# 12. Электрическіе методы распыленія [1]).

**М. Кучерова.**

Коллоидные растворы по современнымъ воззрѣніямъ представляютъ нѣчто промежуточное между истинными, кристаллоидными растворами и грубыми суспензіями; подъ терминомъ „коллоидный растворъ“ мы разумѣемъ двухфазныя системы, состоящія изъ жидкой фазы, называемой дисперсіонной средой, и изъ мельчайшихъ, взвѣшенныхъ въ ней твердыхъ или жидкихъ частичекъ, образующихъ вторую, такъ называемую дисперсную фазу. Чѣмъ больше степень дисперсности взвѣшенной частички приближается къ молекулярной, тѣмъ ближе свойства коллоиднаго раствора приближаются къ свойствамъ истиннаго раствора, и обратно, чѣмъ ниже степень ея дисперсности, тѣмъ ближе подходимъ мы къ грубымъ суспензіямъ. Отсюда a priori становится вѣроятнымъ, что рѣшить задачу полученія коллоидныхъ растворовъ возможно двумя путями: съ одной стороны, исходя изъ атомно или молекулярно-дисперснаго состоянія,—съ другой, исходя изъ болѣе крупныхъ аггрегатовъ (порошковъ, гелей и т. п.); въ первомъ случаѣ намъ придется въ данной дисперсіонной средѣ создать такія условія, при которыхъ можетъ произойти конденсація молекулъ или атомовъ въ болѣе крупныя коллоидныя частицы, во второмъ—мы должны будемъ такъ или иначе измельчить, распылить данный матеріалъ, перевести его изъ состоянія грубо дисперснаго въ состояніе тонко дисперсное. Первый путь лежитъ въ основѣ конденсаціонныхъ, второй—въ основѣ дисперсіонныхъ методовъ полученія коллоидныхъ или, выражаясь болѣе современно, диспepсоидныхъ растворовъ.

Въ зависимости отъ того, какимъ видомъ энергіи мы будемъ пользоваться для полученія молекулъ или атомовъ, способныхъ въ извѣстныхъ условіяхъ конденсироваться въ болѣе крупныя коллоидныя частицы, или какимъ видомъ энергіи мы воспользуемся для осуществленія работы распыленія, дисперсіи болѣе крупныхъ аггрегатовъ, можно раздѣлить методы полученія дисперсныхъ системъ на химическіе, химико-механическіе и электрическіе. Предметомъ настоящаго краткаго очерка будутъ служить методы полученія дисперсныхъ фазъ при помощи электрической энергіи. Электрическіе методы, дающіе возможность получать дисперсоидные растворы главнымъ образомъ элементарныхъ, простыхъ тѣлъ—металловъ и металлоидовъ, можно раздѣлить на двѣ группы: къ первой группѣ относятся немногочисленные случаи распыленія, наблюдаемые при катодной и анодной поляризаціи нѣкоторыхъ металловъ въ водѣ или водныхъ растворахъ электролитовъ, вторую группу составляютъ наиболѣе общіе и практичные методы распыленія при помощи искрового и дугового разряда.

## I.

Случаевъ распыленія металловъ при анодной поляризаціи въ литературѣ описано очень мало. Интересное явленіе аноднаго распыленія мѣди изучено Ф. Фишеромъ [1]) и заключается въ слѣдующемъ: если взять мѣдный анодъ въ видѣ проволоки толщиной въ 2 мм. (мѣдь должна быть чистой), погрузить его на одинъ сант. въ 30%-ную холодную сѣрную кислоту противъ катода изъ мѣдной пластинки, то при включеніи тока, при разности потенціаловъ въ 20 вольтъ, тотчасъ же наблюдается у анода шипѣніе и образованіе краснобураго облака мелко раздробленной мѣди, которое скоро заполняетъ весь сосудъ, а сѣрная кислота окрашивается мало-по-малу въ синій цвѣтъ отъ образующагося мѣднаго купороса. Фишеръ объясняетъ это явленіе слѣдующимъ образомъ: въ началѣ образуются на поверх-

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

[1]) Z. f. Elektrochemie. B. IX (1903). 507.

