11. Развитіе и современное состояніе ученія о коллоидахъ [1])

Б. В. Бызова,

(Доложено 9-го Апрѣля 1912 г.).

I. Вступленіе.

Химики, приступая къ изученію свойствъ полученнаго вещества, озабочены главнымъ образомъ конечно тѣмъ, чтобы получить его въ чистомъ видѣ. Наилучшимъ критеріемъ чистоты вещества служитъ въ большинствѣ случаевъ его кристаллическое состояніе.

Вслѣдствіе этого весьма понятно, что вещества не кристаллизующіяся, или, какъ ихъ называли, аморфныя, считались нечистыми, ихъ избѣгали, и протекло много времени, пока примѣненіемъ новыхъ точекъ зрѣнія научились разбираться и въ этой сложной области.

Между тѣмъ коллоиды играютъ столь важную роль въ жизни, (дѣйствительно можно безъ преувеличенія сказать, что до 90% окружающихъ насъ тѣлъ коллоиды), что неудивительно, если даже въ самыхъ отдаленныхъ эпохахъ мы обнаруживаемъ знакомство съ процессами, протекающими въ коллоидныхъ системахъ. Въ энциклопедіи древняго міра—у Аристотеля можно найти указанія на то, что въ то время были извѣстны явленія свертыванія молока, сыворотки крови, процессы дубленія и крашенія тканей.

Алхимики, давшіе такой богатый экспериментальный матеріалъ для всей химіи, были знакомы съ коллоидными растворами золота и серебра [2]) и ихъ цѣлебными свойствами. Рецепты приготовленія такихъ растворовъ мы находимъ у Крейлинга въ его книгѣ, „Высокородная дѣва алхимія“.

Въ XVIII вѣкѣ занимались также вопросомъ о коллоидной кремнекислотѣ [1]). Въ первую половину XIX ст. падаютъ изслѣдованія Фукса объ аморфіи, Франкенгейма о кристалличности аморфныхъ веществъ [2]) и др. работы посвященныя вопросамъ о строеніи вещества, при чемъ только теперь, благодаря блестящимъ работамъ П. П. ф. Веймарна, идеи Франкенгейма получили подтвержденіе.

Молодая еще наука о коллоидахъ, вставшая на ноги лишь 50 лѣтъ тому назадъ, можетъ съ гордостью оглянуться на пройденный путь.

II. Работы Грэма. Возникновеніе суспензіонной теоріи коллоидовъ.

Моя задача состоитъ въ томъ чтобы изложить развитіе коллоидной химіи и господствующіе въ ней въ настоящее время взгляды, при чемъ въ виду обилія матеріала придется остановиться только на наиболѣе выпуклыхъ мѣстахъ.

50 лѣтъ тому назадъ появилась работа Грэма [3]), какъ мы видѣли, уже не первая по вопросу о коллоидахъ, но въ ней въ первый разъ вводится слово „коллоидъ“ и она поэтому можетъ считаться начальной въ этой области науки.

Грэмъ наблюдалъ, что растворы различныхъ веществъ обладаютъ различной скоростью диффузіи. Имѣя подъ руками большой опытный матеріалъ, онъ задумалъ выяснить зависимость между скоростью диффузіи и другими свойствами веществъ, но единственной законностью, которую удалось ему подмѣтить, оказалась слѣдующая: всѣ тѣ вещества, которыя диффундируютъ съ замѣтной и измѣримой

---

[1]) Эта статья представляетъ въ обработанной формѣ докладъ, сдѣланный въ Горномъ Институтѣ на засѣданіи 22 апр. 1912 г., устроенномъ проф. ф. Веймарномъ по поводу 50-лѣтія со времени опубликованія фундаментальныхъ работъ Грэма.

[2]) H. Lösner. Geschichte des kolloiden Goldes. Kolloid—Zeitschrift VI. 1.

[1]) P. Walden. Zur Geschchte der kolloiden Kieselsaure Kolloid-Zeitschrift VI 233.

[2]) P. P. v. Weimarn. Zur Geschichte meiner Vektoriali tätstheorie der Materie. Kolloid-Zeitschrift VII 256. (1906).

[3]) Th. Graham. Lieb. Ann 77 (1861) 56—89, 129—160.

скоростью, могутъ быть получены въ кристаллическомъ видѣ, тогда какъ не диффундирующія обыкновенно амфорны или студенисты. Сходство этихъ послѣднихъ веществъ съ клеемъ и побудило Грэма назвать ихъ коллоидами въ отличіе отъ кристаллоидовъ, т. е. кристаллизующихъ веществъ.

Грэмъ былъ настолько глубоко проникнутъ увѣренностью въ радикальномъ различіи свойствъ указанныхъ классовъ веществъ, что считалъ кристаллическія тѣла и коллоиды совершенно особыми мірами матеріи и думалъ на этомъ раздѣленіи основать химическую систематику. Такимъ образомъ основными цѣлями Грэма было нахожденіе признаковъ различія между этими двумя типами. Пытаясь между тѣмъ теоретически объяснить особенности коллоидовъ, Грэмъ на основаніи присущихъ имъ, какъ казалось, большихъ вѣсовъ эквивалентовъ предполагалъ, что коллоидныя тѣла представляютъ собой или аггрегаты молекулъ, образовавшіеся вслѣдствіе особыхъ между молекулярныхъ силъ сцѣпленія или аллотропическія модификаціи. Здѣсь мы встрѣчаемся съ первой попыткой теоретическаго освѣщенія наблюденій. Грэму мы обязаны также и номенклатурой, введенной для описанія процессовъ происходящихъ у коллоидовъ. Растворы недиффундирующихъ веществъ вообще назывались золями, а въ зависимости отъ взятаго растворителя гидрозолями, алкозолями, сульфозолями и т. д., выдѣлившееся тѣмъ или инымъ путемъ изъ растворенаго состоянія коллоидное вещество называлось гелемъ, процессъ осажденія изъ раствора—коагуляціей или пектизаціей и наконецъ раствореніе коллоида—пептизаціей.

Вся эта номенклатура обозначаетъ собственно аналогичные процессы протекающіе и въ растворахъ кристаллоидовъ, но указываетъ, что въ данномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ коллоиднымъ веществомъ.

Теоретическія разсужденія Грэма въ первое время дальнѣйшаго развитія не получили и послѣдующій періодъ представленъ преимущественно экспериментальными работами ученыхъ, занимавшихся изученіемъ свойствъ коллоидныхъ веществъ, способами ихъ полученія и т. д. Такъ было изслѣдовано такъ называемое Броуновское движеніе, найденное раньше въ 1828 г. Броуномъ и состоящее въ движеніи суспендированныхъ частицъ въ мутяхъ; такое движеніе впослѣдствіи было наблюдаемо у многихъ коллоидныхъ растворовъ. Найдена была также зависимость движенія частицъ коллоидовъ въ растворахъ отъ электрическаго тока. Въ то же время ближе ознакомились съ явленіями такъ называемой адсорбціи, извѣстными уже съ конца XVIII и начала XIX вѣка и заключающимися вътомъ, что на поверхностяхъ тѣлъ наблюдалось какъ бы сгущеніе веществъ напр. газовъ—губчатая платина въ химическомъ огнивѣ, или жидкостей и растворенныхъ тѣлъ—поглотительная способность почвы, животнаго угля и т. п.

Опредѣленія мелекулярнаго вѣса многихъ коллоидныхъ веществъ, совершенныя различными изслѣдователями показали, что вѣса эти должны быть очень велики, что повидимому подтверждало теорію Грэма. Однако слѣдуетъ замѣтить, что недоказанная примѣнимость закона Рауля къ коллоиднымъ растворамъ не давала повода придавать этимъ измѣреніямъ достовѣрности.

