Краткія сообщенія.

XVI. П. П. фонъ-Веймарнъ. О „растворахъ сѣры“ всѣхъ цвѣтовъ спектра. (Къ вопросу о причинѣ окраски ультрамариновъ).

Давно было замѣчено, при нѣкоторыхъ физико-химическихъ процессахъ съ веществами содержащими сѣру, появленіе, иногда замѣчательныхъ по своей красотѣ, окрасокъ фіолетоваго, индигово-синяго, голубого и зеленаго цвѣтовъ.

Эти цвѣтовыя реакціи исторически тѣсно связаны съ гипотетическими модификаціями элементарной сѣры; черной, просвѣчивающей въ тонкихъ слояхъ синимъ цвѣтомъ, сѣры Магнуса и голубой сѣры Вёлера.

Присутствіемъ этихъ модификацій въ ультрамаринѣ, объяснялись цѣлымъ рядомъ ученыхъ его разнообразныя окраски.

Въ послѣднее время въ научной литературѣ стали все чаще и чаще раздаваться голоса, что указанные цвѣта вызываются коллоидной или дисперсоидной сѣрой (Абеггъ, Бильтцъ, Вольфгангъ Оствальдъ, І. Гофманъ); такъ В. Оствальдъ считаетъ, что полученный имъ разноцвѣтныя жидкости, при кипяченіи глицерина (т. к. 290°) съ расплавленной сѣрой, суть глицерино-золи элементарной сѣры.

Съ другой стороны, въ литературѣ по ультрамарину

[1]) Тоже, по Оствальду, наблюдается и для парафина.

давались самыя разнообразныя объясненія этихъ окрасокъ, которые приписывались какъ различнымъ сѣрнистымъ, сѣрнокислымъ и проч. соединеніямъ сѣры, такъ и другимъ составнымъ частямъ ультрамарина, напр. синей недокиси алюминія: Al_2O.

Если еще указать, что сѣра растворяется съ синимъ цвѣтомъ какъ въ жидкомъ амміакѣ [N_4S_4, N_2S_5, $(NH_3)_2S$], такъ и въ дымящейся сѣрной кислотѣ [S_2O_3], то станетъ вполнѣ понятнымъ невѣроятная сложность и запутанность вопроса о причинѣ цвѣтныхъ растворовъ сѣру содержащихъ соединеній и, съ перваго взгляда, совершенно нельзя ожидать, чтобы одной причиной можно было бы однозначно объяснить все многообразіе фактовъ появленія окрасокъ, о которыхъ здѣсь идетъ рѣчь.

Поставивъ себѣ задачей выясненіе причины или причинъ этихъ окрасокъ, я долженъ былъ рѣшить сначала слѣдующій вопросъ: Существуютъ ли при появленіи окрасокъ условія для возникновенія дисперсоидной фазы обыкновенной элементарной сѣры или нѣтъ и въ случаѣ отрицательнаго его рѣшенія, отвѣтить на другой вопросъ: Вызвана ли окраска модификаціями элементарной сѣры или ихъ соединеніями.

Для отвѣта на первый вопросъ надо было найти такіе растворители сѣры, которые позволили бы изучить процессъ ея растворенія въ широкомъ интервалѣ температуры и были бы сами безцвѣтны; такими растворителями являются глицеринъ (т. к. 290°) и этиленъ-гликоль (т. к. 198°).

Опыты съ этими растворителями показали, что во первыхъ сѣра въ нихъ замѣтно растворяется и при низкихъ температурахъ и даетъ до температуръ 140—160° безцвѣтные или слегка желтоватые растворы, около 160° и выше сѣра растворяется уже съ голубымъ цвѣтомъ, причемъ интенсивность окраски растетъ съ повышеніемъ температуры.

При охлажденіи окраска пропадаетъ и изъ растворовъ выдѣляется обычная ромбическая сѣра; при повторномъ нагрѣваніи сѣра вновь растворяется съ голубымъ цвѣтомъ [1]).