ности анода $CuSO_4$ и $O_2$, и если при нѣкоторой опредѣленной плотности тока скорость растворенія этой соли меньше, чѣмъ скорость ея образованія, то она отчасти отлагается на поверхности анода, отъ этого плотность тока увеличивается; анодъ разогрѣвается и результатомъ разогрѣванія является образованіе $Cu_2SO_4$; разогрѣваніе анода становится наконецъ настолько сильнымъ, что вода около него закипаетъ и водяные пары съ шипѣніемъ выбрасываютъ изъ поръ покрывающей его корки накопившуюся тамъ соль закиси мѣди $Cu_2SO_4$; эта соль попадаетъ въ болѣе холодную среду, гдѣ и устанавливается соотвѣтствующее болѣе низкимъ температурамъ равновѣсіе реакціи $Cu'_2SO_4 \rightleftarrows Cu + Cu''SO_4$. Чѣмъ крѣпче будетъ кислота, тѣмъ выше будетъ t° ея кипѣнія, тѣмъ горячѣе поверхностный слой электрода и тѣмъ больше будетъ образовываться $Cu_2SO_4$, а слѣдовательно и распыленной мѣди.

Въ данномъ случаѣ мы имѣемъ примѣръ образованія довольно грубо-дисперсной суспензіи мѣди путемъ конденсаціи изъ атомнодисперснаго состоянія; полученія прочнаго золя въ данномъ случаѣ и ожидать нельзя, этому препятствуютъ условія опыта—высокая температура и присутствіе сильнаго электролита. Явленіе аноднаго распыленія мѣди имѣетъ болѣе теоретическій интересъ, ибо выясненіе его механизма послужило основаніемъ для выясненія механизма нѣкоторыхъ случаевъ катоднаго распыленія при электролизѣ, приводящихъ къ образованію болѣе прочныхъ золей, а именно катоднаго распыленія теллура, селена и сѣры. Еще Риттеръ въ 1808 году и нѣсколько позднѣе Дэви обратили вниманіе на то, что теллуровый катодъ, поляризованный въ растворѣ щелочи, распыляется, образуя темно-бурый мутный растворъ. Они приняли эту муть за водородистое соединеніе теллура. Позднѣе (въ 1829 г.) Магнусъ однако показалъ, что образующійся въ данномъ случаѣ продуктъ представляетъ металлическій, мелко раздробленный теллуръ. Магнусъ объяснялъ себѣ его образованіе (въ переводѣ на современныя обозначенія) слѣдующимъ образомъ: $Te$ идетъ въ растворъ въ видѣ іона: $Te + 2\ominus \rightarrow Te''$, затѣмъ при дѣйствіи аноднаго кислорода: $Te'' + O \rightarrow Te + O''$. То же самое по Магнусу происходитъ при распыленіи въ тѣхъ же условіяхъ Se и S. Въ послѣднее время распыленіе Te, Se и S было подробно изучено Е. Мюллеромъ и его сотрудниками. Они показали, что теллуръ, поляризованный отрицательно въ чистой водѣ, распыляется уже при напряженіи тока въ 4 вольта съ образованіемъ коллоиднаго раствора теллура. Такъ какъ Se и S электричества не проводятъ, то для распыленія ихъ приходилось брать платиновые электроды и на нихъ наплавлять нѣкоторое количество Se и S такъ, чтобъ они покрывали только нѣкоторую часть поверхности платиноваго электрода; кромѣ того необходимо примѣнять болѣе сильныя напряженія (для сѣры около 220 вольтъ). Изслѣдованія Мюллера показали, что теорія Магнуса—образованія водородистаго соединенія и послѣдующаго окисленія его аноднымъ кислородомъ—невѣрна. Для доказательства этого Мюллеръ поставилъ опытъ такъ, что возможность окисленія катодныхъ продуктовъ аноднымъ кислородомъ была совершенно исключена (это легко достигается при помощи пористой перегородки или мембраны, раздѣляющей анодное и катодное пространство). Эффектъ при этомъ получился совершенно такой же—катодъ распылялся. Измѣривъ затѣмъ количество распылившагося Te, т. е. потерю въ вѣсѣ теллуроваго электрода, въ зависимости отъ количества прошедшаго черезъ растворъ электричества, которое измѣрялось серебрянымъ вольтаметромъ, Мюллеръ нашелъ, что Te поляризуется, какъ одновалентный іонъ (по расчету на 107 гр. серебра, выдѣлившихся въ вольтаметрѣ, потеря вѣса теллуроваго катода составляла 127 гр.). Съ другой стороны Мюллеръ обратилъ вниманіе на то, что распыленіе Te сопровождается образованіемъ теллуристаго водорода. Сопоставивъ эти два факта съ тѣми, которые наблюдалъ Фишеръ при анодномъ распыленіи мѣди, Мюллеръ пришелъ къ выводу, что между этими двумя явленіями существуетъ аналогія, и формулировалъ сущность катоднаго распыленія Te (и аналогичныхъ ему—селена и сѣры) такимъ образомъ:

$$2Te + 2\ominus \rightarrow 2Te'$$
$$2Te' \rightarrow Te'' + Te \text{ (нейтр.)}.$$

Совершенно такъ же происходитъ распыленіе Te, Se и S, если вмѣсто чистой воды взять растворъ щелочи; разница только въ томъ, что вмѣсто гидрюровъ образуются въ растворѣ соотвѣтственныя соединенія со щелочнымъ металломъ, т. е. теллуриды, селениды и сульфиды.

