10. Къ дисперсоидной химіи хлорной мѣди въ бензолѣ.

П. П. фонъ-Веймарна и І. Б. Кагана.

(Доложено 17-го Сентября).

1. Введеніе.

На системѣ $CuCl_2 + C_6H_6$ была впервые [1]) сознательно провѣрена приложимость „кристаллизаціоннаго метода [2]) полученія дисперсныхъ системъ“ къ веществу, хорошо растворимому въ водѣ и относимому къ „типичнымъ кристаллоидамъ“.

Но, конечно, не только въ этомъ разсматриваемая система представляетъ особый интересъ: безводная $CuCl_2$ и сухой C_6H_6 представляютъ вещества практически вполнѣ индифферентныя другъ къ другу, ибо растворимость $CuCl_2$ въ бензолѣ такъ ничтожна, что выходитъ за предѣлы измѣримаго; то же можно сказать и о химическихъ взаимоотношеніяхъ этихъ веществъ. Всѣ эти свойства изучаемой системы представляются особенно важными для разработки деталей теоріи устойчивости [3]) дисперсоидныхъ растворовъ.

Кромѣ того, чрезвычайная гигроскопичность $CuCl_2$ позволяетъ выяснить болѣе подробно вліяніе динамическихъ процессовъ, въ данномъ случаѣ гидратаціи, на устойчивость дисперсоидныхъ растворовъ и на явленія „пептизаціи“; на значеніе этихъ процессовъ для теоріи устойчивости уже подробно указывалось однимъ изъ насъ [4]).

На основаніи сказаннаго мы рѣшили подробнѣе изслѣдовать упомянутую выше систему [5]).

$CuCl_2$ получалась реакціей между олеиновокислой мѣдью, растворенной въ бензолѣ, и газообразнымъ HCl, который пропускался въ этотъ растворъ.

Въ виду того, что бензолъ легко поглощаетъ водяные пары изъ воздуха, а $CuCl_2$ легко соединяется съ водой и далеко не индифферентна къ HCl, то намъ необходимо напомнить читателю нѣкоторыя физико-химическія свойства $CuCl_2$ и описать явленія, имѣющія мѣсто при пропусканіи HCl во влажный C_6H_6.

2. Нѣкоторыя физико-химическія свойства хлорной мѣди.

$CuCl_2$, получаемая высушиваніемъ гидрата $CuCl_2 2H_2O$ представляетъ криптокристаллическій порошокъ темно-каштановаго цвѣта. Если судить по аналогіи съ $CuBr_2$, полученіе крупныхъ кристалловъ [1]) $CuCl_2$ можно ожидать при концентрированіи раствора $CuCl_2$ въ присутствіи сильныхъ водоотнимающихъ веществъ, напр. H_2SO_4. $CuCl_2$ очень гигроскопична и переходитъ во влажномъ воздухѣ въ $CuCl_2 . 2H_2O$, который затѣмъ расплывается.

Кромѣ гидрата съ двумя молекулами воды, имѣются указанія на существованіе гидрата съ одной молекулой воды:

Дитъ [2]), напр., получилъ этотъ гидратъ въ видѣ зеленовато-желтыхъ иголъ при насыщеніи хлористымъ водородомъ насыщеннаго воднаго раствора хлорной мѣди.

Однако П. Сабатье [3]) оспариваетъ существованіе этого соединенія; этотъ гидратъ, по всей вѣроятности, мало устойчивъ.

При температурѣ близкой къ нулю можно получить еще голубые кристаллы $CuCl_2 . 3H_2O$, но этотъ гидратъ въ условіяхъ нашей работы получиться не могъ.

Намъ должны быть интересны отношенія водныхъ растворовъ хлорной мѣди къ хлористому водороду:

---

[1]) П. П. фонъ Веймарнъ. Журналъ Русск. Химич. О-ва. **38**. 263—280 (1906). Koll.-Zeitschr. **2**. 304.

[2]) P. P. von Weimarn. „Grundzüge“. 36 и прежнія статьи.

[3]) P. P. von Weimarn. „Grundzüge“ III Teil, Nachtrag II и прежнія статьи.

[4]) P. P. von Weimarn. Z. B. Koll.-Zeitschr. **4**. 123 и слѣд.; «Grundzüge» III Teil.

[5]) П. П. ф. Веймарнъ и І. Б. Каганъ. Журналъ Русск. Химич. О-ва. **42**. 372 (1910).

[1]) Когда эти строки уже были написаны, одинъ изъ насъ (П. П. ф. Веймарнъ) нашелъ въ литературѣ, что Viard (Bul. Soc. Chem. [3] **27**. 1022. 1902) получилъ этимъ способомъ ясные кристаллы.

[2]) Ditte. Annal. Chim. Phys. (5) **22**. 561. (1881).

[3]) Sabatier. Comp. rend. **106**. 1724. (1888).

Уже образованіе $CuCl_2 . H_2O$ въ указанныхъ выше условіяхъ, показываетъ, что HCl борется съ $CuCl_2$ за обладаніе водою и можетъ отнять ее отъ $CuCl_2 . 2H_2O$.

На это же самое указываетъ и коричнево-красный цвѣтъ концентрированнаго раствора $CuCl_2$, насыщеннаго HCl—газомъ и темно-гранатовый цвѣтъ кристалловъ состава $CuCl_2 . 2HCl . 5H_2O$; надо полагать, что вода въ этихъ соединеніяхъ присоединена къ HCl, а не къ $CuCl_2$, ибо въ послѣднемъ случаѣ цвѣтъ соединенія былъ бы синій или зеленый. Замѣтимъ еще, что темно-красные кристаллы общаго состава $CuCl_2 . xHCl . yH_2O$ получаются при низкихъ температурахъ, напр. при—10°, и на воздухѣ выдѣляютъ HCl, превращаясь въ $CuCl_2 . 2H_2O$; вода также разлагаетъ эти соединенія, поэтому въ условіяхъ нашей работы (см. ниже) они получиться не могутъ.

Изъ описанныхъ свойствъ ясно, что въ водныхъ растворахъ, содержащихъ $CuCl_2$ и HCl, вода соединяется съ обоими веществами и когда воды мало, эти вещества будутъ бороться за обладаніе ею: результатъ борьбы будетъ зависѣть отъ присутствующихъ массъ $CuCl_2$ и HCl.

Насыщенный при 17°С. по отношенію къ $CuCl_2 . 2H_2O$ растворъ содержитъ на 100 гр. H_2O 75,6 гр. безводной $CuCl_2$.

Этихъ свѣдѣній намъ будетъ достаточно для пониманія дальнѣйшаго.

3. Отношеніе влажнаго бензола къ HCl.

Продажный бензолъ (puriss. crystall.) всегда заключаетъ въ себѣ растворенную воду, и хорошо высушенный—поглощаетъ водяные пары изъ влажнаго воздуха.

Если пропускать сухой хлористо-водородный газъ въ основательно высушенный бензолъ (напр. въ бензолъ, находившійся въ теченіе 2-хъ мѣсяцевъ въ герметически закупоренномъ сосудѣ, въ верхней части котораго помѣщена чашечка съ фосфорнымъ ангидридомъ), то получается вполнѣ прозрачный растворъ HCl въ бензолѣ, не имѣющій и слѣдовъ опалесценціи.

Совершенно иное получается при пропусканіи HCl (сухого) во влажный бензолъ.

По Е. Гросгуфу [1]) при 18° растворяется 45 мгр. воды въ 100 куб. см. бензола, но мы въ своей работѣ не употребляли насыщеннаго водой бензола, и максимальное содержаніе воды въ бензолѣ равнялось 24 мгр. [2]).

Если черезъ такой бензолъ, помѣщенный въ сосудѣ съ притертой крышкой, приводной и отводной трубками для пропусканія газа (см. ниже), пропустить сухой хлористо-водородный газъ, то образуется тотчасъ довольно сильная бѣлесоватая опалесценція отъ образованія мельчайшихъ капелекъ состава [1]) $xHCl+yH_2O$. Эта опалесценція вначалѣ вполнѣ однородна, т. е. отдѣльныхъ капелекъ невооруженнымъ глазомъ не видно.

Эмульсоидная стадія такой дисперсной системы очень быстро переходитъ въ эмульсіонную, и максимумъ черезъ 24 часа бензолъ становится прозрачнымъ, а на днѣ сосуда замѣчается налетъ капель.

Такимъ образомъ HCl отнимаетъ воду отъ бензола, т. е. сушитъ его. Это явленіе, конечно, повторится и съ другими газами, жадно соединяющимися съ водою, напр. HBr.

Если пропускать HCl во влажный бензолъ, налитый въ открытомъ сосудѣ, то также конечно будетъ образовываться эмульсія, которая разрушается, лишь только большая часть HCl уйдетъ изъ бензола въ атмосферу.

Такъ какъ для сушенія бензола нами употреблялся фосфорный ангидридъ, помѣщенный въ чашечкѣ надъ поверхностью бензола (устройство сосуда см. ниже), то было интересно узнать, какъ скоро разрушается эмульсія ($xHCl+yH_2O$) подъ вліяніемъ фосфорнаго ангидрида.

Для этой цѣли были произведены два опыта: въ двухъ сосудахъ былъ налитъ влажный бензолъ, причемъ къ бензолу въ одномъ изъ сосудовъ было прибавлено немного олеиновой кислоты, ибо она находится въ бензолѣ при условіяхъ нашей работы. (См. ниже).

Черезъ бензолъ въ обоихъ сосудахъ была пропущена сильная струя сухого HCl и какъ только образовались эмульсіи, то были поставлены чашечки съ фосфорнымъ ангидридомъ.

Различіе явленій въ обоихъ случаяхъ очень малое, и можно только сказать, что олеиновая кис-

---

[1]) E. Groshuf. Z. f. Elektroch. **17**. 348 (1911).

[2]) Опредѣленіе содержанія воды производилось путемъ опредѣленія, при какой концентраціи $CuCl_2$ наступаетъ полная гидратація ея въ $CuCl_2 2H_2O$. Въ 1000 кб. см. насыщеннаго водой бензола можетъ нацѣло гидратироваться $^1/_{80}$ грамм. — молекулы $CuCl_2$. Опытъ показалъ, что въ бензолѣ, который употреблялся для нашей работы въ нѣкоторыхъ случаяхъ, полная гидратація возможна лишь для $\frac{1}{150}$ грамм. — молекулы въ 1000 кб. см.; откуда понятно, что въ 100 кб. см. такого бензола находится 24 мгр. воды; этотъ методъ опредѣленія влажности достаточно точенъ для преслѣдуемыхъ нами цѣлей.

[1]) Точнѣе этотъ составъ выразится такъ: $xHCl+yH_2O+zC_6H_6$, но для простоты послѣднимъ членомъ пренебрегаемъ.

лота затрудняетъ осѣданіе капель и, вѣроятно, въ ея присутствіи сохраняется нѣсколько дольше стадія высокихъ степеней дисперсности.

Влажный бензолъ безъ олеиновой кислоты.	Влажный бензолъ съ олеиновой кислотой.
Послѣ образованія эмульсіи и помѣщенія фосфорнаго ангидрида наблюдалось слѣдующее: черезъ 40 мин. верхній слой ясно просвѣтлѣлъ. Черезъ 3 ч. 40 мин. (отъ начала опыта) просвѣтлѣвшій сверху слой увеличился. На днѣ сосуда начали собираться мельчайшія капли. Черезъ 24 часа [1]) капли со дна исчезли.	Послѣ образованія эмульсіи и помѣщенія фосфорнаго ангидрида наблюдалось слѣдующее: черезъ 10 мин. узкая полоса верхняго слоя эмульсіи просвѣтлѣла. Черезъ 40 мин. просвѣтлѣвшій слой дошелъ до половины всего столба жидкости. Черезъ 3 ч. 40 м. (отъ начала опыта) вся масса эмульсіи просвѣтлѣла. Образованіе капель на днѣ совершенно не было замѣтно.

Такъ какъ количества введенной въ бензолъ HCl нельзя считать вполнѣ одинаковыми въ обоихъ случаяхъ, то, конечно, замѣченныя различія вызваны не исключительно присутствіемъ олеиновой кислоты.

