сенсибилизация (астабилизация) лиофобных коллоидов лиофильными (225)
Фридлендер, Критическая опалесценция жидкостей (280)
Фраке, Тепловой эффект коагуляции (102 прим.)
Фодор, Проблема действия ферментов (138 прим.)

Хиге, Скорость образования зародышей и роста кристаллов (265)
Хрущев, Кристаллизация SiO_2-золя (179)

Шейблер, см. *Фишер*
Шеррер, Рентгено-спектрограммы кристаллов (75—76 и 78—82)
Шик и Мартини, Высаливание лиофильных золей (212)
Шилов Н. А., Силовое поле раствора (251 примеч.)
Шнейдер, Коагуляция серебряных алкозолей (197)
Шредер, Внутреннее трение желатины и электролиты (231)
Штейн, Механический способ получения коллоидов (277)
Шульце, Правило коагуляции коллоидов (200)

Эйнштейн, Коэффициент диффузии (43). Теория броуновского движения (46) Формула внутреннего трения для суспензий (158)
Эллис, Коагуляция и изоэлектрический пункт (206)

Янке см. *Герцог и Янке*.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

	Стр.
Абсорбция света	23—25
Агаты	180
Аггрегативная лабильность	64—65
« « устойчивость	51—55
Аггрегация частиц	165
Адсорбент	115
Адсорбционные кривые (изотермы)	116
Адсорбционные (твердые) пленки	124
Адсорбционная теория двойного электрического слоя	127—128
Адсорбция	112—125
« « аномальная	123 и д.
« « аполярная	119
« « в золях	228
« « до насыщения	133
« « и коагуляция	201—203
« « обменная	119
« « полярная	119
« « селективная (избирательная)	119
Адсорптив	115
Амикроны	73
Аморфное состояние твердых веществ	79—82
Ассоциация молекул в растворах	164
Астабилизация (сенсибилизация) коллоидов	224—226
«Барофорез»	151
Белок денатурированный	215
« идеально диализованный	215; 232
« заряд его	232
« пептизация его	272
« его «аморфные» кристаллы	181
Броуново движение частиц	45 - 47
« « « и коагуляция	54—188
« « « и коэффициент диффузии	188
« « « и молекулярно-атомистическая гипотеза	47
« « « и число Авогадро	46

«Вациллоны» 280
Внутреннее трение коллоидных систем . . . . . 156—162
« « и заряд золей 230
« « и электропроводность 161
« « комплексный его характер 159
« « у лиофильных золей . . . . . 156—159
« « определение его величины 157
Время коагуляции (Смолуховский) 192
« релаксации (Максвелл) 154
Встряхивание коллоидов и их коагуляция 219
Вторичные частицы 82
Вымораживание золей 217
Высаливание лиофильных коллоидов 212
« и изоэлектрическй пункт 214
Вытеснение адсорптивов один другим 123
Вязкость, см. внутреннее трение.

Гели (осадки), перекристаллизация их 178
« « структура их . . . . . 176—179
Гемоглобин, его молекулярный вес 85
Гетерогенная система . . . . . 14 и д.
Гидратация и внутреннее трение 230; 233
« (сольватация) ионов 134
« студней . . . . . 182—181
Гистеоезис . . . . . 168; 183; 233—234
Глиоксаль 252
Гомогенные системы 85
Гуммигутовая суспензия 53, 94

Давление газовое . . . . . 30—34
« набухания 185
« нормальное 105
« осмотическое . . . . . 34—37
Двойное лучепреломление 83; 155
Двойной электрический слой . . . . . 125—135
Денатурированный белок 215
Деформация коллоидов, механическая . . . . . 153—156
Диализ, как метод очищения золей 60
« « « приготовления золей 266
Дибензоил-l-лейцин (его застудневание) 240
Динамические способы определения величины поверхностного 266
натяжения 109;114
Диполи 128;
«Диссолюция» . . . . . 165;241 и д
Диспергация до молекулярной степени дисперсности 242
« как метод приготовления золей . . . . . 268—278
« компактных частиц 271
Дисперсность . . . . . 22—23

Диффракционные кольца у крупных частиц 73
Диффузный слой 134
Диффузия (см. также коэффициент диффузии) . . . . . 37—41
« в коллоидах . . . . . 59—61; 90—93
Дым (Газо-дисперсная система) 11