Далѣе нужно отмѣтить еще нѣсколько случаевъ, катоднаго распыленія, изученныхъ Габеромъ и его сотрудниками. Бредигъ и Габеръ показали, что Pb, Sn, Tl, Sb, As и Bi, поляризованные отрицательно въ щелочномъ растворѣ, при условіи достаточной плотности тока распыляются. Для полученія суспензій нужно озаботиться о томъ, чтобы анодный кислородъ не дѣйствовалъ на катодный продуктъ, ибо иначе мелкораздробленный металлъ окисляется и растворяется. Механизмъ распыленія въ данномъ случаѣ по Габеру и Заку сводится къ образованію на катодѣ промежуточнаго соединенія — натрида,

соединенія натрія съ матеріаломъ электрода, которое затѣмъ разлагается водой или щелочнымъ растворомъ. Такое объясненіе подтверждается тѣмъ обстоятельствомъ, что Габеру и Заку удалось приготовить рядъ сплавовъ *Na* съ указанными элементами, которые водою разлагались какъ разъ съ образованіемъ суспензій соотвѣтственныхъ металловъ. Во всѣхъ указанныхъ случаяхъ суспензіи получаются болѣе или менѣе грубыя, методы эти, какъ недостаточно разработанные, практическаго значенія не имѣютъ, и представляютъ болѣе теоретическій интересъ, являясь примѣрами конденсаціонныхъ методовъ полученія дисперсоидныхъ растворовъ.

## II.

Я перехожу теперь къ другой группѣ электрическихъ методовъ, основанной на своеобразномъ явленіи распыленія электродовъ, сопровождающемъ дуговой и искровой разрядъ.

На явленіе распыленія электродовъ,а именно катода, было обращено впервые вниманіе Плюкеромъ въ 1858 году при изученіи электрическаго разряда въ разрѣженныхъ газахъ. Это явленіе затѣмъ наблюдалось и изучалось многими изслѣдователями, главнымъ образомъ физиками, и дѣлались неоднократныя попытки дать ему объясненіе. Такъ Гитторфъ [1]) и Фердинандъ Браунъ разсматривали катодное распыленіе въ разрѣженныхъ газахъ, какъ простое испареніе, благодаря высокой температурѣ искры, Штаркъ [2]) и независимо отъ него Морэнъ [3]) также, какъ испареніе, при чемъ причиной высокой температуры на катодѣ они считали бомбардировку катода положительными частицами.

Другого мнѣнія держался Круксъ: онъ предполагалъ, что проходящій черезъ трубку токъ не только отталкиваетъ отъ катода частицы газа, но и оказываетъ вліяніе на нормальныя колебанія металлическихъ молекулъ, такъ что нѣкоторыя изъ нихъ вырываются изъ сферы дѣйствія силъ сцѣпленія, улетаютъ отъ катода вмѣстѣ съ молекулами газа и отлагаются затѣмъ на стѣнкахъ трубки. По степени распыляемости металлы по Круксу располагаются въ слѣдующій рядъ:

| | |
|---|---|
| *Pd* — 108 | *Cu* — 40,24 |
| *Au* — 100 | *Cd* — 31,99 |
| *Ag* — 82,68 | *Ni* — 10,99 |
| *Pb* — 75,04 | *Ir* — 10,49 |
| *Sn* — 56,96 | *Fe* — 5,5 |
| *Pt* — 44 | *Al* — 0 |
| | *Mg* — 0 |

Теоріи распыленія, представлявшія это явленіе, какъ простое испареніе, были весьма поколеблены изслѣдованіями Гранквиста [1]) съ одной стороны, и Гольборна и Аустина [2])—съ другой. Гранквистъ показалъ, что теплота, сообщенная катоду извнѣ, совершенно не вліяетъ на распыляемость, что несомнѣнно должно было бы имѣть мѣсто, если-бы распыленіе было чисто термическимъ явленіемъ. Далѣе имъ было показано, что потеря въ вѣсѣ катода пропорціональна затраченной электрической энергіи, т. е. произведенію изъ силы тока на катодное паденіе потенціала.

Гольборнъ и Аустинъ показали, что распыленіе металловъ при нѣкоторой опредѣленной силѣ тока становится измѣримымъ лишь выше нѣкотораго опредѣленнаго напряженія, и при прочихъ равныхъ условіяхъ различные металлы распыляются пропорціонально ихъ химическимъ эквивалентамъ.

