13. Кристаллизаціонный методъ полученія дисперсныхъ системъ и факторы ихъ устойчивости въ связи съ теоріей растворовъ твердыхъ веществъ въ жидкостяхъ [1].

П. П. фонъ-Веймарна.

(Доложено 9-го Апрѣля).

I.

Какъ получить для любого вещества дисперсоидный растворъ малой концентраціи?

Въ одной изъ своихъ статей [2]) оффиціальный [3]) основатель ученія о коллоидахъ, Томасъ Грэмъ пишетъ: „Ich muss indessen hinzufügen, dass keine Lösung von Kieselsäure in Wasser, verdünnt oder konzentriert, irgend eine Neigung gezeigt hat, Kristalle abzusetzen, sondern immer bei Trocknen als ein kolloidaler glasiger Hyalith erscheint.

Die Bildung von Quarzkristallen bei niedriger Temperatur, wie man sie so häufig in der Natur findet, bleibt noch ein Geheimnis [1]).

Ich kann mir nur denken dass solche Kristalle auf eine unbegreiflich langsame Weise [2]) und aus Lösungen von Kiesersaüre, die ausserordentlich verdünnt [3]) sind, gebildet werden.

Verdünnung swächt ohne Zweifel den kolloidalen Charakter von Substanzen und kann daher ihrer Tendenz zu kristallisieren Raum geben und sie zu entwickeln erlauben, besonders wo der einmal gebildete Kristall ganz unlöslich ist, wie beim Quarz".

Изъ этой цитаты вполнѣ ясно, что самъ Томасъ Грэмъ стоялъ лицомъ къ лицу какъ съ проблемой кристаллизуемости коллоидовъ, такъ и съ проблемой полученія кристаллическихъ веществъ въ коллоидномъ состояніи; при этомъ нельзя не отмѣтить, что намѣченный мысленно Томасомъ Грэмомъ путь для рѣшенія этихъ проблемъ былъ совершенно вѣренъ.

Если бы Томасъ Грэмъ экспериментально изслѣдовалъ этотъ путь, или, если бы только онъ соединилъ свои знанія относительно нерастворимости высушенныхъ осадковъ необратимыхъ коллоидовъ и неустойчивости коллоидныхъ растворовъ при значительныхъ концентраціяхъ со взглядами М. Л. Франкенгейма (1835), то онъ несомнѣнно могъ бы установить общность коллоиднаго состоянія матеріи и дать общій методъ полученія коллоидныхъ растворовъ.

„Aber der Philosoph behält die Uebermacht" по мѣткому замѣчанію Е. Іордиса [1]) во внутренней борьбѣ между точнымъ наблюдателемъ и спекулирующимъ философомъ.

Только черезъ 45 лѣтъ были ликвидированы результаты этого философскаго завоеванія.

Только черезъ 45 лѣтъ потеряли свою гипнотизирующую силу слѣдующія слова Томаса Грэма: [2]).

„Es mag erlaubt sein noch einmal auf den radikalen Unterschied zurückzukommen, welcher in dieser Abhandlung als zwischen Kolloid-und Kristalloid

---

[1]) Содержаніе этой статьи, въ нѣсколько измѣненномъ, мѣстами сокращенномъ, мѣстами дополненномъ видѣ доложено мною на засѣданіи въ Горномъ Институтѣ 22 апрѣля 1912 г., устроенномъ мною по поводу 50-лѣтія, протекшаго со времени опубликованія фундаментальныхъ работъ Грэма. (См. также Koll-Zeitschrift **10**. 328. 1912).

[2]) Цитировано по R. Zsigmondy „Zur Erkenntnis d. Kolloide". 40—41. 1905. Jena. Verlag von Gustav Fischer. Vgl. auch: Ostwald's Klassiker № 179. Th. Graham «Abhandlungen über Dialyse» Herausg. von E. Jordis 70. 1911. Leipzig. Verlag von W. Engelmann.

[3]) Я пишу «оффиціальный», ибо есть еще много неоффиціальныхъ основателей: напр. M. L. Frankenheim.

[1]) Ostwald's Klassiker, № 179, l. c. 162.

[2]) Ibid. 57.

substanzen besüglich ihrer innersten Molekularkonstitution bestehend angenommen wurde. Jede physikalische und chemische Eigenschaft ist in jeder dieser Klassen in charakteristischer Weise modifiziert. Sie erscheinen wie verschiedene Welten der Materie und geben Anlass zu einer entsprechenden Einteilung der Chemie. Der Unterschied zwischen beiden Arten von Materie ist der, welcher zwischen dem Material eines Minerals und dem einer organisierten Masse besteht".

Я не буду здѣсь останавливаться на разборѣ рѣшенія проблемъ объ общности коллоиднаго состоянія и кристаллизуемости коллоидовъ, ибо предполагаю это рѣшеніе извѣстнымъ изъ моихъ прежнихъ статей [1]).

Я ограничусь только указаніемъ, что рѣшеніе этихъ проблемъ привело меня къ выводу: „любое кристаллическое вещество можетъ быть получено въ видѣ коллоиднаго (дисперсоиднаго) раствора, если осуществить реакцію его образованія въ дисперсіонной средѣ ничтожно мало растворяющей это вещество при достаточно малой концентраціи реагирующихъ растворовъ.

Само собой разумѣется, концентрація реагирующихъ растворовъ не должна быть настолько мала, чтобы количество возникающаго вещества получилось меньше количества могущаго раствориться въ дисперсіонной средѣ, ибо тогда образуются истинные, а не коллоидные растворы.

„Die Konzentration der reagierenden Lösungen muss innerhalb genau bestimmter Grenzen liegen" какъ я писалъ въ моей статьѣ Zur Lehre von den Zuständen der Materie въ § озаглавленномъ „Die Bedingungen der Darstellung von Solen eines beliebigen Körpers" [1]).

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ [именно для веществъ, образующихся въ дисперсіонной средѣ, практически ихъ совершенно не растворяющей и химически къ нимъ практически вполнѣ индифферентной (примѣръ $CuCl_2$ въ совершенно безводномъ бензолѣ)] дисперсоидные растворы прочны въ такихъ ничтожныхъ концентраціяхъ, которыя рѣдко примѣняются въ обычныхъ условіяхъ химическихъ работъ.

Было бы однако совершенно неправильно сказать, что въ такихъ крайнихъ случаяхъ коллоидность или дисперсоидность вещества мала, ибо какъ разъ въ этихъ случаяхъ наиболѣе трудно получить вещество въ грубо-дисперсномъ состояніи и во всѣхъ обычно доступныхъ концентраціяхъ реагирующихъ растворовъ получаются высоко-дисперсные хлопьевидные или студенистые осадки, годами сохраняющіе высокую дисперсность.

Этими замѣчаніями можно и ограничиться, ибо для дисперсоидоизслѣдователя, считающагося съ новѣйшимъ фактическимъ матеріаломъ своей науки, не можетъ быть въ настоящее время ни малѣйшаго сомнѣнія въ вышевысказанномъ положеніи о возможности полученія дисперсоиднаго раствора *малой* концентраціи для **любого** вещества.

II.

Какъ получить дисперсоидный растворъ любого вещества значительной концентраціи.

1. Классическая теорія растворовъ и дисперсоидная химія. Основы дисперсоидологической теоріи растворовъ твердыхъ веществъ въ жидкостяхъ. Два крайнихъ случая дисперсоидной аггрегаціи молекулъ.

Благодаря трудамъ такихъ корифеевъ физической химіи, какъ Сванте Арреніусъ, І. Г. ван'т-Гоффъ и Вильгельмъ Оствальдъ какъ извѣстно создалась классическая теорія растворовъ, въ которой главная роль отведена абсолютной концентраціи растворовъ, выраженной въ граммъ-молекулахъ.

Въ этой теоріи совершенно не придавали значенія тому, насколько эта абсолютная концентрація отстоитъ отъ концентраціи насыщенія (абсолютное недосыщеніе) или какъ эта абсолютная концентрація относится къ концентраціи насыщенія (относительное недосыщеніе).

