Краткія сообщенія.

XVI. П. П. фонъ-Веймарнъ. Коллоидный ледъ.

Вступленіе. Согласно моей общей теоріи конденсаціоннаго метода [1]) полученія дисперсныхъ системъ, въ конденсаціонномъ процессѣ надо различать двѣ стадіи: первая стадія совершается благодаря взаимному столкновенію и соединенію частичекъ очень высокой степени дисперсности; вторая же стадія—благодаря диффузіи питательнаго матеріала къ частичкамъ сравнительно грубой степени дисперсности. (Koll.-Zeitschr. 5,219. 1909).

Скорость конденсаціи (W) обыкновенно очень велика по сравненію съ диффузіонной скоростью роста (V) грубо дисперсныхъ частицъ.

Скорость конденсаціи въ первый, самый важный, моментъ конденсаціи и скорость диффузіоннаго роста дисперсныхъ частичекъ выражаются слѣдующими формулами:

Конденсація изъ растворовъ относительно трудно растворимыхъ тѣлъ.

$$W = K\frac{\text{Конденсаціонный напоръ}}{\text{Конденсаціонное сопротивленіе}} = K\frac{Q-L}{L},$$

гдѣ Q—L абсолютное пересыщеніе въ первый моментъ конденсаціи, L—обычная растворимость, K—постоянная и, согласно теоріи Нойэсса-Нернста, подтвержденной блестяще работой Андреева,

$$V = \frac{D}{\delta} O.(C-l),$$

гдѣ обозначенія общеизвѣстны, l—есть растворимость, измѣняющаяся въ функціи степени дисперсности.

Кристаллизація химически и физически однородныхъ жидкостей.

$$W = K\frac{\text{Конденсаціонный напоръ}}{\text{Конденсаціонное сопротив.}} = K\frac{T-T_1}{R},$$

гдѣ $T-T_1$, абсолютное переохлажденіе въ первой моментъ конденсаціи, R—скрытое тепло конденсаціи и, согласно работамъ Гернеца, Леманна, Моора и, особенно, Таммана

$$V = \frac{H}{\delta} O.(t-T_1)\ ^2),$$

гдѣ H коэффиціентъ теплопроводности, t температура плавленія, измѣняющаяся въ функціи степени дисперсности.

Для растворовъ очень хорошо растворимыхъ тѣлъ, надо принимать во вниманіе и тепловую диффузію.

Изъ вышеприведенныхъ формулъ сразу ясно, что для достиженія высокой степени дисперсности при конденсаціи, необходимо, чтобы при маломъ Q—L скорость W была очень велика; послѣднее же имѣетъ мѣсто, когда L весьма мало.

Далѣе, изъ формулы для W и V ясно, что, если дисперсіонная среда сдѣлается вдругъ твердой, то, вслѣдствіе приближенія D къ нулю, растворенное вещество практически неопредѣленно долгое время будетъ находиться въ состояніи очень высокой степени дисперсности.

Эти условія дисперсоидной конденсаціи, я и старался осуществить для полученія коллоиднаго льда; старанія мои увѣнчались успѣхомъ.

I. Твердые суспензоидные растворы льда.

Какъ я показалъ еще раньше, [2]) при быстрой конденсаціи обращаются въ студни и стекла истинные растворы хорошо растворимыхъ и хорошо кристаллизующихся тѣлъ.

Такъ, напр., при погруженіи пробирки съ насыщенными растворами нижеслѣдующихъ тѣлъ въ жидкій воздухъ получаются вполнѣ твердыя и прозрачныя стекла.

1. $Mn(CNS)_2$	2. $Ba(CNS)_2$	3. $Sr(CNS)_2$	4. $Ca(CNS)_2$
5. $Na(CNS)_2$	6. $CaCl_2$	7. $ZnCl_2$	8. $ZnBr_2$
9. ZnI_2	10. $Al_2(SO_4)_3$	11. $Al(NO_3)_3$	12. $KHCO_2$.
13. $Pb(ClO_3)_2$	14. $FeCl_3$	15. L_2CrO_4	16. Мышьяковистокислый калій.
17. $MnSO_4$.			

Представляетъ особый интересъ тотъ фактъ, что, несмотря на чрезвычайно низкую температуру (—190°), растворитель, т. е. вода не выкристаллизовывается.

Такъ, напр., кріогидратная точка для $Fe\,Cl_3\ 12\ H_2O$ и воды лежитъ при—55°, между тѣмъ, въ теченіе 1½ часовъ при температурѣ—190° зеленое (цвѣтъ раствора мѣняется) стекло, въ которое затвердѣлъ растворъ $Fe\,Cl_3$ остается вполнѣ прозрачнымъ и даже замѣтно не опалесцируетъ.

Тѣ же результаты получаются съ растворами $Mn(CNS)_2$ и Li_2CrO_4.

За недостаткомъ жидкаго воздуха, остальные растворы я выдерживалъ при температурѣ—190°, 10—15 минутъ, причемъ выкристаллизовыванія воды не происходило.

Въ виду того, что при—190° нельзя предположить существованія жидкой воды, необходимо придти къ заключенію, что вышеперечисленныя стекла представляютъ твердые суспензоидные растворы льда, притомъ весьма высокой степени дисперсности.

