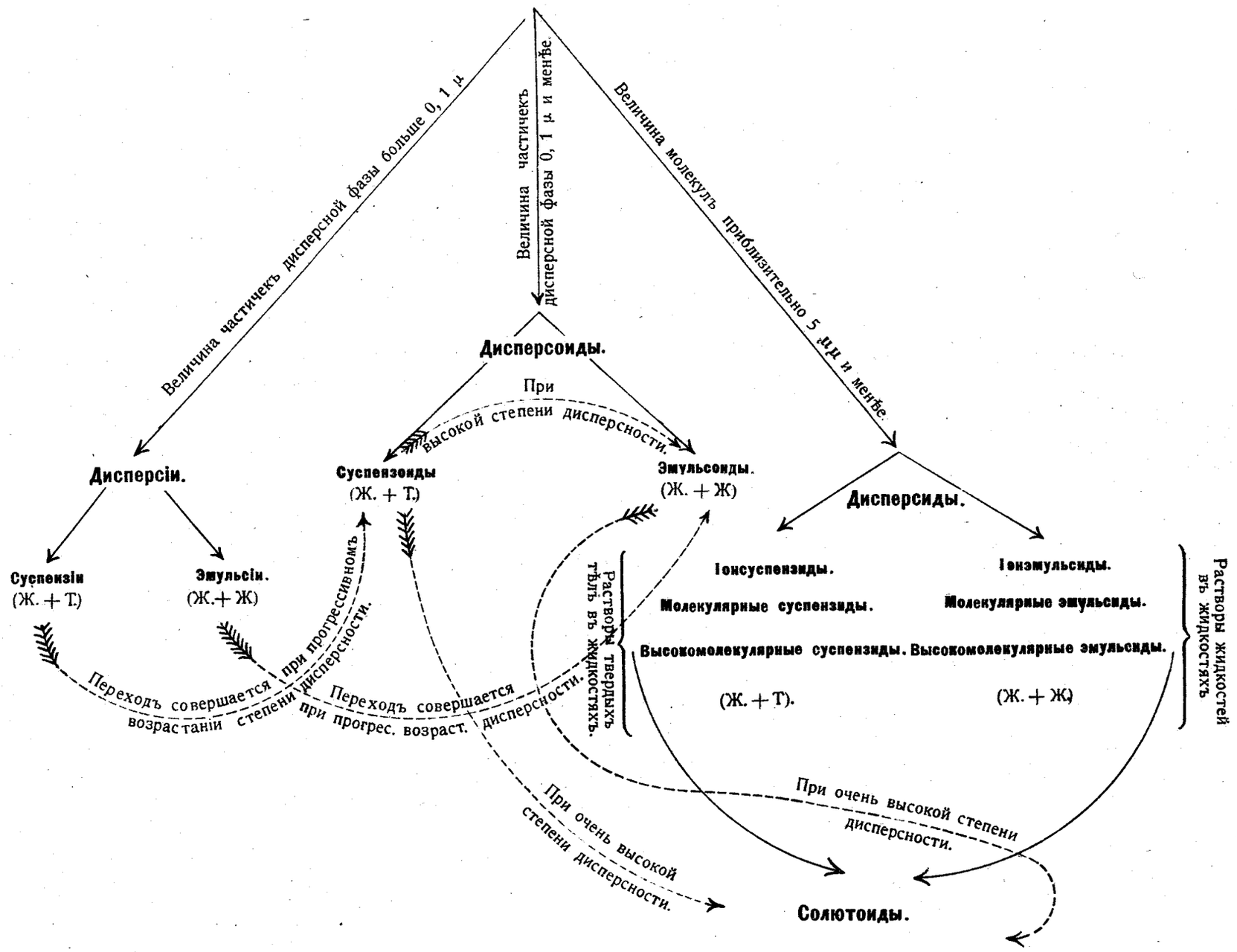
Дисперсныя системы.



8. Коллоидное состояніе и его значеніе для различныхъ отраслей естествознанія.

П. П. фонъ- Веймарна.

(Вступительная лекція, прочитанная 12-го Октября 1910 г. въ Императорскомъ СПБ. Университетѣ).

(Доложено 25 октября 1910 г.).