Т. е. сравнивали напр. насыщенный растворъ какого-нибудь трудно растворимаго вещества (напр. $BaSO_4$) съ далекимъ отъ насыщенія, но той же граммъ-молекулярной концентраціи, растворомъ хорошо растворимаго вещества (напр. $Mg\ SO_4$).

---

[1]) P. P. von Weimarn. Kolloid-Zeitschrift. **2** 76—83, 199—208, 218—219, 230—237; Su II. LII—LXI, 275—284, 311—317, 326—335. (1907—1908). **3** 89—91, 166—168, 282—304. **4** 27—38, 59—62, 123—139, 198—202, 252—256, 315—317. (1908—1909). **5** 62—68, 117—121, 150—159, 212—221. **6** 32—38, 250—251, 181—192, 209—213, 307—311. (1909—1910). **7** 35—37, 92—96, 155—157, 205—208, 256—265. **8** 24—34, 133—138, 141—144. (1910—1911). **9** 25—29. **10** 131—132, 197—198. (1911—1912). Kolloidchemische Beihefte. **1** 331—375, 396—423. (1909—1910). **2** 399—409. (1910—1911). Zeitschrift für physikalischen Chemie. **76** 212—230. (1911). «Grundzüge d. Dispersoidchemie». 8° I—VII. 1—127. (1911). Verlag von Theodor Steinkopff. Dresden.

[2]) Koll-Zeitschr. **4** 31—32. (1909).

Несомнѣнно, что абсолютная концентрація есть одна изъ величинъ, отъ которой зависятъ многія свойства растворовъ, но не менѣе несомнѣнно, что не одна эта величина опредѣляетъ совокупность физико-химическихъ свойствъ растворенаго состоянія матеріи.

Классическая теорія растворовъ, которая принесла и еще принесетъ громадную пользу разнообразнымъ отдѣламъ естествознанія, не должна быть однако разсматриваема какъ послѣднее слово человѣческой мудрости, къ которому ничего нельзя прибавить и ничего измѣнить.

При изученіи вліянія концентраціи реагирующихъ растворовъ на видъ и строеніе осадковъ разнообразнѣйшихъ веществъ мною замѣчено, что дисперсность и форму зеренъ осадка опредѣляетъ главнымъ образомъ отношеніе абсолютнаго пересыщенія къ концентраціи насыщенія или къ растворимости вещества въ грубо-дисперсномъ состояніи (L):

$$\frac{Q-L}{L},$$

т. е. относительное пересыщеніе; само собой понятно, что и абсолютная концентрація (Q) выдѣляющагося вещества играетъ роль на свойства системы: напр. при большой абсолютной концентраціи нельзя обыкновенно получить дисперсоиднаго раствора, при малой же для другого труднѣе растворимаго вещества возможно, при чемъ въ обоихъ случаяхъ относительныя пресыщенія могутъ быть выбраны равными, если растворимости и абсолютныя пересыщенія взять пропорціональными, т. е. напр. для вещества менѣе растворимаго абсолютное пересыщеніе установить меньше, пропорціонально его растворимости.

Точно также можно сказать, что нѣкоторыя свойства дисперсной фазы, въ ненасыщенныхъ растворахъ веществъ различной растворимости или одного и того же вещества, но въ различныхъ дисперсіонныхъ средахъ, будутъ сближены между собою больше при равныхъ относительныхъ недосыщеніяхъ, чѣмъ при равныхъ абсолютныхъ недосыщеніяхъ, или, наконецъ, чѣмъ просто при абсолютныхъ концентраціяхъ растворовъ.

Напр. можно съ большими основаніями предполагать, что при равныхъ относительныхъ недосыщеніяхъ

$$\frac{L-Q}{L}$$

диспергирующія вліянія молекулъ дисперсіонныхъ средъ на дисперсную фазу болѣе одинаковы, чѣмъ при равныхъ абсолютныхъ недосыщеніяхъ.

На основаніи этого, можно думать, что при равныхъ относительныхъ недосыщеніяхъ степени дисперсности истинно растворенныхъ дисперсныхъ фазъ и прочности, съ которыми удерживаются ихъ частицы дисперсіонными средами значительно ближе, чѣмъ при равенствѣ абсолютныхъ недосыщеній.

Врядъ-ли кто будетъ оспаривать, что въ насыщенномъ растворѣ очень трудно растворимаго вещества (хотя его абсолютная концентрація и чрезвычайно мала) диспергирующія вліянія растворителя настолько же компенсируютъ аггрегирующія вліянія кристаллизаціоннаго сцѣпленія дисперсной фазы, какъ и у насыщеннаго раствора отлично растворимаго вещества (хотя абсолютная концентрація въ послѣднемъ случаѣ можетъ быть въ милліонъ и болѣе разъ больше, чѣмъ въ первомъ).

Отсюда слѣдуетъ, что дисперсоидологическая теорія растворовъ должна положить въ свои основы классификацію и сравненіе свойствъ растворовъ не только по абсолютной концентраціи или по абсолютному недосыщенію, но и по концентраціи, отнесенной къ концентраціи насыщенія т. е. къ растворимости, resp. по относительному недосыщенію.

Съ дисперсоидологической точки зрѣнія, какъ я уже не разъ указывалъ [1]) растворы одинаковой граммъ-молекулярной концентраціи не могутъ быть строго эквивалентны по своимъ свойствамъ ибо диспергирующія и аггрегирующія взаимодѣйствія дисперсіонныхъ средъ и дисперсныхъ фазъ не въ одинаковой степени удалены отъ концентрацій взаимныхъ компенсацій процессовъ дисперсіи и аггрегаціи, resp. отъ концентрацій насыщенія.

Если классическая теорія утверждаетъ обратное, то лишь потому, что сравнивались очень слабые растворы веществъ при среднихъ температурахъ, т. е. сравнивались растворы какъ разъ при соблюденіи такихъ условій, когда различія свойствъ вызываемыя напр. различіями растворимостей сглаживаются и когда ихъ трудно измѣрить.

Кромѣ того надо замѣтить, что и не было желанія, даже въ случаѣ замѣчаемыхъ уклоненій, объяснять ихъ съ развиваемыхъ мною здѣсь точекъ зрѣнія.

Наглядное представленіе съ кинетическо-молекулярной точки зрѣнія о процессахъ дисперсіи и

---

[1]) P. P. Weimarn. Koll-Zeitschr. **2** 199—208, 230—237. (1908). Kolloidchem. Beihefte. **1** 416—419. (1910). Grundzüge der Dispersoidchemie. 38—39. (1911). Dresden. Verlag von Theodor Steinkopff.

аггрегаціи [1]), идущихъ въ истинныхъ растворахъ весьма сильно облегчаетъ пониманіе механизма дисперсоидной конденсаціи [2]) и позволяетъ предвидѣть интересные случаи такой конденсаціи.

Максимальное количество твердаго вещества, которое можетъ находиться при данныхъ температурѣ и давленіи въ истинно растворенномъ состояніи въ жидкой дисперсіонной средѣ, зависитъ какъ отъ физико-химическихъ свойствъ послѣдней, такъ и отъ свойствъ растворяемаго вещества.

Твердое вещество растворяется въ жидкой дисперсіонной средѣ въ томъ случаѣ, когда диспергирующее притяженіе молекулъ дисперсіонной среды къ молекуламъ растворяемаго вещества преодолѣваетъ аггрегирующее притяженіе молекулъ растворяемаго вещества другъ къ другу [3]).

Раствореніе заканчивается, когда при нѣкоторой концентраціи (она зависитъ также отъ дисперсности насыщающей твердой фазы) диспергирующій процессъ уравновѣшивается аггрегирующимъ.

