

XXIX. П. П. фонъ Веймарна и I. В. Кагана. Простой общій методъ полученія любого тѣла въ состояніи твердыхъ коллоидныхъ растворовъ любой степени дисперсности, начиная отъ молекулярной.

I. Историческое предисловіе.

П. П. фонъ-Веймарна.

Въ 1860 году, т. е. за годъ до рожденія термина „коллоидъ“ геніальный Бреславльскій профессоръ Морицъ Людвигъ Франкенгеймъ въ «Annalen der Physik und der Chemie» опубликовалъ свою, замѣчательную въ многихъ отношеніяхъ, статью «Ueber das Entstehen und Wachsen der Kristalle nach mikroskopische Beobachtungen»¹⁾.

Въ этой работѣ Франкенгеймъ, между прочимъ трактуетъ вопросъ о природѣ твердыхъ кристаллическихъ растворовъ.

Взглядъ Франкенгейма на природу твердыхъ кристаллическихъ растворовъ, если этотъ взглядъ выразить языкомъ современнаго ученія о дисперсныхъ системахъ, кратко можетъ быть формулированъ такъ:

Твердые кристаллическіе растворы суть дисперсныя системы типа «Тв.+Тв.», степень дисперсности которыхъ измѣняется въ зависимости отъ скоростей конденсаціи W и V ; полнѣ прозачные и оптически пустые кристаллическіе твердые растворы далеко не всегда представляютъ молекулярно-дисперсныя системы, ибо условія видимости мельчайшихъ ультрамикроскопическихъ астицъ въ высокой степени зависятъ отъ лизости оптическихъ свойствъ дисперсионной среды и дисперсной фазы; если эти свойства очень близки, то и сравнительно большія частицы нельзя видѣть въ ультрамикроскопѣ.

Работы Франкенгейма, однако, не оказали никакого вліянія на ученіе о твердыхъ коллоидныхъ растворахъ и только въ самое послѣднее время (1906—1907). Вол.

Оствальдъ и я²⁾ обратили на эту новую обширную область для изслѣдователей дисперсныхъ системъ.

Общая теорія конденсаціоннаго метода полученія дисперсныхъ системъ³⁾, конечно, имѣетъ одинаково мѣсто, какъ при образованіи грубо-кристаллическихъ такъ и тонко-кристаллическихъ («аморфныхъ») твердыхъ растворовъ.

Интересно, что, увеличивая скорость конденсаціи молекулъ въ кристаллы, возможно не только повышать концентрацію твердаго кристаллическаго раствора, но и заставить данное вещество образовать твердый кристаллическій растворъ съ веществами обычно, т. е. при малыхъ скоростяхъ конденсаціи, практически не вступающихъ въ твердый растворъ.

Но, однако, нельзя произвольно увеличивать концентрацію твердаго кристаллическаго раствора безъ вліянія на величину и правильность образованія кристалловъ и если увеличить, въ цѣляхъ повышенія концентраціи, слишкомъ сильно скорость конденсаціи, то получится тонко-кристаллическій твердый растворъ. (Подробнѣе „К.-З.“ 5. 254—255. [1909]).

„Аморфные“ твердые растворы для изслѣдователя дисперсныхъ системъ представляютъ, во многихъ отношеніяхъ, большій интересъ, чѣмъ кристаллическіе.

Еще въ докладѣ 11 мая 1906 года⁴⁾ я указалъ, что любое тѣло можно получить въ состояніи твердаго „аморф-

²⁾ Вол. Оствальдъ «К.-З.» 1. 332. (1907); 4. 154 (1909). П. П. ф. Веймарнъ: Ж. Р. Ф. Х. О. 38. 940 (1906). 39. 1461 (1907). «К.-З.»: 2. Su. II. 8 (1908) 4. 254 (1909). 5. 119, 157 (1909).

³⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. 42. 214—228 (1910).

⁴⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. 38. 941 (1906.) Въ началѣ 1906 г. я еще не имѣлъ достаточныхъ опытныхъ основаній не придерживаться взглядовъ Тамманна на „аморфное“ твердое состояніе.

¹⁾ Въ непродолжительномъ времени въ «К.З.» будутъ печатаны двѣ мои историческія статьи, находящіяся въ связи съ изслѣдованіями Франкенгейма.

