Краткія сообщенія.

XIV. П. П. фонъ-Веймарнъ. О полученіи въ такъ называемыхъ коллоидно-аморфныхъ образованіяхъ хорошо кристаллизующихся и хорошо растворимыхъ въ водѣ солей щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ [1]).

Въ своихъ многочисленныхъ докладахъ и статьяхъ, опубликованныхъ на русскомъ и нѣмецкомъ языкахъ за 1905—1908 гг., я экспериментально доказалъ, что видъ и строеніе осадка любого тѣла можетъ быть измѣняемъ по волѣ изслѣдователя.

Я показалъ, что есть такой коэффиціентъ — коэффиціэнтъ формы осадка (Niederschlagsformkoeffizient), съ измѣненіемъ котораго осадокъ можетъ быть постепенно переведенъ отъ крупно кристаллическаго до студенистаго; этотъ коэффиціентъ, который я обозначилъ черезъ **N**, есть частное отъ дѣленія количества вещества, мгновенно выдѣляющагося въ единицѣ объема реакціонной среды въ видѣ твердой фазы при данной концентраціи реагирующихъ растворовъ, на количество вещества, растворяющагося въ единицѣ объема той же среды при данныхъ условіяхъ:

$$N = \frac{P}{L}$$

Далѣе я показалъ, что образованію мелкозернистыхъ осадковъ, а также и суспензій (золей) способствуютъ слѣдующіе факторы:

1) Степень ассоціаціи [2]) въ растворѣ тѣла, выдѣляющагося въ осадокъ.

2) Степень ассоціаціи въ растворѣ компонентовъ реакціи.

3) Степень вязкости среды реакціи.

Съ возрастаніемъ этихъ трехъ факторовъ увеличивается, при томъ же количествѣ выдѣляющагося осадка, число кристаллизаціонныхъ центровъ, а слѣдовательно уменьшаются размѣры зеренъ осадка.

Въ виду обилія экспериментальнаго матеріала, добытаго мною въ подтвержденіе вышесказаннаго, я не намѣревался умножать его болѣе, но по просьбѣ моего друга кандидата естественныхъ наукъ **І. Б. Кагана** дать ему для работы тему, непосредственно соприкасающуюся съ моими изслѣдованіями, я вновь занялся разработкой, съ качественной стороны, условій легкаго полученія хорошо растворимыхъ въ водѣ и хорошо кристаллизующихся солей въ такъ называемыхъ коллоидно-аморфныхъ образованіяхъ.

Краткое изложеніе результатовъ моихъ опытовъ въ этомъ направленіи составляетъ предметъ настоящаго сообщенія; подробное количественное изученіе замѣченныхъ явленій мною передано **І. Б. Кагану**, который и опубликуетъ своевременно свои результаты въ настоящемъ журналѣ.

Я себѣ поставилъ вполнѣ опредѣленную задачу: получить хорошо растворимыя и хорошо кристаллизующіяся соли щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ въ коллоидно-аморфныхъ образованіяхъ.

Что необходимо для выполненія этой задачи на основаніи моихъ предшествующихъ изслѣдованій?

Эти изслѣдованія говорятъ:

1) что коллоидно-аморфныя образованія получаются при очень большихъ значеніяхъ **N**,

2) что прочность коллоидно аморфныхъ образованій наибольшая, если **N** увеличено, благодаря чрезвычайному уменьшенію **L** и

3) что при достаточно маломъ **L** коллоидно-аморфные осадки выдѣляются въ весьма широкомъ интервалѣ концентрацій реагирующихъ растворовъ, не исключая и очень разбавленныхъ растворовъ.

Отсюда ясно, что для выполненія поставленной задачи необходимо выбрать такую среду реакцій, которая по возможности меньше растворяла хорошо растворимыя въ водѣ соли щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ.

Мой выборъ остановился на спиртахъ предѣльнаго ряда, тѣмъ болѣе что **они значительно менѣе диссоціируютъ неорганическія соли, чѣмъ вода.**

Посмотримъ, какова растворимость галлоидныхъ солей щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ въ различныхъ алкоголяхъ; это будетъ ясно изъ нижеслѣдующей таблицы [1]):

	Метилов. алког.	Этилов. алког.	Пропилов. алког.	Бутилов. алког.	Амилов. алког.
KCl.	0,5 гр.	0,034	практ. не раствор.	не опред.	0,005 (?)
KBr.	1,51	0,13	0,055.	не опред.	практ. не раствор.
KJ.	16,5	1,75	0,455.	не опред.	практ. не раствор.
NaCl.	1,41	0,065	0,03.	не опред.	0,005 (?)
NaBr.	17,0	не опред.	2,05	не опред.	не опред.
NaJ.	77,7	43,1	28,74	не опред.	не опред.
NH_4Cl	3,35.	0,65	не опред.	не опред.	не опред.
NH_4Br	12,5	3,22	не опред.	не опред.	не опред.
NH_4J	не опред.	не опред.	не опред.	не опред.	не опред.

---

[1]) См. также Kolloid-Zeitschrift. Bd. III. Heft 2. 1908.

[2]) Объ очень сложныхъ тѣлахъ (обратимые органическіе коллоиды) см. мои статьи «K-Z» Bd. II.