Въ такомъ насыщенномъ, отфильтрованомъ отъ осадка твердой фазы, растворѣ, существуетъ динамическое равновѣсіе между диспергирующимъ и аггрегирующимъ процессами, т. е. молекулы и мельчайшіе комплексы молекулъ растворенная вещества, соединяющіяся подъ вліяніемъ аггрегирующаго притяженія въ комплексы большей величины вновь распадаются подъ вліяніемъ диспергирующаго притяженія дисперсіонной среды.

Для одного и того же числа молекулъ твердаго вещества, растворяемаго въ различныхъ дисперсіонныхъ средахъ, требуется весьма различное число молекулъ дисперсіонныхъ средъ, чтобы достичь упомянутаго динамическаго равновѣсія; это и выражается различной растворимостью одного и того же вещества въ различныхъ дисперсіонныхъ средахъ.

Диспергирующее при высшихъ температурахъ притяженіе дисперсіонной среды сказывается при болѣе низкихъ температурахъ весьма часто тѣмъ, что часть молекулъ дисперсіонной среды соединяется съ раствореннымъ веществомъ въ болѣе или менѣ прочныя химическія соединенія или сольваты.

Важно отмѣтить, что кристалло-сольваты, богатые содержаніемъ дисперсіонной среды, менѣе растворимы, чѣмъ бѣдные, иначе говоря, чѣмъ болѣе удовлетворено въ сольватѣ стремленіе дисперсіонной среды соединиться съ раствореннымъ веществомъ тѣмъ меньше становится ея диспергирующее дѣйствіе на сольватъ, тѣмъ меньше послѣдній растворяется въ ней (см. таблицы растворимостей у Ландольта) [1]).

Изъ этого уже ясно, что не та часть дисперсіонной среды, которая прочно соединяется съ раствореннымъ веществомъ въ новое химическое соединеніе—сольватъ, оказываетъ энергичное диспергирующее дѣйствіе, но именно та часть, которая соединяется лишь слабо.

Это слабо связанная часть, обусловливающая растворимость является предвѣстникомъ болѣе прочной связи при низкихъ температурахъ, является предвѣстникомъ образованія при этихъ температурахъ, еще болѣе богатыхъ дисперсіонныхъ средой кристалло-сольватовъ, весьма мало-растворимыхъ.

Отсюда понятно, что диспергирующее дѣйствіе дисперсіонной среды носитъ адсорбціонный [Во. Оствальдъ] [2]) характеръ и что между адсорбціонными и химическими силами существуетъ различіе лишь въ величинахъ интенсивностей, ибо иначе нельзя понять указанный выше переходъ въ растворѣ съ пониженіемъ температуры отъ капиллярныхъ соединеній къ химическимъ.

Во избѣжаніе неправильныхъ толкованій моихъ воззрѣній на природу сольватовъ, я долженъ замѣтить, что въ зависимости отъ температуры растворовъ, идя по кривой растворимости, надо различать три рода сольватовъ: въ первомъ родѣ сольватовъ, преимущественно находящихся въ растворахъ при высокихъ температурахъ, растворитель связанъ силами малой интенсивности; такія сольваты назову „адсорбціонные сольваты“, во второмъ родѣ сольватовъ меньшая часть растворителя соединена относительно прочно (химически), а большая часть слабо, resp. адсорб-

---

[1]) Теорія растворовъ, основанная на указанныхъ выше воззрѣніяхъ, будетъ мною подробно изложена въ другой статьѣ, посвященной, главнымъ образомъ, экспериментальному изслѣдованію явленій пересыщенія, изученіемъ которыхъ я занятъ съ 1902 г.

[2]) P. P. von. Weimarn. Koll-Zeitschr. 2 199—208 и f. «Grundzüge» 38 и слѣд.

[3]) Чтобы не усложнять изложенія, здѣсь пренебрегается растворимостью твердаго вещества, являющейся результатомъ его ничтожной упругости пара. Такое пренебреженіе вполнѣ возможно для веществъ практически не летучихъ, да и вообще оно не вноситъ существенныхъ погрѣшностей въ дѣлаемые разсужденія и выводы.

[1]) Landolt, Börnstein, Roth: «Physikalisch-chemische Tabellen». 4 Auflage. 455—499. Berlin. 1912.

[2]) См. превосходную работу этого ученаго въ Koll.—Zeitschr. 9 189—195 (1911). Сравни также мои воззрѣнія на уменьшеніе прочности связи кристаллизаціонной воды со степенью дисперсности и на переходъ къ капиллярнымъ соединеніямъ въ Koll-Zeitsch., Kolloidchem. Beihefte l. c., въ первой части «Zur Lehre von den Zuständen der Materie» и въ др. статьяхъ.

ціонно: этотъ родъ сольватовъ, назову ихъ: „сольватоидами“ преобладаетъ при среднихъ температурахъ; наконецъ въ третьемъ родѣ сольватъ, большая часть растворителя соединена относительно прочно (химически) и меньшая слабо, resp. адсорбціонно; такія сольваты существуютъ преимущественно въ растворахъ при низкихъ температурахъ и за ними я оставлю названіе сольватъ.

Выдающійся представитель сольватной теоріи Г. Джонсъ приводитъ рядъ аргументовъ, что при разбавленіи раствора сольвація возрастаетъ.

Съ точекъ зрѣнія закона дѣйствія массъ, какъ указалъ впервые Вальтеръ Нернстъ [1]), это явленіе мало понятно: составъ сольвата, согласно закону дѣйствія массъ, долженъ лишь мало мѣняться съ разбавленіемъ, ибо, если растворы не черезчуръ крѣпки, то растворителя вполнѣ достаточно для полнаго удовлетворенія самой обильной сольватаціи.

Я лично считаю, что при разведеніи раствора происходитъ главнымъ образомъ не измѣненіе количества растворителя связаннаго съ растворенным веществомъ, а измѣненіе интенсивности этой связи.

Нѣтъ никакихъ основаній думать, что въ разбавленномъ растворѣ количество растворителя, связаннаго съ растворенным веществомъ, превосходитъ то, которое можетъ быть химически прочно связано съ веществомъ при той достаточно низкой температурѣ, когда сольватаціонное стремленіе вещества получило полное и наиболѣе рѣзкое выраженіе (см. объ этомъ ниже).

Поэтому разбавленіе вызываетъ лишь переходъ отъ сольвата черезъ сольватоидъ къ адсорбціонному сольвату [2]).

Иначе говоря, при прогрессивномъ разбавленіи, растворитель, соединенный съ растворенным веществомъ въ сольватъ начинаетъ все сильнѣе притягиваться къ остальной избыточной массѣ растворителя и все слабѣе къ молекулѣ растворенаго вещества, не утрачивая съ ней однако связи.

Такая борьба между растворителемъ и растворенным веществомъ изъ-за сольватной части растворителя можетъ вызвать и электролитическую дисперсію сольвата [3]).

Изложенныя воззрѣнія не находятся ни въ малѣйшемъ противорѣчіи съ экспериментальной сторо-

[1]) W. Nernst. Theoretische Chemie 6 Auflage 469 (1909) Verlag von F. Enke Stuttgart.

[2]) Отсюда понятно, почему свойства растворовъ различныхъ веществъ при большихъ разбавленіяхъ начинаютъ подчиняться простымъ законамъ классической теоріи растворовъ.

[3]) Необходимость электролитической диссоціаціи можетъ быть доказана примѣненіемъ основного закона дисперсоидологіи. Koll-Zeitsch. **12**. Heft 3 (1913).

ной работъ Г. Джонсъ и его учениковъ; эти экспериментальныя данныя могутъ быть истолкованы очень хорошо и въ пользу моихъ воззрѣній; при этомъ надо имѣть въ виду происходящія при переходѣ отъ сольвата къ адсорбціонному сольвату измѣненія объема и плотности.

Какъ уже указано выше, гомогенное распредѣленіе молекулярно-дисперсной фазы въ растворѣ обусловлено именно адсорбціонной, а не прочно связанной частью растворителя.

При посредствѣ именно этой части, остальная масса растворителя проявляетъ свое диспергирующее дѣйствіе и вызываетъ даже электролитическую дисперсію.

