XXI. Его же. Сходства и различія между газообразнымъ, растворенымъ и коллоидными состояніями [1]).

I. Газообразное и растворенное состоянія [3]).

Какъ извѣстно, только для газовъ малой объемной концентраціи (resp плотности) строго приложимо уравненіе:

$$pv = RT \qquad (I).$$

Для газовъ же значительной объемной концентраціи (то есть для газовъ подъ высокими давленіями) уже необходимо считаться, какъ съ пространственной протяженностью молекулъ, такъ и съ притягательными молекулярными силами.

Протяженность молекулъ естественно уменьшаетъ объемъ пространства, въ которомъ совершается молекулярное движеніе.

Вслѣдствіе этого, частота молекулярныхъ ударовъ (то есть давленіе) будетъ больше, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда молекулы разсматриваются, какъ лишенныя протяженности.

Наличность притягательныхъ силъ сказывается измѣненіемъ вида молекулярныхъ траекторій, именно, вслѣдствіе притяженія, отдѣльные участки молекулярныхъ траекторій будутъ уже не прямыя, а кривыя линіи, причемъ кривизна этихъ линій тѣмъ больше, чѣмъ интенсивнѣе молекулярное притяженіе.

На давленіе, проявляемое газомъ наружу, молекулярныя притягательныя силы вліяютъ въ смыслѣ его уменьшенія, ибо сила молекулярныхъ ударовъ уменьшается, вслѣдствіе притяженія между молекулами (поверхностный слой).

Изъ сказаннаго ясно, что уравненіе (I) будетъ имѣть мѣсто для газовъ значительной объемной концентраціи, если исправить надлежащимъ образомъ наблюдаемое давленіе и объемъ.

Такое исправленное уравненіе, какъ всякому извѣстно, носитъ названіе «уравненія ванъ деръ Ваальса».

Это уравненіе можно написать, напр., въ такомъ видѣ:

$$(p + K_1)\quad (v + K_3) = RT \qquad (II).$$

Для газообразнаго состоянія всѣми принимается [2]), что дисперсіонная среда, т. е. «пустота, не оказываетъ вліянія на движеніе молекулъ»; но если принять наличность притяженія между «пустотой» и молекулами газа, то уравненіе (II) приняло бы видъ:

$$(p + K_1 + K_2)\ (v + K_3) = RT \qquad (III).$$

Я хочу показать, что уравненіе (III) есть общее уравненіе для растворенаго состоянія.

Въ истинныхъ растворахъ значительныхъ концентрацій играетъ роль не только взаимное притяженіе растворенныхъ молекулъ, но и притяженіе между молекулами растворенаго тѣла и дисперсіонной среды.

Притяженіе между молекулами растворителя и растворенаго вещества вліяетъ на кривизну траекторій растворенныхъ молекулъ и, конечно, тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше интенсивность притяженія.

На основаніи этого, уравненіе растворенаго состоянія напишется такъ:

$$(P + K_1' + K_2')\ (V + K_3') = RT \qquad (IV)$$

гдѣ P осмотическое давленіе, измѣряемое осмометромъ.

Факторъ K_1' имѣетъ, какъ и въ формулѣ ванъ деръ Ваальса положительное значеніе; факторъ K_3'—отрицательное.

Не трудно показать, что факторъ $K_2' < 0$; иначе говоря, благодаря наличности притягательныхъ силъ между молекулами растворителя и растворенаго тѣла, наблюдаемое осмотическое давленіе больше газоваго при тѣхъ же условіяхъ.

Дѣйствительно, въ осмометрѣ находится растворъ, внѣ полупроницаемой мембраны растворитель.

Растворитель вгоняется въ осмометръ не только вслѣдствіе молекулярныхъ ударовъ о мембрану растворенныхъ молекулъ, но и вслѣдствіе непосредственнаго притяженія этими молекулами молекулъ растворителя.

Само собой понятно, что объ уменьшеніи силы удара растворенныхъ молекулъ здѣсь не можетъ быть рѣчи, ибо поверхностного слоя, въ томъ смыслѣ, какъ это принимается при разсмотрѣніи газа, въ данномъ случаѣ нѣтъ.

Наоборотъ, наличность по одну сторону мембраны растворителя, молекулы котораго стремятся притянуть растворенныя молекулы, будетъ увеличивать силу удара.

И такъ, придерживаясь общепринятыхъ взглядовъ [4]) на газообразное состояніе, необходимо прійти къ заключенію, что растворенное состояніе отличается отъ газообразнаго существенно слѣдующимъ:

Наличностью притяженія между растворенными молекулами и молекулами дисперсіонной среды, что сказывается на кривизнѣ молекулярныхъ траекторій и на по-

---

[1]) Сравни Koll-Zeitschr. **2** 202—205 (1908) **5** 119 (1909).

[2]) Сравни мой взглядъ на «пустоту» въ Koll-Zeitschr. **2**. 270. (1908) **5**, 157. (1909).

[3]) Чтобы не увеличивать объема сообщенія, я не останавливаюсь на исторіи вопроса.

[4]) См. выноску 2).

