IX. А. Л. Штейнъ. Экспериментальное осуществленіе механическаго метода полученія дисперсоидныхъ растворовъ [1]).

Уже вскорѣ послѣ появленія въ свѣтъ «Grundzüge der Dispersoidchemie»», именно, осенью 1911 года авторъ этой книги, профессоръ П. П. фонъ-Веймарнъ предложилъ мнѣ тему, которая ясна изъ заглавія моего предварительнаго краткаго сообщенія [2]).

На страницѣ 82-й упомянутой книги говорится слѣдующее:

«Самымъ простымъ методомъ полученія дисперсныхъ системъ является механическое прогрессивное измельченіе крупныхъ кристалловъ.

Однако до сихъ поръ, благодаря ограниченности средствъ измельченія, такимъ путемъ не удалось получить суспензоидныхъ растворовъ.

Быть можетъ, неполученіе суспензоидныхъ растворовъ чисто механическимъ путемъ попросту обусловлено отсутствіемъ настойчивыхъ попытокъ въ этомъ направленіи.

По крайней мѣрѣ, нельзя противопоставить серьезныхъ теоретическихъ сомнѣній успѣшности слѣдующаго механическаго метода, примѣненнаго Вильгельмомъ Оствальдомъ для изученія явленій переохлажденія и пересыщенія.

Возьмемъ возможно тонко измельченное (напр. въ агатовой ступкѣ или мельницѣ съ агатовыми жерновами) вещество.

Небольшое его количество смѣшаемъ съ 10-ти кратнымъ количествомъ индифферентнаго твердаго (тоже измельченнаго) вещества и подвергнемъ эту смѣсь новому измельченію или перемалыванію.

[1]) Предварительное сообщеніе, доложенное на 1-мъ научномъ собраніи, устроенномъ организаторами Ломоносовскаго Химическаго Общества въ аудиторіи химической лабораторіи Горнаго Института 20 ноября 1912 года.

[2]) Теорія механическаго измельченія см. П. П. фонъ-Веймарнъ. Kolloid. Zeitschr. **2** (1908). Kolloidch. Beihefte **4** (1913).

Изъ этой смѣси возьмемъ опять небольшое количество и смѣшаемъ его опять съ 10-ти кратнымъ количествомъ индифферентнаго вещества, эту смѣсь подвергнемъ новому измельченію и т. д.

Если теперь мы возьмемъ такую дисперсіонную среду, которая *хорошо растворяетъ индифферентное* вещество и практически не растворяетъ измельчаемаго посредствомъ его вещества, и будемъ вносить наши порошки, начиная съ наивысшаго дѣленія, то теоретически надо ждать полученія суспензоидныхъ растворовъ съ прогрессивно уменьшающейся степенью дисперсности.

Опытовъ въ этомъ направленіи пока не сдѣлано».

Занятый совмѣстно съ *проф. П. П. фонъ-Веймарномъ* надъ полученіемъ органозолей важнѣйшихъ соединеній щелочныхъ металловъ [1]), я не могъ приступить къ разработкѣ упомянутой темы раньше второй половины 1912 года; за это время ассистентъ профессора Сведберга Пильблатъ успѣлъ экспериментально осуществить методъ П. П. фонъ-Веймарна на одномъ веществѣ.

Именно, въ вышедшей недавно въ книгѣ Сведберга: «Die Existenz der Moleküle» приводится работа Пильблата, получившаго дисперсоидный растворъ Anilinblau 2B изъ кристалловъ ея путемъ механическаго ихъ измельченія.

Слѣдуя во всемъ указаніямъ, имѣющимся въ Grundzüge der Dispersoidchemie Пильблатъ смѣшивалъ и мельчилъ Anilinblau 2B вмѣстѣ съ веществомъ,—индифферентнымъ въ химическомъ смыслѣ и хорошо растворимымъ въ дисперсіонной средѣ (въ данномъ случаѣ въ водѣ),—мочевиной, постепенно прибавляя послѣднюю и такимъ образомъ увеличивая степень измельченія Anilinblau 2B т. е. степень ея дисперсности. Взбалтывая затѣмъ такую смѣсь съ опредѣленнымъ количествомъ воды Пильблатомъ были получены дисперсоидные растворы различной, прогрессивно возрастающей, степени дисперсности твердой фазы.