наго" раствора, при чемъ свой докладъ я заключилъ слѣдующими словами:

Реальное осуществленіе такихъ твердыхъ растворовъ для *всѣхъ* тѣлъ встрѣтитъ практическія затрудненія, въ виду малой теплопроводности нѣкоторыхъ веществъ, а также ограниченности нашихъ средствъ въ примѣненіи большихъ давленій и низкихъ температуръ, но тѣмъ не менѣе я позволю себѣ утверждать, что рано или поздно это будетъ осуществлено. Особенно надо надѣяться, что сплавы металловъ, какъ вещества, обладающія хорошей теплопроводностью, при быстромъ охлажденіи, достигаемомъ примѣненіемъ сжиженныхъ газовъ, легко получаютъ въ видѣ, какъ принято называть, аморфныхъ твердыхъ растворовъ».

Впослѣдствіи я подтвердилъ положеніе объ общности «аморфныхъ» твердыхъ растворовъ на многихъ примѣрахъ 1).

Недавно я придумалъ чрезвычайно простой и общій способъ полученія любого твердаго тѣла въ состояніи „аморфныхъ“ твердыхъ растворовъ, любой степени дисперсности.

Этотъ способъ основанъ на быстромъ охлажденіи разбавленныхъ жидкихъ растворовъ различныхъ тѣлъ въ такихъ дисперсионныхъ средахъ *которыя и въ чистомъ видѣ легко при быстромъ охлажденіи затвердѣваютъ въ стекла.*

Для солеобразныхъ соединеній и металлоидовъ такими дисперсионными средами являются спирты (иногда немного разбавленные водой).

Для металловъ ихъ окисловъ дисперсионными средами могутъ служить напр. расплавленная бура (Донау) или расплавленное обыкновенное стекло (напр. золото даетъ такъ наз. рубиновое стекло. Зигмонди) или расплавленные соли, напр. для кадмія — расплавленный хлористый кадмій и проч. (Р. Лоренцъ [1900] показалъ, что при охлажденіи подобныхъ растворовъ выдѣляются чистые металлы въ ясно кристаллическомъ состояніи.

Въ цѣляхъ экспериментальной проверки этого дѣйствительно необычайно простаго метода я предложилъ I. Б. Кагану совмѣстно со мною испытать этотъ методъ на слѣдующихъ тѣлахъ: А. Въ этиловомъ спирту 1. S, 2. P, 3. NaCl, 4. NaBr, 5. NaI, 6. KCl, 7. KBr, 8. KY, 9. I, 10. Cs₂ CO₃, 11. Rb₂ CO₃, 12. NH₄ Cl, 13. NH₄ NO₃. В. Въ амилловомъ спирту: 14. KCNS, 15. NaNS. С. Въ расплавленномъ Cd Cl₂; 16. Cd.

Въ настоящее время опыты закончены съ веществами, напечатанными жирнымъ шрифтомъ, и полученные результаты не оставляютъ сомнѣній въ простотѣ и общности метода.

Въ заключеніе этого вступленія о твердыхъ растворахъ замѣчу, что въ послѣднее время (1909 г.) Н. С. Курнаковъ и его ученики, въ особенности Н. И. Степановъ, наконецъ, также обратили вниманіе на неоднородность твердыхъ растворовъ металловъ и солей.

II. Нѣсколько примѣровъ образованія твердыхъ коллоидныхъ растворовъ.

II. П. фонъ Веймарна и I. В. Кагана.

Въ виду полного сходства наблюдаемыхъ явленій при полученіи твердыхъ растворовъ, мы ограничиваемся въ этомъ краткомъ сообщеніи двумя примѣрами: фосфоромъ и сѣрой.

Подробное изложеніе всѣхъ нашихъ наблюденій будетъ сдѣлано, со временемъ, въ специальномъ журналѣ: „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“, esp. „Kolloidchemische Beihefte“

1) Ж. Р. Ф. Х. О. 40, 1787 (1908). 42, 228 (1910).

A. Теоретическое вступленіе.

Приложимъ къ изучаемымъ нами явленіямъ дисперсионной конденсациі общую теорію конденсационныхъ методовъ полученія дисперсныхъ системъ П. П. ф. Веймарна 2).