Въ виду неудовлетворительности теоріи испаренія для объясненія явленія распыленія, въ послѣднее время Кольшюттеромъ была сдѣлана попытка дать химическую теорію распыленія, [3]), т. е. представить распыленіе, какъ результатъ химическаго воздѣйствія разрѣженныхъ газовъ на металлическій катодъ съ образованіемъ непрочныхъ эндотермическихъ летучихъ соединеній даннаго газа съ матеріаломъ катода. Для этой цѣли онъ изучалъ, при одинаковыхъ условіяхъ, распыляемость различныхъ металловъ въ различныхъ газахъ и нашелъ, что въ одномъ и томъ же газѣ металлы распыляются, согласно даннымъ Гольборна, пропорціонально химическимъ эквивалентамъ, а въ различныхъ газахъ (H, He, A*rg*) одинъ, и тотъ же металлъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ, распыляется различно, а именно тѣмъ больше, чѣмъ меньше атомный вѣсъ газа. Въ этихъ фактахъ Кольшюттеръ склоненъ былъ видѣть подтвержденіе своей химической теоріи, и то обстоятельство, что въ недѣятельномъ аргонѣ распыленіе катода происходило въ большемъ количествѣ, чѣмъ въ дѣятельномъ водородѣ, привело его къ тому заключенію, что въ

[1]) Wied. A. 21. 126.
[2]) Die Elektricität in Gasen. Leipzig 1902.
[3]) C. R. T41. 1223—25.

[1]) Svensk. Vet. Acad. Förh. 1897 и 98. 55. 709.
[2]) Wiss. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt Bd. IV. 101.
[3]) V. Kohlschütter съ сотрудниками. Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 365 (1906); **12**, 869 (1906), **14**, 221 (1908), **14**, 417, 437, 681 (1908).

данныхъ условіяхъ, подъ вліяніемъ анодныхъ (каналовыхъ) лучей аргонъ становится химически активнымъ.

Эти смѣлыя заключенія вызвали критику Фишера и Гэнеля [1]), которые показали, что при слабыхъ токахъ во вторичной цѣпи индукціонной катушки потеря въ вѣсѣ катода для одного и того же металла въ различныхъ газахъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ, одна и та же, т. е. разницы въ распыляемости нѣтъ, при болѣе сильныхъ токахъ эта разница наступаетъ, но объясняется она по Фишеру чисто физически, а именно большею или меньшею теплопроводностью газа: чѣмъ больше теплопроводность газа, тѣмъ больше его охлаждающее дѣйствіе на катодъ, тѣмъ меньше катодный металлъ испаряется и наоборотъ. Теплопроводность водорода почти въ 10 разъ больше теплопроводности аргона, поэтому и распыляемость въ аргонѣ больше.

Въ спорѣ Кольшюттера и Фишера на принципіальную тему: Chemische oder physikalische Theorie der Zerstäubungserscheinungen?“ принялъ участіе Штаркъ [2]), который, опираясь на наблюденія Фюхтбауера, Аустина, Германа и др. объ отраженіи каналовыхъ лучей, предложилъ новую теорію распыленія, теорію „излученія вторичныхъ каналовыхъ (атомныхъ) лучей“, сущность которой заключается въ слѣдующемъ: каналовый (атомный) лучъ, обладающій большимъ запасомъ кинетической энергіи, сталкиваясь съ атомомъ поверхности катода, отдаетъ ему, (отчасти отражаясь), часть своей кинетической энергіи, благодаря чему этотъ атомъ самъ до извѣстной степени пріобрѣтаетъ свойства первичнаго каналоваго луча и, подобно послѣднему, при столкновеніи съ другими атомами можетъ быть отраженъ и отброшенъ отъ поверхности катода въ газовое пространство.

Теорія Штарка разъясняетъ многіе факты, наблюдаемые при распыленіи металловъ, и въ этомъ отношеніи она есть несомнѣнный шагъ впередъ, но въ настоящемъ своемъ видѣ она еще не исчерпываетъ вопроса: такъ напримѣръ: изъ нея не вытекаетъ несомнѣнно констатированная связь между распыляемостью и величиною эквивалентнаго (не атомнаго!) вѣса.

Изложивъ въ краткихъ чертахъ состояніе вопроса о распыленіи металловъ въ разрѣженныхъ газахъ, перехожу теперь къ изложенію явленій распыленія подъ вліяніемъ дугового и искрового разряда въ различныхъ жидкихъ средахъ, явленіямъ принципіально повидимому мало отличающимся отъ вышеизложенныхъ.