Очень интересны результаты работъ о явленіяхъ осажденія или коагуляціи коллоидовъ, на которыхъ слѣдуетъ немного остановиться. Уже раньше было извѣстно, что электролиты осаждаютъ коллоидные растворы причемъ различные съ неодинаковой силой: чтобы заставить одинъ и тотъ же растворъ коллоида свернуться, нѣкоторыхъ электролитовъ нужно прибавить больше, другихъ меньше. Шульце [1]) при опытахъ съ золями трехсѣрнистаго мышьяка нашелъ, что осаждающая способность равныхъ количествъ различныхъ солей неодинакова для осажденія As_2S_3.

Молекулярной осаждающей способностью электролита онъ называлъ выраженную въ граммомолекулахъ въ литрѣ, обратную концентрацію, необходимую для осажденія (появленія мути) даннаго золя.

Если принять молекулярную осаждающую способность KJ за единицу то для другихъ солей она будетъ

для KCl — 2.5
„ $MgCl_2$ — 182
„ Al_2Cl_6 — 1518.

Слѣдовательно при данномъ золѣ коагулирующая способность не зависитъ отъ аніона, а только отъ катіона, и для взятыхъ солей отношеніе концентрацій катіоновъ различной значности будетъ выражаться

$$k' : k'' : k''' = 350 : 20 : 1.$$

Барусъ, исходя изъ извѣстнаго факта, что и механическія мути осаждаются электролитами, совмѣстно съ Шнейдеромъ [2]) выдвинулъ важное положеніе, что принципіальнаго различія между коллоидными растворами и мутями нѣтъ, такъ какъ существуетъ полная аналогія между ними, а потому для первыхъ и

[1]) H. Schulze Journ. f. pract Chem. [2] 25 (1882) 431; 27 (1883) 320; 32 (1885) 390.

[2]) C. Barus und E. A. Schneider. Z. phys. chem. 8. (1891) 278.

нѣтъ надобности принимать, какъ это дѣлалъ Грэмъ, наличность молекулярныхъ аггрегатовъ или аллотропическихъ модификацій вещества. По ихъ мнѣнію, *коллоидные растворы суть мельчайшія частицы нормальнаго вещества, взвѣшенныя въ растворителѣ* [1]).

III. Борьба между суспензіонной и растворной теоріями коллоидовъ.

Это воззрѣніе однако встрѣтило бурный отпоръ. Пиктонъ и Линдеръ [2]) на основаніи своихъ опытовъ съ As_2S_3 пришли къ выводу, что такое простое объясненіе особенностей коллоидныхъ растворовъ, какое предлагали Барусъ и Шнейдеръ не можетъ отвѣчать сложнымъ свойствамъ ихъ. Линдеръ и Пиктонъ поэтому стояли на точкѣ зрѣнія Грэма, тѣмъ болѣе что имъ удалось экспериментально показать существованіе переходныхъ формъ отъ настоящихъ растворовъ къ коллоиднымъ. Отсюда разгорѣлся горячій споръ между сторонниками „растворной“ и „суспензіонной“ теоріями, на которомъ слѣдуетъ нѣсколько остановиться.

Разсмотримъ сначала теорію, по которой коллоидные растворы суть настоящіе растворы.

Характерными признаками раствора служатъ:

1) однородность,

2) осмотическое давленіе по отношенію къ чистому растворителю.

3) измѣненіе энергіи при переходѣ растворяемаго вещества въ растворъ (теплота растворенія).

Если коллоидные растворы будутъ удовлетворять этимъ условіямъ, то они могутъ считаться настоящими растворами.

A. Растворная теорія.

1. Однородность. Опыты Зигмонди.

Настоящіе растворы ни механически, ни при помощи оптическихъ методовъ, а именно микроскопа, не могутъ быть разложены на компоненты. Неоднородные твердые частицы могли бы быть удалены напр. при помощи фильтра, который будетъ задерживать ихъ, а присутствіе ихъ въ растворѣ доказывало бы неоднородность его.

Зигмонди [3]) нашелъ, что полученный Бредигомъ растворъ коллоиднаго золота проходитъ даже черезъ пористые глиняные сосуды, а при изслѣдованіи оптическимъ путемъ, оказалось, что въ гидрозолѣ золота при увеличеніи въ 2500 разъ подъ микроскопомъ нельзя было обнаружить присутствія взвѣшенныхъ частицъ.

2. Осмотическое давленіе и молекулярные вѣса коллоидовъ.

Настоящіе растворы диффундируютъ изъ участковъ сильной концентраціи къ болѣе слабой и производятъ давленіе на полупроницаемую перепонку, раздѣляющую различныя концентраціи.

У раствора клея Пфефферъ наблюдалъ, правда хоть и небольшое, осмотическое давленіе, и Линебаргеръ считаетъ, что коллоиды суть истинные растворы; отсюда явилась попытка на основаніи величины осмотическаго давленія вычислить молекулярный вѣсъ коллоидовъ. Точно также опредѣляли [Сабанѣевъ, [1]) Любавинъ [2])] молекулярный вѣсъ и изъ величины пониженія температуры плавленія и повышенія т. кипѣнія растворителя.

Общій выводъ этихъ опытовъ требовалъ признать, что величина частицы должна быть очень большой, а это какъ разъ отвѣчало гипотезѣ Грэма о молекулярныхъ аггрегатахъ. На этой же теоріи аггрегаціи частицъ основано было объясненіе явленій коагуляціи или выпаденія коллоида изъ раствора при извѣстныхъ условіяхъ, такъ какъ предполагалось, что величина молекулъ при этомъ достигаетъ такихъ размѣровъ, что должна выдѣляться изъ раствора.

Гримо [3]) уподобляетъ коагуляцію образованію ангидридовъ сопровождаемому удвоеніемъ молекулы. Такъ напр. для раствора кремнекислоты

$$2Si\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix} = \begin{matrix}(OH)_3\\Si<\\O\\Si<\\(OH)_3\end{matrix} + H_2O.$$

а для гидрата окиси желѣза

$$2Fe_2(OH)_6 = \begin{matrix}(OH)_5\\Fe_2<\\O\\Fe_2<\\(OH)_5\end{matrix} + H_2O$$

Слѣдовательно соли, вызывающія коагуляцію, дѣйствуютъ какъ бы отнимая воду.

---

[1]) Такого взгляда придерживалось большинство ученыхъ до появленія работъ Грэма; такъ напр. Франкенгеймъ вполнѣ опредѣленно высказалъ такой же взглядъ въ 1835 г. Выдержку изъ этой интересной работы Франкенгейма см. P. P. von Weimarn «Zur Geschichteder Kolloidchemie» Koll.-Zeitsch. 11. 68—74. (1912).

[2]) S. E. Linder und H. Picton Chem. News 65 (1892) 46. 70 (1894) 59.

[3]) Zsigmondy Z. f. phys. Chem. 33 (1900) 63.

[1]) Сабанѣевъ. Ж. Р. Ф. Х. О. 21 (1889) I. 515; 22 (1890) I. 202; 23 (1891) 1.7.

[2]) Любавинъ. Ж. Р. Ф. Х. О. 21 (1889). I. 397.

[3]) Grimaux. C. R. 98. (1884) 1578

Не надо однако забывать, что эта теорія не объясняетъ явленій коагуляціи гидрозолей металловъ, но въ этомъ случаѣ обычно привлекалась гипотеза о превращеніи въ другую аллотропическую модификацію.

Во всякомъ случаѣ общей теоріи коагуляціи для коллоидныхъ растворовъ съ точки зрѣнія „растворной" теоріи найдено не было.

3. Измѣненіе запаса энергіи.

Для того чтобы перевести твердое тѣло въ растворенное состояніе необходимо затратить работу. Обратно при выдѣленіи растворенаго вещества изъ раствора освобождается извѣстное количество энергіи въ видѣ тепла. Пранжъ [1]) нашелъ, что при переходѣ 1 грамма металлическаго серебра въ 2.179 литрахъ воды изъ золя въ гель при прибавленіи концентрированнаго раствора азотнокислаго аммонія выдѣляются 250.98 малыхъ калорій.

Всѣ приведенные факты указываютъ, что и коллоидные растворы могутъ удовлетворять условіямъ, которыми опредѣляются настоящіе растворы.