Указанные опыты и не имѣли цѣлью изучить вліяніе олеиновой кислоты на устойчивость эмульсій: при помощи этихъ опытовъ имѣлось въ виду лишь узнать, черезъ сколько часовъ бензолъ высохнетъ отъ дѣйствія фосфорнаго ангидрида настолько, что HCl не дастъ въ немъ сколько нибудь замѣтной опалесценціи.

Если сушить бензолъ 48 часовъ, то можно быть вполнѣ гарантированнымъ отъ появленія опалесценціи при пропусканіи сухого HCl, какъ ясно изъ приведенныхъ опытовъ.

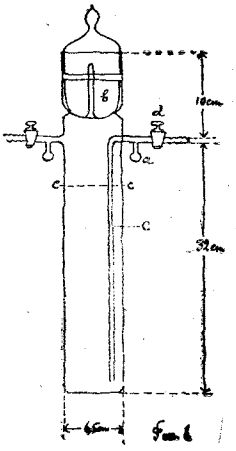
Теперь перейдемъ къ описанію конструкціи нѣкоторыхъ приборовъ, которыми мы пользовались въ нашей работѣ.

4. Приборы.

Для приготовленія и сохраненія дисперсоидныхъ растворовъ въ нашей лабораторіи употребляются сосуды, изображенные на фигурахъ 1 и 2.

Приборъ фиг. 2 служитъ для смѣшенія двухъ реагирующихъ жидкостей или растворовъ и является также полезнымъ для изученія явленія пептизаціи.

Приборъ фиг. 1 служитъ для полученія дисперсоидныхъ растворовъ, когда одинъ изъ компонентовъ реакціи газъ.

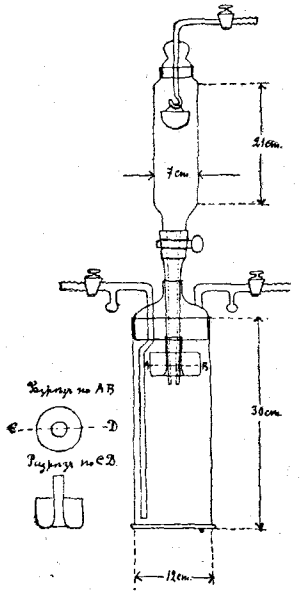


Фиг. 1.

Устройство приборовъ въ общихъ чертахъ ясно изъ чертежей, поэтому поясникъ лишь нѣкоторыя детали ихъ устройства:

Чашечка b (фиг. 1) служитъ для помѣщенія напр, водоотнимающихъ веществъ—фосфорнаго ангидрида. $CuSO_4$, K_2CO_3 и т. п. Ко дну чашечки внутри припаяна стеклянная палочка (для удобства вынимания чашечки).

Шарикъ a (фиг. 1) устроенъ въ трубкахъ для возможности введенія въ сосудъ точно отмѣреннаго количества газа.



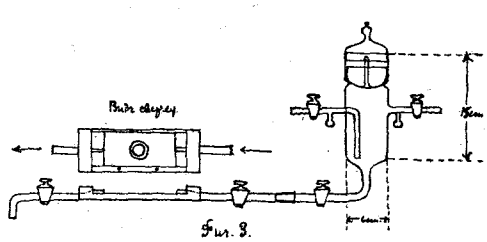
Фиг. 2.

[1]) Во всѣхъ таблицахъ этой статьи за начало отсчета времени принятъ моментъ начала опыта. Поэтому 24 часа прошло отъ начала опыта, а не отъ момента ближайшаго наблюденія.

Операція введенія газа въ жидкость, находящуюся въ сосудѣ, производится слѣдующимъ образомъ: отмѣренный объемъ газа, какъ разъ необходимый для цѣлей опыта, вгоняется въ сосудъ (фиг. 1 и 2) при помощи ртути, при чемъ ртуть прогоняется за кранъ *d* и въ этотъ моментъ кранъ затворяется, а ртуть, очутившаяся за краномъ, скатывается въ шарикъ *a*.

При малыхъ количествахъ газа, онъ не въ состояніи преодолѣть гидростатическаго давленія столба жидкости (уровень напр. въ *CC*); тогда газъ, введенный въ трубку *e* упомянутымъ выше способомъ, вдувается при помощи резиновой груши съ обратнымъ клапаномъ; если газъ долженъ быть сухой, то воздухъ, вдувающій газъ, проводится предварительно черезъ сушильный приборъ съ водоотнимающими веществами, напр. съ фосфорнымъ ангидридомъ.

Приборъ, изображенный на фиг. 3 служитъ для

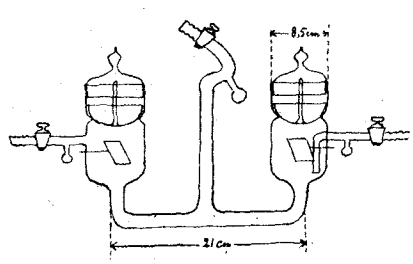


Фиг. 3.

ультрамикроскопическихъ излѣдованій гигроскопическихъ дисперсныхъ системъ, а приборъ, изображенный на фиг. 4 — для электрофарезы такихъ же системъ; устройство этихъ приборовъ ясно изъ чертежей и не требуетъ особыхъ поясненій.

Замѣтимъ, что приборъ фиг. 3 исполненъ фирмой К. Рейхертъ въ Вѣнѣ, остальные приборы исполнены въ стеклодувныхъ мастерскихъ Эбергарда и Орлова въ Петербургѣ.

Для электрофарезы примѣнялась большая инфлюэнцъ машина Верзена съ максимальнымъ напряженіемъ въ 130000 вольтъ и силой тока въ 60



Фиг. 4.

миллиамперъ, выписанная въ нашу лобораторію спеціально для электрофарезы истинныхъ ненасыщенныхъ и пересыщенныхъ растворовъ [1]).

5. Опыты съ сушенымъ бензоломъ.

Растворы олеиново-кислой мѣди въ бензолѣ имѣютъ голубовато-зеленый цвѣтъ; концентрированные растворы настолько интенсивно окрашены въ зеленый цвѣтъ, что въ толстыхъ слояхъ совершенно непрозрачны.

Окраска растворовъ нѣсколько измѣняется въ зависимости отъ содержанія воды въ бензолѣ: чѣмъ суше бензолъ, тѣмъ интенсивнѣе окраска.

Высокій молекулярный вѣсъ олеиново-кислой мѣди, конечно, сказывается на свойствахъ растворовъ: растворы даютъ ясный конусъ Тиндаля, особенно концентрированные.

Вообще можно сказать, что какъ и всегда, такъ и здѣсь, при возрастаніи концентраціи раствора выступаютъ особенно рельефно солютоидныя свойства [2]).

Для всѣхъ нашихъ опытовъ былъ приготовленъ въ сравнительно большомъ количествѣ довольно крѣпкій растворъ олеиново-кислой мѣди въ бензолѣ и въ этомъ растворѣ опредѣлено вѣсовымъ путемъ (въ видѣ *CuO*) содержаніе мѣди въ единицѣ объема.

Концентрація этого исходнаго раствора оказалась равной $0{,}3M.\,Cu.$ [3]).

Этотъ основной растворъ сохранялся въ герметически закупоренномъ сосудѣ; необходимые для опытовъ слабые растворы приготовлялись путемъ разбавленія опредѣленнаго количества основного раствора бензоломъ, при чемъ для этой цѣли служили обычные мѣрные цилиндры, примѣняемые при объемномъ анализѣ.

Первые наши опыты надъ полученіемъ дисперсоидныхъ растворовъ $CuCl_2$ уже показали, что на ихъ устойчивость вліяютъ ничтожные слѣды влажности, находящіеся въ бензолѣ.

Оказалось, что, для достиженія при одной и той же концентраціи одинаковыхъ результатовъ, надо, чтобы бензольный растворъ олеиново-кислой мѣди высушивался при практически вполнѣ тождественныхъ условіяхъ:

Количество раствора, форма и емкость сосуда, разстояніе отъ свободной поверхности раствора до

---

[1]) P. P. von Weimarn. Kolloidchem. Beihefte **1**. 411. Koll. Zeitschr. **6**, 179.

[2]) P. P. von Weimarn, „Grundzüge". 101 и слѣд.

[3]) Т. е. 0,3 граммъ—молекулы мѣди въ литрѣ.

чашечки съ фосфорнымъ ангидридомъ, количество и качество послѣдняго, наконецъ частота взбалтыванія раствора во время сушки и проч.—все это должно быть, по возможности, одинаково во время постановки двухъ параллельныхъ опытовъ съ одной и той же концентраціей.

Такъ какъ дисперсная фаза всѣхъ изученныхъ нами дисперсоидныхъ растворовъ заряжена положительно (см. ниже), то характеръ стекляной поверхности сосуда оказываетъ сильное вліяніе на преждевременное появленіе на ней, вслѣдствіе электроадсорбціи, осадка.

Почти всѣ сосуды, бывшіе въ нашемъ распоряженіи, имѣли разстеклованныя въ той или иной степени днища, особенно въ мѣстахъ перехода дна въ стѣнки сосуда (искривленіе стекла); это же обстоятельство очень затрудняло наблюденіе за появленіемъ осадка (особенно свѣтлаго $CuCl_2 . 2H_2O$) и, конечно, уменьшило точность нашихъ наблюденій.

На основаніи всего сказаннаго, всѣ сообщаемыя ниже количественныя данныя являются относительными, т. е. при нѣсколько отличныхъ условіяхъ постановки опыта они уже количественно могутъ измѣниться, поэтому нашимъ даннымъ ни въ коемъ случаѣ нельзя придавать абсолютнаго (постояннаго) значенія.

Послѣ этихъ важныхъ разъясненій приступаемъ къ сообщенію результатовъ нашихъ опытовъ. Эти результаты для растворовъ (сушеныхъ двое сутокъ) сведены въ таблицѣ I.

Къ этой таблицѣ надо добавить, что растворы съ теченіемъ времени нѣсколько измѣняютъ свою окраску предъ образованіемъ хлопьевъ, именно дѣлаются свѣтлѣе, принимаютъ буроватый оттѣнокъ и начинаютъ сильнѣе опалесцировать.

Кромѣ того надо замѣтить, что осадки тѣмъ рыхлѣе и свѣтлѣе по цвѣту, чѣмъ меньше начальная концентрація дисперсоиднаго раствора.

Изъ этой таблицы можно заключить, что значительный избытокъ HCl противъ количества, теоретически нужнаго для полной реакціи, практически не вліяетъ на устойчивость раствора, если бензолъ былъ сухъ.

Это заключеніе не можетъ быть распространено на чрезвычайно большіе избытки HCl, напр., при насыщеніи подъ большимъ давленіемъ, ибо тогда можно ожидать замѣтнаго проявленіе химизма между $CuCl_2$ и HCl (см. отдѣлъ 2), химизма—который долженъ сказаться на устойчивости раствора обычнымъ путемъ, т. е. въ зачаточной стадіи проявленія химизма устойчивость повышается, при сильномъ же возрастаніи его—понижается.

Опытовъ въ этомъ направленіи не производилось.

Дальнѣйшее уменьшеніе концентраціи исходныхъ растворовъ олеиново-кислой мѣди, какъ можно было ожидать a priori, увеличиваетъ устойчивость дисперсоидныхъ растворовъ, т. е. уменьшаетъ значительно скорость образованія хлопьевъ, какъ это видно изъ таблицы II.

Отнюдь нельзя думать, что при двухъ-суточной сушкѣ абсолютно вся вода удаляется изъ растворовъ олеиново-кислой мѣди въ бензолѣ. Что это не имѣетъ мѣста, видно изъ таблицы III.

Если сравнить таблицу III съ таблицей II, то станетъ ясно, что растворы, описанные въ послѣдней, сравнительно еще мало высушены; на это также указываетъ и болѣе свѣтлый цвѣтъ осадка, полученнаго изъ нихъ.