Въ дальнѣйшемъ изложеніи, во избѣжаніе нежелательныхъ усложненій, я совершенно не буду касаться явленій электролитической дисперсіи.

Это тѣмъ болѣе возможно, что явленія сольватаціи молекулъ вовсе не всегда должны вести къ электролитической дисперсіи.

Кромѣ того, не можетъ быть сомнѣній, что въ насыщенныхъ растворахъ электролитовъ имѣются сольватированныя молекулы, которыя, при пересыщеніи раствора, могутъ дать осадокъ того или иного кристалло-сольвата.

Разсмотримъ теперь измѣненія съ температурой диспергирующаго и аггрегирующаго процессовъ въ слѣдующемъ теоретическомъ случаѣ; растворяемое твердое вещество въ состояніи не соединенномъ химически съ дисперсіонной средой чрезвычайно тугоплавко и совершенно нелетуче въ предѣлахъ температуръ, при которыхъ изучаются растворы; хорошая растворимость его вызывается исключительно сольватаціей.

Такъ какъ диспергирующее притяженіе имѣетъ конечное значеніе, то при нѣкоторой достаточно высокой температурѣ оно должно стать равнымъ нулю т. е. при этой температурѣ исчезнетъ даже капиллярное притяженіе между молекулами дисперсіонной среды и молекулами растворенаго вещества.

Начиная съ этой температуры, растворимость становится равной нулю и молекулы растворенаго вещества не только не имѣютъ какой-либо тенденціи къ какому-либо соединенію съ молекулами дисперсіонной среды, но, болѣе того, относятся къ нимъ совершенно индиферентно.

Если растворъ, приготовленный ниже этой температуры мы быстро приведемъ къ послѣдней, то произойдетъ дисперсоидная конденсація молекулъ растворенаго вещества.

Это первый крайній случай дисперсоидной конденсаціи.

Другой крайній случай будетъ имѣть мѣсто для растворовъ указанныхъ свойствъ при достаточно низкой температурѣ.

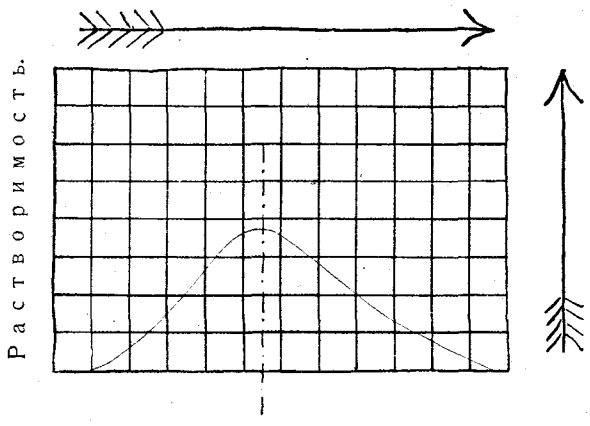
Для удобства изложенія [1]), допустимъ что дисперсіонная среда—вода, замѣтивъ, что наши разсужденія сохранятъ силу и для иныхъ дисперсіонныхъ средъ.

Гидратаціонная способность для вещества не безпредѣльна, слѣдовательно, при нѣкоторой достаточно низкой температурѣ образуется максимально водный гидратъ.

Такъ какъ въ этомъ образованіи максимально-воднаго гидрата исчерпано вполнѣ, то притяженіе воды къ веществу, которое при высшихъ температурахъ обусловливало дисперсію, то оставшаяся вода къ молекуламъ такого максимально воднаго гидрата будетъ индиферентна rers. растворимость этого гидрата будетъ нуль при этой низкой температурѣ.

Если растворъ, приготовленный выше этой температуры, мы быстро переведемъ къ послѣдней, то произойдетъ дисперсоидная конденсація молекулъ максимально воднаго гидрата.

Схематическая (см. ниже) кривая растворимости разобраннаго теоретическаго случая будетъ имѣть весьма характерный видъ (фиг. 1).



Фиг. 1.

Въ правой сторонѣ кривой растворимости въ случаѣ примѣненія растворовъ очень малой концентраціи будутъ получаться дисперсоидные растворы, разобранные въ отдѣлѣ I, въ случаѣ же, если мы будемъ быстро переводить концентрированные растворы изъ средней вѣтви кривой растворимости въ правую ея часть, то получатся студнеобразныя системы, которыя при пониженіи температуры переходятъ въ растворъ.

[1]) Вести изложеніе въ общемъ видѣ трудно за отсутствіемъ разработанной номенклатуры для явленій сольватацій.

На лѣвой части кривой, благодаря малой подвижности большихъ молекулъ обильныхъ дисперсіонной средой сольватовъ, мы будемъ имѣть въ тѣхъ же условіяхъ концентраціи, что и для правой вѣтви кривой) либо прочные дисперсоидные растворы [1]), либо прозрачные студни, переходящіе въ растворъ съ повышеніемъ температуры.

Къ вышеразобранному теоретическому случаю, очевидно, будутъ приближаться тѣ изъ реальныхъ случаевъ, которые ближе всего удовлетворяютъ поставленнымъ теоретическимъ условіямъ: тугоплавкости и нелетучести вещества [2]).

Кромѣ того, реальныя вещества могутъ расплавиться подъ растворителемъ и этимъ внести усложненіе въ ходъ кривой растворимости и проч.

Однако, очень важно отмѣтить, что усложняющія явленія лишь маскируютъ вышеразобранный процессъ ослабленія гидратныхъ связей, т. е. накладываются на него, но отнюдь его не уничтожаютъ: разобранный процессъ и ему подобные процессы (см. ниже) имѣютъ мѣсто во всѣхъ случаяхъ растворенія твердыхъ веществъ въ жидкостяхъ.

Къ кривымъ разбираемаго типа относятся напр. кривыя растворимости въ водѣ сѣрнокислыхъ солей *Ca*, *Cd*, *Mn*, *Co*, *Ni*, *Fe*, *Mg*, *Ce*, *Na*, *Zn* и др., равно, какъ и солей другихъ кислотъ: напр. угольной, селеновой, хромовой, фосфорной и проч.

Несомнѣнно такихъ кривыхъ будетъ гораздо больше, если будутъ чаще изучать растворимость при высокихъ и очень низкихъ температурахъ.

Фактическое подтвержденіе разработаннаго выше теоретическаго случая очень важно какъ для дисперсоидологіи, такъ и для теоріи растворовъ вообще.

Что касается дисперсоидологіи, то надо напомнить, что дисперсоидная конденсація въ лѣвой части указанной кривой давно осуществлена мною на многихъ примѣрахъ [3]): напр. для $MnSO_4$.

Если растворитель не замерзаетъ при низкой температурѣ напр. водный, или чистый спиртъ, то взявъ растворъ малой концентраціи уже не получаютъ студня, а устойчивый дисперсоидный растворъ.

Многія вещества (напр. *NaCl*, *KCl*) образуютъ сложные сольваты только при низкихъ температурахъ и этимъ можно воспользоваться для полученія дисперсоидныхъ растворовъ напр. въ вод-

[1]) Осуществить ихъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ возможно только тогда, если удастся сильно переохладить растворъ, или, если растворитель имѣетъ низкую температуру замерзанія.

[2]) При чемъ реальныя кривыя отличаются отъ теоретическихъ тѣмъ, что не пересѣкаютъ оси температуръ.

[3]) См. мою статью въ Koll-Zeitschr. **9**. 25—29 (1911).

номъ спиртѣ, что и осуществлено въ моей лабораторіи для весьма большóго числа веществъ.

Конденсація въ правой части кривой растворимости еще не изучена; $CaSO_4$ $CoSO_4$, $NiSO_4$ и проч. являются очень удобными объектами изслѣдованія.

Что касается общей теоріи растворовъ, то изъ сдѣланнаго выше разбора можно вывести важныя для нея заключенія, подтверждающія высказанныя уже выше воззрѣнія.