## III.

Въ 1898 году Бредигъ, изучая дѣйствіе дугового разряда на различныя жидкости, первый обратилъ вниманіе на то, что, если установить дуговой разрядъ между электродами изъ благородныхъ металловъ (*Au*, *Ag*, *Pt*) подъ водой, то металлы эти распыляются, образуя окрашенные растворы, по свойствамъ нисколько не отличающіеся отъ золей тѣхъ же металловъ, полученныхъ химическими методами. Дальнѣйшія изслѣдованія самого Бредига и ряда другихъ химиковъ показали, что электрическимъ способомъ, варьируя нѣсколько силу тока и напряженіе, можно получить цѣлый рядъ металлическихъ золей. Методика здѣсь очень простая: напр. для полученія дисперсоиднаго раствора золота Бредигъ рекомендуетъ такую установку: въ обыкновенную 110 вольтовую цѣпь прямого тока включаютъ послѣдовательно амперметръ, сопротивленіе, при помощи котораго можно понизить силу тока до 4—12 амп., и два электрода изъ миллиметровой проволоки, которые цѣлесообразно изолировать стеклянными трубками, чтобъ ихъ можно было держать въ рукахъ. Самый опытъ распыленія производится въ чистой, свободной отъ углекислоты, водѣ, какая употребляется при опредѣленіи электропроводности, чашка съ водой ставится въ ледъ; затѣмъ берутъ электроды въ руки, сближаютъ ихъ подъ водой до короткаго замыканія, послѣ чего медленно разводятъ на 1—2 миллим.; въ этотъ моментъ между ними загорается дуга, и пока она съ шипѣніемъ горитъ, можно наблюдать, какъ отъ катода отдѣляются облака распыленнаго металла. Слишкомъ долго продолжать опытъ не слѣдуетъ, ибо при значительной концентраціи золь легко коагулируетъ, также слѣдуетъ избѣгать сильнаго разогрѣванія. Любопытно, что присутствіе ничтожныхъ количествъ щелочи значительно улучшаетъ образованіе золя, такъ въ 0,001 норм. растворѣ $NaOH$ легко получаются темнокрасные, очень прочные золи золота. Весьма вѣроятно, что дѣйствіе щелочи сводится въ данномъ случаѣ къ тому же, что мы имѣли въ Габеровскомъ случаѣ катоднаго распыленія *Pb*, *Sn*, *Bi* и др. при электролизѣ въ щелочныхъ растворахъ.

Аналогичными пріемами Бредигъ получилъ золи *Pt*, *Ag*, *Pb*, *Ir* и *Cd*. На нѣсколькихъ, спеціально поставленныхъ опытахъ, былъ установленъ тотъ фактъ, что распыленію подвергается главнымъ образомъ катодъ.

[1]) F. Fischer und O. Hähnel. Z. f. Elektroch. **14**, 366, 433 667 (1908).

[2]) I. Stark. Z. f. Elektroch. **14**, 752, (1908), **15**, 316 1909).

Билитцеръ, нѣсколько видоизмѣнивъ методъ Бредига, получилъ растворы *Hg*, *Pb*, *Cu*, *Zn*, *Fe*, *Ni*, видоизмѣненіе заключалось въ томъ, что распыляемые металлы брались не въ видѣ сплошныхъ электродовъ, а осаждались въ видѣ тонкаго слоя на другихъ металлахъ, напр. *Hg*, на *Zn*, *Cu*, на *Fe* и т. д.

Методъ Бредига удобенъ для полученія золей главнымъ образомъ благородныхъ металловъ, при неблагородныхъ металлахъ этимъ способомъ получаются нечистые металлическіе золи, а часто съ большею или меньшею примѣсью окисловъ и гидратовъ. Такъ Шмаусъ показалъ съ несомнѣнностью, что при распыленіи желѣзныхъ электродовъ въ водѣ, содержащей желатину, получаются желтые гидро-золи окиси, если работать въ плоскихъ чашкахъ и зеленые закиси—при работѣ въ высокихъ, узкихъ сосудахъ. Примѣненіе метода Бредига для полученія золей металловъ въ иныхъ дисперсіонныхъ средахъ, чѣмъ вода, напр. въ органическихъ жидкостяхъ, хорошихъ результатовъ не даютъ, такъ какъ эти послѣднія подъ вліяніемъ высокой температуры искры болѣе или менѣе легко разлагаются съ выдѣленіемъ углерода. Другія неудобства метода заключаются въ томъ, что искра легко затухаетъ, а при короткомъ замыканіи электроды легко сплавляются. Недостатки Бредиговскаго метода заставили химиковъ искать новыхъ путей и Сведбергу пришла въ голову счастливая мысль примѣнить для этой цѣли конденсированную искру, получающуюся при разрядѣ конденсатора [1]).