Можетъ показаться страннымъ, что (табл. II, $\frac{M}{20,000}$) процессъ образованія хлопьевъ тянулся 15 сутокъ, въ сушенномъ только двое сутокъ растворѣ $\frac{M}{20,000}$, въ то время какъ растворъ олеиново-кислой мѣди той же концентраціи, но высушенный въ теченіе 5 сутокъ, послѣ пропусканія HCl даетъ дисперсоидный растворъ хлорной мѣди, свертывающійся черезъ $4^1/_2$ час. почти вполнѣ; вѣдь фосфорный ангидридъ стоялъ всѣ 15 сутокъ надъ первымъ растворомъ.

Однако не трудно понять, что сушащее дѣйствіе фосфорнаго ангидрида проявляется иначе, когда

Таблица I. Вліяніе концентраціи на устойчивость дисперсоидныхъ растворовъ хлорной мѣди.

Объемъ и концентрація дисперсоиднаго раствора.	1. Растворы олеиновокислой мѣди, сушеные двое сутокъ (48 ч.) при пропусканіи сухого *HCl* въ количествѣ, почти [1]) точно необходимомъ для реакціи, обнаруживаютъ слѣдующее:	2. Растворы олеиново-кислой мѣди, сушеные двое сутокъ (48 ч.) при пропусканіи сухого *HCl* въ количествѣ, значительно большемъ, чѣмъ необходимо для реакціи, обнаруживаетъ слѣдующее:
250 кб. см. $\frac{M}{100}$.	Растворъ пріобрѣтаетъ цвѣтъ крѣпкаго чая съ коричневымъ оттѣнкомъ, образованіе хлопьевъ начинается во время пропусканія *HCl*. Осадокъ состоитъ изъ студенистыхъ каштаново-коричневыхъ хлопьевъ. Растворъ надъ осадкомъ нѣкоторое время очень слабо желтый.	Совершенно то же, что и въ случаѣ 1.
250 кб. см. $\frac{M}{1000}$.	Цвѣтъ раствора чайно-коричневый, болѣе свѣтлый, чѣмъ въ предыдущемъ случаѣ; растворъ совершенно прозраченъ съ едва замѣтной опалесценціей. Черезъ 5 м. легкая муть. Черезъ 10 м. большая часть осадка собралась на днѣ въ видѣ хлопьевъ.	Совершенно то же, что и въ случаѣ 1, только муть появилась черезъ три минуты.
250 кб. см. $\frac{M}{5000}$.	Цвѣтъ раствора въ тонкихъ слояхъ желтовато-зеленоватый. Въ толстыхъ слояхъ желто-коричневый; въ проходящемъ свѣтѣ зеленовато-желтый. Сначала растворъ вполнѣ прозраченъ. Черезъ 10 м. тончайшая муть. Черезъ $1^1/_2$ часа мелкіе хлопья. Черезъ 5 часовъ осадокъ почти весь отсѣлъ.	Совершенно то же, что и въ случаѣ 1.
250 кб. см. $\frac{M}{10000}$.	Въ толстыхъ слояхъ растворъ имѣетъ слабо-желтый цвѣтъ, въ проходящемъ свѣтѣ зеленовато-желтый. Вполнѣ прозраченъ. Черезъ 1 часъ нѣтъ замѣтныхъ перемѣнъ. Черезъ 4 часа большая часть осадка сѣла въ видѣ очень легко взмучивающихся хлопьевъ.	Въ общемъ то же, что и въ случаѣ 1; едва замѣтный осадокъ (хлопья) на днѣ черезъ 1 ч. 20 м., при чемъ растворъ надъ осадкомъ остался однородно желто-бурымъ. Общее образованіе хлопьевъ внутри жидкости черезъ 3 часа.

[1]) Надо замѣтить, что при опытахъ, описываемыхъ въ лѣвой половинѣ этой таблицы *HCl* вводилось въ немного большемъ количествѣ противъ теоретическаго, ибо недостатокъ *HCl* влечетъ за собой особыя явленія, о которыхъ рѣчь будетъ ниже.

Таблица II. Вліяніе концентраціи на устойчивость дисперсоидныхъ растворовъ хлорной мѣди.

Объемъ и концентрація дисперсоиднаго раствора.	Растворы олеиновокислой мѣди, сушеные двое сутокъ (48 ч.) при пропусканіи сухого HCl, въ избыткѣ противъ необходимаго для реакціи количества, обнаруживаютъ слѣдующее:
500 кб. см. $\frac{M}{20,000}$.	Цвѣтъ раствора слабо желтый съ зеленоватымъ оттѣнкомъ. Первыя хлопья осадка удалось замѣтить лишь черезъ 25 часовъ, причемъ жидкость надъ осадкомъ однородно опалесцируетъ. Процессъ образованія хлопьевъ тянется 15 сутокъ.
1000 кб. см. $\frac{M}{50,000}$.	Цвѣтъ слегка желтоватый съ зеленоватымъ оттѣнкомъ. Осадокъ началъ адсорбироваться на днѣ въ замѣтномъ количествѣ для наблюденія лишь черезъ 10 сутокъ. Черезъ 13 сутокъ на днѣ собралось вполнѣ замѣтное количество осадка. Образованіе хлопьевъ дошло до конца на 20-ыя сутки.
1000 кб. см. $\frac{M}{100,000}$.	Цвѣтъ едва-едва желтый съ зеленоватымъ оттѣнкомъ. Осадокъ удалось обнаружить на днѣ въ видѣ хлопьевъ черезъ 50 сутокъ. Цвѣтъ осадка темно-каштановый.

Таблица III. Вліяніе продолжительности сушенія на устойчивость дисперсоидныхъ растворовъ хлорной мѣди. *HCl*—въ избыткѣ.

Степень сухости увеличивается. ↓ Степень сухости увеличивается. ↓

Объемъ 500 кб. см. концентрація $\frac{M}{10,000}$	Сушка 5 сут.	Цвѣтъ свѣтло-желтый. Черезъ 50 минутъ на днѣ появились мельчайшіе единичные хлопья, но жидкость надъ ними однородно-желтаго цвѣта и въ ней не замѣтно частицъ. Черезъ 3 ч. 40 минутъ маленькіе многочисленные хлопья во всей массѣ раствора. Цвѣтъ осадка темно-коричневый.
	Сушка 3 нед.	Цвѣтъ свѣтло-желтый, но темнѣе, чѣмъ въ предшествующемъ случаѣ. Черезъ 5 минутъ мелкіе многочисленные хлопья во всей массѣ раствора. Осадокъ **черно**-коричневый.
Объемъ 500 кб. см. концентрація $\frac{M}{20,000}$.	Сушка 5 сут.	Цвѣтъ слабо-желтый. Черезъ 2 часа первые мельчайшіе хлопья на днѣ, но жидкость надъ ними однородно-желтоватаго цвѣта и въ ней не замѣтно частицъ. Черезъ $4^1/_2$ часа мелкіе многочисленные хлопья во всей массѣ жидкости. Осадокъ темно-коричневый.
	Сушка 3 нед.	Цвѣтъ слабо-желтый, но болѣе темный, чѣмъ въ предшествующемъ случаѣ; черезъ 24 минуты весь растворъ уже пронизанъ многочисленными мельчайшими хлопьями. Цвѣтъ осадка **черно**-коричневый.

Степень устойчивости уменьшается. ↓ Степень устойчивости уменьшается. ↓

Примѣчаніе къ таблицѣ III. Растворы были приготовлены сначала въ одномъ сосудѣ и затѣмъ розлиты въ два сосуда, въ которые были помѣщены чашечки со свѣжимъ фосфорнымъ ангидридомъ; это сдѣлано было для того, чтобы исключить случайную ошибку въ концентраціяхъ, которая могла бы имѣть мѣсто при отдѣльномъ приготовленіи растворовъ для каждаго сосуда.

растворъ олеиновокислой мѣди уже превратился въ дисперсоидный растворъ хлорной мѣди: послѣднее вещество тоже сильно водуотнимающее, хотя и менѣе сильное, чѣмъ фосфорный ангидридъ.

Поэтому нѣтъ ничего удивительнаго, что въ растворѣ, сушенномъ лишь двое сутокъ (безъ энергичнаго взбалтыванія) процессъ образованія хлопьевъ тянулся 15 сутокъ, такъ какъ фосфорному ангидриду приходилось отнимать воду (надо помнить, что здѣсь рѣчь идетъ о слѣдахъ воды) не отъ бензола въ присутствіи ничтожно гигроскопической олеиновокислой мѣди, а отъ бензола въ присутствіи весьма гигроскопическихъ дисперсоидныхъ частицъ $CuCl_2$ и избытка HCl (однако вліяніе послѣдняго вещества, какъ показали опыты, сопоставленные въ таблицѣ I, практически исчезающе мало, хотя при очень малыхъ концентраціяхъ $CuCl_2$, въ виду большаго количества воды по отношенію къ $CuCl_2$ можно ожидать и стабилирующее вліяніе HCl, какъ это будетъ ясно изъ одного изъ слѣдующихъ отдѣловъ).

Надо обратить вниманіе (см. таблицы I и II), что при не особенно продолжительномъ сушеніи, къ желтому цвѣту дисперсоидныхъ растворовъ хлорной мѣди примѣшивается зеленоватый оттѣнокъ.

Изъ сдѣланнаго только что разбора ясно, что устойчивость дисперсоидныхъ растворовъ хлорной мѣди въ бензолѣ, помимо концентраціи, обусловливается еще динамическимъ процессомъ борьбы за слѣды воды, которая ведется между бензоломъ, хлорной мѣдью, фосфорнымъ ангидридомъ и хлористымъ водородомъ, если послѣдній взятъ въ избыткѣ.

Чѣмъ меньше концентрація дисперсной фазы $CuCl_2$, тѣмъ сильнѣе должно сказываться вліяніе слѣдовъ воды и избытка HCl, ибо, при одной и той же продолжительности сушки, оставшееся количество воды и наличный избытокъ HCl будетъ тѣмъ больше по отношенію къ дисперсной фазѣ $CuCl_2$, чѣмъ меньше ея концентрація.

Изъ таблицы III, напр., видно, что для $\frac{M}{10,000}$ устойчивость отъ энергичнаго просушиванія исходнаго раствора уменьшилась въ 10 разъ, если принять за начало коагуляціи появленіе первыхъ хлопьевъ, и въ 44 раза, если принять за начало коагуляціи—появленіе хлопьевъ во всей массѣ жидкости.

Для $\frac{M}{20,000}$ тѣ же числа будутъ: 5 и 11,25.

Если взять для сравненія первыя числа (10 и 5), то оказывается, что при увеличеніи отношенія массы воды къ массѣ дисперсоидной хлорной мѣди вдвое (количества воды въ обоихъ растворахъ постоянно, а концентрація $CuCl_2$ во-второмъ растворѣ въ два раза меньше) и устойчивость возросла вдвое.

Однако мы вовсе не склонны придать этой зависимости большаго значенія, чѣмъ она стоитъ, ибо надо принять во вниманіе и вліяніе концентраціи дисперсной фазы на устойчивость дисперсоиднаго раствора.

При одинаковой степени сушки для двухъ растворовъ $\frac{M}{20,000}$ и $\frac{M}{10,000}$ отношеніе ихъ устойчивости будутъ:

при 5-ти дневной сушкѣ . . 2,4 (120 : 50)
при 3-хъ недѣльной . . . . 4,8 (24 : 5)

Какъ извѣстно, извлечь послѣдніе слѣды воды изъ какихъ-либо растворовъ ея чрезвычайно трудно, иногда и совершенно невозможно, а потому опредѣлить устойчивость дисперсоидной $CuCl_2$ въ совершенно (абсолютно) сухомъ бензолѣ нѣтъ возможности, во всякомъ случаѣ эта устойчивость не можетъ быть равной нулю теоретически, ни при какихъ условіяхъ, ибо на уменьшеніи дисперсности и на образованіе хлопьевъ требуется, хотя иногда малое, но отнюдь не безконечно малое количество времени.

Итакъ, на разобранномъ примѣрѣ можно подтвердить общее положеніе теоріи устойчивости дисперсоидныхъ растворовъ[1]), гласящее: дисперсоидные растворы сколь-нибудь значительныхъ концентрацій мало устойчивы, когда отношенія дисперсной фазы къ дисперсіонной средѣ слишкомъ пассивно или слишкомъ активно [2]).