Обратимся теперь къ суспензіонной теоріи, по которой, какъ уже было сказано, коллоидные растворы разсматриваются какъ неоднородныя системы, состоящія изъ растворителя и взмученныхъ твердыхъ частицъ.

Б. Суспензіонная теорія.

1. Механическая неоднородность.

Собственно говоря Барусъ и Шнейдеръ не первые высказали идею объ аналогіи между коллоидными растворами и мутями, такъ какъ еще Фарадей, а раньше и Рихтеръ [2]), считалъ красную жидкость, полученную имъ при помощи возстановленія хлористаго золота желтымъ фосфоромъ за суспензію мельчайшихъ частицъ металлическаго золота въ водѣ, но Барусъ и Шнейдеръ первые доказали это экспериментально для As_2S_3. Такимъ образомъ, какъ главный общій признакъ сходства между мутями и коллоидными растворами выдвигается неоднородность тѣхъ и другихъ. Представители этого ученія указывали на сходство обѣихъ системъ по отношенію къ механическимъ, оптическимъ и электрическимъ свойствамъ.

Уже раньше указывалось, что ботаникъ Браунъ [1]) открылъ въ тонкихъ мутяхъ особенное движеніе не позволяющее взвѣшеннымъ частицамъ вопреки закону тяготѣнія быстро осаждаться на дно и объясняемое молекулярнымъ движеніемъ. Тоже движеніе было наблюдаемо впослѣдствіи и у коллоидныхъ растворовъ.

Далѣе оказалось, съ одной стороны, что даже и мути напр. ультрамарина возможно фильтровать черезъ глиняныя ячейки, что дѣлаетъ растворную теорію еще болѣе недоказательною, съ другой стороны Линдеръ и Пиктонъ [2]) нашли, что растворы трехъ-сѣрнистаго мышьяка задерживаются пористыми пластинками, слѣдовательно не представляютъ собой истиннаго раствора.

Раньше уже говорилось о коагуляціи или осажденіи изъ золей коллоидовъ, извѣстно было, что очень мелкіе осадки очень долго и трудно осаждаются на дно и въ аналитической химіи существовали пріемы ускоренія осажденія прибавленіемъ раствора электролитовъ. Это явленіе характерное для мутей оказалось какъ мы видѣли присущимъ и коллоиднымъ растворамъ. Для объясненія этого процесса предлагались различныя теоріи, хотя и не удалось одной общей объяснить образованіе коагулюма, но полное сходство суспензій съ коллоидными растворами стало очевиднымъ.

2. Оптическая неоднородность.

Перейдемъ теперь къ оптическимъ свойствамъ: При помощи микроскопа не всегда удавалось обнаружить взвѣшенныя частицы въ коллоидныхъ растворахъ, что, какъ указывали Штекль и Ванино [3]) еще не даетъ повода считать систему однородной такъ какъ по Гельмгольцу и Аббе [4]) частицы меньше половины длины волны средней части спектра уже не видимы подъ микроскопомъ при обычныхъ способахъ освѣщенія.

Болѣе точное испытаніе однородности оказалось возможнымъ производить при помощи такъ называемаго феномена Тиндаля [5]).

Уже Физо [6]) и Амбронъ [7]) указали, что очень свѣтлые пучки лучей могутъ быть видимы, если даже ширина ихъ меньше половины длины волны, вслѣдствіе происходящихъ приэтомъ отбрасываніи и поляризаціи свѣта.

---

[1]) Prange. Rec. des. Trav. Chim. d. Pays Bas. 9 (1890) 125.

[2]) Wilh. Ostwald. Zu. Geschichte des kolloiden Goldes. Koll. Zeitschr. 4. (1909) 5. См. также выше примѣчаніе о взглядахъ Франкенгейма.

[1]) Brown Phil. Mag. 4 (1828) 101; 6 (1829) 161.

[2]) Linder. und Picton. J. Chem. Soc.61 (1892) 137.

[3]) Stökl und Vanino Zeitsch. physik. Chem. 30 98 (1899).

[4]) Abbé Gesammelte Abhandlungen. Jena.

[5]) Tyndal. Chem. News. 18. 266.

[6]) Fizeau Pogg. Ann. 116 (1162) 478.

[7]) Ambron. Wiedem. Ann. 48 (1893) 217.

Если послать очень свѣтлый пучекъ лучей при помощи собирательной линзы черезъ неоднородную среду съ распредѣленными въ ней мельчайшими частицами, то эти частицы уклоняютъ лучи и поляризуютъ ихъ наиболѣе сильно въ плоскости перпендикулярной къ направленію луча; такимъ образомъ получается разсѣянное свѣченіе порожденнаго лучами конуса. Это общеизвѣстное явленіе видимости лучей напр. лучей солнца въ пыльной или дымной комнатѣ.

Изслѣдуя различные растворы при помощи феномена Тиндаля мы увидимъ, что всѣ коллоидные растворы, какъ и мути или вообще неоднородныя системы, какъ говорятъ, оптически не пусты, хотя слѣдуетъ замѣтить, что полученіе оптически пустыхъ т. е. не дающихъ феномена Тиндаля жидкостей чрезвычайно трудно, такъ какъ необходимо тщательно избѣгать малѣйшихъ примѣсей пыли и вообще суспендированныхъ частичекъ.

3. Электрическія свойства.

Не особенно сильный электрическій токъ обладаетъ способностью заставлять находящуюся въ капиллярной трубкѣ жидкость, двигаться въ ту или другую сторону. Это явленіе открытое Рейсомъ въ 1809 году [1]) носитъ названіе электроосмоза. Точно также если въ какомъ либо сосудѣ помѣщена пористая пластинка, по обѣимъ сторонамъ которой расположены электроды, то жидкость будетъ передвигаться и просачиваться въ опредѣленномъ направленіи черезъ поры пластинки, такъ что уровни въ обѣихъ частяхъ сосуда будутъ неодинаковы.

Другое явленіе, открытое точно также Рейсомъ, заключается въ томъ, что взвѣшенныя въ какой-нибудь жидкости частицы подъ вліяніемъ электрическаго тока начинаютъ передвигаться въ опредѣленномъ направленіи. Такое перемѣщеніе частицъ относительно жидкости носитъ названіе электрофареза.

Оказалось, что одно и то-же вещество въ однѣхъ жидкостяхъ двигается въ сторону положительнаго полюса въ другихъ въ сторону отрицательнаго. Все это заставляетъ предположить, что между суспендированной частицей и средой существуетъ электрическій зарядъ, который и опредѣляетъ собой поведеніе системы по отношенію къ электрическому току. Родъ электричества, которымъ заряжена частица при соприкосновеніи съ жидкостью, зависитъ отъ величины діэлектрической постоянной обѣихъ: при соприкосновеніи вещества съ большей діэлекрической постоянной съ такимъ же меньшей, первое заряжается положительно, второе отрицательно.

Явленія электрофареза оказались присущими и коллоиднымъ растворамъ. Напримѣръ въ водныхъ растворахъ таннинъ, карамель, крахмалъ двигаются, по наблюденіямъ Кёна [1]) аналогично суспендированнымъ частицамъ по направленію къ аноду.

Наличностью указаннаго заряда можетъ быть въ нѣкоторыхъ случаяхъ объяснена и коагуляція коллоидныхъ растворовъ отъ прибавленія электролитовъ. Находящіеся въ растворѣ іоны нейтрализуютъ зарядъ и, уничтожая такимъ образомъ задерживающее дѣйствіе электрическаго слоя, даютъ частицамъ возможность осѣсть на дно подъ вліяніемъ силы тяжести. Такая нейтрализація дѣйствительно происходитъ, ибо въ такъ называемой изоэлектрической точкѣ, электрофарезъ останавливается.

Другое объясненіе могло быть отнесено на счетъ измѣненія поверхностнаго натяженія. Липпманъ [2]) считалъ, что поверхностное натяженіе на границѣ двухъ средъ есть функціи разности потенціаловъ на этой поверхности.