Сведбергъ сначала пытался усовершенствовать методъ Бредига и началъ съ того, что увеличилъ поверхность распыляемаго металла, взявъ его въ видѣ небольшихъ кусочковъ фольги, взвѣшанныхъ въ дисперсіонной средѣ; электроды брались изъ алюминія или желѣза, какъ металловъ трудно распыляемыхъ; при прохожденіи тока слабаго напряженія взвѣшанные кусочки приходили въ движеніе, между ними проскакивали искры и металлъ распылялся. Еще лучше шло распыленіе, когда Сведбергъ ввелъ параллельно искровому промежутку конденсаторъ—Лейденскую банку. Этимъ способомъ ему удалось получить хорошіе золи олова.

Однако многіе металлы, т. ск. твердые въ катодномъ отношеніи при этихъ условіяхъ не распылялись.

Сведбергъ естественно предположилъ, что это зависитъ отъ недостаточнаго напряженія и обратился къ токамъ высокаго напряженія, а именно взялъ индукціонную катушку, ввелъ во вторичную обмотку, параллельно искровому промежутку конденсаторъ и при помощи такой конденсированной искры и при высокомъ напряженіи ему удалось съ большею или меньшею легкостью получить золи всѣхъ металловъ.

Работы Сведберга [1]) имѣютъ большое практическое значеніе, ибо онѣ дали прекрасный методъ полученія металлическихъ золей. Особенно большая заслуга этого метода заключается въ томъ, что онъ далъ возможность впервые получить золи щелочныхъ металловъ въ различныхъ органическихъ жидкостяхъ, между прочимъ въ жидкомъ метанѣ. Опыты полученія диспersоидныхъ растворовъ щелочныхъ металловъ *Li*, *Na*, K, *Rb* и *Cs*, поставленные впервые Сведбергомъ, требуютъ большихъ предосторожностей. Дисперсіонная жидкость, (напр. этиловый эфиръ) должна быть абсолютно сухая и чистая (Сведбергъ очищалъ напр. эфиръ слѣд. образомъ: для удаленія алдегидовъ - перманганатомъ, для удаленія спиртовъ — водой, перекисей — натріевой амальгамой, сушилъ хлористымъ кальціемъ, фосфорнымъ ангидридомъ, натріемъ и сплавомъ калія и натрія); опыты должны производиться въ атмосферѣ водорода и при возможно низкой температурѣ (особенно при полученіи золей *Li*, K, *Rb* и *Cs*).

Такимъ образомъ получены были: бурый золь литія, пурпурно-красный, фіолетовый и голубой—натрія, синій — калія, зеленовато-голубой—рубидія, голубовато-зеленый — цезія. Кромѣ металловъ Сведбергу удалось тѣмъ же методомъ колебательнаго разряда распылить *Si*, *Se*, *Te*, S, P и нѣкоторыя минеральныя вещества, обнаруживающія большую или меньшую электропроводность, напр. *FeO*, $Fe_2O_3$, *CuO*, *HgO*, *CuS*, берлинскую лазурь и т. п.

Сведбергъ не ограничился качественнымъ изслѣдованіемъ явленія распыленія, но произвелъ цѣлый рядъ количественныхъ опредѣленій для выясненія вопроса объ optimum'ѣ коллоиднаго синтеза въ зависимости отъ отдѣльныхъ электрическихъ факторовъ—силы тока, емкости, самоиндукціи и для выясненія вопроса объ относительной катодной твердости различныхъ металловъ. Систематическими изслѣдованіями установлено, что optimum коллоиднаго синтеза лежитъ при слѣд. условіяхъ:

*емкость—возможно большая*
*самоиндукція—возможно малая*
*омическое сопротивленіе—возможно малое*
*длина искры—возможно малая.*

Что касается вопроса о катодной твердости, т. е. о распыляемости различныхъ металловъ, о которой

[1]) Нужно отмѣтить, что явленіе распыленія электродовъ при разрядѣ конденсатора въ воздухѣ еще въ 1905 году наблюдалъ Ferd. Braun.

[1]) The Svedberg. Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. Dresden 1909.