Уже давно миновало то время, когда было возможно единичной личности вполнѣ обладать всѣмъ естествознаніемъ. Уже давно, естествознаніе, нераздѣльное по своему существу, развиваясь и приспособляясь къ человѣческой ограниченности, раздробилось на отдѣльныя научныя дисциплины.

Съ теченіемъ времени, эти отдѣльныя дисциплины такъ широко развились, что полное обладаніе ими стало не подъ силу единичному уму человѣка.

Тогда началось подраздѣленіе этихъ дисциплинъ на отдѣлы, объемомъ которыхъ уже можетъ вполнѣ обладать единичная личность.

За послѣдніе годы, такъ сказать, на нашихъ глазахъ, физическая химія выдѣлила два большихъ отдѣла 1. **Ученіе о радіоактивныхъ веществахъ** и 2. **Ученіе о коллоидахъ**.

Оба эти отдѣла имѣютъ чрезвычайно важное значеніе для всего естествознанія.

Если ученіе о радіоактивности заставило насъ усомниться въ неразлагаемости химическихъ элементовъ, то ученіе о коллоидахъ дало намъ блестящія доказательства реальности кинетическо-молекулярной гипотезы, и векторіальности мельчайшихъ массъ матеріи. Если радіоактивныя явленія играютъ важную роль въ медицинѣ, то коллоидныя явленія лежатъ въ основѣ всѣхъ жизненныхъ процессовъ.

„Безъ коллоидовъ не происходитъ ни одного жизненнаго процесса“ говоритъ извѣстный біологъ и изслѣдователь коллоидовъ Вольфгангъ Паули.

Научная работа по коллоидной химіи теперь ведется со столь необычайной энергіей и плодотворностью, что два объемистыхъ спеціальныхъ журнала по коллоидной химіи **„Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“** и **„Kolloidchemische Beihefte** (издаваемые Теодоромъ Штейнкопфомъ въ Дрезденѣ подъ редакціей приватъ-доцента Лейпцигскаго Университета Вольфганга Оствальда) не успѣваютъ печатать присылаемыхъ изслѣдованій.

Свыше ста ученыхъ различныхъ національностей посвятили свои силы исключительно разработкѣ проблемъ коллоидной химіи.

Вообще, ученіе о коллоидахъ въ настоящее время достигло такого широкаго развитія, что обладать вполнѣ имъ можетъ только лицо, посвятившее этой отрасли физической химіи всѣ свои силы. Для наглядности добавлю, что *„Основы“* коллоидной химіи, изложенныя при томъ довольно сжато Вольфгангомъ Оствальдомъ, представляютъ томъ въ 500 страницъ *).

Несмотря на такое бросающееся въ глаза, развитіе коллоидной химіи, добытые ею результаты сравнительно медленно проникаютъ въ тѣ отрасли естествознанія, для которыхъ эти результаты очень важны и могли бы принести крупную пользу.

Медленность перенесенія результатовъ одной отрасли естествознанія въ другую объясняется весьма просто, если мы примемъ во вниманіе то необычайное развитіе науки о природѣ, которымъ характеризуется нашъ вѣкъ.

Добросовѣстный ученый-спеціалистъ съ большимъ напряженіемъ едва успѣваетъ слѣдить за быстрыми успѣхами своей избранной области и ему положительно невозможно одновременно слѣдить за всѣми оригинальными изслѣдованіями сосѣднихъ областей.

Но связанные неразрывными узами любви и стремленія къ истинѣ, ученые различныхъ спеціальностей обязаны облегчать взаимно другъ другу ознакомленіе съ избранными ими отдѣлами науки.

Простѣйшимъ путемъ къ такому облегченію яв-

*) II изданіе, которое выйдетъ также и на русскомъ языкѣ (подъ моей редакціей) въ 1911 г., уже имѣетъ болѣе 800 страницъ.

ляется краткое, но ясное изложеніе даннымъ ученымъ спеціалистомъ важнѣйшихъ результатовъ, полученныхъ въ его области.

Слѣдуя этому пути я и намѣренъ въ текущемъ году изложить передъ вами **„Основныя начала ученія о коллоидахъ“**.

Въ сегодняшней же вступительной лекціи, я хочу очертить область коллоидной химіи и попутно указать на значеніе ученія о коллоидахъ для другихъ научныхъ дисциплинъ.

Конечно, въ теченіе 40 минутъ, имѣющихся въ моемъ распоряженіи, поставленная задача можетъ быть выполнена лишь въ самыхъ главныхъ чертахъ.