Какъ извѣстно, въ конденсационномъ процессѣ надо различать двѣ стадіи, причемъ скорость теченія процесса конденсациі въ каждой изъ нихъ выражается, соотвѣтственно, слѣдующими формулами:

$$W = k \frac{Q - L}{L} \quad (1)$$

$$V = k \frac{D}{C} \cdot O \quad (C - 1) \quad (2)$$

Въ условіяхъ нашихъ опытовъ $Q - L$ всегда берется очень малымъ при весьма маломъ L .

Процессъ конденсациі останавливается на стадіяхъ высокой степени дисперсности, благодаря быстрому затвердѣванію въ стекло дисперсионной среды, т. е., иначе говоря, благодаря быстрому пониженію коэффиціента диффузіи (D).

Конденсациа достигается быстрымъ пониженіемъ растворимости вещества до очень малой величины L , причемъ это пониженіе достигается быстрымъ охлажденіемъ растворовъ.

Скорость охлажденія для растворовъ одного и того же вещества можно принять одинаковой при разныхъ концентраціяхъ.

Пусть даны два раствора очень разбавленныхъ 3), концентрации которыхъ Q_1 и Q_2 ; причемъ $Q_1 > Q_2$. Если растворъ концентраціи Q_2 чрезвычайно разбавленъ, то при достаточно быстромъ затвердѣваніи въ стекло дисперсионной среды, конденсирующіяся молекулы лишь въ очень маломъ числѣ успѣютъ встрѣтиться и соединиться въ не молекулярно-дисперсныя частички и потому получатся въ результатъ «почти» молекулярно-дисперсные твердые растворы.

Мы говоримъ «почти» потому, что принявъ во вниманіе частоту встрѣчъ молекулъ въ растворахъ и ихъ скорости, можно ждать образованія въ полнѣ молекулярно-дисперсныхъ твердыхъ растворовъ только при особенно высокыхъ разбавленіяхъ растворовъ.

Въ случаѣ раствора концентраціи $Q_1 > Q_2$ уже большее число молекулъ успѣетъ встрѣтиться при той же скорости затвердѣванія дисперсионной среды въ стекло и получится больше немоллекулярно-дисперсныхъ частицъ и если Q_1 значительно больше Q_2 , то твердые суспензоидные растворы будутъ мутны.

Разсмотримъ, что будетъ происходить, если прозрачный твердый растворъ не особенно быстро нагрѣвать. (При этомъ растворъ не долженъ быть чрезчуръ разбавленнымъ).

По мѣрѣ поднятія температуры вязкость дисперсионной среды будетъ уменьшаться, а скорость движенія молекулъ и молекулярныхъ агрегатовъ увеличиваться, точно также будетъ расти коэффиціентъ диффузіи D ; вслѣдствіе этого будетъ происходить уменьшеніе степени дисперсности (конденсационный процессъ).

Когда же L достаточно возрастетъ начнется дисперсионный процессъ 4), т. е. увеличеніе степени дисперсности, который скажется ослабленіемъ помутнѣнія раствора, которое мало по малу перейдетъ въ голубовато-фіолетовую опалесценцію, исчезающую мало по малу.

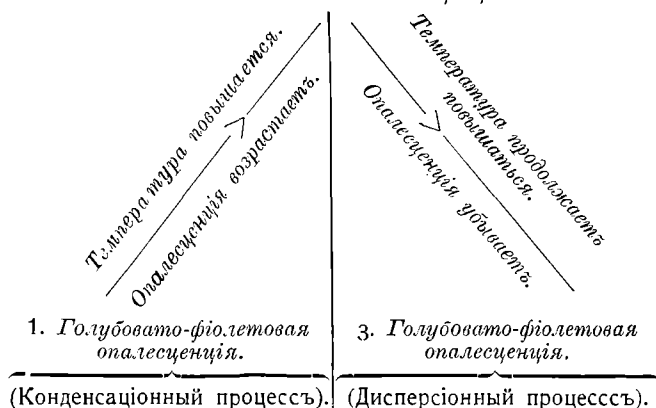
И такъ, мы будемъ наблюдать слѣдующее:

2) См. напр. Ж. Р. Ф. Х. О. 42 214—228 (1910).