Весьма важно отмѣтить, что Сведбергъ [3]) вывелъ подобное же положеніе для температурной устойчивости электро-синтезированныхъ дисперсоидныхъ растворовъ платины.

Такимъ образомъ, дѣйствительно можно считать вышеприведенное положеніе однимъ изъ основныхъ теоріи устойчивости, ибо къ нему совершенно раз-

---

[1]) P. P. v. Weimarn. «Grundzüge» Teil III und Nachtrag и прежнія статьи.

[2]) Напр., при хорошей растворимости вещества въ данной дисперсіонной средѣ исключается вообще возможность сколь-нибудь долгаго существованія дисперсоидныхъ растворовъ (если не прибѣгать къ особымъ искусственнымъ средствамъ).

[3]) Svedberg The. Koll. —Zeitschr. 2. 142.

личными путями и независимо другъ отъ друга [1]) пришли два изслѣдователя (Сведбергъ и фонъ-Веймарнъ).

Въ слѣдующихъ отдѣлахъ этой статьи, равно какъ и въ другихъ работахъ изъ нашей лабораторіи будутъ часто встрѣчаться случаи приложенія этого положенія.

Интересно теперь установить, какъ будетъ дѣйствовать вода при значительномъ содержаніи ея въ бензолѣ.

Это дѣйствіе особенно ясно сказалось при нашихъ попыткахъ проанализировать черно-коричневый дисперсоидный осадокъ $CuCl_2$.

Оказалось, что при продолжительномъ промываніи этого осадка бензоломъ (съ 24 мгр. воды въ 100 куб. см.) осадокъ, гидратируясь быстро, увеличиваетъ свою дисперсность и (въ концѣ концовъ) даетъ ясные микрокристаллы; такое превращеніе совершается точно также со всѣми осадками $CuCl_2$, находящимися подъ бензоломъ, если доступъ влажности не устраненъ; при значительномъ же доступѣ влажности кристаллы (осадокъ) расплываются въ капли.

Дисперсоидный осадокъ $CuCl_2$, настолько гигроскопиченъ, что его не удается извлечь изъ бензола безъ того, чтобы онъ отчасти не притянулъ къ себѣ воды, поэтому мы проанализировали его по окончаніи гидратаціи, но до превращенія въ ясные микрокристаллы; результаты анализа слѣдующіе:

	H_2O	Cu	Cl	Σ
Высчитано для $CuCl_2 2H_2O$:	21,12%	37,29%	41,59%	100
Результаты анализа I	21,07—	37,00—	41,37—	99,44
II	21,28—	37,08—	41,34—	99,70

Осадокъ чрезвычайно тщательно промывался бензоломъ, ибо онъ съ большимъ трудомъ отдаетъ бензолу вовлеченныя въ него органическія примѣси; какъ видно изъ анализа эти примѣси въ количествѣ около 0,5% остаются въ осадкѣ. (Эти примѣси сгораютъ при прокаливаніи осадка CuO).

Такимъ образомъ можно заключить, что большія количества воды по отношенію къ дисперсной фазѣ $CuCl_2$ должны быстро уменьшать ея дисперсность и слѣдовательно понижать устойчивость дисперсоидныхъ растворовъ, если, конечно, въ системѣ не появляются новые стабилирующіе факторы (напр. уменьшеніе удѣльнаго вѣса дисперсныхъ частицъ вслѣдствіе гидратаціи и проч.).

Раньше чѣмъ перейти къ описанію нашихъ опытовъ съ влажнымъ бензоломъ, опишемъ явленія, происходящія съ растворами $\frac{M}{10,000}$ и $\frac{M}{20,000}$, сушенными 5 дней (таблица IV) когда, послѣ образованія на днѣ осадка $CuCl_2$ и просвѣтлѣнія бензола, надъ нимъ, вмѣсто чашечекъ съ фосфорнымъ ангидридомъ были поставлены чашечки съ водою. (Не надо забывать, что въ бензолѣ находится избытокъ HCl).

Результаты этихъ опытовъ сведены въ слѣдующей таблицѣ:

[1]) П. П. фонъ-Веймарнъ впервые вывелъ это положеніе на водныхъ дисперсоидныхъ растворахъ, въ которыхъ измѣняется постепенно химическая активность дисперсіонной среды (см., напр., § 15, II. «Zur Lehre von den Zuständen d. Materie», рукопись, которая была впервые составлена въ 1907 году, Koll—Zeitsch. *2.* 199, примѣчаніе 1 и Koll— Zeitsch. *3.* 382, примѣч. 1) и только затѣмъ представился случай подтвердить это положеніе и для органическихъ жидкостей (смѣси спирта съ водою). Примѣры образованія дисперсоидныхъ растворовъ *Te*, *Se* и S подъ вліяніемъ созданія окислительныхъ условій въ водѣ тоже подчиняются этому положенію («Grundzüge» 73—79). Сравни по этому поводу W o. O s t w a l d. Grundriss. 1. Aufl. 281—282 и 308.

Таблица IV.

$\frac{M}{10.000}$. Объемъ 500 кб. см. Сушка 5 дней. Осадокъ вполнѣ отсѣлъ.	$\frac{M}{20000}$. Объемъ 500 кб. см. Сушка 5 дней. Осадокъ вполнѣ отсѣлъ.
1. Вмѣсто фосфорнаго ангидрида поставлена чашечка съ водой: Черезъ 12 часовъ жидкость стала однородно опалесцировать, осадокъ сдѣлался зеленовато-бѣлымъ и большая часть его прилипла ко дну сосуда; среди осадка желтовато-зеленоватая капля около 4 мм. діаметромъ и нѣсколько меньшихъ.	1. Вмѣсто фосфорнаго ангидрида поставлена чашечка съ водой: черезъ 12 часовъ жидкость однородно опалесцируетъ; осадокъ зеленовато-бѣлый и въ немъ нѣсколько желтовато-зеленыхъ капель (самая большая около 3 мм.).
2. Чашечка съ водой вынута и осадокъ по возможности взболтанъ съ растворомъ: Черезъ 7 часовъ жидкость сильно, но однородно, опалесцируетъ; на днѣ осадокъ и капли. Черезъ 4 сутокъ опалесценція исчезла; осадокъ твердый за исключеніемъ нѣсколькихъ капель.	2. Вынута чашечка съ водой и осадокъ по возможности взболтанъ съ растворомъ. Черезъ 7 часовъ жидкость сильно, но однородно опалесцируетъ. Черезъ 4 сутокъ жидкость вполнѣ просвѣтлѣла. Осадокъ нацѣло превратился въ жидкій слой.

Этотъ опытъ говоритъ слѣдующее: сначала вода поглощается растворомъ избыточнаго HCl въ бензолѣ и образуется система съ жидкой дисперсной фазой состава $xHCl+yH_2O$, въ то же время вода не только гидратируетъ осадокъ $CuCl_2$, но при участіи HCl заставляетъ его отчасти расплываться въ жидкость состава $xHCl+yH_2O+zCuCl_2$; во второй стадіи (когда чашечка вынута) дисперсная фаза уже состоитъ изъ трехъ родовъ частицъ ($xHCl+yH_2O$), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и ($xHCl+yH_2O+zCuCl_2$) и держится внутри жидкости почти 4 сутокъ; послѣ коагуляціи осадокъ либо весь превращается въ жидкій растворъ состава $xHCl+yH_2O+zCuCl_2$ $\left(\text{при } \frac{M}{20,000}\right)$ или только отчасти $\left(\text{при } \frac{M}{10,000}\right)$.

Надо еще отмѣтить, что большая часть осадка не пептизируется, ибо его дисперсность уже въ первую стадію (при чашечкѣ съ водой) сильно возросла; кромѣ того этотъ осадокъ (вслѣдствіе того, что онъ смоченъ своимъ насыщеннымъ воднымъ растворомъ) плотно прилипаетъ ко дну сосуда.

Только что приведенные опыты ясно говорятъ, что для дисперсоидныхъ растворовъ во влажномъ бензолѣ, HCl въ большомъ избыткѣ вліяетъ на ихъ устойчивость.

Таблица V. Вліяніе концентраціи на устойчивость дисперсоидныхъ растворовъ $CuCl_2 . 2H_2O$ въ бензолѣ.

(*HCl*—немного больше теоретическаго количества).

$\frac{M}{1000}$ · 500 кб. см	Растворъ съ сильной молочно-бѣлой опалесценціей; черезъ 20 минутъ на днѣ зеленовато-бѣлый осадокъ. Черезъ 1 1/2 часа ясный осадокъ во всей массѣ жидкости. Черезъ 12 часовъ большая часть осадка сѣла, но жидкость надъ нимъ однородно мутна. Черезъ 48 часовъ осадокъ увеличился, жидкость сильно просвѣтлѣла, но не вполнѣ.
$\frac{M}{5000}$ · 500 кб.см.	Растворъ съ небольшой голубовато-бѣлой опалесценціей; отдѣльныхъ частицъ не видно; опалесценція съ теченіемъ времени возрастаетъ. Черезъ 2 ч. 20 м. въ жидкости при взбалтываніи обнаруживаются отдѣльныя частицы (при взбалтываніи наблюдаются переливы отъ осадка). Черезъ 4 часа на днѣ рѣдкій осадокъ, жидкость надъ нимъ мутна.
$\frac{M}{5000}$ · Bis.	То же самое. Первыя частицы въ жидкости замѣтны черезъ 2 ч. 15 минутъ. Черезъ 4 1/2 часа на днѣ рѣдкій осадокъ, жидкость надъ нимъ мутна. Жидкость просвѣтлѣла черезъ 30 часовъ.
$\frac{M}{5000}$ · Tris.	Сначала слабая голубовато-бѣлая опалесценція и растворъ на просвѣтъ слабо зеленовато-желтый. Черезъ 2 ч. 20 минутъ тончайшій осадокъ во всей жидкости; черезъ 5 часовъ ясный осадокъ въ жидкости и на днѣ отчасти. Черезъ 8 1/2 часовъ значительное количество осадка на днѣ, но жидкость надъ нимъ мутна.
$\frac{M}{10,000}$ · 500 кб.с.	Вначалѣ растворъ съ тончайшей опалесценціей. Черезъ 1 1/2 часа опалесценція сильно возросла. Черезъ 2 ч. 45 минутъ замѣтны отдѣльныя частички въ жидкости. Черезъ 7 часовъ тончайшій осадокъ на днѣ, но жидкость мутна. Черезъ 50 часовъ жидкость вполнѣ просвѣтлѣла.
$\frac{M}{20,000}$ · 500 кб.с.	Сначала нѣтъ никакихъ измѣненій. Только черезъ 1 часъ слабая опалесценція; черезъ 2 часа опалесценція сильно возрасла. Черезъ 3 часа замѣтны внутри раствора отдѣльныя частички, черезъ 6 часовъ на днѣ тончайшій осадокъ. Жидкость просвѣтлѣла черезъ 60 часовъ.
$\frac{M}{20,000}$ · Bis.	Сначала никакихъ измѣненій. Черезъ 25 минутъ едва уловимая опалесценція; черезъ 2 часа опалесценція вполнѣ ясная. Черезъ 3 часа 30 минутъ отдѣльныя частицы въ жидкости.

Примѣчаніе 1. Осадки тѣмъ сильнѣе прилипаютъ ко дну сосуда, чѣмъ меньше концентрація.

Примѣчаніе 2. Повторные опыты произведены съ растворами олеиново-кислой мѣди, приготовленными для каждаго опыта отдѣльно (опыты велись въ разное время), количество *HCl* не было вполнѣ одинаково, но мало превосходило теоретическое, несмотря на это согласіе между наблюденіями очень удовлетворительное.

Таблица VI. Вліяніе концентраціи на устойчивость дисперсоидныхъ растворовъ $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ въ бензолѣ.

HCl—въ пять разъ больше теоретическаго количества.

Объемъ растворовъ 500 кб. см.