Гельмгольцъ [3]) развилъ эту теорію дальше и показалъ, что если металлъ (напр. ртуть) погруженъ въ электролитъ (разбавл. H_2SO_4), то на поверхности его образуется положительный зарядъ, на этомъ слоѣ располагается слой противуположный, въ данномъ случаѣ аніоны. Если металлъ жидкій, какъ въ данномъ случаѣ, то между зарядомъ и поверхностной энергіей устанавливается равновѣсіе, выражающееся въ опредѣленной величинѣ поверхностнаго натяженія. Если разность потенціаловъ равна нулю, что произойдетъ при нейтрализаціи противуположныхъ зарядовъ, то поверхностное натяженіе достигнетъ максимума.

Это увеличеніе поверхностнаго натяженія заставляетъ суспендированныя частицы уменьшить поверхность, а потому собраться въ большіе комплексы. Бредигъ [4]) свелъ всѣ данныя въ общую теорію, по которой коагуляція основана на капилярно-электрическомъ уменьшеніи поверхности, которое наступаетъ въ тотъ моментъ, когда разность потенціаловъ между тѣломъ и растворителемъ по какой-нибудь причинѣ приближается къ минимуму. Эта теорія весьма удовлетворительна, такъ какъ она объясняетъ почему для коагуляціи одного и того же золя, требуются

[1]) Reuss. Mem. Soc. des. Nat. Moscou. 2 (1809) 237.

[1]) Coehn. Wied. Ann. 7 (1879) 337.
[2]) Lippmann. Pogg. Ann. 149 (1873) 561.
[3]) Helmholtz. Wiedem Ann. 7 (1879) 337.
[4]) Bredig. Anorganische Fermente, pag. 15.

различныя количества электролитовъ, а именно зависимо отъ заряда коллоида и значности іоновъ, однако эта теорія имѣетъ значеніе только для электролитовъ.

4. Осмотическое давленіе.

Трудно было бы ожидать вліянія суспендированнаго тѣла на температуру плавленія и кипѣнія среды, между тѣмъ у коллоидныхъ растворовъ находимъ правда небольшое, но все-таки измѣримое подчасъ, осмотическое давленіе. Частью оно объясняется адсорбированными примѣсями: напр. у бѣлковъ.

Однако Сведбергъ [1]) за послѣднее время установилъ, что осмотическое давленіе двухъ неоднородныхъ системъ, которые состоятъ изъ тѣхъ же веществъ, но съ различной величиной зерна, будетъ обратно пропорціонально кубамъ величины зерна. Кромѣ того оказалось, что газовые законы сохраняютъ силу для коллоидныхъ растворовъ лишь при чрезвычайно сильныхъ разбавленіяхъ, чѣмъ и объясняется найденное Дюкло [2]) отклоненіе отъ закона Бойля у концентрированныхъ коллоидныхъ растворовъ.

Изъ всего сказаннаго видно, что въ различные моменты исторіи ученія о коллоидахъ и суспензіонная и растворная теоріи, при разсмотрѣніи отдѣльныхъ вопросовъ, были правы, каждая имѣла доказательства въ свою пользу и хотя суспензіонная теорія опиралась на наиболѣе достовѣрный критерій, тиндалевскій феноменъ, но Лобри де Брейнъ [3]) нашелъ его у растворовъ, которые никакъ нельзя было бы причислить къ коллоиднымъ (сахаръ, рафиноза). Крафтъ и Вигловъ [4]) нашли, что растворы мылъ напр. натріевыхъ солей стеариновой, пальмитиновой и олеиновой кислотъ при концентраціяхъ въ 20—25% имѣютъ съ чистой водой одинаковую темп. кипѣнія. Изъ этихъ растворовъ мыла коагулируютъ и вообще показываютъ свойства коллоидовъ. Натровыя соли низшихъ кислотъ напр. уксусной ведутъ себя, какъ типичные кристаллоиды. Если же брать соли натрія высшихъ кислотъ то онѣ коллоидны, соли сложныхъ основаній (высшихъ аминовъ) съ кислотами тоже коллоидны, здѣсь мы имѣемъ полный переходъ отъ коллоидовъ къ кристаллоидамъ въ зависимости отъ сложности состава вещества. Такимъ образомъ общей теоріи о природѣ коллоидныхъ растворовъ установлено долгое время не было, но вскорѣ суспензіонная теорія одержала побѣду, благодаря ультрамикроскопу, который сильно подвинулъ впередъ наши знанія.

5. Ультрамикроскопія.

Какъ уже было сказано при помощи феномена Тиндаля обнаруживалось только качественно неоднородность системы; если мы будемъ разсматривать свѣтящійся конусъ подъ микроскопомъ, то увидимъ и сами отдѣльныя частицы.

Это важное наблюденіе принадлежитъ Зидентопфу и Зигмонди [1]). При помощи ультрамикроскопическаго метода возможно отличить частицы величиной до 5 μμ, что даетъ возможность ближе изучить природу коллоидныхъ растворовъ.

Въ общемъ при ультрамикроскопическихъ изслѣдованіяхъ представляются слѣдующія явленія: При оптически пустыхъ жидкостяхъ, поле зрѣнія остается темнымъ, у золей же во всякомъ случаѣ появляется болѣе или менѣе сильно освѣщенный конусъ, который при разбавленіи раствора разлагается на отдѣльныя частицы или если эти частицы очень малы, то и совершенно пропадаетъ. Въ послѣднемъ случаѣ уклоненное количество свѣта слишкомъ мало, чтобы быть воспринятымъ глазомъ.

По предложенію Зидентопфа частицы, видимыя при разбавленіи раствора называются субмикронами, воспринимаемыя же только въ видѣ сплошного конуса—амикронами, эти послѣднія можно сдѣлать видимыми заставляя ихъ скучиваться въ аггрегаты, что достигается прибавленіемъ свертывающихъ оптически пустыхъ жидкостей.

Вполнѣ естественно, что вопросъ о величинѣ частицъ коллоидно-растворенныхъ веществъ, пріобрѣлъ высокій интересъ. До тѣхъ поръ, пока нельзя было непосредственно видѣть частицъ, возможно было только при помощи теоретическихъ разсужденій составлять предположенія объ ихъ величинѣ. Бредигъ, исходя изъ отрицательныхъ результатовъ микроскопическаго изслѣдованія растворовъ золота, заключилъ, что частицы должны быть меньше 0.14 μ. т. е. превосходить величину молекулы на 1000—10000 разъ такъ какъ по кинетической теоріи газовъ величина молекулы водорода приблизительно равна 0.00016 μ. Болѣе точно величину частицъ можно опредѣлить при помощи механическихъ или оптическихъ методовъ, къ первымъ можно отнести, напримѣръ, фильтрованіе

[1]) The Svedberg. Gedenkboek van Bemmelen. 1910 129.

[2]) Duclaux. Journ. d. chim. phys. 7 (1909) 405.

[3]) Lobry de Bruyn. Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 19 1900) 251; 23 (1904) 155.

[4]) Krafft und Wiglow. Ber. 28 (1895) 2573.

[1]) Ср. Н. Гайдуковъ. Успѣхи современной микроскопіи. Харьковъ 1910.

по Бехгольду [1]) черезъ фильтровальныя перепонки съ варіирующими величинами поръ, ко вторымъ методъ Зидентопфа и Зигмонди [2]).

Эти ученые высчитывали линейную величину массы частицъ коллоиднаго раствора при условіи кубической или сферической формы ихъ и состава изъ компактнаго однороднаго матеріала нормальнаго удѣльнаго вѣса, условіи, которое не совсѣмъ удовлетворяется на практикѣ. Такимъ образомъ, если M — масса растворенная вещества въ единицѣ объема раствора, a—степень разведенія при ультрамикроскопическомъ изслѣдованіи, v—ограниченный полемъ зрѣнія въ ультрамикроскопѣ объемъ, n — среднее число частицъ въ этомъ объемѣ, m—средняя масса одной частицы и s — нормальный удѣльный вѣсъ растворенной фазы, P средній радіусъ, считаемой сферической частицы (P_1 ребро куба если считать частицу кубической) то имѣемъ:

въ ед. объема—растворено M. гр. вещ.