Сведбергъ судилъ по убыли въ вѣсѣ электродовъ, то въ этомъ пунктѣ ему не удалось замѣтить какихъ-либо рѣзкихъ правильностей, напр. тѣхъ, которыя констатированы Кольшюттеромъ, Гольборномъ и Аустиномъ въ случаѣ распыленія металловъ въ разрѣженныхъ газахъ. Полученныя Сведбергомъ числа даютъ только указанія на то, что распыляемость металловъ, принадлежащихъ къ одной и той же группѣ, повышается по мѣрѣ увеличенія атомнаго вѣса. Сведбергъ считаетъ, что распыляемость металловъ зависитъ отъ многихъ факторовъ, не поддающихся учету, и оставляетъ вопросъ о механизмѣ распыленія открытымъ. Съ 1908 года, по скольку я могъ услѣдить, работъ по этому вопросу не появлялось и потому мною былъ предпринятъ рядъ систематическихъ изслѣдованій съ цѣлью посильнаго выясненія этого несомнѣнно интереснаго вопроса.

Болѣе внимательное разсмотрѣніе продуктовъ распыленія показываетъ, что продукты эти неоднородны: наряду съ тонко дисперсной фазой получается всегда большее или меньшее количество грубаго осадка, который подъ микроскопомъ представляетъ изъ себя агломератъ блестящихъ металлическихъ шариковъ и металлическихъ осколковъ.

Фактъ неоднородности продуктовъ распыленія въ смыслѣ величины зерна уже наводитъ на мысль о томъ, что происхожденіе коллоидныхъ частицъ или механизмъ ихъ образованія иной, чѣмъ грубо-дисперснаго осадка. Для подтвержденія этого предположенія были поставлены слѣдующіе опыты: въ этиловомъ спиртѣ были подвергнуты распыленію нѣкоторые сплавы, представляющіе простую механическую смѣсь двухъ металловъ (*Bi* и *Cd*, *Sn* и *Pb*, *Al* и *Zn*, *Zn* и *Sn*) въ томъ расчетѣ, что, если тонко-дисперсная часть одинаковаго происхожденія съ грубо-дисперсной, то составъ ихъ въ смыслѣ процентнаго содержанія обоихъ компонентовъ будетъ одинаковъ, если же они разнаго происхожденія, то это должно сказаться на ихъ составѣ. Растворъ отдѣлялся отъ осадка простой декантаціей и обѣ части анализировались отдѣльно.

Результаты получились такіе: въ томъ случаѣ, когда сплавъ состоялъ изъ металловъ одинаковой валентности (*Sn*, *Pb* напр.), вѣсовое отношеніе компонентовъ въ сплавѣ, въ растворѣ и въ осадкѣ (въ предѣлахъ ошибокъ опыта) было одинаково, если же компоненты обладали различной валентностью (*Cd*, *Bi*), то всѣ три отношенія были разныя, при чемъ отношеніе компонентовъ въ растворѣ близко отвѣчало формулѣ:

$$\frac{p \,.\, A' \,.\, E}{A \cdot p' \,.\, E'} = \frac{p \,.\, n'}{p' \,.\, n},$$ гдѣ

$p,p'$—проц. содержаніе компонентовъ въ сплавѣ° $A,A'$—ихъ атомн. вѣса, $E,E'$—эквивал. вѣса, $n,n'$—валентности.

Такимъ образомъ мое предположеніе получило нѣкоторое фактическое основаніе и я обратился къ выясненію вопроса объ относительной распыляемости металловъ, именно до тонко дисперснаго состоянія.

Опираясь на данныя Сведберга по которымъ электроды изъ одинаковыхъ металловъ распыляются въ одинаковой мѣрѣ (убыль въ вѣсѣ ихъ одинакова), и слѣдовательно находятся въ одинаковыхъ условіяхъ въ смыслѣ вліянія на нихъ электрическихъ факторовъ, я ставилъ опыты такимъ образомъ, что разрядъ происходилъ между двумя цилиндрическими электродами изъ различныхъ металловъ; этимъ достигалось равенство условій распыленія, ибо исключались ошибки отъ возможныхъ колебаній тока, отъ увеличенія или уменьшенія разстояній между электродами и т. п., такъ какъ всѣ эти измѣненія совершались одновременно и въ одинаковой мѣрѣ для обоихъ электродовъ. Получаемый коллоидный растворъ декантаціей отдѣлялся отъ грубаго осадка, растворитель отгонялся и количества обоихъ распыленныхъ компонентовъ опредѣлялись вѣсовымъ анализомъ. Опыты производились прежде всего въ абсолютномъ этиловомъ спиртѣ въ виду того, что въ этомъ растворителѣ получаются болѣе или менѣе устойчивые золи, которые удобно было сливать съ осадка. Первая серія опредѣленій производилась съ катушкой среднихъ размѣровъ, при силѣ тока въ колебательной цѣпи (по тепловому амперметру) въ 0,2 амп., вторая—съ болѣе сильной катушкой, при силѣ тока въ 1—1,5 амп. Порядокъ величинъ емкости и самоиндукціи былъ выбранъ приблизительно такой же, каковъ онъ былъ въ опытахъ Сведберга.