вышеніи въ осмометрѣ осмотическаго давленія на нѣкоторую величину противъ газоваго при тѣхъ же условіяхъ.

Не трудно понять, что это повышеніе во многихъ случаяхъ не велико; для растворовъ же разбавленныхъ и притомъ не проявляющихъ значительнаго притяженія между молекулами растворителя и растворенаго тѣла, можно принимать, что

$$P\ V = R\ T.$$

Я здѣсь не буду останавливаться на выясненіи вопроса о незначительности вліянія на осмотическое давленіе притягательныхъ силъ между молекулами растворителя и растворенаго тѣла и ограничусь для поясненія цитатой изъ одной моей прежней статьи: [1]) Die Bindung des Wassers in den Kristalloidhydraten mit Verminderung der Grösse des kristallinen Kornes sinkt. Anfangs zeigt sich das in der erhöchten Spannung der Dämpfe und im Sinken der Uebergangspunkte in niedere Hydrate, dann aber in jenen Erscheinungen, denen der Ausdruck „Adsorptions wasser" entsprungen ist.

Da in Lösungen keine anderen kristallinen Massen als nur solche in äusserster Kleinheit vorkommen können, so kann auch das Kristallwasser beim Uebergang des Kristalloidhydrat in Lösung sich nicht bemerkbar (in einigen Fällen innerhalb der Grenzen unserer jetzigen Methoden) von der übrigen Wassermenge der Lösung unterscheiden. Jedoch liegt darin kein Grund, das Vorhandensein von Hydraten in Lösungen zu bestreiten".

2. Осмотическое давленіе коллоидныхъ растворовъ.

На осмотическое давленіе суспензоидовъ и эмульсоидовъ имѣютъ вліяніе слѣдующіе три фактора:

I. Степень дисперсности.

II. Концентрація дисперсной фазы въ дисперсіонной средѣ.

III. Притяженіе между дисперсной фазой и дисперсіонной средой [2]).

Для идеальныхъ разбавленныхъ молекулярнодисперсныхъ коллоидныхъ растворовъ въ совершенно физически и химически пассивной, по отношенію къ дисперсной фазѣ, дисперсіонной средѣ, уравненіе состоянія будетъ:

$$P\ V = R\ T.$$

Для обыкновенныхъ реальныхъ коллоидныхъ растворовъ, будемъ имѣть:

a) при наличности сравнительно значительнаго притяженія между дисперсной фазой и дисперсіонной средой:

$$(P + k_2)\ (V + k_3) = R\ T$$

b) при отсутствіи такого притяженія

$$P.\ (V + k_3) = R\ T$$

и

c) въ самомъ общемъ случаѣ:

$$(P + k_1 + k_2)\ (V + k_3) = R\ T.$$

Причемъ, конечно, дисперсныя частички разсматриваются какъ молекулы.

Дисперсную систему, приближающуюся къ идеальному разбавленному молекулярно-дисперсному коллоидному раствору можно получить при осуществленіи реакціи синтеза:

$$A + B = A\ B$$

въ дисперсіонной средѣ совершенно не растворяющей и химически не реагирующей съ тѣломъ A B.

Чтобы процессъ конденсаціи, которой неминуемо совершается въ разсматриваемомъ случаѣ, не далъ бы быстро много частицъ не молекулярной дисперсности, надо вести реакцію полученія тѣла A B въ чрезвычайно разбавленныхъ растворахъ.

Конечно, даже и при реакціи въ разбавленныхъ растворахъ не избѣжать возникновенія не молекулярно-дисперсныхъ частицъ, но въ предѣлѣ, т. е. въ идеальномъ случаѣ, можно считать, что

$$P\ V = R\ T,$$

гдѣ P равно газовому давленію при тѣхъ же условіяхъ.

Для коллоидныхъ растворовъ менѣе высокой степени дисперсности, но удовлетворяющихъ условію физической и химической пассивности дисперсіонной среды будемъ имѣть:

a) при очень малой концентраціи

$P\ V = R\ T$, гдѣ P равно газовому давленію при тѣхъ же условіяхъ, (конечно P уменьшается [3]) съ уменьшеніемъ степени дисперсности).

b) при значительной концентраціи:

$$P\ (V + k_3) = R\ T$$

Для пептизированныхъ коллоидныхъ растворовъ, въ виду замѣтнаго проявленія притяженія между дисперсной фазой и дисперсіонной средой, уравненія напишутся:

a) $(P + k_2)\ V = R\ T$; b) $(P + k_2)\ (V + k_3) = R\ T$.

Общее уравненіе:

$$(P + k_1 + k_2)\ (V + k_3) = R\ T.$$

для коллоидныхъ растворовъ почти не имѣетъ значенія, ибо встрѣчи дисперсныхъ частицъ или очень рѣдки либо влекутъ, въ большинствѣ случаетъ, при высокой степени дисперсности, за собой соединеніе этихъ частицъ; поэтому можно положить $k_1 = 0$.

Работы Ж. Перрэна и Сведберга не оставляютъ никакихъ сомнѣній въ томъ, что коллоидные растворы съ кинетическомолекулярныхъ точекъ зрѣнія можно разсматривать, какъ истинные растворы причемъ за молекулы надо считать дисперсныя частички.