Получивъ такимъ образомъ дисперсоидные растворы Anilinblau 2B по методу механическаго измельченія Пильблатъ изслѣдовалъ ихъ какъ качественно, такъ и количественно.

Относительно же ряда тѣлъ, взятыхъ мною для изслѣдованія въ смыслѣ экспериментальнаго подтвержденія механическаго метода полученія дисперсоидныхъ растворовъ, мною, покамѣстъ, продѣланы только качественные и *приближенно-количественные опыты*. Тѣмъ не менѣе уже и на основаніи данныхъ, полученныхъ изъ этихъ опытовъ, является возможнымъ безусловно придти къ заключенію, что путемъ простого механическаго измельченія можно получать дисперсоидные растворы съ дисперсной фазой высокой степени дисперсности для представителей всевозможныхъ группъ химической систематики веществъ:

Для изслѣдованія мною были взяты:

Элементы: Металлы *Au*, *Sb*.
Металоиды S, *Se*, *Te*.

Окислы Al_2O_3, Fe_2O_3.

Сульфиды As_2S_3, Sb_2S_3, Cu_2S, PbS.

Хлориды $NaCl$, $CoCl_2$.

Всѣ эти вещества были взяты въ кристаллическомъ и отнюдь не «аморфномъ» состояніи, а именно:

Au—въ видѣ металлической фольги.
Sb—въ кристаллическомъ видѣ.
S—тоже.
Se—въ видѣ темно-сѣраго металлическаго селлена.
Te—въ видѣ металлическаго теллура.
Fe_2O_3—въ видѣ минерала желѣзнаго блеска.
Al_2O_3—въ видѣ минерала діаспора.
As_2S_3—въ видѣ минерала аурипигмента.
Sb_2S_3—въ видѣ минерала сурьмянаго блеска.
Cu_2S—въ видѣ минерала мѣднаго блеска.
PbS—въ видѣ минерала свинцоваго блеска.
$NaCl$—въ хорошо образованныхъ кристаллахъ.
$CoCl_2$—тоже.

Въ качествѣ индифферентнаго вещества, послѣдовательно примѣшиваемаго при измельченіи, мною примѣнялись:

Молочный сахаръ х. ч. ($C_{12}H_{22}O_{11}$), предварительно стерилизованный, хлоралъ-гидратъ (CCl_3COH) и т. п. органическія вещества, которыя, будучи вполнѣ индифферентными въ химическомъ смыслѣ, прекрасно растворяются въ то же время въ предполагаемой дисперсіонной средѣ и обладаютъ при этомъ возможно большей твердостью и хрупкостью и возможно меньшей степенью электризаціи при треніи, что конечно важно для ихъ лучшаго измельченія и смѣшиванія.

Растворителями, т. е. дисперсіонной средой служили: лишенная органическихъ веществъ, перегнанная съ марганцево кислымъ каліемъ вода, хорошо прокипяченная затѣмъ для удаленія изъ нея воздуха, а для солей, высушенный надъ фосфорнымъ ангидридомъ безводный бензолъ и др. органическіе растворители.

Измельченіе производилось ручнымъ способомъ въ обыкновенныхъ агатовыхъ ступкахъ, какія имѣются во всѣхъ лабораторіяхъ, причемъ производилось такимъ образомъ:

1) 0,1 предварительно хорошо измельченнаго вещества смѣшивалось и растиралось съ 0,9 индифферентнаго вещества, сначала вмѣстѣ, а затѣмъ по частямъ въ продолженіи около 15 минутъ въ каждый пріемъ, такъ что все время мельченія составляло около 2-хъ часовъ. Эта смѣсь послужила для суспензіи № 1.