На основаніи того что растворимость обычной сѣры растетъ съ температурой въ упомянутыхъ растворителяхъ и что сѣра въ нихъ растворяется обратимо и самопроизвольно, не можетъ быть и рѣчи (см. учебники коллоидной химіи), что голубой цвѣтъ раствора вызывается появленіемъ въ немъ эмульсоидной фазы обычной элементарной сѣры.

Второй вопросъ рѣшается въ пользу соединеній сѣры рядомъ простыхъ опытовъ:

Если прибавить къ голубому раствору каплю кислоты; даже такой слабой какъ борная, то окраска пропадаетъ, равнымъ образомъ, конечно, сѣра уже не растворяется съ голубымъ цвѣтомъ въ подкисленномъ борной кислотой глицеринѣ, но даетъ безцвѣтные или слегка желтоватые растворы.

Въ фенолѣ, веществѣ съ слабо-кислыми свойствами, сѣра тоже не даетъ голубыхъ растворовъ, хотя въ немъ довольно хорошо растворима.

Эти опыты говорятъ ясно, что окраска вызвана какимъ то соединеніемъ сѣры.

Рядомъ весьма простыхъ опытовъ можно доказать, что эти соединенія суть различные полисульфиды.

Что здѣсь мы не имѣемъ дѣло съ окисленными соединеніями сѣры, доказываетъ фактъ появленія голубой, окраски, если кислородъ воздуха изъ глицерина вытѣснить водородомъ и весь процессъ растворенія вести при постоянномъ прохожденіи водорода черезъ растворъ.

Далѣе, достаточно бросить при растворенiи жидкой сѣры въ глицеринѣ небольшой кусочекъ напр. KOH, что бы получить вмѣсто свѣтло-голубого раствора густой индигово-синій растворъ.

Опытъ показалъ, что при растворенiи сѣры въ метиловомъ, этиловомъ, пропиловомъ, изобутиловомъ и амиловомъ спиртахъ получаются безцвѣтные, слегка желтоватые или желтовато-зеленый (въ амиловомъ спиртѣ при кипяченіи) растворы; но стоитъ прибавить къ нимъ гидроокисей щелочныхъ или щелочно-земельныхъ металловъ, какъ получаются голубые растворы. Тоже наблюдается для подщелоченнаго ацетона и, что всего интереснѣе, для подщелоченной воды.

Теперь понятно, почему въ расплавленныхъ KCl, NaCl, NaCNS, KCNS, бурѣ, фосфорно-натріевой соли и проч. сѣра растворяется съ синимъ цвѣтомъ,

Приготовимъ теперь въ глицеринѣ, путемъ растворенія KOH и S, темно-красный растворъ полисульфидовъ калія; разбавимъ его прогрессивно глицериномъ и нагрѣемъ эти разбавленные растворы градусовъ до 250; тогда получимъ жидкости окрашенныя въ различные тона краснаго, желтаго, фіолетоваго, оливковаго, зеленаго, синяго и голубого цвѣтовъ.

Это явленіе, которое воспроизводится и въ другихъ растворителяхъ сѣры", происходитъ отъ взаимной комбинаціи краснаго, зеленаго (получается отъ смѣшенія желтаго и синяго цвѣтовъ), и синяго цвѣтовъ, какъ доказалъ еще К. Максвель для трехъ указанныхъ цвѣтовъ спектра.

Не останавливаясь подробно на теоріи (см. статью, которая скоро появится въ этомъ журналѣ) перемѣны цвѣта въ растворахъ полисульфидовъ, замѣчу, что она тѣсно связана съ процессомъ сульфуратаціи (терминъ аналогичный слову гидратаціи) и измѣненія степени дисперсности сульфуратовъ [1]) общаго типа;

$$[A] \cdot S_m,$$

гдѣ A = напр. K_2S, SO_3. N_4S_4, и т. п.

и процессомъ превращенія $S\lambda \rightleftarrows S\mu$.