Растворимость малолетучаго твердаго вещества главнымъ образомъ обязана сольватаціи, при чемъ растворимость обусловливаетъ не та часть растворителя, которая при данной температурѣ прочно соединена [1]) съ молекулами растворяемаго вещества, а та часть, которая слабо связана съ растворяемымъ веществомъ и которая не утратила тѣсной связи съ остальной массой растворителя.

Вотъ этимъ то особымъ характеромъ адсорбціонной части [2]) растворителя и обусловлена растворимость, при чемъ съ повышеніемъ температуры адсорбціонная часть растворителя увеличивается, а относительно прочно связанная уменьшается.

При низкой температурѣ, когда и эта адсорбціонная часть растворителя прочно соединится, образуя химическое соединеніе съ растворимымъ, растворимость падаетъ.

Отсюда слѣдуетъ, что для поддержанія гомогеннаго распредѣленія дисперсной фазы въ истинно растворенномъ состояніи существенно важно, чтобы нѣкоторая часть растворителя „динамически“ т. е. подвижно связывала частички дисперсной фазы съ остальной массой растворителя; относительно прочно прикрѣпленная къ молекуламъ часть растворителя не можетъ играть такой роли.

Это заключеніе важно, какъ увидимъ ниже и для устойчивости дисперсоидныхъ растворовъ.

Несомнѣнно самой трудной и въ то же время наиболѣе интересной является проблема растворенія твердаго вещества въ жидкостяхъ, поэтому я считаю необходимымъ еще разъ кратко повторить основы моей теоріи растворовъ твердыхъ веществъ въ жидкостяхъ:

Газы, какъ извѣстно, смѣшиваются механически другъ съ другомъ въ любомъ отношеніи; при раствореніи жидкостей другъ въ другѣ физико-механическіе факторы играютъ иногда такую преобладающую роль въ процессѣ растворенія, что для нѣкоторыхъ классовъ жидкостей не такъ уже трудно дать теорію близкую къ теоріи механическаго смѣшенія; но уже для многихъ жидкостей механическія теоріи смѣшенія совершенно немыслимы.

Они немыслимы потому, что намъ неизвѣстны какъ измѣнились физическія свойства растворяющихся веществъ подъ вліяніемъ химическихъ факторовъ.

Если бы мы это точно знали, то могли бы для конечной стадіи гомогеннаго распредѣленія химически и физически измѣненныхъ компонентовъ дать механическую теорію растворенія, ибо ясно, что въ конечной стадіи растворенiе какихъ угодно веществъ есть процессъ физико-механическій.

Для растворенія твердыхъ веществъ весьма тугоплавкихъ или вообще для растворенія твердыхъ веществъ въ жидкостяхъ при температурахъ значительно низшихъ температуръ плавленія растворяемыхъ твердыхъ веществъ,—т. е. для всѣхъ тѣхъ случаевъ, когда твердое состояніе выражено наиболѣе рѣзко,—нельзя и думать создать чисто механическую теорію растворенія, въ которой изъ физическихъ константъ составныхъ частей раствора, свойственныхъ грубо-дисперсному исходному состоянію ихъ, можно было бы вычислить такія же константы для раствора.

На основаніи всей совокупности нашихъ физико-химическихъ знаній, особенно на основаніи явленій дисперсоидной пептизаціи и условій устойчивости дисперсоидныхъ растворовъ, можно смѣло утверждать слѣдующее положеніе для только что указаннаго типичнаго случая растворенія твердыхъ веществъ въ жидкостяхъ:

Твердыя вещества практически нерастворимы въ тѣхъ жидкостяхъ, съ которыми онѣ не способны сольватироваться, сольватизироваться (для воды гидролизироваться) и вообще къ которымъ они химически индиферентны [2]).

Разсмотрѣніе частнаго случая, когда растворимость твердаго вещества указаннаго типа обусловлена гидратаціей, приводитъ къ слѣдующимъ заключеніямъ:

Типичной кривой растворимости такого вещества будетъ ломанная кривая линія, отрѣзки которой

---

[1]) При нѣкоторой температурѣ, а для нѣкоторыхъ веществъ и при среднихъ температурахъ, относительно прочно связанная часть отсутствуетъ и появляется лишь при низкой температурѣ.

[2]) Съ повышеніемъ температуры растворовъ эта адсорбціонная часть увеличивается и сольватъ превращается въ сольватоидъ и, наконецъ, въ адсорбціонный сольватъ, интенсивность адсорбціонной связи въ послѣднемъ затѣмъ падаетъ съ повышеніемъ далѣе температуры (см. выше).

[1]) Подробнѣе въ работѣ моей «Растворенiе, пересыщеніе и кристаллизація» (готовится къ печати).

[2]) Сравни съ положеніемъ о пептизаціи и съ условіями устойчивости дисперсоидныхъ растворовъ.

соотвѣтствуютъ насыщенію по отношенію различныхъ твердыхъ кристалло-гидратовъ; количество воды въ этихъ кристалло-гидратахъ убываетъ съ передвиженіемъ въ область высшихъ температуръ, послѣдній отрѣзокъ кривой при высшихъ температурахъ соотвѣтствуетъ равновѣсію съ безводнымъ веществомъ, послѣдній же отрѣзокъ кривой лежащій при низшихъ температурахъ соотвѣтствуетъ максимально-водному гидрату [1]).

Надъ основной кривой можетъ быть рядъ отдѣльныхъ кривыхъ, пересѣкающихъ нѣкоторые отрѣзки основной отвѣчающихъ растворимости менѣе устойчивыхъ (менѣе водныхъ) кристалло-гидратовъ.

Если мы построимъ къ такой системѣ кривыхъ общую огибающую кривую линію, то эта кривая для разбираемаго типичнаго случая растворенія твердыхъ веществъ въ жидкостяхъ будетъ имѣть весьма характерный видъ и близка къ изображенной на фиг. 1.

Кривая будетъ имѣть максимумъ при среднихъ температурахъ и будетъ съ обѣихъ сторонъ этого максимума спускаться къ оси температуръ и въ своихъ концахъ почти соприкасается съ этой осью. (См. напр. кривыя растворимости сульфатовъ въ водѣ: $CaSO_4$, $CdSO_4$ и т. д.).

Иначе говоря, безводное вещество при высокихъ температурахъ (эти температуры должны лежать значительно ниже температуры плавленія безводнаго вещества) и максимально-водное при низкихъ температурахъ становятся практически нерастворимы.

Т. е., значитъ, когда стремленіе къ гидратаціи у вещества *вполнѣ и окончательно удовлетворено* и *максимально-возможное* количество воды *прочно-химически* закрѣплено при достаточно низкой температурѣ, то такой гидратъ будетъ практически нерастворимъ при этой и низшихъ температурахъ.

Точно также, когда стремленіе къ гидратаціи у вещества *вполнѣ и окончательно уничтожено* при достаточно высокой температурѣ, то безводное вещество будетъ практически нерастворимо при этой и высшихъ температурахъ [2]). И такъ, какъ полное отдѣленіе воды отъ вещества такъ и совершенно прочно-химически закрѣпленная вода къ веществу не могутъ обусловить замѣтной его растворимости; слѣдовательно только вода, прикрѣпленная къ веществу ослабленными связями обусловливаетъ гомогенное распредѣленіе высокодисперсныхъ частицъ вещества въ растворителѣ и мѣшаетъ обратной конденсаціи ихъ въ грубодисперсную фазу.

Существенно особенно подчеркнуть, что тѣ же выводы, которые здѣсь сдѣланы для гидратаціи могутъ быть повторены и для самыхъ разнообразныхъ химическихъ процессовъ напр. для случаевъ растворимости вызванныхъ образованіемъ кислыхъ солей (напр. крѣпкая [1]) H_2SO_4 и $BaSO_4$), комплексныхъ соединеній (напр. $AgNO_3$, крѣпкій растворъ и $AgCl$, $AgBr$ AgI) и проч.