въ объемъ v — $n.\ m.\ a$ гр.

а въ ед. объема — $\frac{n.m.\ a}{v.}$

слѣдов. $M = \frac{n.m.}{v.}\ .\ a$ (какъ показ. разведен. при ультрамикр.) отсюда

$m = \frac{Mv.}{n.a.}$; и при кубической формѣ: $P_1 = \sqrt[3]{\frac{Mv}{nas}}$

а при сферической $P = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}\ \frac{m}{s}}$ или $P = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}\ \frac{Mv}{a.n.s.}}$

Величины M и a могутъ точно быть найдены, тогда какъ v и n еще не совершенно точны, такимъ образомъ ошибка въ P зависитъ отъ v и n, но такъ какъ они стоятъ подъ знакомъ кубич. корня, то вліяніе ошибокъ не такъ велико. Точно также это относится и къ возможнымъ измѣненіямъ удѣльнаго вѣса s распыленной частицы. Такое же малое вліяніе можетъ оказать и сама форма частицы. Только въ самое послѣднее время Сведбергъ [3]) показалъ, что форма или отклоненіе отъ сферической формы можетъ быть экспериментально установлена. Въ общемъ однако измѣренія достаточно точны и даютъ намъ надежныя свѣдѣнія о величинѣ частицы.

Такимъ образомъ мы уже владѣемъ способомъ сравнивать между собой коллоидные растворы, имѣ возможность установить ихъ макроскопическія свой ства напр. цвѣтъ, окраску отраженнаго и поглощен наго луча, способъ полученія, стойкость при нагрѣ ваніи и по отношенію какъ къ электролитамъ, так и самому электрическому току и сверхъ того ещ величину частицы. Зависимость между всѣми этим элементами характеристики какого-нибудь опредѣ леннаго коллоиднаго раствора даютъ намъ много ме тодовъ познанія природы его.

IV. Коллоидное состояніе, какъ общее свойство матеріи. Систематика.

До сихъ поръ мы принимали, что коллоидныя свойства зависятъ отъ состава вещества и противу поставленіе кристаллоидовъ аморфнымъ или кол лоиднымъ тѣламъ какъ бы сохраняло свою силу согласно воззрѣніямъ Грэма.

Если мы прослѣдимъ эволюцію представленія объ аморфномъ тѣлѣ, то у минералоговъ и химиковъ XVIII столѣтія не увидимъ принципіальнаго различенія аморфныхъ веществъ отъ кристаллическихъ. Фуксъ въ 1833 обособилъ аморфное состояніе, какъ отличное отъ кристаллическаго и хотя Франкенгеймъ всю жизнь проводилъ идею кристаллличности аморфныхъ тѣлъ, но подъ вліяніемъ возраженій Фукса и др. (въ послѣднее же время и подъ вліяніемъ работъ Таммана) эти идеи не укоренились въ наукѣ и только въ 20 столѣтіи снова возродились уже на твердой экспериментальной почвѣ: П. П. фонъ Веймарну [1]) удалось получить въ коллоидномъ состояніи вещества типично кристаллическія и наоборотъ коллоиды, какъ напр. гидроокись аллюминія и даже желатину въ кристаллическомъ видѣ. Отсюда вытекаетъ слѣдствіе, что коллоидное состояніе не является обособленнымъ, обусловленнымъ какими-либо химическими особенностями состава вещества, но наоборотъ было доказано, что о коллоидахъ можно говорить такъ, какъ мы говоримъ о твердыхъ, жидкихъ, газообразныхъ, растворимыхъ или нерастворимыхъ веществахъ, иначе говоря, при подходящихъ условіяхъ *каждое вещество можетъ являться въ коллоидномъ состояніи* [1]).

---

[1]) Bechhold. Z. f.Electroch. 12. (1906) 42. Koll Zeit 2 1907) 3.

[2]) H. Siedentopf und K. Zsigmondy. Ann. d. Phys. [4] 10 (1903) 1—39.

[3]) Svedberg. Koll. Zeit. 9 (1911) 49.

[1]) П. П. фонъ Веймарнъ. «Коллоидное состояніе какъ общее свойство вещества. Жур. Русск. Химич. О-ва. Февральская книжка 1906 г.». Къ ученію о состояніяхъ матеріи. СПБ. 1910 Grundzüge der Dispersoidchemie. Verlag T. Steinkopff. Dresden. 1911.

Такимъ образомъ этотъ важный моментъ въ исторіи развитія коллоидной химіи превратилъ науку о коллоидныхъ веществахъ въ ученіе о коллоидномъ состояніи и сдѣлалъ ее самостоятельнымъ отдѣломъ физической химіи.

Для всякой отрасли знанія наука начинается тогда, когда весь накопившійся фактическій матеріалъ приведенъ въ систему, допускающую предсказывать еще неизвѣстныя явленія. Попытки къ созданію системъ въ коллоидной химіи дѣлались неоднократно, но безъ особаго результата. Съ точки зрѣнія старой коллоидной химіи достаточно было собрать въ таблицы извѣстныя коллоидныя вещества, что и было сдѣлано Роландомъ, но это не давало возможности опредѣлить, когда вещество будетъ обладать коллоидными свойствами.

По мѣрѣ того, какъ все большее число коллоидныхъ растворовъ становилось извѣстнымъ, увеличивалась необходимость различать среди нихъ различные классы. Сабанѣевъ [1]) въ 1891 году предложилъ называть растворы веществъ съ молекулярнымъ вѣсомъ ниже 30000 настоящими коллоидами, выше же ненастоящими. Въ 1903 г. Мюллеръ [2]) предлагаетъ слѣдующую классификацію: во 1) суспензіи мелкихъ частицъ а) въ средѣ съ малой и в) большой вязкостью и во 2), растворы высокомолекулярныхъ соединеній. Кромѣ того предлагалось дѣлить коллоиды на обратимые и необратимые; подъ обратимыми разумѣлись такіе, гели которыхъ снова растворимы въ растворителѣ, необратимые же нерастворимы; гидрофильные и гидрофобные, ліофильные и ліофобные и т. д.

Естественная же систематика была введена въ 1907 г. по предложенію Вольфганга Оствальда [3]), который исходя изъ несомнѣннаго экспериментально доказаннаго факта неоднородности коллоидныхъ системъ, показалъ, что изъ него можно вывести дедуктивно цѣлый рядъ такъ называемыхъ дисперсныхъ системъ (измельченныхъ системъ), въ предѣлахъ которыхъ укладываются двѣ группы наиболѣе хорошо изученныхъ коллоидныхъ растворовъ, которыя носили одно изъ прежде упомянутыхъ названій ліофильныя, гидрофильныя и resp. фобныя. А именно въ жидкой дисперсіонной средѣ (растворителѣ) могутъ быть распредѣлены какъ жидкія такъ и твердыя вещества (дисперсная фаза) при условіи, что взаимная растворимость ихъ крайне незначительна.

Обобщая мы можемъ предвидѣть слѣдующія комбинаціи или классы системъ:

I	II	III
Т+Т.	Ж+Т.	Г+Т.
Т+Ж.	Ж+Ж.	Г+Ж.
Т+Г.	Ж+Г.	Г+Г.

[Оствальдъ и принимаетъ хотя, что для типа Г+Г реальнаго случая нѣтъ, такъ какъ газы смѣшиваются во всѣхъ отношеніяхъ, иначе говоря другъ въ другѣ растворимы, но ихъ молекулы реально совмѣстно существуютъ, образуя поэтому, строго говоря, тоже неоднородную систему].

Т+Т. минералы (изоморфныя смѣси, твердые растворы), сплавы и т. д.

Т+Ж. жидк. включенія въ минералахъ, кристаллизац. вода.

Т+Г. растворы газовъ въ тверд. тѣлахъ (окклюдированный водородъ).

Г+Т. дымъ.

Г+Ж. туманъ.

Коллоидные растворы имѣютъ жидкую дисперсіонную среду, причемъ въ зависимости отъ состоянія дисперсной фазы мы можемъ отличать:

Ж+Т. — суспензіи.
Ж+Ж. — эмульсіи.
Ж+Г. — пѣны.