Вамъ всѣмъ, конечно, извѣстна знаменитая антитеза перваго изслѣдователя коллоидовъ Грема относительно того, что „коллоиды“ и „кристаллоиды“ представляютъ „два отдѣльныхъ міра матеріи“.

Если и теперь въ нѣкоторыхъ современныхъ учебникахъ химіи, или физики, иногда и приводится эта антитеза для характеристики коллоидовъ, то это происходитъ вслѣдствіе незнакомства съ результатами современнаго ученія о коллоидахъ.

Для спеціалиста же по коллоидной химіи гипнозъ Гремовскихъ антитезъ уже потерялъ окончательно свою силу.

Основнымъ положеніемъ современнаго ученія о коллоидахъ, широко обоснованнымъ теоретически и экспериментально мною въ 1906 г., является утвержденіе, что **„коллоидное состояніе есть общее свойство матеріи“**.

Что же подразумѣвается подъ этимъ общимъ коллоиднымъ состояніемъ?

Коллоиднымъ состояніемъ мы называемъ твердое, жидкое, или газообразное вещество въ сильно измельченномъ видѣ.

Системы, состоящія изъ такихъ тонко раздробленныхъ твердыхъ, жидкихъ или газообразныхъ веществъ, по предложенію Вольфганга Оствальда, называются дисперсными системами.

На основаніи этого гораздо раціональнѣе говорить вмѣсто „ученіе о коллоидахъ“, ученіе о дисперсныхъ системахъ.

Не всѣ дисперсныя системы подлежатъ нашему разсмотрѣнію. Насъ будутъ интересовать только такія системы, которыя составлены изъ веществъ столь высокаго раздробленія, при которомъ физическія, физико-химическія и химическія свойства становятся уже замѣтно отличными отъ тѣхъ же свойствъ грубоизмельченныхъ веществъ.

Системы, составленныя изъ дисперсныхъ частичекъ въ нѣсколько μ діаметромъ являются наиболѣе грубыми дисперсными системами, еще представляющими для насъ интересъ.

Въ настоящее время изъ многочисленныхъ видовъ дисперсныхъ системъ относительно хорошо изучены два вида.

Оба эти вида характеризуются тѣмъ, что дисперсная (измельченная) фаза находится въ соприкосновеніи въ жидкой фазой, называемой дисперсіонной средой (Вольфгангъ Оствальдъ).

Первый видъ имѣетъ дисперсную фазу въ твердомъ состояніи; второй видъ—въ жидкомъ.

Слѣдуя за Вольфгангомъ Оствальдомъ, мы можемъ обозначить символически разсматриваемыя дисперсныя системы слѣдующимъ образомъ:

I Ж + Т
II Ж + Ж

Дисперсныя системы съ газообразной дисперсной фазой (III Ж + Г), напр. пѣны, не подвергались еще систематическому изученію.

Въ зависимости отъ величины зерна дисперсной фазы и ея аггрегатнаго состоянія, дисперсныя системы съ жидкой дисперсіонной средой носятъ различныя названія.

Раціональная систематика дисперсныхъ системъ предложена Вольфгангомъ Оствальдомъ, мною же были внесены въ нее нѣкоторыя измѣненія, особенно въ номенклатурѣ.

Систематика и номеклатура, какъ видно изъ написанной мною схемы очень проста и легко запоминается.

Къ коллоидной химіи въ тѣсномъ смыслѣ относятся только два класса вышеприведенной систематики, именно: дисперсоиды и солютоиды.

Дисперсоидное состояніе свойственно при извѣстныхъ условіяхъ всѣмъ безъ исключенія веществамъ, каковъ бы ни былъ ихъ составъ, простой, или сложный.

Поэтому, въ этомъ случаѣ, слово „состояніе“ имѣетъ обычный физическій смыслъ.

Солютоидное состояніе носитъ уже болѣе специфическій характеръ.

Это ясно, непосредственно изъ систематики, согласно которой солютоиды суть истинные растворы химически сложныхъ веществъ, молекулы которыхъ, благодаря большому числу атомовъ различныхъ элементовъ, соединенныхъ въ сложной молекулѣ, имѣютъ большіе размѣры.