Изъ краткаго разбора явленій растворенія, сдѣланнаго въ этой главѣ должно быть ясно, что для общей дисперсоидологической теоріи растворовъ важно особенно изученіе концентрированныхъ растворовъ и растворовъ при низкихъ температурахъ, ибо только въ этихъ условіяхъ можно замѣтить и изучить всѣ факторы растворенія; упрощенные законы классической теоріи растворовъ получаются только потому, что при среднихъ температурахъ и при разбавленіи уменьшаются интенсивности многихъ изъ этихъ факторовъ [2]), принимая такія малыя значенія, что экспериментально уже трудно замѣтить различіе между ними, хотя эти различія и остались.

Дисперсоидологіи предстоитъ великая задача количественно разработать на указанномъ фундаментѣ общую теорію растворовъ и она несомнѣнно это сдѣлаетъ.

Выше мы познакомились съ типомъ устойчивыхъ дисперсоидныхъ растворовъ, возникающихъ въ лѣвой вѣтви разобранной кривой растворимости; устойчивость ихъ обусловливалась большимъ молекулярнымъ вѣсомъ конденсирующихся молекулъ (сольватовъ).

Теперь разберемъ другіе факторы устойчивости.

2. Подъемная сила молекулъ и дисперсныхъ частичекъ. Дисперсоидный паразитизмъ.

Какъ можно говорить о грузоподъемности напр. подводной лодки, точно также можно говорить о грузоподъемности или подъемной силѣ молекулы, плавающей напр. въ водной дисперсіонной средѣ.

Иначе говоря, молекула способна нести и на себѣ нѣкоторый грузъ индиферентнаго къ дисперсіонной средѣ вещества и не тонуть, т. е. не вы-

[1]) Получить который далеко не всегда легко (см. выше), ибо приходится работать въ области сильныхъ переохлажденій.

[2]) Температура должна быть значительно ниже температуры плавленія безводнаго вещества.

[1]) Для этого случая мною осуществлена въ правой части кривой (фиг. 1) растворимости конденсація $BaSO_4$ въ тонкую суспензію (Z. f. physik Chemie. **74**. 220. 1911).

[2]) Интенсивность нѣкоторыхъ факторовъ можетъ и увеличиваться при разведеніи напр. электролитическая дисперсія.

дѣляться въ осадокъ вмѣстѣ съ индифферентнымъ веществомъ.

Чтобы не усложнять изложенія, я не буду разбирать здѣсь какъ вліяютъ абсолютное и относительное недосыщеніе раствора на суммарную подъемную силу растворенныхъ молекулъ и лишь замѣчу, что обѣ величины играютъ здѣсь роль и напомню, что отъ растворимости находится въ прямой зависимости сопротивленіе движенію растворенныхъ частицъ внутри раствора, а отъ абсолютнаго недосыщенія—дисперсіонный напоръ [1]).

Если образующіяся въ какомъ-либо растворѣ частички дисперсоидной фазы твердаго вещества, вслѣдствіе-ли физическаго сцѣпленія или начинающагося и медленно идущаго химическаго процесса сцѣпятся съ растворенными молекулами, причемъ отношеніе между концентраціями растворенныхъ молекулъ и дисперсныхъ частицъ таково, что не превзойдена суммарная подъемная сила молекулъ, то гомогенное распредѣленіе дисперсной фазы въ дисперсіонной средѣ возможно при бо̀льшихъ концентраціяхъ, чѣмъ въ отсутствіи въ дисперсіонной средѣ растворенныхъ молекулъ.

Иначе говоря, дисперсоидный растворъ будетъ устойчивъ и при бо̀льшихъ концентраціяхъ.

Весьма важно замѣтить, что сцѣпленіе молекулъ съ дисперсными частичками должно быть таково (см. выше стр. 118) чтобы первыя при этомъ не утрачивали совсѣмъ или утрачивали лишь очень медленно свою индивидуальность и связь съ растворителемъ; иначе говоря, сцѣпленіе должно носить тотъ же характеръ, какъ и сцѣпленіе диспергирующей части растворителя къ растворенному веществу и къ остальной дисперсіонной средѣ въ истинныхъ растворахъ.

Разобранное явленіе я назвалъ терминомъ „дисперсоидный паразитизмъ“.

Примѣры можно найти напр. въ моихъ прежнихъ статьяхъ (l. c.).

Такое же явленіе очевидно можетъ имѣть мѣсто и при образованіи дисперсоидныхъ частицъ одного вещества внутри болѣе прочнаго дисперсоиднаго раствора другого вещества.

Такъ какъ механизмъ явленія тотъ же, что и въ случаѣ истинно растворенныхъ молекулъ, то достаточно указанія на возможность повышенія устойчивости дисперсоида другимъ дисперсоидомъ.

Примѣры можно найти въ вышецитированныхъ моихъ статьяхъ.

[1]) См. также П. П. фонъ-Веймарнъ. Grundzüge der Dispersoidchemie 36 и слѣд., гдѣ сдѣланъ аналогичный разборъ, но для процесса аггрегаціи.

3. Динамическіе процессы внутри дисперсіонной среды, какъ факторы устойчивости.

Послѣ образованія дисперсной фазы въ дисперсіонной средѣ съ дисперсными частичками нерѣдко происходятъ болѣе или менѣе медленныя физико-химическія измѣненія: частички гидратируются, окисляются, превращаются вообще тѣмъ или инымъ путемъ въ другія вещества.

Всѣ эти процессы, конечно, вызываютъ болѣе или менѣе сильныя динамическія перетурбаціи внутри дисперсіонной среды, которыя могутъ быть направлены противъ процесса аггрегаціи, идущаго въ дисперсоидномъ растворѣ.

Иногда эти динамическія перетурбаціи сопровождаются и дисперсоиднымъ паразитизмомъ за счетъ вновь образующихся при химическихъ процессахъ молекулъ.

Въ такихъ случаяхъ, примѣровъ которыхъ не мало [1]) можно получить болѣе концентрированные дисперсоидные растворы и болѣе устойчивые, чѣмъ въ отсутствіи этихъ стабилизирующихъ факторовъ.

4. О теоріяхъ устойчивости дисперсоидныхъ растворовъ.

Существуетъ достаточно много теорій устойчивости дисперсоидныхъ растворовъ и я не имѣю ни малѣйшаго желанія подвергать ихъ здѣсь сколь нибудь подробной критикѣ, я только считаю должнымъ замѣтить, что всѣ эти теоріи, въ которыхъ играютъ роль „Solbildner'ы“ (Е. Іордисъ), „partie active“ (Ж. Дюкло), „hydrosolbildene Jonen“ (А. Лотермозеръ), „peptisierende Jonen“ (Р. Зигмонди) являются лишь частными случаями, разобранныхъ въ главахъ 2, 3 и 4 явленій.

При этомъ еще слѣдуетъ замѣтить, что въ указанныхъ теоріяхъ иногда давали, безъ достаточныхъ основаній, доминирующее значеніе какому либо одному изъ многихъ факторовъ устойчивости.

Особенно посчастливилось въ этомъ случаѣ іонамъ.

Я долженъ указать по этому поводу, что, разобранные въ главахъ 2, 3 и 4, стабилизирующіе процессы, согласно моимъ опытамъ, дѣйствуютъ одинаково хорошо, какъ въ водѣ, такъ и въ такихъ дисперсіонныхъ средахъ какъ бензолъ и эфиръ, въ послѣд-

[1]) См. напр. «Grundzüge», особенно много подобныхъ примѣровъ можно будетъ найти въ «Dispersoidchemische Mitteilungen aus dem Laboratorium d. physik. Chemie des Berginstituts», которые будутъ печататься въ Kolloidchem. Beihefte и въ настоящемъ журналѣ (см. статью 9 и 10).