Желатина—застудневание и разжижение . . . . . 184.
« защитное действие . . . . . 221—224
« набухание 185;
« осмотическое давление 86
« структура растворов . . . . . 155—156
Желатинизация 65; 165,

Закон Беера 24
Зародыши кристаллические, их рост . . . . . 265—266
Зародышевый способ приготовления золей 266
Заряды коллоидных частиц и ионов 144
Защитное действие коллоидов . . . . . 221—224
Золотые золи, их окраска 172
« « частицы 81
Золотое число 221

Изоэлектрический пункт лиофильных золей 214
« « лиофобных золей . . . . . 206—208
Индикаторы . . . . . 173—174
«Индуцированная» растворимость 252

Капиллярно (поверхностно) активные вещества 114
Кассиев пурпур 223
Каталитическое действие коллоидов . . . . . 135—138
Катафорез (электрофорез) . . . . . 64;130;138—146
Каучук 184
Кинетика коагуляции 187--198
Кинетическая устойчивость . . . . . 47—54
Коагулятор, его роль 190
Коагуляция быстрая . . . . . 187 и д.
« и адсорбция ионов . . . . . 201—203
« и внутреннее трение . . . . . 219 (прим.)
« и изоэлектрический пункт . . . . . 206—208
« и перемешивание 219
« коллоидов друг другом . . . . . 209—211
« медленная 219
« при встряхивании . . . . . 219—220
« при вымораживании 217
« при изменении температуры 214
« при центрофугировании 217
« скрытая . . . . . 227—240
Коллоидная мельница 278
Кольца Лизеганга 187

Конденсационный метод получения золей . . . . . 262—268
Конгорот 174
Конгорубин 173
Конус (феномен) Тиндаля 26
Коэффициент диффузии и внутреннее трение 43
« « и масса частицы 43
« « и сдвиг частицы 47
« « и степень дисперсности 43
Краевой угол при смачивании 107
Кристаллизация в гелях 178
« в золях 179
Кристаллические зародыши 265
Кристаллическое состояние материи 79
Критическая опалесценция в жидкостях 279

Лиотропные действия 213
« ряды 213
Лиофильные коллоиды, их астабилизирующее действие . . . 224—226
« « « внутреннее трение . . . . . 159—233
« « « высаливание 212
« « « двойное лучепреломление 155
« « « деформация . . . . . 155—156
« « « заряд (белка) 232
« « « защитное действие . . . . . 221—224
« « « коагуляция . . . . . 211—212
« « « «лиофобизация» 200
« « « осмотическое давление . . . . . 85—86
«Лиофобизация» 200
Лиофобные коллоиды, их астабилизация . . . . . 224—226
« « « взаимная коагуляция . . . . . 209—211
« « « внутреннее трение 158
« « « диспергация (диссолюция) . . . . 165; 241—243
« « « заряд 144
« « « защита лиофильными золями . . 221—224
« « « коагуляция . . . . . 187—198
« « « оптические свойства . . . . . 72—83
« « « окраска . . . . . 171—173
« « « осмотическое давление . . . . . 83—85
« « « электропроводность . . . . . 138—146
« « « электрофорез . . . . . 147—148

Медиум (дисперсионный) 11
Мембраны и равновесие в них . . . . . 238—240
« « ультрафильтрация 149
Мениск 108
Механическое дробление, как метод получения золей 277
Микроны 73
Мицелла 256

Модуль сдвига 153
Мыло, изменчивость дисперсности с концентрацией 227

Набухание студней . . . . . 185—186
Небо и его цвет 27
Нефрит 241

Облака 11
Обменная адсорбция 119
Окраска золей и степень дисперсности . . . . . 171—173
Опалесценция в коллоидах . . . . . 61—64
« в раздробленных системах 26
« в растворах кристаллоидов 27
« при критических состояниях . . . . . 279—281
Органозоли 198
Осмотическое давление . . . . . 34—37
« « и степень дисперсности 88
« « гемоглобина 85
« « растворов желатины 86
« « систем, состоящих из коллоидных и кристаллоидных ионов . . . . . 238—239
Отек 241
Отравление катализаторов 137