Простое вещество, напр. Na Cl не можетъ дать типичнаго солютоида, ибо, если мы химически усложнимъ молекулу Na Cl, то будемъ имѣть новое вещество, а не обычный Na Cl.

Однако, между солютоиднымъ и дисперсоиднымъ

состояніями нѣтъ рѣзкой границы, ибо дисперсоидная твердая частичка Na Cl въ своей поверхности можетъ растворять (адсорбировать) молекулы постороннихъ веществъ и такое адсорбціонное соединеніе частички Na Cl съ посторонними молекулами приближается во многихъ отношеніяхъ къ химически сложной молекулѣ солютоида.

Различія почти совершенно исчезаютъ, если частичка дисперсоиднаго Na Cl по своимъ размѣрамъ приближается къ размѣрамъ молекулъ солютоида.

Такимъ образомъ, свойства дисперсоида и солютоида при извѣстныхъ условіяхъ сближаются.

Переходъ же отъ солютоида къ истиннымъ растворамъ электролитически диссоціированныхъ веществъ, можетъ быть осуществленъ съ большой постепенностью.

Для этого надо взять растворы ряда различныхъ веществъ, съ прогрессивно усложняющимся химическимъ составомъ.

Крафтъ, напр. показалъ, на водныхъ растворахъ солей щелочныхъ металловъ жирныхъ кислотъ, постепенное наростаніе солютоидныхъ свойствъ по мѣрѣ усложненія химическаго состава солей.

Различіе между солютоидомъ и истиннымъ растворомъ носитъ чисто количественный характеръ.

Переходъ отъ дисперсій къ дисперсоидамъ также постепененъ и совершается при прогрессивномъ уменьшеніи размѣровъ частицъ дисперсной фазы.

Такимъ образомъ, мы приходимъ къ весьма важному заключенію, что между всѣми тремя главными классами нашей систематики возможенъ постепенный переходъ.

Это заключеніе имѣетъ фундаментальное значеніе для молекулярной физики.

Дѣйствительно, частицы дисперсныхъ фазъ дисперсій и дисперсоидовъ, мы можемъ видѣть при помощи соотвѣтственныхъ приборовъ, поэтому мы непосредственно можемъ изучать многія явленія и, зная количественныя измѣненія этихъ явленій при приближеніи къ переходнымъ стадіямъ, экстраполировать наблюденныя закономѣрности на истинно растворенное молекулярное состояніе.

Теперь мы можемъ себѣ задать вопросъ: не сближается ли твердое и жидкое состоянія при достаточно малыхъ размѣрахъ частичекъ дисперсныхъ фазъ?

Рѣшеніе этого вопроса имѣетъ чрезвычайно важное значеніе не только для физика и химика, но и для кристаллографа.

Представимъ себѣ кристаллъ, находящійся въ атмосферѣ своихъ собственныхъ паровъ.

Поверхностный слой такого кристаллика не можетъ обладать тѣми же кинетическо-молекулярными свойствами, что и его ядро.

Дѣйствительно, дѣйствіе молекулярныхъ силъ на поверхностный слой молекулъ одностороннее, кромѣ того, на поверхности совершается постоянный обмѣнъ молекулъ; съ одной стороны, нѣкоторыя молекулы отрываются отъ поверхности, переходя въ парообразную фазу, съ другой — нѣкоторыя молекулы парообразной фазы приростаютъ къ поверхности.

При такихъ условіяхъ, молекулы поверхностнаго слоя не могутъ быть столь же правильно оріентированы относительно другъ друга, какъ и въ ядрѣ кристалла.

Поверхностный слой кристалла, такимъ образомъ, приближается (но отнюдь не тождественъ) по свойствамъ къ сильно сжатой жидкости.

Если мы обозначимъ массу (въ моляхъ) нашего кристалла черезъ M, а его поверхность черезъ S то отношеніе $D = \frac{S}{M}$ будетъ представлять его удѣльную поверхность (Оствальдъ) т. е. поверхность, связанную съ единицей массы, или, иначе, степень его дисперсности *).

Если мы будемъ прогрессивно измельчать нашъ кристаллъ, то M остается постояннымъ, а S прогрессивно растетъ, съ возрастаніемъ же S число не вполнѣ оріентированныхъ молекулъ поверхностнаго слоя тоже прогрессивно увеличивается.