важнымъ классификаціоннымъ принципомъ (Р. Зигмонди), но опредѣляетъ однозначно дисперсную систему только въ томъ случаѣ, если дисперсіонная среда одна и таже при всѣхъ степеняхъ дисперсности и дисперсныя системы находятся при одинаковыхъ внѣшнихъ условіяхъ температуры и давленія.

Этотъ принципъ можетъ также принести пользу и въ тѣхъ случаяхъ, если сравнивать дисперсныя системы различныхъ веществъ, но близкихъ по свойствамъ.

То же можно сказать и про другой классификаціонный принципъ—аггрегатное состояніе дисперной фазы (Во. Оствальдъ).

Иначе говоря, систематику Во. Оствальда, построенную на двухъ указанныхъ принципахъ классификаціи, только тогда раціонально примѣнять, когда дисперсныя системы во всемъ остальномъ, кромѣ степени дисперсности и аггрегатнаго состоянія дисперсныхъ фазъ близки другъ къ другу; ибо только въ такихъ случаяхъ свойства системъ опредѣляются степенью дисперсности и аггрегатнымъ состояніемъ дисперсныхъ фазъ.

Примѣнять иначе систематику Во. Оствальда значитъ не понимать ее [1]).

Кромѣ упомянутыхъ выше двухъ классификаціонныхъ принциповъ, дисперсныя системы должны характеризоваться, какъ я уже не разъ указывалъ [2]) по природѣ и интенсивности стабилизирующихъ процессовъ.

Если сравнить дисперсоидный растворъ чрезвычайно устойчивый вслѣдствіе дисперсоиднаго паразитизма и близкій въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ къ истиннымъ растворамъ съ дисперсоиднымъ растворомъ того же вещества, въ томъ же аггрегатномъ состояніи, той же дисперсности, концентраціи и проч., что и первый, но при устраненіи дисперсоиднаго паразитизма,—то станетъ яснымъ, что въ подобныхъ случаяхъ, дисперсность, аггрегатное состояніе и концентрація не опредѣляютъ однозначно свойства дисперсныхъ системъ.

IV.

Динамическія и статическія химическія соединенія.

Сильное ослабленіе прочности связи воды въ гидратахъ (стр. 118—119) не представляетъ вовсе гипотетическаго предположенія. Необходимость такого ослабленія не есть только требованіе хорошо обоснованной теоріи (Извѣстія Горнаго Института **4**. 139—143, 1913), но есть требованіе непосредственнаго опыта: достаточно вспомнить насколько сильно ослабляется связь воды при достаточно высокой степени дисперсности столь прочнаго кристаллогидрата, какъ напр. $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$.

Дисперсоидологическая теорія растворовъ требуетъ, чтобы вещество, чрезвычайно прочно удерживающее воду въ грубо-дисперсномъ кристаллогидратѣ въ широкомъ интервалѣ температуръ, было очень мало растворимо (см. напр. кривую растворимость $MnSO_4 \cdot H_2O$ и т. п.) и, наоборотъ, чтобы вещества, которыя получаются въ видѣ кристаллогидратовъ лишь въ области сильныхъ переохлажденій при очень низкихъ температурахъ, были при среднихъ температурахъ хорошо растворимы (напр. NaCl), причемъ растворимость обусловлена существованіемъ въ растворахъ адсорбціонныхъ сольватовъ.

Сольваты, сольватоиды и адсорбціонные сольваты находящіеся въ растворахъ суть представители динамическихъ химическихъ соединеній.

Между динамическими и статическими (соединенія въ смыслѣ Вальда-Оствальда) химическими соединеніями существуетъ постепенный переходъ, ибо изъ типическаго статическаго соединенія грубо-дисперснаго $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, путемъ увеличенія степени дисперсности, мы можемъ перейти къ динамическому: студенистому гидрату того же вещества.

Весьма существенно обратить вниманіе читателей, что отнюдь нельзя смѣшивать динамическія химическія соединенія съ такъ называемыми „неопредѣленными“ химическими соединеніями, за существованіе которыхъ высказался Бертолле.

Я неоднократно въ своихъ статьяхъ опредѣленно высказывался противъ признанія этихъ „неопредѣленныхъ“ соединеній, за существованіе которыхъ и въ настоящее время однако категорически высказывается не мало ученыхъ [1])

Я бы могъ согласиться съ аргументаціей этихъ ученыхъ, если бы форма кривой свойствъ бинарной системы опредѣлялась бы однозначно, *аналитически обнаруживаемымъ*, химическимъ составомъ, въ дѣйствительности такой однозначности быть не

---

[1]) Сравни P. P. von Weimarn. Koll. Zeitschr. **10** 197 (1912).

[2]) Смотр. напр. мою статью въ Zeitschrift f. physik. Chemie (l. c.) и предисловіе къ «Grundzüge».

[1]) См. наиболѣе экспериментально обоснованныя и потому особенно интересныя для представителя противоположныхъ возрѣній работы Н. С. Курнакова въ этомъ направленіи: Напр. Извѣстія Политехническаго Института **8**. 138—146; 462—465 (1912).

важнымъ классификаціоннымъ принципомъ (Р. Зигмонди), но опредѣляетъ однозначно дисперсную систему только въ томъ случаѣ, если дисперсіонная среда одна и таже при всѣхъ степеняхъ дисперсности и дисперсныя системы находятся при одинаковыхъ внѣшнихъ условіяхъ температуры и давленія.

Этотъ принципъ можетъ также принести пользу и въ тѣхъ случаяхъ, если сравнивать дисперсныя системы различныхъ веществъ, но близкихъ по свойствамъ.

То же можно сказать и про другой классификаціонный принципъ—аггрегатное состояніе дисперной фазы (Во. Оствальдъ).

Иначе говоря, систематику Во. Оствальда, построенную на двухъ указанныхъ принципахъ классификаціи, только тогда раціонально примѣнять, когда дисперсныя системы во всемъ остальномъ, кромѣ степени дисперсности и аггрегатнаго состоянія дисперсныхъ фазъ близки другъ къ другу; ибо только въ такихъ случаяхъ свойства системъ опредѣляются степенью дисперсности и аггрегатнымъ состояніемъ дисперсныхъ фазъ.

Примѣнять иначе систематику Во. Оствальда значитъ не понимать ее [1]).

Кромѣ упомянутыхъ выше двухъ классификаціонныхъ принциповъ, дисперсныя системы должны характеризоваться, какъ я уже не разъ указывалъ [2]) по природѣ и интенсивности стабилизирующихъ процессовъ.

Если сравнить дисперсоидный растворъ чрезвычайно устойчивый вслѣдствіе дисперсоиднаго паразитизма и близкій въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ къ истиннымъ растворамъ съ дисперсоиднымъ растворомъ того же вещества, въ томъ же аггрегатномъ состояніи, той же дисперсности, концентраціи и проч., что и первый, но при устраненіи дисперсоиднаго паразитизма,—то станетъ яснымъ, что въ подобныхъ случаяхъ, дисперсность, аггрегатное состояніе и концентрація не опредѣляютъ однозначно свойства дисперсныхъ системъ.

IV.

Динамическія и статическія химическія соединенія.

Сильное ослабленіе прочности связи воды въ гидратахъ (стр. 118—119) не представляетъ вовсе гипотетическаго предположенія. Необходимость такого ослабленія не есть только требованіе хорошо обоснованной теоріи (Извѣстія Горнаго Института **4**. 139—143, 1913), но есть требованіе непосредственнаго опыта: достаточно вспомнить насколько сильно ослабляется связь воды при достаточно высокой степени дисперсности столь прочнаго кристаллогидрата, какъ напр. $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$.

Дисперсоидологическая теорія растворовъ требуетъ, чтобы вещество, чрезвычайно прочно удерживающее воду въ грубо-дисперсномъ кристаллогидратѣ въ широкомъ интервалѣ температуръ, было очень мало растворимо (см. напр. кривую растворимость $MnSO_4 \cdot H_2O$ и т. п.) и, наоборотъ, чтобы вещества, которыя получаются въ видѣ кристаллогидратовъ лишь въ области сильныхъ переохлажденій при очень низкихъ температурахъ, были при среднихъ температурахъ хорошо растворимы (напр. $NaCl$), причемъ растворимость обусловлена существованіемъ въ растворахъ адсорбціонныхъ сольватовъ.