Между суспензіонными и эмульсіонными системами нѣтъ рѣзкаго перехода, а существуетъ непрерывный рядъ промежуточныхъ формъ. Очень характерно и интересно наблюденіе Фридлендера [1]), что изъ канифоли, спирта и воды можно получить дисперсоидную систему, которая въ зависимости отъ состава (количественнаго) дисперсіонной среды (вода и спиртъ) будетъ или эмульсіей (много спирта) или суспензіей (много воды). Рѣшеніе вопроса производится обыкновенно на основаніи внутренняго тренія, которое у эмульсій очень велико, тогда какъ у суспензій мало отличается отъ растворителя.

Кромѣ этого принципа систематики необходимо еще точно опредѣлить область дисперсныхъ системъ, которыя мы будемъ называть коллоидами, что производится на основаніи величины частицы, которая при помощи ультрамикроскопа, какъ мы уже видѣли, можетъ быть достаточно точно опредѣлена. Вмѣсто величны частицы Оствальдъ вводитъ другое особенно характерное понятіе, а именно степень дисперсности или удѣльную поверхность т. е. отношеніе общей поверхности дисперсной фазы къ ея объему.

[1]) Sabanejew. Beibl. d. Ann. f. Phys. u. Ch. XV. 755.
[2]) A. Müller. Zt. f. anorh. Ch. 36 (1903). 340.
[3]) Wo. Ostwald. Koll. Zeit. I 291.

[1]) I. Friedländer. Z. f. phys. ch. 38 (1901) 430.

Если мы имѣемъ частицы одной раздробленной фазы, взвѣшенныя въ какой-нибудь сплошной, то мы встрѣчаемся съ тремя удѣльными поверхностями:

1) $\frac{\text{абсолютн. пов. дисперсн. фазы}}{\text{общ. объемъ дисперсн. фазы}}$

2) $\frac{\text{абсолютн. пов. дисперсн. среды.}}{\text{общ. объемъ дисп. среды.}}$

3) $\frac{\text{абсол. поверхн. одной частицы дисп. фазы}}{\text{объемъ одн. дисп. частицы.}}$

При измѣненіи степени раздробленія частицы будутъ измѣняться либо всѣ три, либо только двѣ уд. поверхности; первая же въ данномъ случаѣ будетъ наиболѣе характерна, такъ какъ будетъ сильно увеличиваться при прогрессивномъ дробленіи вещества. Это ясно изъ слѣдующаго примѣра.

Пусть взятъ для раздробленія объемъ въ видѣ куба: въ слѣдующей таблицѣ видны числа, показывающія возрастаніе общей поверхности, а слѣдовательно и удѣльной (такъ какъ объемъ остается постояннымъ) при дробленіи основного куба на кубики, сторона которыхъ прогрессивно уменьшается въ десять разъ.

Длина сторонъ.	Число кубиковъ.	Общ. поверхн.	Уд. пов.
1 см.	1	6 кв. см.	6.10^1
1 мм.	10^3	60 „	6.10^2
0,1 мм.	10^6	600 „	6.10^3
0.01 мм.	10^9	6000 „	6.10^4
1 μ	10^{12}	6 кв. метр.	6.10^5
0.1 „	10^{15}	60 кв. метр.	6.10^6
0.01 „	10^{18}	600 „	6.10^7
1 $\mu\mu$	10^{21}	6000 „	6.10^8
0.1 „	10^{24}	6 кв. гм.	6.10^9
0.01 „	10^{27}	60 кв. „	6.10^{10}
0.001 „	10^{30}	6 кв. кил.	

Такимъ образомъ при прогрессивномъ дробленіи даннаго объема или массы степень диспернсти быстро увеличивается.

Извѣстно, что поверхностямъ твердыхъ и жидкихъ тѣлъ присущи особенныя свойства, которыя возрастаютъ съ возрастаніемъ абсолютной и удѣльной поверхностей. Припомнимъ уплотненіе газовъ на поверхностяхъ, явленія поверхностнаго натяженія, кромѣ того тотъ фактъ, что электрическія явленія происходятъ на поверхностяхъ, при чемъ необходимо отмѣтить, что абсолютная поверхность можетъ въ меньшей степени вліять на ходъ этихъ процессовъ, чѣмъ относительная. Такъ дѣйствіе нѣсколькихъ квадратныхъ метровъ платины на гремучую смѣсь далеко не тоже какъ нѣсколькихъ миллиграмовъ той же самой платины съ той же абсолютной, но гораздо большей удѣльной поверхностью (губчатая платина). Отсюда слѣдуетъ принять, что интенсивность явленій, наблюдаемыхъ на обыкновенныхъ поверхностяхъ, чрезвычайно увеличивается, если эти явленія происходятъ въ дисперсныхъ системахъ съ очень большой удѣльной поверхностью и концентраціей поверхности въ объемѣ, а слѣдовательно роды энергіи почти незамѣтные у макрогетерогенныхъ системъ въ сильно дисперсныхъ представляютъ внушительный факторъ, о чемъ впослѣдствіи будемъ говорить подробнѣе.

Очевидно, степень дисперсности т. е. отношеніе поверхности къ объему, который пропорціоналенъ массѣ, можетъ наряду съ составомъ фазъ быть положена въ основу принципа классификаціи дисперсныхъ системъ. Уже Зигмонди (Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena) предложилъ таблицу, въ которой дисперсныя системы располагаются по величинѣ дисперсности. На ней коллоидамъ принадлежитъ среднее мѣсто, при чемъ нижней границей служитъ величина частицы діаметра 0.1 μ т. е. уд. поверхность въ 6.10^5, при которой суспензіи и эмульсіи начинаютъ осѣдать, точно также 0.1 μ представляетъ предѣлъ видимости подъ микроскопомъ.

При обычныхъ условіяхъ область коллоидовъ простирается до величины частицы въ 1. $\mu\mu$ т. е. до удѣльн. поверхн. въ 6.10^7, эта величина немного меньше ультрамикроскопической видимости.

Не лишено будетъ интереса привести еще величины діаметровъ молекулъ для сравненія, которыя у водорода = 0.067—0.159 $\mu\mu$., у CO_2 — 0.285 $\mu\mu$., у растворовъ $NaCl$ въ видѣ іоновъ — 0.26 $\mu\mu$. у сахара — 0.7. $\mu\mu$. (W. Meklenburg Experiment. Grundlagen der Atomistik. Jena 1910).

Необходимо замѣтить, что степень дисперсности нѣ есть величина постоянная, она подвержена измѣненіямъ въ зависимости отъ условій, въ которыхъ находится данная система. Кромѣ того указанная классификація при существованіи переходныхъ формъ носитъ произвольный характеръ. Но несмотря на это она имѣетъ нѣкоторое практическое удобство. Упомянутыя границы степеней дисперсности выбраны потому, что при нихъ рѣзко измѣняются другія свойства системъ.

Такъ при діаметрѣ частицы въ 0.1 μ не только пропадаетъ микроскопическая видимость, но частицы уже значительно медленнѣе осѣдаютъ на дно, съ другой стороны, по направленію къ области дисперсидовъ (см. таблицу систематики) у частицъ помимо отсутствія возможности непосредственно быть видимыми наблюдается повышенная способность къ диффузіи, высокое осмотическое давленіе и пр.

Такъ какъ введенный съ временъ Грэма антитезъ коллоидъ—кристаллоидъ, какъ видно изъ вышесказаннаго (см. стр. 102) потерялъ свое значеніе, и такъ какъ, кромѣ того по Веймарну изъ кри-

сталлостроенія аморфныхъ осадковъ не видно и необходимости удерживать термина коллоидъ, то на основаніи положенія области коллоидовъ въ таблицѣ дисперсныхъ системъ мы въ дальнѣйшемъ изложеніи и будемъ придерживаться предложенной Веймарномъ (Grundzüge der Dispersoidchemie) номенклатуры, гдѣ подъ названіемъ дисперсоиды и будутъ подразумѣваться системы, обладающія интересующими насъ свойствами (см. таблицы систематики).