$\frac{M}{1000}$.	Растворъ съ молочно-бѣлой опалесценціей, которая быстро увеличивается. Черезъ 20 часовъ началъ адсорбироваться на днѣ осадокъ. Осажденіе чрезвычайно медленное. Хотя черезъ 10 сутокъ и образовался ясный слой зеленовато-бѣлаго цвѣта, но жидкость надъ нимъ осталась однородно мутной.
$\frac{M}{5000}$.	Цвѣтъ раствора желтовато-зеленый съ небольшой молочно бѣлой опалесценціей, которая быстро усиливается, и желто-зеленый цвѣтъ исчезаетъ. Черезъ 5 сутокъ на днѣ адсорбировался тонкій слой зеленовато-бѣлаго осадка. Черезъ 10 сутокъ осажденіе не закончилось, и жидкость осталась однородно мутной.
$\frac{M}{5000}$. Вліяніе избытка *HCl* [1]).	Цвѣтъ желто-зеленый съ небольшой опалесценціей. Когда опалесценція сдѣлалась довольно густой, открыта крышка сосуда для свободнаго выхода *HCl*. Черезъ 20 минутъ появились болѣе свѣтлыя мѣста въ жидкости, исчезающія при взбалтываніи раствора. Опалесценція уменьшается и уже черезъ 6 часовъ болѣе слаба. Черезъ 24 часа опалесценція начинаетъ возрастать и черезъ 48 часовъ началъ появляться осадокъ внутри жидкости.
$\frac{M}{10,000}$.	Цвѣтъ свѣтло-желто-зеленый съ очень тонкой молочно-бѣлой опалесценціей. Опалесценція усиливается и желто-зеленый цвѣтъ исчезаетъ. Черезъ 10 дней началъ адсорбироваться осадокъ въ въ мѣстахъ разстекловыванія дна. Черезъ 30 дней осадокъ немного увеличился, но жидкость надъ нимъ однородно опалесцируетъ.

[1]) Этимъ опытомъ наглядно доказывается, что съ выдѣленіемъ *HCl* устойчивость уменьшается.
Сравни таблицу V. $\frac{M}{5000}$.

Таблица VII. Концентрація и устойчивость дисперсныхъ системъ при очень большихъ избыткахъ *HCl*.

HCl пропускался до появленія его изъ отводной трубки прибора.

250 кб. см. $\frac{M}{100}$.	Осадокъ образуется во время пропусканія *HCl*, цвѣтъ осадка бурый (недостаточно воды для гидратаціи), слегка зеленоватый отъ частичной гидратаціи.
250 кб. см. $\frac{M}{1000}$.	Растворъ съ густой голубовато-бѣлой опалесценціей. На просвѣтъ желтый. Отдѣльныхъ взвѣшенныхъ частицъ не замѣтно. Черезъ $17^1/_2$ часовъ на днѣ адсорбировался тонкій слой осадка, но жидкость надъ нимъ однородно мутна; желтый цвѣтъ раствора исчезаетъ. Затѣмъ осадокъ медленно увеличивается, а жидкость постепенно свѣтлѣетъ. Лишь черезъ 2 недѣли жидкость окончательно просвѣтлѣла [1]).
250 кб. см. $\frac{M}{5000}$.	Цвѣтъ раствора желто-зеленый; молочная опалесценція довольно сильная. Черезъ 12 часовъ на днѣ желто-зеленыя мельчайшія капли. Черезъ 2 недѣли жидкость просвѣтлѣла, и на днѣ образовался желто-зеленый жидкій слой. *Примѣчаніе.* Поставленъ фосфорный ангидридъ, жидкость мало-по-малу стала опалесцировать (вслѣдствіе процесса вытягиванія воды); ясная опалесценція черезъ 10 часовъ. Осадокъ черезъ 21 часъ закристаллизовался съ желто-зеленымъ цвѣтомъ [1]).
250 кб. см. $\frac{M}{10,000}$.	Цвѣтъ свѣтло-желтовато-зеленый, тонкая молочно-бѣлая опалесценція. Черезъ 7 дней едва замѣтный тонкій желто-зеленый налетъ на днѣ; черезъ 2 недѣли налетъ превратился въ ясныя, хотя и мелкія капельки желто-зеленаго цвѣта, и жидкость надъ ними просвѣтлѣла. *Примѣчаніе.* Поставленъ фосфорный ангидридъ, послѣ чего жидкость начала мало-по-малу опалесцировать (вслѣдствіе процесса вытягиванія воды). Осадокъ закристаллизовался черезъ 20 часовъ.
1000 кб. см. $\frac{M}{20,000}$.	Цвѣтъ свѣтло-зеленый со слабымъ желтоватымъ оттѣнкомъ, тончайшая голубоватая опалесценція, которая увеличивается. Черезъ 16 сутокъ началъ образовываться тончайшій налетъ осадка. Черезъ 25 сутокъ на днѣ осадокъ отчасти въ видѣ налета (нельзя опредѣлить его консистенціи), отчасти въ видѣ мельчайшихъ желтовато-зеленыхъ капелекъ; жидкость надъ осадкомъ опалесцируетъ, и цвѣтъ ея остался слегка зеленоватый.

[1]) Въ обоихъ этихъ опытахъ наблюдался передъ концомъ коагуляціи переходъ бѣлесоватой опалесценціи въ ясно розовую: быть можетъ, въ нѣкоторыхъ капелькахъ создаются условія возникновенія гранато-красныхъ растворовъ (при высокой дисперсности розовыхъ), которые получаются при насыщеніи *HCl*-омъ крѣпкихъ растворовъ $CuCl_2$.

Таблица VIII. Вліяніе максимальнаго количества *HCl* на устойчивость. Сосудъ заполненъ *HCl*-омъ до совершенно полнаго удаленія изъ него воздуха.

$\frac{M}{5000}$. 500 кб. см.	Цвѣтъ свѣтло-желтый съ опалесценціей, характерной для эмульсоидныхъ системъ (бѣлесовато-прозрачная опалесценція). Уже черезъ 2 ч. 30 минутъ началъ на днѣ образовываться тончайшій налетъ желтый. Черезъ сутки налетъ ясныхъ желтыхъ капель, но жидкость однородно опалесцируетъ, хотя опалесценція и свѣтлѣе. Черезъ 22 сутокъ налетъ капель увеличивается, но жидкость все еще опалесцируетъ. *Примѣчаніе.* При открытіи крышки сосуда въ концѣ опыта выдѣлилось много *HCl*.

6. Опыты съ несушеннымъ бензоломъ.

Для опытовъ брался бензолъ (см. выше) содержащій около 24 мгр. воды въ 100 кб. см.; это количество воды вполнѣ достаточно для гидратаціи $CuCl_2$ при $\frac{M}{150}$.

Результаты опытовъ сведены въ таблицахъ V, VI, VII и VIII; при нѣкоторыхъ концентраціяхъ приведены по два и по три опыта, дабы показать, насколько одинаковы результаты наблюденій при одной и той же концентраціи, если, конечно, производить опыты при почти однихъ и тѣхъ же условіяхъ.

Понятно, что чашечки съ фосфорнымъ ангидридомъ не ставились въ сосуды при всѣхъ этихъ опытахъ.

Теперь приступимъ къ обсужденію всѣхъ приведенныхъ таблицъ.

Прежде всего въ таблицѣ V бросается въ глаза малое вліяніе концентраціи на устойчивость.

Дѣйствительно, въ то время какъ при опытахъ съ сушеннымъ бензоломъ зависимость между концентраціей и началомъ появленія осадка выражается (таблица I и II) такъ:

	1) $\frac{M}{1000}$	2) $\frac{M}{5000}$	3) $\frac{M}{10,000}$	4) $\frac{M}{20,000}$
А.	5 м.	10 м.	1 ч. 20 м.	25 ч.

для опытовъ съ влажнымъ бензоломъ имѣемъ слѣдующее: (таб. V)

	1) $\frac{M}{1000}$	2) $\frac{M}{5000}$	3) $\frac{M}{10.000}$	4) $\frac{M}{20.000}$
В.	20 м.	140 м.	165 м.	180 м.

Если въ первомъ (А) рядѣ усиленіе вліянія уменьшенія концентраціи на устойчивость обусловливается тѣмъ, что количество оставшейся въ бензолѣ воды по отношенію къ $CuCl_2$ растетъ при уменьшеніи концентраціи прямо пропорціонально этому уменьшенію (ибо при одинаковыхъ условіяхъ сушки общее количество воды, оставшейся въ бензолѣ, постоянно) [1]) и эта вода оказываетъ стабилирующее дѣйствіе въ случаяхъ 3) и 4) ряда А, то для ряда В (при исходномъ содержаніи воды въ 100 кб. см. бензола равномъ 24 мгр. для всѣхъ концентрацій) нивелирующее дѣйствіе въ смыслѣ вліянія концентраціи на устойчивость (случай 2, 3, 4 ряда В) оказываетъ опять возрастаніе количества воды по отношенію къ $CuCl_2$ при уменьшеніи концентраціи (вода оказываетъ при большомъ колич. инстабилирующее вліяніе).

Дѣйствительно, въ случаѣ 2 ряда В на $\frac{M}{5000}$ $CuCl_2$ въ литрѣ приходится 240 мгр. H_2O, а въ случаѣ 4 тѣ же 240 мгр. приходятся на $\frac{M}{20,000}$, т. е. на количество въ 4 раза меньшее; понятно, что инстабилирующее вліяніе гидратаціи нивелируетъ стабилирующее вліяніе уменьшенія концентраціи.

Если сравнимъ теперь таблицы I, II и III съ таблицей V въ смыслѣ вліянія значительной влажности на устойчивость, то для концентраціи $\frac{M}{20,000}$, напр., будемъ имѣть слѣдующее:

$\frac{M}{20,000}$	Время появленія первыхъ слѣдовъ осадка у дна сосуда.
	$<$ 24 мин. (табл. III)	2 часа (табл. III)	25 часовъ . . . (табл. II)	$<$ 3 часа (табл. V)
	Содержаніе воды въ бензолѣ возрастаетъ ——————>

[1]) Надо еще замѣтить, что въ нѣкоторыхъ нашихъ опытахъ брались при очень малыхъ концентраціяхъ, для удобства наблюденія, большіе объемы растворовъ, чѣмъ для большихъ концентрацій. Очевидно, что за то же время сушки большій объемъ менѣе высохнетъ, чѣмъ въ 2 раза меньшій напримѣръ.

Если принять для опытовъ съ высушеннымъ бензоломъ за начало коагуляціи моментъ появленія хлопьевъ во всей массѣ жидкости, а не появленіе нѣсколькихъ хлопьевъ осадка у дна сосуда, то будемъ также имѣть рядъ съ яснымъ указаніемъ, что при нѣкоторой степени влажности долженъ быть максимумъ устойчивости:

$\frac{M}{20,000}$ { 24 мин. (табл. III) | $4^1/_2$ часа (табл. III) | $>$25 час. (табл. II) | . . . 3 часа (табл. V).

Для концентраціи $\frac{M}{10,000}$ будемъ имѣть два ряда:

Первый

	(табл. III)	(табл. III)	(табл. I) (a)	(табл. V) (b)
$\frac{M}{10,000}$	$<$ 5 мин.	50 мин.	1 ч. 20 м.	$<$2 ч. 45 м.
	Содержаніе воды въ бензолѣ возрастаетъ. ——————————>			

Второй

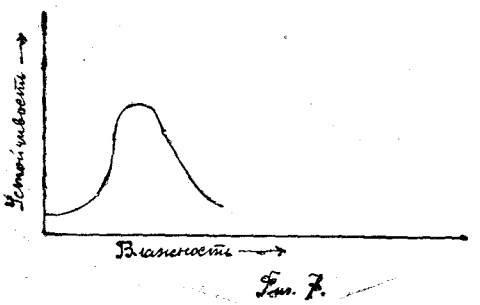
$\frac{M}{10,000}$ { 5 мин. (табл. III) | 3 ч. 40 м. (табл. III) | $<$ 3 ч. (табл. I) | . . . 2 ч. 45 м. (табл. V)

Въ первомъ ряду нѣтъ указанія на существованіе максимума: онъ очевидно находится въ скрытомъ состояніи и отвѣчаетъ бензолу съ большимъ содержаніемъ воды, чѣмъ для случая (a) и меньшимъ, чѣмъ для случая (b); то же можно сказать и для аналогичныхъ рядовъ, которые можно составить для концентрацій большихъ, чѣмъ $\frac{M}{10,000}$.