Общій результатъ для большинства изслѣдованныхъ до сихъ поръ металловъ (*Mg*, *Zn*, *Cd*, *Al*, *Sn*, *Pb*, *Bi*) оказался тотъ, что распыляемость ихъ, при прочихъ равныхъ условіяхъ, пропорціональна эквивалентнымъ вѣсамъ [1]).

Далѣе были произведены опыты распыленія колебательнымъ разрядомъ въ эфирѣ и опыты распыленія простымъ перемѣннымъ токомъ: всѣ они даютъ болѣе или менѣе ясныя указанія на связь между распыляемостью и величиной эквивалентнаго вѣса. Однако оказались и исключенія, напр. *Ag*, *Cu* и *Fe* распыляются гораздо меньше, чѣмъ можно было бы ожидать, судя по величинѣ ихъ эквивалентныхъ вѣсовъ.

[1]) Подробности и числовыя данныя будутъ помѣщены въ статьяхъ, которыя имѣютъ появиться въ спеціальныхъ журналахъ.

На основаніи собраннаго мною опытнаго матеріала я прихожу къ слѣдующимъ заключеніямъ: распыляемость металла, т. е. общая убыль вѣса электродовъ, между которыми происходитъ разрядъ въ формѣ Вольтовой дуги, является результатомъ по меньшей мѣрѣ двухъ процессовъ, разыгрывающихся на поверхности электродовъ параллельно, но независимо другъ отъ друга.

Причина перваго процесса, обусловливающая образованіе грубо-дисперсной части, есть диспергирующее дѣйствіе электрической энергіи въ томъ смыслѣ, какъ это понимаетъ Вольфгангъ Оствальдъ [1]).

Если бомбардировка поверхностей электродовъ электронами (или іонами) искрового промежутка настолько энергична, что они оплавляются, то диспергирующее дѣйствіе сводится къ явленію „электрическаго фонтана“ съ образованіемъ мелкихъ шариковъ, если же оплавленіе не происходитъ, то электроды могутъ дробиться.

Природа второго процесса, который обусловливаетъ образованіе коллоидныхъ растворовъ по моему мнѣнію электрохимическая. Еще не хватаетъ опытнаго матеріала для построенія полной теоріи этого процесса, но, каковъ бы ни былъ его механизмъ, тотъ фактъ, что цѣлый рядъ металловъ при извѣстныхъ, равныхъ условіяхъ распыляется пропорціонально ихъ эквивалентнымъ вѣсамъ, достаточно ясно говоритъ за то, что здѣсь элементы переходятъ въ растворъ въ атомно-дисперсномъ состоя и уже затѣмъ, путемъ конденсаціи, образуются лѣе крупные коллоидные аггрегаты. Въ посл немъ пунктѣ я совершенно раздѣляю точку зрѣ П. П. фонъ Веймарна, но расхожусь съ Во. О вальдомъ, который считаетъ образованіе коллои ныхъ частицъ первичнымъ процессомъ.

Механизмъ электрохимическаго процесса, имѣ щаго здѣсь мѣсто, мнѣ представляется приблиз тельно въ слѣдующемъ видѣ.

Бомбардирующіе катодъ положительные іон искрового промежутка, отдавая свою кинетическу энергію атомамъ поверхностнаго слоя катода, повь шаютъ ихъ температуру до точки плавленія и в то же время своими ударами іонизируютъ ихъ; есл отщепленный при этомъ отрицательный электрон легче присоединяется къ положительному іону из искрового промежутка, то на поверхности катод можно допустить образованіе положительныхъ ме таллическихъ іоновъ, которые въ слѣдующій мо ментъ будутъ нейтрализованы и отброшены пото комъ отрицательныхъ электроновъ, приходящихъ изнутри катода. Анодное же распыленіе есть резуль татъ взаимодѣйствія отрицательныхъ іоновъ (или электроновъ) искрового промежутка и положительныхъ металлическихъ іоновъ анода. Другими словами мы имѣемъ здѣсь дѣло со своеобразнымъ электролитическимъ процессомъ, особенности котораго обусловливаются особенностями электропроводности газовъ и паровъ. Такое представленіе въ качествѣ рабочей гипотезы положено мною въ основаніе дальнѣйшихъ намѣченныхъ изслѣдованій въ этой области.

---

1) Вольфгангъ Оствальдъ. Основы коллоидной химіи. Авторизованное русское изданіе подъ редакціей Проф. П. П. фонъ Веймарна. СПБ. 1912. Ч. I, стр. 87, 91, 118.