Если окинуть бѣглымъ взоромъ развитіе ученія о коллоидахъ, то намъ представляется слѣдующая картина.

Изученіе коллоидовъ началось съ коллоидныхъ растворовъ.

Было установлено промежуточное положеніе ихъ между грубыми мутями и молекулярными растворами, такъ какъ съ тѣми и другими у нихъ были общіе признаки.

Далѣе доказано, что коллоидное состояніе не связано съ особымъ строеніемъ вещества, оно отъ него не зависитъ и всякое вещество можетъ быть въ немъ получено. Опредѣленіе величины частицы при помощи ультрамикроскопа дало возможность установить предѣлы этой величины, характеризующіе свойства коллоидной системы.

Такимъ образомъ коллоидами (дисперсоидами) мы называемъ неоднородныя системы, состоящія по меньшей мѣрѣ изъ двухъ фазъ, весьма мало растворимыхъ другъ въ другѣ, изъ которыхъ одна независимо отъ ея аггрегатнаго состоянія связна, другая же находится въ состояніи размельченія, при чемъ величина частицы колеблется между 0.1 μ и 1 $\mu\mu$. Нѣтъ однако необходимости въ томъ, чтобы обѣ фазы состояли изъ различныхъ веществъ; одно и тоже вещество можетъ давать коллоидныя системы, гдѣ обѣ фазы могутъ отличаться либо степенью полимеризаціи (изоколлоиды) напр. метастиролъ, либо аллотропическими модификаціями (аллоколлоиды) напр. ледъ, сѣра.

V. Поверхностная энергія какъ господствующій въ дисперсныхъ системахъ родъ энергіи. Адсорбція.

До сихъ поръ мы выяснили точное опредѣленіе области системъ называемыхъ коллоидными или дисперсоидами. Задачи же науки о нихъ сводятся къ нахожденію и изслѣдованію методовъ и условій полученія этихъ системъ, которые могутъ быть раздѣлены на два типа: конденсаціонный и дисперсіонный, смотря по тому, изъ которой области мы приходимъ къ дисперсоидамъ. Полученіе дисперсоидовъ изъ молекулярныхъ растворовъ будетъ конденсаціоннымъ типомъ, такъ какъ степень дисперсности при этомъ будетъ уменьшаться, дисперсіонный же методъ примѣняется при переходѣ отъ грубыхъ дисперсій.

Вторая задача — это изученіе энергетическихъ свойствъ и измѣненій дисперсоидовъ.

Дисперсоиды — системы вообще довольно неустойчивыя и способны подвергаться различнымъ измѣненіямъ посредствомъ нагрѣванія, электризаціи, химическихъ агентовъ и т. п. Можно предвидѣть группу явленій, которыя будутъ особо характерными для этихъ системъ.

Это будутъ измѣненія отличительныхъ признаковъ особенностей ихъ—степени дисперсности и равномѣрнаго распредѣленія въ пространствѣ. Такія измѣненія носятъ названіе измѣненія состоянія. Если предположить, что степень дисперсности можетъ уменьшаться или увеличиваться, а одновременно или независимо нарушаться равномѣрность распредѣленія въ объемѣ и кромѣ того принять во вниманіе аггрегатное состояніе компонентовъ, то мы получимъ систематическую картину возможныхъ превращеній дисперсоидовъ, которая еще можетъ быть углублена по видамъ энергіи, вызывающимъ эти превращенія.

Легко видѣть, что отсюда мы получаемъ систематическій обзоръ разнообразнѣйшихъ явленій, могущихъ происходить въ дисперсоидныхъ системахъ; однако пока еще не всѣ они одинаково изучены.

Что касается теоретическихъ разсужденій о причинахъ, вызывающихъ измѣненіе состоянія, то въ настоящее время существуютъ двѣ точки зрѣнія. Одна, выдвигаемая П. П. фонъ Веймарномъ, опирается на молекулярно-кинетическую теорію, другая, представителемъ которой является Вольфгангъ Оствальдъ, болѣе отвлеченнаго характера, основана на понятіи о поверхностной энергіи.

Молекулярно-кинетическая теорія получила блестящее подтвержденіе новѣйшими работами въ области Броуновскаго движенія. Работы Сведберга [1]) и Перрэна [2]) экспериментально подтвердили тѣ теоретическіе выводы, которые на основаніи кинетической теоріи сдѣланы были Эйнштейномъ [3]) и Смолуховскимъ [4]). Такимъ образомъ взгляды П. П. фонъ Веймарна имѣютъ совершенно реальную и естественную почву, тѣмъ болѣе, что и

---

[1]) The Svedberg. Z. f. Electroch. 12 (1906) 853.

[2]) Perrin. C. R. 146 (1908) 966; Ann. d. Chim. et. Ph. 18 (1909) 5.

[3]) Einstein. Ann. d. Phys. 19 (1906) 371; Z. f. Electroch. 14 (1908) 235.

[4]) Smoluchowski. Ann. d. Phys. 21 (1906) 756.

поверхностная энергія понимается ясно только на почвѣ молекулярно-кинетическихъ представленій.

Дисперсоиды, съ которыми намъ главнымъ образомъ приходится имѣть дѣло, содержатъ жидкость, какъ дисперсіонную среду, поэтому необходимо вспомнить свойства поверхностей жидкостей. Молекулы, находящіяся внутри жидкости, притягиваются другими молекулами, расположенными вокругъ, во всѣ стороны съ одинаковой силой, находящіяся же на поверхности поставлены въ особыя условія: онѣ притягиваются остальными внутрь и въ результатѣ оказывается, что онѣ какъ будто находятся подъ большимъ давленіемъ, изъ этого вытекаютъ два слѣдствія. Во-первыхъ, такъ какъ жидкости обладаютъ нѣкоторой сжимаемостью, то верхній слой (или вообще поверхность) представляется въ сжатомъ состояніи и, во-вторыхъ, притяженіе частицъ внутрь вызываетъ стремленіе уменьшить поверхность. Эта послѣдняя сила называется поверхностнымъ натяженіемъ. Въ описанномъ случаѣ мы предполагали, что жидкость граничитъ съ пустотой, чего никогда не бываетъ, а при соприкосновеніи съ другими веществами, въ зависимости отъ силы притяженія, между разнородными молекулами поверхностное натяженіе можетъ соотвѣтственно мѣняться. Вольфгангъ Оствальдъ (Grundriss der Kolloidchemie) принимаетъ помимо поверхностнаго натяженія, стягивающаго поверхность, еще обратную силу, стремящуюся увеличить поверхность, которую онъ называетъ отрицательнымъ поверхностнымъ натяженіемъ, однако съ молекулярно-кинетической точки зрѣнія въ этой гипотезѣ не ощущается особой необходимости.

Если мы называемъ поверхностное натяженіе силой, то при помощи ея мы можемъ производить работу. Вездѣ, гдѣ исчезаетъ поверхность, освобождается эта сила и наоборотъ, для возникновенія новой поверхности требуется затратить работу. Чѣмъ больше образуется поверхности, тѣмъ больше надо затратить для нея работы, а такъ какъ само поверхностное натяженіе повидимому не зависитъ отъ величины поверхности, то работоспособность или энергія нѣкоторой поверхности выражается произведеніемъ поверхностнаго натяженія на величину поверхности. Поверхностная энергія такимъ образомъ аналогично другимъ родамъ энергіи измѣряется произведеніемъ двухъ множителей. Съ этой точки зрѣнія наука о коллоидахъ есть наука о превращеніяхъ поверхностной энергіи въ другіе роды энергіи и наряду съ фото-, электро- и термо-химіей представляется самостоятельной отраслью физико-химіи.

Нетрудно показать, что существуетъ зависимость между поверхностной энергіей и степенью дисперсности или удѣльной поверхностью.