2) Къ приготовленной какъ въ первомъ случаѣ смѣси, общій вѣсъ которой равенъ 1,0 прибавлялось въ три пріема по 3,0 въ каждый пріемъ индифферентнаго вещества, измельчая послѣ каждой прибавки смѣсь въ теченіе 15 минутъ, а затѣмъ окончательно измельчая полученную смѣсь по частямъ еще около 15 минутъ каждую часть. Все время измельченія составляло около 4-хъ часовъ.

Эта смѣсь послужила для суспензіи № 2.

Аналогичнымъ образомъ можно конечно получить смѣси съ количествомъ индифферентнаго вещества все болѣе возрастающимъ, причемъ соотвѣтственно увеличивалось бы и время измельченія, но для качественныхъ и приближенно-количественныхъ опытовъ далѣе упомянутыхъ двухъ степеней измельченія я не шелъ, полагая, что для такихъ опытовъ этого достаточно.

Такимъ образомъ я имѣлъ смѣси въ которыхъ:

	Колич. изслѣд. вещ.	Колич. индиф. вещ.	Время мельч.
№ 1	0,1	0,9	2 часа.
№ 2	0,1	9,9	4 »

Каждую такую смѣсь я быстро всыпалъ и взбалтывалъ съ 500 ссм. воды, бензола или иного растворителя, причемъ индифферентное вещество растворялось и та

[1]) См. Grundzüge I, 119 u. folg. и Koll. Zeitschr. 9, 208 (1911).

кимъ образомъ получалась суспензія, концетрація въ которой изслѣдуемаго вещества равна:

$0{,}1 \times 2 = 0{,}2$ на 1000 ссм.

т. е. 0,02 » 100 ссм. и т. д.

Такія суспензіи содержатъ, очевидно, вслѣдствіе примитивности и кратковременности ручного измельченія, частицы весьма различныя по величинѣ, а потому для полученія болѣе или менѣе однородныхъ дисперсоидныхъ растворовъ требовалось раздѣлить частицы по ихъ величинѣ, отсѣявъ болѣе крупныя.

Изъ изслѣдованій Беххольда [1]) извѣстно, что фильтры фирмы Schleicher & Schül № 602 extra hart пропускаютъ частицы не болѣе 2 μ, а свѣчи Чемберлена—частицы не болѣе 0,4 μ до 0,2 μ.

Пользуясь этимъ и отфильтровывая или отсасывая полученныя суспензіи, я получалъ уже дисперсоидные растворы съ величинами частицъ дисперсной фазы не болѣе указанныхъ. Полученные дисперсоидные растворы подвергались пробѣ на феноменъ Тиндаля и разсматривались въ ультра-микроскопъ, причемъ было установлено:

1) Что за исключеніемъ золота, трудно поддающагося измельченію, уже послѣ перваго мельченія конусъ Тиндаля представляется сплошнымъ, а въ ультрамикроскопъ наблюдается сравнительно немного большихъ неподвижныхъ частицъ и довольно большое количество частицъ очень малыхъ, обладающихъ брауническимъ движеніемъ.

2) Было установлено, что съ увеличеніемъ количества индифферентлаго вещества и времени измельченія, количество неподвижныхъ крупныхъ частицъ относительно уменьшалось, а количество мелкихъ двигающихся частицъ относительно увеличивалось; общее же количество прошедшихъ черезъ фильтръ или свѣчку Чемберлена частицъ возрастаетъ.

Этихъ результатовъ для качественныхъ и приближенно-количественныхъ опытовъ я полагаю вполнѣ достаточно, чтобы вывести заключеніе, что путемъ чисто механическаго мельченія можно получать дисперсоидные растворы высокой степени дисперсности и, основываясь на этихъ результатахъ, я полагаю, можно приступить какъ къ точному количественному изслѣдованію системъ получаемыхъ такимъ образомъ, такъ и къ детальной разработкѣ самаго метода, чтобы путемъ его можно было получать дисперсоидные растворы любой степени дисперсности и любой, конечно возможной, концентраціи.