Я хочу здѣсь указать на существенное различіе между истиннымъ и коллоиднымъ растворомъ на примѣрѣ суспензоидныхъ [4]) и суспензидныхъ растворовъ.

3. Различія между суспензоиднымъ (коллоиднымъ) и суспензиднымъ (истиннымъ) растворами.

Если приготовить идеальный разбавленный молекулярнодисперсный суспензоидный растворъ какого либо тѣла, то будемъ имѣть:

$$P\ V = R\ T.$$

Для истиннаго раствора того же тѣла въ другой дисперсіонной средѣ при той же концентраціи имѣемъ:

$(p + k_2)\ V = R\ T$, причемъ

$$p > P.$$

Однако, подобравъ подходящій растворитель мы можемъ по крайней мѣрѣ, до нѣкоторой степени приблизиться къ равенству $p = P$, когда k_2 приближается къ нулю.

Но одного мы не можемъ сдѣлать, это уничтожить, въ случаѣ коллоиднаго раствора, медленно но неминуемо идущаго конденсаціоннаго процесса т. е. уменьшенія степени дисперсности.

Въ этомъ и заключается различіе между суспензоиднымъ (коллоиднымъ) и суспензиднымъ (истиннымъ) растворами.

Это различіе сглаживается наличностью пересыщенныхъ растворовъ [5]).

Итакъ, между коллоидными и истинными растворами одного и того же тѣла, хотя съ кинетическо молекулярныхъ точекъ зрѣнія и нѣтъ существенныхъ различій,

---

[1]) Koll-Zeitschr. **2**, 374 (1908).

[2]) Послѣдній факторъ нельзя упускать изъ виду, особенно, при пептизированныхъ коллоидныхъ растворахъ.

[3]) Связь между молекулярнымъ вѣсомъ (величиной частицы) и осмотическимъ давленіемъ выражается такъ:

$$M = 22{,}42\ (1 + 0{,}0367)\ \frac{C}{P},$$

гдѣ C — содержаніе вещества въ 1 литрѣ, выраженное въ граммахъ.

[4]) Суспензоидный растворъ = коллоидный растворъ твердаго тѣла въ жидкости.

Суспензидный растворъ = истинный растворъ твердаго тѣла въ жидкости.

[5]) Сравни Koll-Zeitsch. **5**. 212—221 (1909).

но съ точекъ зрѣнія ученія о фазахъ это различіе есть.

Выше шла рѣчь о различіи истиннаго и коллоиднаго раствора одного и того же тѣла.

Само собой понятно, что если мы будемъ сравнивать истинные и коллоидные растворы различныхъ тѣлъ, то такое сравненіе намъ покажетъ, что между коллоидными и истинными растворами уже и съ точекъ зрѣнія правила фазъ нѣтъ существенныхъ различій.

Переходъ будетъ таковъ:

Не пептизированные коллоидные растворы.

↓

Пептизированные коллоидные растворы.

↓

Истинные растворы высокомолекулярныхъ тѣлъ.
(солютоиды)

↓

Истинные растворы не высокомолекулярныхъ тѣлъ.

↓

Истинные растворы электролитовъ.

Въ заключеніе долженъ замѣтить что существуютъ [1]) воззрѣнія на осмотическія явленія коллоидныхъ растворовъ прямо-противоположныя вышеизложеннымъ мною.

Такъ А. А. Яковкинъ пишетъ:

«Коллоидальнымъ растворамъ, обнаруживающимъ весьма незначительное осмотическое давленіе, мы приписываемъ обыкновенно весьма высокій молекулярный вѣсъ. Но едва-ли это всегда и всецѣло справедливо, такъ какъ коллоидальные растворы характеризуются также и тѣмъ, что въ нихъ обнаруживается васьма малое сродство растореннаго вещества къ растворителю. Поэтому, незначительное осмотическое давленіе здѣсь зависитъ не только отъ высокаго молекулярнаго вѣса, но и отъ незначительнаго сродства.

При томъ успѣхѣ, котораго въ послѣднес время достигло ученіе о коллоидальныхъ растворахъ, можно ожидать полученія коллоидальныхъ растворовъ такихъ веществъ, которымъ нѣтъ основанія приписать высокій молекулярный вѣсъ».

Со взглядами А. А. Яковкина на коллоидное состояніе не могу согласиться: высокодисперсные коллоидные растворы обладаютъ вполнѣ измѣримымъ осмотическимъ давленіемъ и это давленіе не можетъ быть меньше газоваго при тѣхъ же условіяхъ (см. выше).

Отсутствіе «сродства», какъ ясно выше показано, либо вызоветъ конденсацію молекулъ въ грубо дисперсныя частички, либо уравняетъ осмотическое давленіе съ газовымъ, но не сдѣлаетъ его меньшимъ газоваго.

1 Марта 1910 г.

---

[1]) Z. für. phys. Chemie. **70**. 175—176 (1910). Извѣстія Технологическаго Института **20** (1909).