II. Жидкіе суспензоидные растворы льда.

Рафаэль Лизегангъ [4]) первый стремился получить коллоидный ледъ; по этому поводу онъ пишетъ: «Das Auskristallisieren von Kaliumbichromat und anderen Salzen aus eintroknenden Gelatine-Gallertschichten kann verhindert werden, wenn man einen Teil der Gelatine durch Gelatose ersetzt. Die Frage, ob auf diese Weise ein kolloides Eis zu erhalten sei, veranlasste mich zu Gefrierver-

---

[1]) См. Koll.-Zeitschr. *2, 3, 4, 5* (1907—1909). Особенно подробно эта теорія излагается въ статьяхъ, которыя появятся въ Koll-Zeitschr. и Kolloidchemische Beihefte за 1910 годъ.

[2]) Тамманнъ (Z. f. physik. Chem. 68, 259. 1908) вводитъ въ знаменатель этой формулы еще R, съ чѣмъ не вполнѣ согласенъ

[3]) Журн. Русск. Химич. О-ва 40. 1787 (1908 Koll-Zeitschr. 122. 1909).

[4]) Koll.-Zeitschr. *2.* 307 (1908).

suchen mit Gelatose. Es zeigte sich dabei, dass eine Auflösung von 20 gr. reiner Gelatine in 100 gr. Wasser, welche durch mehrtägiges Kochen ihr Erstarrungsvermögen vollkommen eingebüsst hatte, tagelang einem Frost von —10° ausgesetzt werden konnte, ohne zu gefrieren».

По моему мнѣнію, этотъ опытъ лишь даетъ право заключить, что желатоза способствуетъ переохлажденію воды, которая какъ извѣстно и безъ желатозы переохлаждается до—20°. (Депре); въ капиллярныхъ же трубкахъ, переохлажденіе на 10—15° (Сорби. 1859) достигается очень легко.

Для полученія льда въ коллоидномъ состояніи, согласно теоріи конденсаціи (см. выше), необходимо, чтобы W было велико при небольшихъ значеніяхъ Q—L, ибо тогда конденсація пойдетъ сразу въ очень многихъ пунктахъ дисперсіонной среды.

Какъ извѣстно, для системы эфиръ + вода, растворимость въ обоихъ слояхъ при 20° будетъ въ вѣсовыхъ процентахъ $\begin{cases} 6{,}48 \\ 98{,}78. \end{cases}$

Если въ пробирку съ абсолютнымъ эфиромъ сильно охлажденную жидкимъ воздухомъ ввести маленькую капельку воды, то она тотчасъ замерзаетъ; отсюда ясно, что растворимость воды въ эфирѣ при температурахъ близкихъ къ—100° ничтожно мала, слѣдовательно и при малыхъ Q—L, W будетъ очень велико.

Погружая пробирку съ эфиромъ, насыщеннымъ вполнѣ водою при 20° въ жидкій воздухъ, налитый въ стеклянный Дьюаровскій сосудъ (но не посеребренный), можно замѣтить, что образуется сильно опалесцирующая суспензія льда въ эфирѣ.

При извлеченіи пробирки, суспензія свертывается тотчасъ, причемъ получается, по внѣшнему виду, хлопьевидный осадокъ льда.

При употребленіи эфира не вполнѣ насыщеннаго водой получаются суспензоидные растворы, уже менѣе сильно опалесцирующіе: интенсивность опалесценціи убываетъ съ пониженіемъ концентраціи воды въ эфирѣ.

Объ устойчивости жидкихъ суспензоидныхъ растворовъ льда, можно пока сказать, что они устойчивы только при очень низкой температурѣ.

За неимѣніемъ достаточнаго количества жидкаго воздуха, я не могъ установить, сколько времени можетъ продержаться суспензоидный растворъ льда безъ коагуляціи.

A priori можно ожидать, что коллоидный ледъ получится также при очень быстрыхъ охлажденіяхъ растворовъ воды и въ другихъ органическихъ растворителяхъ (напр. въ спиртахъ), остающихся жидкими при очень низкихъ температурахъ.

Заключеніе.

Вышеприведенный примѣръ полученія льда въ коллоидномъ состояніи быть можетъ нагляднѣе всего подтвердитъ мое положеніе объ общности коллоиднаго состоянія (1906) и мой взглядъ, что это состояніе есть результатъ соотвѣтственныхъ направленій конденсаціоннаго процесса.

14-го Января 1910 г.

Примѣчаніе. Рукопись этого сообщенія на нѣмецкомъ языкѣ была мною отправлена также и въ редакцію „Kolloid Zeitschrift“; увѣдомляя меня о полученіи этой рукописи, мой другъ Вольфгангъ Оствальдъ сообщилъ мнѣ (30 января 1910), что, независимо отъ меня и почти одновременно со мною, ему удалось также получить коллоидный ледъ при быстромъ охлажденіи, въ смѣси твердой CO_2 съ ацетономъ, растворовъ воды въ ксилолѣ. Дальнѣйшее изслѣдованіе о коллоидномъ льдѣ, по состоявшемуся между нами дружескому соглашенію (см. мартовскую книжку «Koll. Zeitsch.») будетъ вести одинъ изъ насъ, именно Вольфгангъ Оствальдъ.