Надо еще имѣть въ виду, что уд. вѣсъ $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ иной, чѣмъ $CuCl_2$, что HCl реагируетъ съ водой, находящейся въ бензолѣ, поэтому въ первый моментъ реакціи можетъ отчасти образоваться эмульсоидная фаза $xH_2O + yHCl$, которая затѣмъ конечно реагируетъ съ олеиновокислой мѣдью.

Эти факты тоже вліяютъ на устойчивость и могутъ сдѣлать максимумъ неяснымъ.

Итакъ, вліяніе влажности на устойчивость имѣетъ максимумъ, и кривая устойчивости схематически выразится кривой фиг. 7.



Фиг. 7.

Если теперь обратимся къ обсужденію таблицъ V, VI, VII и VIII въ смыслѣ вліянія на устойчивость избытка HCl (при несушенномъ бензолѣ), то увидимъ, что устойчивость отъ избытка HCl сильно повышается, при чемъ время процесса коагуляціи растянуто на большой интервалъ. (Таблица IX):

Изъ этихъ сопоставленій видно, что если принять во вниманіе начало коагуляціи, то стабилирующее вліяніе HCl (при почти постоянномъ коли-

Таблица IX.

		Ничт. изб. HCl.	Пятикр. изб. HCl.	Оч. больш. изб. HCl.	Максим. изб. HCl.
$\frac{M}{5000}$	Начало коагуляціи . . .	2 час. 20 мин.	5 сутокъ.	12 часовъ.	2 час. 30 мин.
	Конецъ коагуляціи . . .	30 часовъ.	$>$ 10 сутокъ.	14 сутокъ.	$>$ 22 сутокъ.
$\frac{M}{1000}$	Начало коагуляціи . . .	20 мин. (во всей жидк. чер. 1 ч. 30 м.).	20 часовъ.	$17^1/_2$ часовъ.	
	Конецъ коагуляціи . . .	$>$ 48 часовъ.	10 сутокъ.	14 сутокъ.	
$\frac{M}{10.000}$	Начало коагуляціи . . .	2 час. 45 мин.	10 сутокъ.	7 сутокъ.	
	Конецъ коагуляціи . . .	50 часовъ.	$>$ 30 сутокъ.	14 сутокъ.	
$\frac{M}{20.000}$	Начало коагуляціи . . .	3 часа.	—	16 сутокъ.	
	Конецъ коагуляціи . . .	60 часовъ.	—	$>$ 25 сутокъ.	

чествѣ влажности въ исходномъ бензолѣ) имѣетъ максимумъ.

Если же принять во вниманіе конецъ коагуляціи, то максимумъ выраженъ гораздо менѣе рѣзко, или совсѣмъ не замѣтенъ при большихъ концентраціяхъ.

Послѣднее становится понятнымъ, если вспомнить, что количество воды, а въ послѣднихъ двухъ серіяхъ опытовъ (таблица VII и VIII) и количество HCl, возрастаетъ по отношенію къ $CuCl_2$ при уменьшеніи концентраціи растворовъ.

Такимъ образомъ ясно, что въ отношеніяхъ HCl и H_2O, какъ стабилирующихъ факторовъ, наблюдается полная аналогія.

Обратимъ теперь вниманіе на измѣненіе аггрегатнаго состоянія дисперсной фазы и ея состава при прогрессивномъ увеличеніи количества HCl.

Когда HCl введено въ бензольный растворъ олеиновокислой мѣди въ теоретическомъ количествѣ (таблица V), то дисперсная фаза вообще тверда, и составъ ея $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Однако въ виду небольшого избытка HCl противъ теоретическаго, который особенно сильно вліяетъ при малыхъ концентраціяхъ, можно съ увѣренностью полагать, что начиная съ концентраціи $\frac{M}{5000}$ и меньше къ суспензоидной фазѣ отчасти примѣшивается и эмульсоидная состава $xH_2O+yHCl+zCuCl_2$ и $xH_2O+yHCl$ (частицъ послѣдняго состава очень мало).

На это указываетъ и зеленовато-желтый цвѣтъ дисперсоидныхъ растворовъ въ началѣ ихъ существованія (см. таблицу V $\frac{M}{5000}$ tris) и прилипаніе осадковъ ко дну сосуда.

При пяти-кратномъ избыткѣ HCl наличность эмульсоидной фазы, въ первые моменты существованія дисперсоидныхъ растворовъ, несомнѣнна, какъ на то указываетъ желто-зеленый цвѣтъ растворовъ.

Составъ этой эмульсоидной фазы $xH_2O+yHCl+zCuCl_2$ и $xH_2O+yHCl$, при чемъ частицъ послѣдняго состава уже больше, чѣмъ въ ранѣе разобранномъ случаѣ (см. таблицу VI $\frac{M}{5000}$ второй опытъ).

Но кромѣ эмульсоидной фазы имѣется еще въ значительномъ количествѣ суспензоидная фаза состава $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (и быть можетъ $CuCl_2 \cdot H_2O$), которая вызываетъ усиленіе опалесценціи. Осадки тверды, хотя и смочены эмульсоидной фазой.

При еще большемъ избыткѣ HCl (таблица VII и VIII) имѣемъ дѣло уже только съ эмульсоидной фазой состава [1]) $xH_2O+yHCl+zCuCl_2$ и $xH_2O+yHCl$.

Такимъ образомъ подъ вліяніемъ HCl наблюдается переходъ отъ чисто суспензоидныхъ системъ черезъ системы смѣшаннаго характера къ чисто эмульсоиднымъ системамъ.

Вспомнимъ (отдѣлъ 5), что подъ вліяніемъ воды въ сушенныхъ бензольныхъ растворахъ наблюдался переходъ отъ системъ съ составомъ суспензоидной фазы $CuCl_2$ черезъ системы съ суспензоидной фазой смѣшаннаго состава $xCuCl_2+yCuCl_2 \cdot 2H_2O$ къ суспензоидной системѣ съ фазой $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

Въ обоихъ случаяхъ вліяніе на устойчивость H_2O и HCl можно выразить кривыми съ максимумомъ.

Всѣ разобранныя системы представляютъ рѣзкіе примѣры неравновѣсныхъ дисперсныхъ системъ [2]), устойчивость которыхъ тѣсно связана съ динамическими молекулярными процессами, разыгрывающимися въ дисперсіонной средѣ съ частицами дисперсной фазы.

Напр., эмульсоидная фаза смѣшаннаго состава $xH_2O+yHCl+zCuCl_2$ и $xH_2O+yHCl$ все время мѣняется не только въ смыслѣ дисперсности, но и химически; такая система во всѣхъ отношеніяхъ (даже тепловомъ) неоднообразна, и легко замѣтить (по уровню жидкости въ газоприводной трубкѣ сосуда), что давленіе HCl въ пространствѣ надъ растворомъ мѣняется.

Можно было бы конечно еще болѣе разнообразить условія образованія $CuCl_2$ въ бензолѣ, напр. одновременно измѣнить содержаніе воды и HCl, но врядъ ли изъ этого много получилось бы новаго для характеристики только что разобранныхъ дисперсныхъ системъ.

Въ виду этого изучены еще только явленія при образованіи $CuCl_2$ изъ олеиново-кислой мѣди въ бензолѣ, когда HCl вводится въ растворъ въ меньшемъ количествѣ, чѣмъ это нужно для доведенія реакціи до конца; иными словами, изучено вліяніе избытка олеиново-кислой мѣди на устойчивость полученныхъ дисперсныхъ системъ хлорной мѣди.

Къ описанію этихъ явленій теперь и перейдемъ:

---

[1]) Строго говоря, нужно еще прибавить молекулы бензола и олеиновой кислоты къ составу частицъ эмульсоидной фазы.

[2]) Вообще всѣ дисперсоидные растворы, кромѣ солютоидовъ и дисперсныхъ системъ, существующихъ въ переходныхъ точкахъ, неравновѣсны въ прямомъ значеніи этого слова.

7. Дисперсоидный паразитизмъ [1]).

Приведемъ сначала результаты нашихъ опытовъ въ видѣ таблицъ X, XI и XII.

Изъ всѣхъ данныхъ таблицъ X и XI намъ особенно интересна природа травяно-зеленыхъ вполнѣ

Таблица X. *HCl*—введено въ растворъ около $^1/_3$ теоретич. количества.

$\frac{M}{1000}$. Сушка около 3 сутокъ объемъ 250 кб. см.	Осадокъ во время пропусканія *HCl*; цвѣтъ осадка темно-бурый съ оливковымъ оттѣнкомъ. Растворъ надъ осадкомъ интенсивно травяно-зеленаго цвѣта съ желтоватымъ оттѣнкомъ, который является результатомъ сложенія каштановаго цвѣта дисперсоидной $CuCl_2$ и голубовато-зеленаго цвѣта раствора олеиновокислой мѣди, оставшейся въ избыткѣ. Травяно-зеленый цвѣтъ сохраняется очень долго.
$\frac{M}{1000}$. Сушка около 3 сутокъ 500 кб. см.	Цвѣтъ раствора травяно-зеленый съ желтымъ отливомъ. Черезъ 5 часовъ осадка нѣтъ, черезъ 20 часовъ тончайшіе рѣдкіе хлопья, которыя при взбалтываніи легко раздѣляются на меньшіе и исчезаютъ отъ наблюденія. Осадокъ черезъ 54 часа. Цвѣтъ осадка немного лишь свѣтлѣе, чѣмъ при $\frac{M}{100}$. Травяно-зеленый цвѣтъ раствора сохраняется очень долго послѣ появленія осадка.

Таблица XI. *HCl*—половина теоретическаго количества.

$\frac{M}{1000}$. Сушка 6 сутокъ. 500 кб. см.	Цвѣтъ травяно-зеленый съ слегка желтоватымъ отливомъ. Черезъ 7 минутъ тончайшій взвѣшенный осадокъ. Осадокъ быстро увеличивается сначала, затѣмъ растворъ просвѣтляется отъ взвѣшенныхъ частицъ и дальнѣйшее осажденіе тянется очень долго. Цвѣтъ раствора остается травяно-зеленымъ и даже черезъ 30 дней не дошелъ до нормальнаго цвѣта олеиново-кислой мѣди въ бензолѣ.
$\frac{M}{1000}$. Bis.	Цвѣтъ такой же, какъ и въ предыдущемъ опытѣ, но первые слѣды осадка обнаруживаются уже черезъ 3 минуты; остальное одинаково, какъ въ предыдущемъ случаѣ: травяно-зеленый цвѣтъ раствора, находящагося надъ осадкомъ, лишь очень медленно переходитъ въ нормальный цвѣтъ олеиновокислой мѣди въ бензолѣ. Черезъ 22 дня растворъ еще не дошелъ до нормальнаго цвѣта.
$\frac{M}{5000}$. Сушка 6 сутокъ. 500 кб. см.	Цвѣтъ по оттѣнку тотъ же, что въ предшествующихъ опытахъ, но слабѣе. Черезъ 12 дней осадокъ свѣтлаго желтовато-зеленаго цвѣта. Черезъ 22 сутокъ цвѣтъ не дошелъ до нормальнаго цвѣта олеиново-кислой мѣди въ бензолѣ.
$\frac{M}{10,000}$. Сушка 6 сутокъ. 500 кб. см.	Цвѣтъ въ толстыхъ слояхъ того же оттѣнка, что и въ предшествующихъ опытахъ. Черезъ 13 сутокъ осадокъ на днѣ сосуда. Жидкость надъ осадкомъ, какъ и во всѣхъ предшествующихъ опытахъ, совершенно прозрачна и однороднаго зеленаго цвѣта, характернаго для всѣхъ этихъ растворовъ. Черезъ 22 дня цвѣтъ очень мало измѣнился.

Примѣчаніе. Чѣмъ слабѣе концентрація, тѣмъ свѣтлѣе осадокъ.