Количественное изслѣдованіе дисперсоидныхъ растворовъ, проведенное строго систематически и во всей полнотѣ, въ настоящее время, можно сказать, является прямо очередной темой этой отрасли науки, такъ какъ при громадной массѣ опытнаго и качественнаго матеріала почти нѣтъ такихъ столь необходимыхъ количественныхъ изслѣдованій, а такія важныя явленія, какъ коагуляція, адсорбція, переходъ суспензоидовъ въ эмульсоиды и т. п., строго количественно изучены весьма мало.

Разработать-же данный методъ является тѣмъ болѣе интереснымъ, что сравнительно съ другими методами полученія дисперсоидныхъ растворовъ онъ обладаетъ многими преимуществами, изъ которыхъ укажемъ на:

1) Поразительную его простоту.

2) Отсутствіе постороннихъ электролитовъ въ растворѣ.

3) Полную опредѣленность получаемыхъ системъ съ качественной, а, возможно, и съ количественной стороны и ихъ чистоту въ этомъ смыслѣ.

Конечно, разработка даннаго метода не такъ проста, какъ можетъ казаться съ перваго взгляда, и безусловно встрѣтитъ массу затрудненій. Для его усовершенствованія необходимо сдѣлать очень много, главное же:

1) замѣнить примитивное ручное мельченіе механическими машинами, какъ указано у профессора П. П. фонъ Веймарна (см. выше);

2) придумать механизмъ и способъ такого мельченія при низкихъ температурахъ, при которыхъ вязкія и ковкія вещества хорошо бы дробились;

3) подобрать рядъ подходящихъ индифферентныхъ веществъ сообразно твердости и хрупко ти измельчаемаго матеріала и

4) придумать способы сортировки получаемыхъ суспензій въ зависимости отъ свойствъ и величины зерна дисперсной фазы и свойствъ растворителя, т. е. дисперсіонной среды.

Всѣ затрудненія, безусловно, могутъ быть такъ или иначе устранены, а тогда предполагаемый методъ, примѣнимость котораго Пильблатомъ и мною выше установлена и не можетъ подлежать болѣе сомнѣнію, получитъ значеніе универсальнаго метода дисперсоидологіи.

Въ заключеніе я позволю себѣ обратить вниманіе на одно интересное явленіе, весьма часто сопровождающее мельченіе вещества и даже характеризующее степень его измельченія, именно: многія кристаллическія вещества при своемъ измельченіи мѣняютъ цвѣтъ, который переходитъ при этомъ въ цвѣтъ «аморфныхъ» или дисперсоидныхъ состояній этихъ веществъ. Это особенно становится очевиднымъ при разсматриваніи суспензіи этихъ веществъ въ отраженномъ или проходящемъ свѣтѣ. Такъ: у Se темно-сѣрый цвѣтъ переходитъ въ красный цвѣтъ «аморфнаго» Se, причемъ дисперсоидный растворъ его такого же цвѣта. Черный цвѣтъ желѣзнаго блеска переходитъ въ кирпично-красный. Черный цвѣтъ сурьмянаго блеска переходитъ въ желтовато-оранжевый и т. п.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, какъ указывалъ въ свое время П. П. фонъ Веймарнъ [5]), измѣненіе цвѣта при измельченіи не является чисто оптическимъ явленіемъ, но связано съ полиморфнымъ превращеніемъ вещества.

Настоящее изслѣдованіе мною продолжается.

Заканчивая мое краткое сообщеніе, считаю своимъ долгомъ выразить благодарность моему учителю профессору П. П. фонъ Веймарну за данную мнѣ тему.

25 февраля 1913 г.

---

[1]) H. Bechhold. Zeitschzr. f. phys. Chem. **64**. 342 (1908).

[5]) См. напр. П. П. фонъ Веймарнъ Ж. Р. Х. О. **43** 1486 примѣчаніе 3 (1911) и статью въ этомъ выпускѣ настоящаго журнала.