3) О конденсациі при весьма высокыхъ относительныхъ концентраціяхъ $\left(\frac{C}{L}\right)$ См. П. П. ф. Веймарна. Ж. Р. Ф. Х. О. 42. 214—228 (1910).

4) Общую теорію дисперсионнаго метода см. статью П. П. ф. Веймарна. Журналъ Русск. Химич. О-ва 42. № 3 (1910).

2. Молочно-бѣлая опалесценція.



(Конденсаціонный процессъ). (Дисперсіонный процессъ).

Выводы теоріи вполне подтверждаются нашими опытами.

В. Жидкіе и твердые суспензидные растворы сѣры.

Приготовимъ почти насыщенный растворъ сѣры въ этиловомъ спирту, именно 0,04%. Нальемъ 5 куб. см. въ пробирку и погрузимъ ее въ жидкій воздухъ: получается твердый, сильно опалесцирующий, но просвѣчивающій суспензидный растворъ сѣры.

Извлеченную изъ жидкаго воздуха пробирку опустимъ въ стаканъ со спиртомъ (темп. 20°) во избѣжаніе обмерзанія пробирки на воздухъ.

Въ виду того, что суспензидный растворъ сѣры въ этомъ случаѣ—малой степени дисперсности, то при поднятій температуры процессъ конденсаціи почти не играетъ роли и осуществляется лишь правая половина выше приведенной схемы, причемъ наблюдается при окончаніи дисперсіоннаго процесса появленіе опалесценціи прекраснаго голубовато-фіолетоваго цвѣта; такая опалесценція указываетъ на очень высокую степень дисперсности жидкаго суспензиднаго раствора сѣры.

При вышеописанномъ опытѣ содержимое пробирки должно сильно встряхиваться, иначе поднятій температуры раствора слишкомъ не равномерно.

При употребленіи для такого же опыта 0,02% раствора сѣры въ спирту получается уже вполне прозрач-

ный твердый суспензидный растворъ сѣры и осуществляется вышеприведенная теоретическая схема цѣликомъ.

Особенно важно и интересно, что любую стадію опалесценціи, любую степень дисперсности, можно зафиксировать, быстро погружая пробирку съ опалесцирующимъ растворомъ въ жидкій воздухъ.

При употребленіи очень разбавленныхъ растворовъ сѣры, получаютъ, конечно, также прозрачные, но уже почти молекулярно-дисперсные твердые растворы; при нагрѣваніи такихъ растворовъ очень легко не замѣтить появленія опалесценціи, ибо процессъ конденсаціи еще не успѣваетъ дать грубо-дисперсныхъ частицъ, какъ уже начинается дисперсіонный процессъ.

С. Жидкіе и твердые суспензидные растворы фосфора.

Насыщенный спиртовый растворъ фосфора (прибл. 0,25%) даетъ мутное стекло.

Просвѣчивающіе твердые суспензидные растворы получаютъ при 0,05%—0,04% концентраціи.

Вполнѣ прозрачные твердые суспензидные растворы фосфора получаютъ, напр. для 0,025% раствора.

Явленія появленія и исчезновенія опалесценціи вполне одинаковы съ таковыми же для сѣры.

Заключеніе.

Совершенно то же, что для сѣры и фосфора, дали наши опыты со спиртовыми растворами Na Br, KCl и Na Cl.

Во избѣжаніе поглощенія спиртомъ воды, опыты надо вести въ этихъ случаяхъ въ герметически закрытыхъ пробиркахъ, внутри которыхъ, надъ поверхностью спирта, виситъ чашечка (особаго устояства) съ фосфорнымъ ангидридомъ.

Такое приспособленіе существенно необходимо, ибо растворимость упомянутыхъ солей увеличивается (для S и P, наоборотъ, убываетъ) отъ поглощенія спиртомъ воды, а увеличеніе растворимости во время опыта сильно вляетъ на ходъ конденсаціоннаго и дисперсіоннаго процессововъ при нагрѣваніи твердыхъ суспензидныхъ растворовъ.

20 февраля 1910 года.