[1]) P. P. von Weimarn. Kolloidchem. Beihefte **4**. Die Theorie zur Herstellung u. s. w. II. 125.

прозрачныхъ растворовъ, отличающихся очень большой устойчивостью:

Цвѣтъ ихъ, какъ уже было сказано, есть результатъ сложенія цвѣтовъ диспersоиднаго раствора хлорной мѣди и раствора олеиновокислой мѣди.

При фильтраціи черезъ толстый плотный фильтръ Шлейхера и Шюля получается фильтратъ нормальнаго цвѣта раствора олеиново-кислой мѣди, а на фильтрѣ остается зеленоватый осадокъ (здѣсь мы имѣемъ дѣло съ положительнымъ дисперсоидомъ).

Надо замѣтить, что измѣненіе цвѣта при фильтрованіи отчасти происходитъ отъ гидратаціи дисперсоидной фазы, ибо бензолъ очень легко поглощаетъ слѣды воды изъ воздуха.

Кромѣ того, опыты, произведенные въ сосудѣ фиг. 2 надъ пептизаціей только что полученнаго свѣжаго студенистаго осадка $CuCl_2$ (въ нижнемъ сосудѣ) крѣпкимъ растворомъ олеиново-кислой мѣди (верхній сосудъ), ясно показали, что травяно-зеленый цвѣтъ разбираемыхъ растворовъ дѣйствительно происходитъ отъ вышеуказаннаго сложенія цвѣтовъ.

Теперь должно быть ясно, что диспersоидныя частицы, какъ паразиты, вцѣпляются въ молекулы или молекулярные комплексы олеиновокислой мѣди и за ихъ счетъ остаются въ растворѣ; другими словами, диспersоидная частица, сцѣпившись съ нѣсколькими молекулами олеиновокислой мѣди, за счетъ послѣднихъ уже не остается пассивной къ бензолу, какъ это было до сцѣпленія, ибо бензолъ активенъ къ олеиновокислой мѣди [1]).

Вода (таблица XII) дѣйствуетъ, какъ и прежде въ значительномъ количествѣ инстабилирующимъ образомъ, она сращиваетъ диспersоидныя частицы ($xCuCl_2+yC_{34}H_{66}O_4Cu$), путемъ гидратаціи, вмѣстѣ, вслѣдствіе чего получаются большіе комплексы:

$$yC_{34}H_{66}O_4Cu + xCuCl_2 \,.\, 2H_2O$$
$$2H_2O \;.\; CuCl_2x_1 + y_1C_{34}H_{66}O_4Cu,$$

которые такимъ путемъ увлекаютъ весьма значительную часть олеиновокислой мѣди изъ раствора (см. таблицу XII обезцвѣчиваніе раствора).

Добавимъ еще, что травяно-зеленые растворы диспersоидной фазы $xCuCl_2+yC_{34}H_{66}C_4Cu$, поставленные открытыми, измѣняютъ свой цвѣтъ отъ влажности воздуха, вслѣдствіе гидратаціи, и выдѣляютъ осадокъ.

[1]) Для диспersоиднаго паразитизма вовсе не безусловно необходимо, чтобы растворенныя молекулы были велики; нельзя выставить никакихъ принципіальныхъ сомнѣній, что при пептизаціи осадка AgJ растворомъ KJ или $AgNO_3$ можетъ въ извѣстныхъ стадіяхъ пептизаціи и при подходящихъ концентраціяхъ происходитъ то же самое. См. P. P. von Weimarn § 15 II «Zur Lehre von den Zuständen d. Materie».

Таблица XII. Растворъ не сушенъ. *HCl*—въ половинномъ количествѣ.

$\frac{M}{1000}$. 500 кб. см. H_2O около 24 мгр. въ 100 кб. см. C_6H_6.	Голубовато-зеленый опалесцирующій растворъ; цвѣтъ раствора очень мало отличается отъ нормальнаго цвѣта олеиново-кислой мѣди, ибо отъ сложенія этого цвѣта съ цвѣтомъ дисперсной фазы $CuCl_2 \,.\, 2H_2O$ (свѣтло-зеленый) не можетъ произойти рѣзкихъ измѣненій въ окраскѣ. Черезъ 30 минутъ мельчайшіе хлопья въ растворѣ. Черезъ 40 минутъ зеленовато-бѣлые хлопья на днѣ. Черезъ 1 ч. 30 м. осадокъ увеличился, и жидкость свѣтлѣетъ. Черезъ 6 ч. 10 м. жидкость почти просвѣтлѣла. Наконецъ черезъ 12 часовъ жидкость вполнѣ просвѣтлѣла и почти безцвѣтна, на днѣ же ярко-зеленовато-бѣлый осадокъ.

8. Объ устойчивости диспersоидныхъ растворовъ вообще.

Уже давно одинъ изъ насъ [1]) обращалъ вниманіе на вліяніе динамическихъ процессовъ на устойчивость диспersоидныхъ растворовъ и на значеніе при конденсаціи молекулъ (напр. въ твердую фазу) сопротивленія этой конденсаціи со стороны молекулъ диспersіонной среды [1]): чѣмъ больше активность или интенсивность сцѣпленія между конденсирующимися молекулами и молекулами диспersіонной

[1]) P. P. von Weimarn. Zur Lehre von den Zuständen d. Materie § 15 и другія мѣста.

[1]) P. P. von Weimarn. Z. B. «Grundzüge» II Teil.

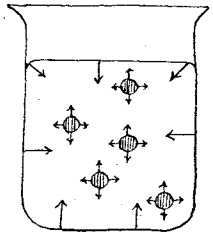
среды, тѣмъ медленнѣе конденсація и тѣмъ крупнѣе и правильнѣе получающіеся кристаллы [1]).

Когда дисперсіонная среда настолько пассивна что перекристаллизація частицъ различной дисперсности идетъ очень медленно, то при соотвѣтственныхъ условіяхъ [2]) возникающія въ ней дисперсныя частицы въ теченіе очень долгаго времени не мѣняютъ своей дисперсности путемъ перекристаллизаціи, въ этомъ случаѣ измѣненіе дисперсности должно итти путемъ образованія хлопьевъ (Ausflokung) [3]).

Какъ разъяснилъ одинъ изъ насъ [4]), только грубо дисперсныя частички въ пасивной средѣ, какъ ясно изъ фиг. 8, не испытываютъ вліянія внутренняго давленія, которое должно оказывать свое дѣйствіе на высоко-дисперсныхъ частицахъ.

Вообще частицы стремятся всѣми возможными способами уменьшить свою дисперсность и, если это не возможно путемъ перекристаллизаціи, то это достигается собираніемъ въ хлопья.

Цѣлый рядъ факторовъ можетъ ускорить и замедлить этотъ процессъ: электрофарезомъ, напр.,



Фиг. 8.

можно ускорить образованіе хлопьевъ, точно такъ же и центробѣжной силой; съ другой стороны, созданіе условій дисперсоиднаго паразитизма, созданіе динамическихъ процессовъ вродѣ гидратаціи, процессовъ окисленія и мн. др. [5]) замедляютъ процессъ.

Если обозначимъ черезъ букву A скорость образованія хлопьевъ, то эту величину можно выразить такъ же какъ скорость конденсаціи молекулъ въ кристаллы [6]), а именно:

$$A = \frac{\text{хлопьеобразовательный напоръ}}{\text{хлопьеобразовательное сопротивленіе}} = \text{прибл.} = k\,\frac{\text{Концентрація дисперсоидной фазы}}{\text{Степень пассивности среды}}.$$

[1]) P. P. von Weimarn. Zur Lehre von den Zurtänden d. Materie I и II.

[2]) P. P. von Weimarn. Ibidem.

[3]) P. P. von Weimarn. Kolloidchem. Beihefte. 1. 338, 413 и слѣд.

[4]) P. P. von Weimarn. Ibidem и «Grundzüge» 90—93.

[5]) P. P. von Weimarn. Zur Lehre von den Zuständen d. Materie § 15 и другія статьи. «Grundügez» III Tiel.

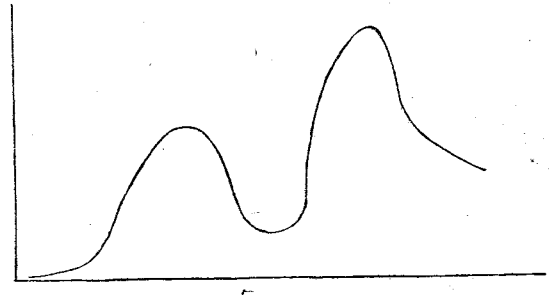
[6]) P. P. von Weimarn. Z. B. «Grundzüge» 38 и слѣдующія.

Формула эта очевидно имѣетъ смыслъ до тѣхъ поръ, пока среда не дѣлается настолько активной, что быстрая перекристаллизація не допускаетъ существованіе дисперсной системы въ теченіе сколь-нибудь долгаго времени.

Поэтому нормальная кривая устойчивости, въ пассивной средѣ, въ зависимости отъ концентраціи, должна выражаться линіей, близкой къ прямой (пропорціональность концентраціи), если эта пассивность среды остается безъ измѣненія при всѣхъ концентраціяхъ.

Если же въ систему вводится факторъ, прогрессивно увеличивающій активность среды (или, что то же, уменьшающій ея пассивность) вплоть до того, что она начнетъ растворять дисперсную фазу или при извѣстной интенсивности этого фактора начнутся физическія и химическія измѣненія, то, для постоянной концентраціи дисперсоидной фазы, кривая устойчивости [1]) можетъ имѣть и нѣсколько максимумовъ и минимумовъ (фиг. 9).

Во всѣхъ этихъ случаяхъ тщательное изслѣдованіе обнаруживаетъ наложеніе [2]) нѣсколькихъ процессовъ другъ на друга, какъ напр. мы видѣли выше на $CuCl_2$.



Фиг. 9.

Итакъ, нормальный видъ кривой устойчивости, при постоянной пассивности (или активности) среды, въ зависимости отъ концентраціи близокъ къ прямой линіи, а нормальный видъ кривой устойчивости при постоянной концентраціи, но измѣняющейся незначительно пассивности, представляетъ плавную кривую линію безъ максимумовъ, и эта кривая никогда не можетъ теоретически пересѣчь ось координатъ, на которой [3]) откладывается степень активности (пассивности) среды.

[1]) P. P. von. Weimarn. «Grundzüge», Nactrag III.

[2]) P. P. von Weimarn. Jbidem 58.

[3]) При достаточно малой концентраціи и въ совершенно пассивной средѣ дисперсоидные растворы обладаютъ замѣтной устойчивостью (P. P. von Weimarn. «Grundzüge» 91).

Такъ какъ очевидно, что самые разнообразные физическіе и химическіе процессы могутъ измѣнять активность среды, или точнѣе отношенія между дисперсной фазой и дисперсіонной средой, то, до созданія реальной механики молекулъ и вообще дисперсныхъ частицъ, невозможно общей мѣрой опредѣлять величину „хлопьеобразовательнаго сопротивленія и степени активности (пассивности) среды.

Въ дальнѣйшихъ сообщеніяхъ изъ нашей лабораторіи мы еще приведемъ новые примѣры „хлопьеобразовательнаго сопротивленія".

Въ заключеніе этого отдѣла замѣтимъ, что и такой простой случай, какъ полученіе дисперсоиднаго золота возстановленіемъ его соли въ водной средѣ формальдегидомъ, вовсе не простъ, ибо въ присутствіи щелочи и кислорода воздуха создаются условія окисленія, а въ присутствіи кислоты и избытка формальдегида золото замѣтно растворяется [1])

9. О степеняхъ дисперсности различныхъ дисперсоидныхъ растворовъ $CuCl_2$ въ бензолѣ.

Степень дисперсности всѣхъ, разсмотрѣнныхъ въ этомъ сообщеніи дисперсоидныхъ растворовъ, въ первые моменты ихъ существованія очень высока и приближается къ молекулярной, но, съ теченіемъ времени, вслѣдствіе главнымъ образомъ „хлопьеобразованія", въ случаѣ сушеннаго бензола, и перекристаллизаціи въ случаѣ несушеннаго отъ дѣйствія воды—эта дисперсность уменьшается.