Далѣе легко показать, что цвѣтъ синихъ сульфуратовъ отвѣчаетъ новой (озоноидной) модификаціи сѣры (о существованіи которой дѣлалъ предположенія въ 1901—1902 г.г. Н. А. Орловъ); эта сѣра, по соображеніямъ изложеннымъ въ нижецитируемыхъ моихъ работахъ, долж-

[1]) Надо отмѣтить, что глицеринъ при долгомъ кипяченіи желтѣетъ самъ по себѣ; затѣмъ при нагрѣваніи съ каплей H_2SO_4 даетъ розовые, красные и малиновые растворы съ зеленой опалесценціей красивыхъ нюансовъ; затѣмъ при долгомъ нагрѣваніи расплавленной сѣры съ глицериномъ происходятъ глубокія необратимыя измѣненія. На основаніи этого нельзя долго нагрѣвать растворовъ сѣры съ глицериномъ во избѣжаніе побочныхъ цвѣтовыхъ реакцій.

[1]) Очень интересно изслѣдовать полиоксигениды щелочныхъ металловъ, ибо можно надѣяться открыть при этомъ сульфуроидную модификацію кислорода.

на быть черной въ грубо-дисперсномъ видѣ и просвѣчивающей синимъ цвѣтомъ въ тонкихъ пластинкахъ[1]); цвѣтъ же желтыхъ, оранжевыхъ и красныхъ сульфуратовъ отвѣчаетъ парамъ сѣры между 634° и 500° [2]).

Съ указанныхъ точекъ зрѣнія однозначно объясняется появленіе окрасокъ во всѣхъ многообразныхъ, извѣстныхъ мнѣ изъ литературы, реакціяхъ съ сѣру содержащими веществами.

Другимъ слѣдствіемъ настоящей работы является положеніе, что можно имѣть неисчислимое множество растворителей для полученія цвѣтныхъ «растворовъ сѣры».

Дѣствительно всякая среда, какъ видно изъ приведенныхъ опытовъ годна для этого, при условіи, если въ ней можно растворить, какъ таковой, какой либо сульфуратъ.

Замѣчу, кстати, что полиселениды или селиніаты, какъ извѣстно изъ литературы, даютъ фіолетовые растворы.

Въ заключеніе этого краткаго сообщенія опишу, эффектный въ демонстративномъ отношеніи, опытъ, наглядно подтверждающій вышеизложенное;

Сольемъ въ большой конической колбѣ по 500 кб. см. $^1/_{500}$ нормальн. растворовъ S (въ CH_3OH) и NaOH (въ H_2O); полученный, красноватый на просвѣтъ и мутно-опалесцирующій въ отраженномъ свѣтѣ, суспензоидный растворъ сѣры, поставимъ нагрѣваться на горѣлку Теклю; при температурѣ между 40—50° опалесценція начнетъ пропадать и затѣмъ получится прозрачная жидкость, прекраснаго зеленовато-голубого цвѣта; эта окраска, вслѣдствіе окисленія сульфуратовъ, растворенныхъ въ водѣ, кислородомъ воздуха, съ теченіемъ времени исчезаетъ.

15 Октября 1913 г.

---

[1]) См. объ этомъ П. П. фонъ Веймарнъ:
I. *О синихъ окраскахъ появляющихся при нагрѣваніи растворовъ сѣры и сѣру содержащихъ соединеній.* II. *О существованіи безчисленнаго множества растворителей дающихъ «голубые растворы» сѣры.* III. *О соотношеніи между цвѣтомъ веществъ въ парообразномъ и твердомъ состояніяхъ,* IV. *Параллелизмъ между окрасками паровъ сѣры и полисульфидовъ.* V. *О существованіи новыхъ модификацій сѣры, селена и теллура.*
Журн. Русск. Химич. О-ва. Протоколы засѣданій Отд. Химіи 3 Октября и 7 Ноября 1913 г.

[2]) Болѣе подробно о причинахъ окрасокъ элементовъ и ихъ химическихъ соединеній см. П. П. фонъ Веймарнъ: Ж. Р. Х. О. 1913. Kolloid-Zeitschrift. 1913.