Поверхностная энергія одного и того-же объема или массы въ раздробленномъ состояніи абсолютно больше энергіи того-же объема въ сплошномъ видѣ, такъ какъ поверхность его увеличивается, но и энергія отдѣльной раздробленной частицы показываетъ относительное приращеніе присущаго ей количества поверхностной энергіи. Происходитъ это оттого, что факторъ емкости поверхностной энергіи—поверхность, какъ мы видѣли, увеличивается по мѣрѣ дробленія медленнѣе, чѣмъ факторъ емкостей другихъ энергій,—объемъ или масса.

Такъ по приведеннымъ уже вычисленіямъ при дѣленіи куба плоскостями, параллельными ребрамъ дѣлящими ребра на 10 равныхъ частей, объемъ, а слѣдовательно, и масса его уменьшалась въ 1000 разъ, а поверхность лишь на 100.

На самомъ дѣлѣ кубъ съ ребромъ въ 1 метръ имѣетъ поверхность 6 кв. м., при дѣленіи реберъ на 10 равныхъ частей мы получимъ 1000 кубиковъ съ общей поверхностью въ 60 кв. м., а слѣдовательно поверхность одного кубика равняется 0.06 кв. м. т. е. въ 100 разъ меньше поверхности первоначальнаго куба. Такимъ образомъ, чѣмъ больше степень дисперсности, тѣмъ больше концентрація поверхности въ объемѣ. У дисперсоидовъ съ чрезвычайно малой величиной частицы мы можемъ сказать, что дисперсная фаза состоитъ изъ одной только поверхности. Сдвигъ запаса энергіи въ сторону увеличенія энергіи, покоящейся на поверхности имѣетъ существенное значеніе для характиристики этихъ системъ.

Это же самое можно показать другимъ способомъ:

Обозначимъ внутреннюю т. е. общую энергію какой-нибудь массы, за исключеніемъ поверхностной энергіи, черезъ J а поверхнустную энергію черезъ O. Такимъ образомъ полная энергія A массы равна $J + O$.

Такъ какъ внутренняя энергія пропорціональна объему v, а поверхностная—поверхности o, то имѣемъ:

$J = iv$, гдѣ i внутренняя энергія единицы объема и

$O = go$, гдѣ g поверхностное натяженіе. Значитъ полная энергія равняется

$$A = iv + go,$$

а общая энергія единицы объема

$$\frac{A}{v} = i + \frac{o}{v} g.$$

Если $\frac{o}{v}$ — мало или объемъ имѣетъ малую удѣльную поверхность, то слагаемое $\frac{o}{v} g$ можно откинуть — такъ какъ g очень мало; это мы

имѣемъ при обычныхъ физико-химическихъ процессахъ, въ которыхъ интересно только i. Если же $\frac{o}{v}$ чрезвычайно велико какъ это видно при дисперсныхъ системахъ, то практически вся энергія будетъ состоять изъ поверхностной и всѣ превращенія системы основаны на превращеніяхъ ея.

Обратимся теперь къ разсмотрѣнію явленій, происходящихъ при измѣненіи поверхностнаго натяженія. Въ случаѣ, если мы имѣемъ однородную жидкость, напримѣръ воду, поверхностное натяженіе при прочихъ равныхъ условіяхъ не можетъ измѣняться само собой, иначе дѣло обстоитъ, если въ ней растворено другое вещество, напр. уксусная кислота.

Пусть поверхностное натяженіе чистой воды будетъ a и уксусной кислоты b, при чемъ $a > b$, то растворы ихъ будутъ имѣть промежуточныя значенія. Джиббсъ, Томсонъ и въ послѣднее время Фрейндлихъ [1]) показали, что пониженіе поверхностнаго натяженія можетъ происходить такимъ образомъ, что уксусная кислота притягивается на поверхность и въ идеальномъ случаѣ вся уксусная кислота находилась бы на поверхности, но этому препятствуютъ осмотическія силы и устанавливается равновѣсіе, которое называется адсорбціоннымъ, и увеличеніе концентраціи растворенаго вещества на поверхности — адсорбціей. Это увеличеніе концентраціи на поверхности доказано Завидскимъ экспериментально такимъ образомъ, что онъ увеличивалъ поверхность раствора образованіемъ пѣны. Точно также, если въ растворъ ввести другое тѣло (напр. порошкообразный уголь), то концентрація раствора сдѣлается меньше первоначальной.

Оказалось, что количество адсорбированнаго вещества тѣмъ больше, чѣмъ больше поверхность раствора и чѣмъ больше это вещество понижаетъ поверхностное натяженіе растворителя. Въ тѣхъ случахъ, когда растворенное вещество будетъ повышать поверхностное натяженіе растворителя, концентрація его на поверхности будетъ меньше и мы будемъ имѣть отрицательную адсорбцію, но эти случаи наблюдаются очень рѣдко.

Фрейндлихъ вывелъ формулу, которая выражаетъ зависимость количества адсорбированнаго вещества отъ концентраціи раствора.

Адсорбція въ большинствѣ случаевъ сопровождается коагуляціей, т. е. уменьшеніемъ степени дисперсности одновременно съ нарушеніемъ равномѣрнаго распредѣленія дисперсной фазы въ пространствѣ.

Измѣненія состоянія въ дисперсоидахъ вообще могутъ происходить не только при дѣйствіи растворовъ электролитовъ или вообще молекулярно-дисперсныхъ системъ, возможно также вліяніе двухъ коллоидныхъ растворовъ другъ на друга, при этомъ совмѣстное ихъ существованіе или будетъ дѣлать систему менѣе устойчивой, или не произойдетъ никакого измѣненія. Въ обоихъ случаяхъ поведеніе ихъ опредѣляется характеромъ электрическаго заряда: одинаково заряженныя частицы не будутъ измѣнять устойчивости, тогда какъ разнозначныя вызовутъ коагуляцію. Опредѣленіе заряда коллоидныхъ частицъ по отношенію къ растворителю можно производить при помощи электрофареза, но въ послѣднее время г-жей Сальбомъ [1]) предложенъ болѣе простой способъ. Оказалось, что если помѣстить ленту фильтровальной бумаги въ дисперсоидный растворъ, то положительные дисперсоиды сейчасъ же свернутся на нижнемъ концѣ ленты образуя слой, тогда какъ отрицательно заряженные поднимутся по бумагѣ на нѣкоторую высоту.

VI. Заключеніе.

Въ настоящемъ краткомъ очеркѣ не мѣсто входить въ подробности описанія разнообразныхъ превращеній дисперсоидовъ, но уже изъ того быстраго развитія дисперсоидной химіи, которое произошло за послѣднее время, значеніе ученія о дисперсоидномъ состояніи матеріи вытекаетъ само собой. Мы видимъ прочно и увѣренно проложенныя дороги въ томъ лѣсу, который 50 лѣтъ тому назадъ казался непроходимымъ. Реальность молекулъ и подтвержденіе кинетической теоріи, установленныя въ опытахъ съ дисперсоидами, еще болѣе укрѣпили силы молодой науки. Но передъ ней открываются еще новыя проблемы, обѣщающія пролить свѣтъ въ соприкасающіяся съ ней науки. А къ такимъ принадлежатъ всѣ естественныя науки вообще, такъ какъ однѣ изучаютъ свойства образующагося вещества и должны считаться съ условіями его образованія, другія имѣютъ дѣло уже съ готовыми дисперсоидными системами. Сюда относятся всѣ біологическія науки.

Такимъ образомъ ученіе о дисперсоидахъ имѣетъ громадное значеніе для чистой науки, вводя насъ въ непосредственное знакомство со свойствами мельчайшихъ частицъ, и, составляя переходную ступень отъ физики къ химіи, даетъ предвидѣть возможность весьма важныхъ обобщающихъ выводовъ; кромѣ того и техника, доставляющая нашему обиходу предметы, состоящіе главнымъ образомъ изъ дисперсоидовъ, совершенствуется, слѣдя за развитіемъ дисперсоидно-химическихъ методовъ и извлекая изъ нихъ практическую пользу.

[1]) Freundlich. Kapillarchemie.

[1]) N. Sahlbom. Koll.-Chem. Beihefte. II 79.