Это ясно изъ описанія явленій въ выше приведенныхъ таблицахъ.

Ультрамикроскопическое изслѣдованіе (приборъ фиг. 3) сильно затрудняется адсорбціей на царапинахъ стеколъ (свойство—общее положительнымъ дисперсоидамъ), однако для дисперсоидныхъ растворовъ $CuCl_2$ въ сухомъ бензолѣ удалось установить, что въ первые моменты частицы $CuCl_2$ такъ малы, что ихъ нельзя видѣть въ ультра-микроскопѣ.

Суспензоидно-эмульсоидные и эмульсоидные растворы, получаемые при избыткѣ HCl характеризуются еще тѣмъ, что скорость уменьшенія дисперсности для фазъ различнаго состава не одинакова, поэтому въ каждый данный моментъ частицы сложныхъ дисперсныхъ фазъ весьма отличны по дисперсности, это обстоятельство и обусловливаетъ, между прочимъ, большую растянутость процесса коагуляціи (см. таблицы).

[1]) P. P. von Weimarn. Koll.-Zeitschr. **4**. 201.

Дисперсоидные растворы ($xCuCl_2 + y$. олеин. кисл. мѣди) даютъ очень рѣзкій „Тиндалевскій феноменъ", но судя по отсутствію видимой опалесценціи они очень высокодисперсны.

10. Объ осадкахъ $CuCl_2$ и $CuCl_2 . 2H_2O$.

Величина зерна осадка $CuCl_2$ во всѣхъ концентраціяхъ лежитъ за предѣлами расчленяющей способности микроскопа. При реакціи съ почти насыщеннымъ растворомъ олеиновокислой мѣди въ бензолѣ и съ пересыщеннымъ бензольнымъ растворомъ HCl (первый растворъ вливается во второй) образуются студенистыя ячейки (крупно-ячеистый студень), быстро распадающіяся на хлопьевидный осадокъ.

Осадки $CuCl_2 . 2H_2O$ въ зависимости отъ времени и концентраціи воды въ бензолѣ мѣняютъ свою дисперсность отъ почти молекулярной до ясныхъ микрокристалловъ.

Достойно упоминанія, ибо на этомъ покоится общій способъ полученія твердыхъ дисперсныхъ системъ, что при высушиваніи кристалловъ $CuCl_2 . 2H_2O$ получаются очень высокодисперсные порошки $CuCl_2$ [1]).

По теоріи конденсаціи одного изъ насъ (П. П. фонъ-Веймарна), такъ и должно быть, ибо молекулы $CuCl_2$ не летучи, а реакція идетъ въ твердой средѣ; только при значительной летучести молекулъ (для конденсаціи въ жидкой средѣ ту же роль играетъ растворимость) можно было бы ожидать образованія малодисперсныхъ системъ.

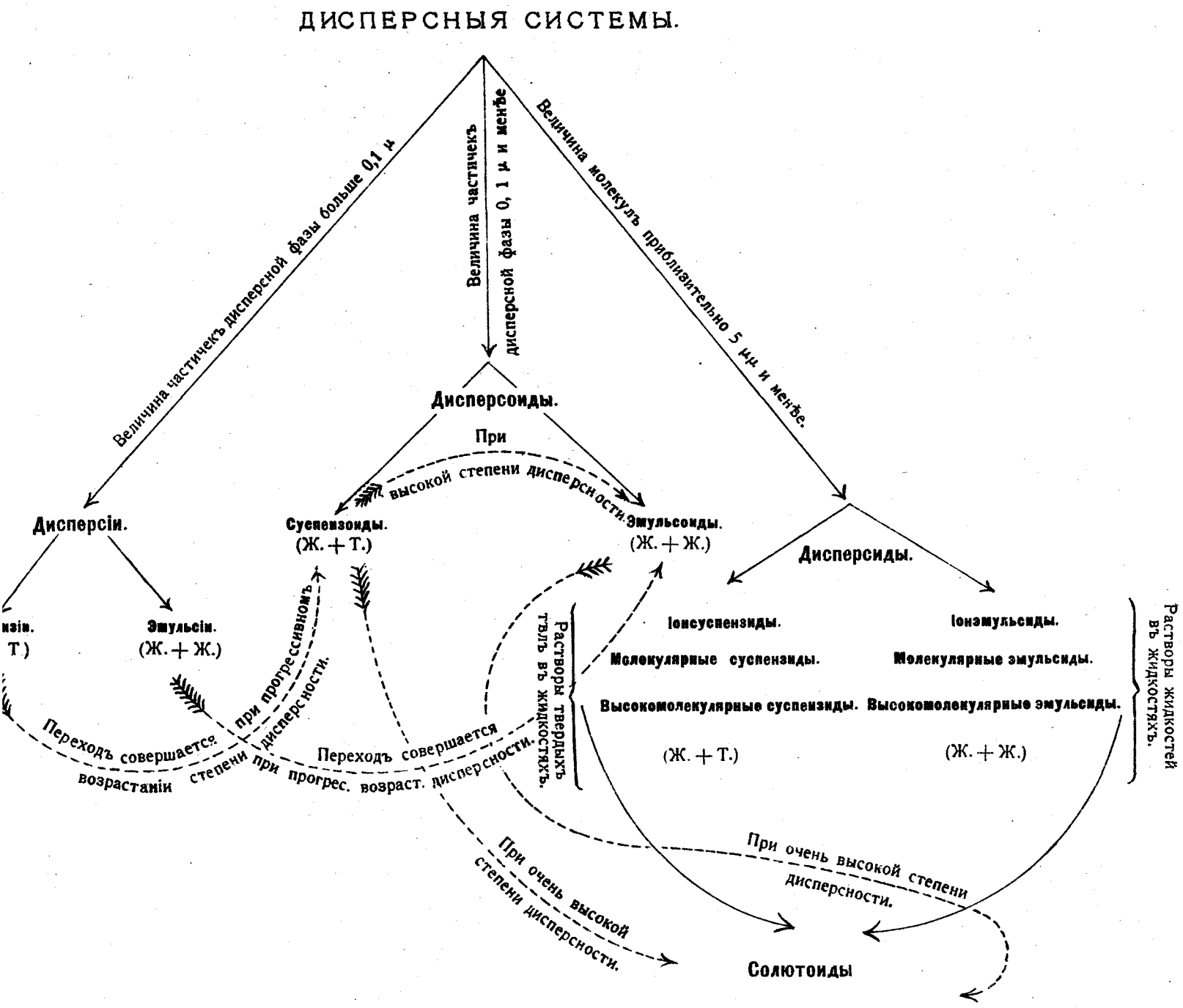
На этомъ вопросѣ еще остановится одинъ изъ насъ (П. П. ф. Веймарнъ) болѣе подробно въ спеціальной статьѣ.

11. Электрическая характеристика различныхъ дисперсоидныхъ растворовъ хлорной мѣди въ бензолѣ.

Знакъ электрическаго заряда частицъ дисперсной фазы опредѣлялся двумя путями: капиллярнымъ анализомъ по Сальбомъ и электрофарезомъ при помощи большой инфлуэнцъ-машины въ приборѣ фиг. 4.

[1]) Это явленіе повторяется у чрезвычайно большого числа кристаллогидратовъ при превращеніи ихъ въ безводныя соединенія.

Систематика дисперсныхъ системъ ОСТВАЛЬДА-ВЕЙМАРНА



Результаты, за исключеніемъ дисперсоидныхъ растворовъ ($xCuCl+y$. олеин. кисл. мѣди) вполнѣ сошлись на томъ, что зарядъ всѣхъ изученныхъ фазъ положительный.

Эмульсоидныя фазы собираются на полюсѣ при электрофарезѣ въ видѣ капель, сливающихся затѣмъ въ жидкій слой.

При капиллярномъ анализѣ осадки, кромѣ $CuCl_2$ (каштаново-коричневый), благодаря ихъ почти бѣлому цвѣту трудно замѣтить въ коагуляціонной зонѣ, если растворъ былъ малой концентраціи.

Въ этихъ случаяхъ мы „проявляли“ эту зону парами амміака или высушивая бумажку фосфорнымъ ангидридомъ: въ первомъ случаѣ коагуляціонная зона была синяя, во второмъ каштановая.

При работѣ съ большой инфлуэнцъ-машиной ясные результаты получаются черезъ 5 минутъ—2 часа (эмульсоидные растворы съ большимъ избыткомъ HCl); дисперсіонная среда при этомъ приходитъ въ сильное волненіе и подымается довольно высоко по стѣнкамъ сосуда, такое увеличеніе поверхности можно легко свести къ механически-молекулярнымъ процессамъ, но здѣсь мы на этомъ не будемъ останавливаться.

Въ заключеніе этого отдѣла обратимъ вниманіе, что нѣсколько лѣтъ тому назадъ нашъ неожиданно скончавшійся коллега С. Я. Левитесъ демонстрировалъ коагуляцію положительныхъ дисперсоидовъ (гидроокиси желѣза) путемъ взбалтыванія ихъ съ несмѣшивающимися съ водой дисперсіонными средами (сѣроуглеродъ, петролейный эфиръ) отрицательный дисперсоидъ (Ag) при этомъ не свертывался. Разработать эти явленія съ точки зрѣнія электрическихъ зарядовъ почившему изслѣдователю не удалось, но мы считаемъ долгомъ указать на эти опыты С. Я. Левитеса.

12. Результаты.

Въ настоящемъ изслѣдованіи изучены условія полученія и нѣкоторыя свойства слѣдующихъ дисперсныхъ системъ:

№ 1. Дисперсныя системы съ жидкой дисперсной фазой $xH_2O+yHCl$.

№ 2. Дисперсныя системы съ твердой дисперсной фазой состава $CuCl_2$.

№ 3. Дисперсная система съ твердой дисперсной фазой состава $xCuCl_2+y\,CuCl_2.\,2H_2O$.

№ 4. Дисперсныя системы съ твердой дисперсной фазой $CuCl_2.\,2H_2O$. (Здѣсь мы имѣемъ первый примѣръ полученія *типичнаго* кристаллогидрата въ диспер. соидномъ состояніи).

№ 5. Дисперсныя системы съ твердой дисперсной фазой $CuCl_2.\,2H_2O$ и сложной жидкой дисперсной фазой состава ($xH_2O+yHCl+zCuCl_2$) и ($xH_2O+yHCl$).

№ 6. Дисперсныя системы съ жидкой дисперсной фазой состава ($xH_2O+yHCl+CuCl_2$) и ($xH_2O+yHCl_2$).

№ 7. Дисперсныя системы съ твердой дисперсной фазой состава ($xCuCl_2+y$. олеиновокислой мѣди).

№ 8 [1]). Дисперсныя системы съ твердой дисперсной фазой состава ($xCuCl_2\cdot 2H_2O+y$. олеиновок. мѣди).

Подтверждено положеніе теоріи устойчивости, гласящее, что въ средѣ, какъ почти совершенно пассивной, такъ и очень активной—прочность дисперсоидныхъ растворовъ мала [2]).

Установлено, что цвѣта дисперсоидныхъ растворовъ одинаковы съ цвѣтомъ грубо дисперсной фазы, но менѣе интенсивны и, при недостаточно высокой степени дисперсности, мутны, что даетъ возможность слѣдить по цвѣту за ходомъ химическихъ и физическихъ превращеній дисперсной фазы.

Вышеизложеннымъ способомъ въ бензолѣ можно получить высоко-дисперсныя фазы неограниченно большого числа вещества (напр. $CuBr_2$, $CuSO_4$, $CoCl_2$, $CoBr_2$ и т. д).

---

[1]) Этимъ вовсе не исчерпывается все возможное многообразіе, ибо работая при низкихъ температурахъ съ достаточными избытками HCl, можно получить розовыя или красныя (коричнево-красныя) дисперсоидныя системы съ дисперсной фазой жидкой или твердой различнаго состава (красный цвѣтъ связанъ съ образованіемъ соединеній напр. $CuCl_2.\,2HCl.\,5H_2O$ и проч.).

[2]) См.напр. P. P. von. Weimarn „Grundzüge“ III Tei и Nachtrag II.