Сольваты, сольватоиды и адсорбціонные сольваты находящіеся въ растворахъ суть представители динамическихъ химическихъ соединеній.

Между динамическими и статическими (соединенія въ смыслѣ Вальда-Оствальда) химическими соединеніями существуетъ постепенный переходъ, ибо изъ типическаго статическаго соединенія грубо-дисперснаго $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, путемъ увеличенія степени дисперсности, мы можемъ перейти къ динамическому: студенистому гидрату того же вещества.

Весьма существенно обратить вниманіе читателей, что отнюдь нельзя смѣшивать динамическія химическія соединенія съ такъ называемыми „неопредѣленными“ химическими соединеніями, за существованіе которыхъ высказался Бертолле.

Я неоднократно въ своихъ статьяхъ опредѣленно высказывался противъ признанія этихъ „неопредѣленныхъ“ соединеній, за существованіе которыхъ и въ настоящее время однако категорически высказывается не мало ученыхъ [1])

Я бы могъ согласиться съ аргументаціей этихъ ученыхъ, если бы форма кривой свойствъ бинарной системы опредѣлялась бы однозначно, *аналитически обнаруживаемымъ*, химическимъ составомъ, въ дѣйствительности такой однозначности быть не

---

[1]) Сравни P. P. von Weimarn. Koll. Zeitschr. **10** 197 (1912).

[2]) Смотр. напр. мою статью въ Zeitschrift f. physik. Chemie (l. c.) и предисловіе къ «Grundzüge».

[1]) См. наиболѣе экспериментально обоснованныя и потому особенно интересныя для представителя противоположныхъ возрѣній работы Н. С. Курнакова въ этомъ направленіи: Напр. Извѣстія Политехническаго Института **8**. 138—146; 462—465 (1912).

можетъ, ибо извѣстно, что, напримѣръ, простое измѣненіе степени дисперсности въ системѣ вызываетъ существенное измѣненіе формы кривой свойствъ, напр. вязкости.

Врядъ ли можно также согласиться съ возможностью и раціональностью предположенія, что кривая свойствъ бинарной системы, въ случаѣ образованія при извѣстномъ составѣ нацѣло типичнаго статическаго химическаго соединенія, представляетъ непрерывную кривую линію съ гипотетической петлей наверху.

Дѣйствительно, если мы разрѣжемъ, напр., кривую вязкости системы: аллиловое горчичное масло — пиперидинъ [1]) плоскостью проходящей черезъ максимальную точку и перпендикулярную плоскости чертежа и оси концентрацій, то мы получимъ хорошо извѣстныя въ дисперсоидологіи кривыя вязкости растворовъ съ сильно измѣняющейся дисперсностью при измѣненіи концентраціи (Wo. Ostwald. Grundriss d. Kolloidchemie. II Aufl. 179—223. 1911); иначе говоря, разбираемыя діаграммы свойствъ суть дублеты обычныхъ кривыхъ вязкости.

Очевидно, если мы соединимъ въ одномъ чертежѣ кривыя вязкости раствора вещества B (0—100%) въ веществѣ A и раствора того же вещества B (100—0%) въ веществѣ C, то намъ не можетъ придти и мысль считать полученную кривую непрерывной; нѣтъ также основаній считать такую кривую непрерывной и въ томъ случаѣ, если мы узнали, что вещество B есть статическое соединеніе AC; замѣчу, что кривая вязкости, указанная выше и ей подобныя ясно указываютъ, что въ максимальной точкѣ мы имѣемъ изодисперсоидъ и что дисперсность дисперсной фазы съ обѣихъ сторонъ этой точки, при приближеніи къ ней, уменьшается.

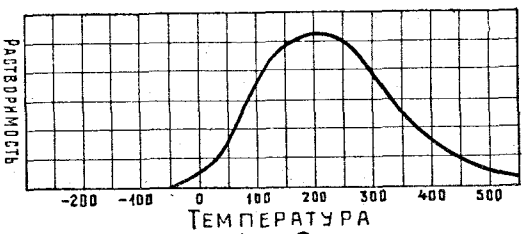
Въ статьѣ „Опредѣленіе понятія „химическій индивидуумъ“ съ точекъ зрѣнія дисперсоидологіи“ я буду имѣть случай ближе остановиться на затронутыхъ здѣсь вопросахъ, теперь же замѣчу, что именно дисперсоидологія можетъ рѣшить знаменитый споръ Пру и Бертолле, глубоко затрагивающій основные вопросы общей химіи, и показать, что Бертолле былъ далекъ отъ дѣйствительности, утверждая, что химическія соединенія могутъ происходить во всѣхъ отношеніяхъ; совершенно ясно, что въ такъ называемыхъ гомогенныхъ, т. е. максимально-дисперсныхъ системахъ, поверхностной энергіи принадлежитъ выдающаяся роль, а дисперсоидологія и посвящена изученію этого рода энергіи.

[1]) Н. С. Курнаковъ l. c. 126.

V.

О различіи между огибающей кривой и теоретическими кривыми растворимости.

Весьма существенно, какъ это мнѣ стало ясно изъ бесѣды съ И. Ф. Шредеромъ по поводу настоящей работы, обратить вниманіе читателей на то, что ни въ коемъ случаѣ нельзя отождествлять выведенную мною выше (фиг. 1) общую огибающую кривую сложной линіи растворимости (см. стр. 122) съ теоретической кривой растворимости



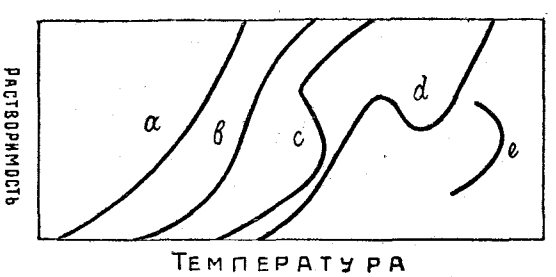
Фиг. 2.

Ле-Шателье (фиг. 2) или съ кривой *d* фиг. 3, хотя внѣшній видъ всѣхъ этихъ кривыхъ почти одинаковъ:

Кривыя фиг. 2 и 3 выведены при условіи, что на всемъ ихъ протяженіи насыщающее твердое вещество одно и тоже; для огибающей же кривой фиг. 1 это условіе, какъ ясно изъ моего вывода, совершенно не имѣетъ мѣста.

Замѣчу кстати, что кривую фиг. 2 Ле-Шателье считаетъ нормальной теоретической кривой растворимости для фиктивной соли при измѣненіи температуры отъ $-\infty$ до $+\infty$ (Le Chatelier „Recherches sur les équilibres chimiques“ 142—147; 162—166; 177—182 Paris. 1888).

Другіе авторы (см. V. Rothmund „Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflüssung“ 60. 1907. Leipzig) считаютъ нормальной кривой растворимости логарифмику Шредера (*a*, фиг. 3), выведенную



Фиг. 3.

теоретически и подтвержденную экспериментально И. Ф. Шредеромъ. Очевидно, что кривая Ле-Шателье можетъ разсматриваться какъ отрѣзокъ ненормальной кривой d, фиг. 3, если минимумъ ея опустить ниже къ оси температуръ.

Послѣ этихъ замѣчаній я полагаю станетъ вполнѣ ясно, что огибающая кривая фиг. 1 не тождественна по существу ни съ кривой фиг. 2, ни съ отрѣзкомъ кривой d фиг. 3. Этими немногими словами я и долженъ здѣсь ограничиться, ибо на возможность нежелательнаго смѣшенія приводимыхъ выше кривыхъ мнѣ было указано, когда настоящая статья (см. также Kolloidchem. Beihefte. **4**. 175—194. 1913) заканчивалась наборомъ.