[1]) **Prof. D-r. Rothmund.** Löslichkeit und. Löslichkeitbeeinflüssung.

Изъ этой таблицы а также изъ данныхъ о растворимости другихъ неорганическихъ солей въ алкоголяхъ ясно, что для подавляющаго большинства случаевъ растворяющая способность алкоголей уменьшается по мѣрѣ усложненія ихъ состава, и можно написать слѣдующій рядъ по убавающей степени растворяющей способности: $CH_3OH > C_2H_5.OH > C_3H_7.OH > C_4H_9OH > C_5.H_{11}.OH$.

Метиловый и этиловый алкоголи еще довольно хорошо растворяютъ соли щелочныхъ металловъ, а потому съ ними работать почти невозможно, ибо очень трудно подыскать хорошо растворимые въ этихъ спиртахъ компоненты реакцій; при малыхъ же растворимостяхъ компонентовъ реакціи нельзя получить достаточнаго большого значенія **P**, необходимаго чтобы $N = \frac{P}{L}$ достиглобы той очень большой величины, которая соотвѣтствуетъ коллоидно-аморфнымъ образованіямъ.

Остаются стало быть пропиловые, бутиловые и амиловые алкоголи.

Съ ними я и производилъ свои опыты, причемъ, чтобы еще болѣе понизить растворимость неорганическихъ солей я прибавлялъ къ пропиловому и бутиловому спиртамъ бензола, ксилола и толуола, а къ амиловому спирту—этилового эфира; кромѣ того, я пользовался еще и ацетономъ, какъ растворителемъ.

Наилучшіе результаты получаются при употребленіи, какъ среды реакціи, амилового спирта въ смѣси съ эфиромъ, причемъ эфира вливалось отъ 50 до 75 куб. см. на 50 и 25 кб. см. амиловаго спирта соотвѣтственно.

Изъ всѣхъ испытанныхъ мною солей, выбранныхъ компонентами реакціи наиболѣе удобными, въ смыслѣ ихъ относительно хорошей растворимости въ указанныхъ жидкостяхъ, оказались роданиды щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ [1]); въ качествѣ вторыхъ компонентовъ реакціи служили кислоты, которыя приливались или въ водныхъ растворахъ, или, гдѣ это было возможно и нужно—въ спиртовыхъ.

Такимъ образомъ, осуществляя реакціи въ вышеупомянутыхъ растворителяхъ, мнѣ удалось получить въ видѣ тонкихъ суспензій (золей) и во всевозможныхъ видахъ осадковъ, отъ ясно микрокристаллическихъ до творожисто-студенистыхъ, слѣдующія соли:

1) KCl	8) $NaBr$	15) NH_4NO_3
2) $NaCl$	9) NH_4Br	16) $Ba(NO_3)_2$
3) NH_4Cl	10) $BaBr_2$	17) $Sr(NO_3)_2$
4) $BaCl_2$	11) $SrBr_2$	18) $Ca(NO_3)_2$
5) $SrCl_2$	12) $CaBr_2$	91) K_2SO_4
6) $BaCl_2$	13) KNO_3	20) Na_2SO_4
7) KBr	14) $NaNO_3$	21) $(NH_4)_2SO_4$.

$BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ получаются въ видѣ тонкихъ суспензій и студенистыхъ осадковъ во всѣхъ спиртахъ, начиная отъ метиловаго и тѣмъ прочнѣе и легче, чѣмъ сложнѣе спиртъ, то же надо сказать и о фосфатахъ и вообще трудно растворимыхъ въ водѣ и еще болѣе трудно растворимыхъ въ спиртахъ соляхъ щелочноземельныхъ металловъ. Что касается іодидовъ, то они вообще получаются благодаря ихъ большей растворимости (особенно въ присутствіи свободнаго іода, имѣющійся всегда въ продажной HJ, какъ результатъ ея разложенія) въ видѣ характерныхъ тонкозернистыхъ осадковъ только изъ амиловаго алкоголя въ смѣси съ эфиромъ.

Замѣчу еще, что творожистые осадки (K, Na, NH_4) Cl, Br до поразительности напоминаютъ осадки $AgCl$; $AgBr$ при осажденіи этихъ тѣлъ изъ водныхъ растворовъ.

Осадки всѣхъ вышеупомянутыхъ тѣлъ по микроструктурѣ вполнѣ аналогичны осадкамъ $BaSO_4$ и другихъ солей, изученныхъ мною въ 1905—906 году и порученныхъ въ реакціяхъ въ концентрированныхъ водныхъ растворахъ.

Такимъ образомъ теперь мною изучено вліяніе коэффиціента **N** болѣе чѣмъ на 200 примѣрахъ, и **я ни разу не встрѣтилъ ни единаго исключенія изъ общихъ закономѣрностей!!.**

Этотъ фактъ краснорѣчиво подтверждаетъ мои основныя идеи о коллоидно—аморфномъ состояніи, которыя я развивалъ во всѣхъ своихъ предшествующихъ изслѣдованіяхъ.

5 іюля 1908 г.

Лабораторія Физической Химіи
Горнаго Института
Императрицы Екатерины II.