Отсюда слѣдуетъ, что при прогрессивномъ измельченіи данной кристаллической массы M, т. е. при прогрессивномъ увеличеніи степени дисперсности, эта масса прогрессивно обогащается невполнѣ оріентированными молекулами т. е. приближается къ жидкому состоянію.

Опытъ дѣйствительно показываетъ, что высокодисперсныя системы имѣютъ низшую температуру плавленія, большую растворимость и проч. по сравненію съ грубо-дисперсными.

На основаніи сказаннаго, мы можемъ отвѣтить положительно на поставленный выше вопросъ о сближеніи твердаго и жидкаго состояній при достаточно высокой дисперности.

Изъ этого же ясно, что при надлежащихъ условіяхъ давленія и температуры возможенъ непрерывный переходъ между дисперснымъ кристаллическимъ веществомъ и жидкостью [П. П. фонъ-Веймарнъ 1906] **).

*) Вольфгангъ Оствальдъ относитъ поверхность къ объему, а не къ массѣ; по моему мнѣнію цѣлесообразнѣе относить поверхность къ молямъ раздробляемыхъ веществъ, т. е. изучать возростаніе *молярной поверхности*.

**) Недавно I. I. фанъ-Лааръ (1910) доказалъ теоретическимъ путемъ это важное положеніе. (См. Извѣстія Академіи Наукъ въ Амстердамѣ за 1910 г. стр. 675—688).

Возвращаясь къ нашей систематикѣ, мы должны къ ней добавить, что при очень высокой степени дисперсности, свойства эмульсоидовъ и суспензоидовъ сближаются.

При достаточно высокой степени дисперсности, частицы дисперсныхъ фазъ пріобрѣтаютъ замѣчательное свойство самопроизвольнаго и постояннаго движенія въ дисперсіонной средѣ.

Это движеніе было открыто на микроскопическихъ частичкахъ въ 1827 г. ботаникомъ Броуномъ и называется по его имени броуническимъ движеніемъ.

Но только, благодаря изслѣдованіямъ недавняго времени, это движеніе послужило блестящимъ доказательствомъ реальности кинетическо-молекулярныхъ воззрѣній.

Всякому ясно, что этотъ результатъ, полученный коллоидной химіей имѣетъ коллоссальное значеніе для всего естествознанія.

Представимъ себѣ кристаллъ, находящійся внутри насыщеннаго раствора: пусть масса его M, а поверхность S.

Поверхностный слой кристалла, находящагося въ насыщенномъ растворѣ не представляетъ химически однороднаго вещества, изъ котораго состоитъ ядро кристалла, такъ какъ, благодаря неполной оріентированности молекулъ поверхностнаго слоя, въ немъ растворяется до насыщенія растворитель, а также могутъ растворяться и постороннія молекулы.

Отсюда ясно, что, чѣмъ больше поверхность, связанная съ единицей массы дисперснаго кристаллическаго вещества, тѣмъ больше оно загрязнено.

Послѣднее положеніе очень важно для отчетливаго пониманія измѣненія физико-химическихъ свойствъ дисперсной фазы, въ зависимости отъ степени ея дисперсности.

Зная его, не трудно понять, что, такъ называемыя „аморфныя“ твердыя системы, суть высоко-дисперсныя кристаллическія системы.

Какъ ни интересенъ и ни важенъ вопросъ о кристалличности „аморфныхъ“ системъ, я не буду говорить о немъ сегодня, ибо для выясненія его потребуется слишкомъ много времени.

Будемъ прогрессивно измельчать нашъ кристаллъ, находящійся въ насыщенномъ растворѣ.

При такомъ измельченіи, масса кристаллическаго вещества будетъ оставаться постоянной, но поверхность, связанная съ этой массой, будетъ прогрессивно увеличиваться.

Поверхность кристалла, находящагося въ растворѣ подвергается непрерывной бомбардировкѣ со сторон молекулъ окружающей среды.

При малой поверхности, связанной съ единицей массы, эта бомбардировка не приведетъ кристаллъ въ движеніе.

Но какъ скоро съ той же массой будетъ связана громадная поверхность, то наступитъ движеніе частицъ дисперсной фазы.

Законы этого движенія выведены теоретически на основаніи кинетическо-молекулярной гипотезы Эйнштейномъ и Смолуховскимъ и блестяще подтверждены экспериментально Сведбергомъ и Перрэномъ.