Пена, условия ее образования 123
Пептизация . . . . . 269—275
« гидрата окиси железа 269
« казеина 272
Первичные частицы 82
Перемена знака заряда коллоидных частиц . . . . . 132—134;140
Перемешивание; влияние его на медленную коагуляцию . . . 219
Пленки, твердые на поверхности 124
Поверхностная энергия 100
Поверхностноактивные вещества 114
Поверхностное натяжение . . . . . 101—110
Поверхность удельная . . . . . 95—97
Повышение точки кипения золей 84
Поглощаемость (адсорптивность) и индивидуальные свойства вещества 119
Поляризация света опалесценции 27
« « флуоресценции 63; 161
« « частицами . . . . . 63; 174—175
Понижение точки замерзания золей 84
Правило Гарди . . . . . 197; 206—208
« Шульце . . . . . 197; 200—206

Радиоактивные вещества и коллоиды . . . . . 216—217
Радиус частицы и осмотическое давление 88
« « и скорость диффузии 43
« сферы молекулярного действия 195

Раздробленные системы 11
Разрешающая сила микроскопа 28
Распыление электрическое 275
Растворимость «индуцированная» 252
Расщепляющее действие адсорбента 119
Релаксация при механической деформации 151
Рентгено-спектрограммы желатины 81
« « гелей 176
« « коллоидных частиц 81
« « осадков 176
« « растительных и животных волокон . 176
« « стекла 81
Рубиновое число 222
Ряды лиотропные (Гофмейстера) 213

Сапонин . . . . . 122—123
Сдвиг частиц при броуновском движении 45
Сенсибилизация коагуляции (астабилизация) . . . . . 224—226
Серебряные золи, их перекристаллизация 179
« органозоли, их коагуляция 198
Систематика коллоидов . . . . . 65—67
Скорость коагуляции . . . . . 187—197
« переноса ионов и частиц 133
« роста кристаллических зародышей 265
Смачивание 107
«Сольватизатор» . . . . . 200; 220 (примеч.); 253—262
Стабилизатор, см. сольватизатор
Стабилизующий компонент, см. сольватизатор
Статические способы определения величины поверхностного натяжения 109; 114
Стекло, его рентгено-спектрограммы 81
Структура гелей (осадков) . . . . . 176—179
« студней . . . . . 180—181
« частиц . . . . . 76—83
Студни, диффузия в них 187
« набухание их . . . . . 185—186
« не эластические . . . . . 182—183
« переход их в золи 186
« структура . . . . . 180—181
« эластические . . . . . 184—186
«Субдимензиональные» системы 18
Субмикроны 73
Суспензии 11
Суспензоиды 136

Твердые пленки 124
Температура и коагуляция . . . . . 214—216
Татреамиламмоний-иодид . . . . . 251 (прим.)

Точки замерзания и кипения золей 81
Трение, см. внутреннее трение
Тяжелые металлы, как коагуляторы лиофильных золей . (212, примеч.)

Угол краевой, смачивания . . . . . 107—108
Удельный вес коллоидов . . . . . 151—153
Ультрамикроскоп . . . . . 28—30
« и гетерогенность коллоидов . . . . . 70—71
Ультрафильтрация . . . . . 149—151
Ультрафильтры, их поры и их проницаемость 150
Устойчивость аггрегативная . . . . . 54—55
« кинетическая . . . . . 47—51

Фазы . . . . . 13 и д.
Феномен (конус) Тиндаля 26
Ферменты . . . . . 137—138
Флоресценция и опалесценция . . . . . 62—63
« и поляризация света 63

Центрофугирование истинных растворов . . . . . 217, (примеч.)
« коллоидов 217
Цвет золотых и серебряных золей . . . . . 172 и д.
« неба 27

Частицы, первичные и вторичные 82
« их структура . . . . . 76—83

Электрическая полярность коллоидов 46
Электрическое распыление, как метод коллоидного синтеза . 275—277
Электричество соприкосновения . . . . . 125—126
Электрокапиллярные явления . . . . . 125—128
« кривые 127
Электрокинетический скачок потенциала двойного электрического слоя 134
Электрокинетические явления . . . . . 128—134
Электролитная коагуляция . . . . . 196—209
Электронная коагуляция . . . . . 216—217
Электропроводность золей . . . . . 147—148
Электростатический скачок потенциала двойного электрического слоя 134
Элекрофорез (катафорез) . . . . . 64, 130—134
« коллоидов . . . . . 138—146
Эмульсии 12
Эмульсоиды 136
Энергия поверхностная . . . . . 100 и д.