Кинетическо-молекулярная гипотеза эта самая плодотворная изъ гипотезъ, получила, благодаря этимъ опытамъ, твердыя экспериментальныя основы.

Перейдемъ теперь къ принципамъ главнѣйшихъ методовъ полученія дисперсныхъ системъ, причемъ, для сокращенія времени, остановимся только на дисперсныхъ системахъ съ твердой дисперсной фазой, замѣтивъ, что тѣ же методы служатъ и для полученія дисперсныхъ системъ и съ жидкой дисперсной фазой.

Первый методъ называется „методомъ кристаллизаціи“,—второй—„методомъ растворенія“.

Каждому изъ васъ понятно, что при любой кристаллизаціи, сначала возникаютъ невидимые мельчайшіе кристаллики, которые затѣмъ растутъ въ болѣе или менѣе крупные.

Точно также не требуется особаго напряженія мысли, чтобы понять, что при растореніи кристалла въ водѣ, онъ уменьшается въ размѣрахъ вплоть до невидимой величины.

Слѣдовательно, при всякомъ процессѣ кристаллизаціи и растворенія получаются высокодисперсныя системы, но не при всѣхъ условіяхъ эти системы устойчивы во времени.

Какъ мною доказано (1906—1909) для любого вещества можно создать такія спеціальныя условія, при которыхъ процессъ кристаллизаціи и процессъ растворенія дадутъ высоко дисперсныя устойчивыя системы.

Теорія этихъ методовъ будетъ изложена въ моихъ послѣдующихъ лекціяхъ, теперь же я могу лишь сообщить, что я лично испыталъ общность этихъ методовъ свыше чѣмъ на 200 дисперсныхъ системахъ.

Среди этихъ системъ находятся, напр. $CuCl_2$, $NaCl$, Na_2SO_4 (П. П. ф. Веймарнъ, Пааль, П. П ф. Веймарнъ) и ледъ (П. П. ф. Веймарнъ и Вольфгангъ Оствальдъ).

Какъ видно изъ этихъ примѣровъ въ коллоидномъ состояніи теперь получены типичнѣйшіе кристаллоиды.

Итакъ, Вамъ самимъ теперь должно быть ясно, что граница между двумя мірами матеріи: кристаллоидами и коллоидами окончательно разрушена: ея не существуетъ болѣе.

Теперь Вы знаете, что не существуетъ специфически-особенныхъ коллоидныхъ тѣлъ, Вы знаете что есть общее коллоидное состояніе и что это общее состояніе есть ничто иное, какъ состояніе чрезвычайнаго измельченія, твердыхъ, жидкихъ и газообразныхъ веществъ.

Такимъ образомъ, основная проблема ученія о коллоидахъ, именно вопросъ о сущности коллоиднаго состоянія, разрѣшенъ окончательно и въ чрезвычайно простой формѣ.

Изъ всего мною сказаннаго, съ достаточной ясностью обрисовывается контуръ той области, которой занимается ученіе о коллоидахъ, достаточно ясно выступаетъ важность проблемъ, которыя ставятся этой научной дисциплиной.

Главнѣйшія детали будутъ мною изложены въ объявленномъ мною курсѣ; въ заключеніе я хочу лишь вновь указать на важное значеніе знанія основныхъ началъ коллоидной химіи для другихъ отдѣловъ естествознанія.

Знаніе ихъ необходимо для физика, ибо глубокое пониманіе ученія объ аггрегатныхъ состояніяхъ невозможно, безъ отчетливаго усвоенія свойствъ дисперсныхъ системъ.

Для кристаллографа и химика-минералога эти основныя начала ученія о коллоидахъ безъ сомнѣнія не менѣе существенны, ибо, при полученіи высоко-дисперсныхъ системъ методомъ кристаллизаціи, мы присутствуемъ при рожденіи кристалла, слѣдимъ за всѣми его эмбріональными формами.

Еще важнѣе изученіе коллоидной химіи для представителей біологическихъ наукъ, ибо истинной колыбелью зарождающейся жизни является типичная сложная дисперсная система—плазма.

Поэтому, нѣтъ ничего удивительнаго, что Коллоидная Химія, несмотря на свою относительную молодость, завоевала уже себѣ самостоятельное положеніе отдѣльной научной дисциплины.