9. Способность къ застуднѣванію и гидратація.

П. П. фонъ Веймарна

(доложено 13 декабря 1910 г.).

A. Недавно [1]) въ „Zeitschrift für Chemie der Kolloide“ Вольфгангъ Паули сдѣлалъ очень интересное сопоставленіе между моими опытами надъ застуднѣваніемъ истинныхъ растворовъ [2]) и застуднѣваніемъ растворовъ высокомолекулярныхъ веществъ (солютоидовъ, Solutoide).

Это сопоставленіе покоится на хорошо извѣстномъ фактѣ [3]) образованія богатыхъ кристаллизаціонной водой гидратовъ при пониженіи температуры,

Далѣе Вольфгангъ Паули приходитъ къ заключенію: „Die Kräfte, welche die Gallerten zusammenhalten, sind dieselben, welche die Teilchen eines Kristalles aneinander binden, nur sind die Teilchen infolge des hohen Molekulargewichts und der starken Hydration zu gross, damit es unter normalen Verhältnissen auch zu einer richtenden Wirkung der Kräfte kommt, welche auch durch die bedeutende innere Reibung solcher Systeme sehr behindert wird“.

Это заключеніе почти тождественно съ моимъ выводомъ изъ опытовъ надъ застуднѣваніемъ растворовъ.

Для меня является особенно цѣннымъ вышецитированное заключеніе, ибо оно принадлежитъ именно Вольфгангу Паули, который въ теченіе ряда лѣтъ съ большимъ успѣхомъ, затрачивалъ свою энергію для познанія природы органическихъ коллоидовъ.

Въ настоящей статьѣ я хочу подѣлиться съ читателями нѣкоторыми результатами своихъ опытовъ надъ застуднѣваніемъ растворовъ, которые, хотя и были получены еще въ 1908 г. (l. c.) но мною не опубликовались съ достаточной подробностью.

B. Въ моей работѣ надъ застуднѣваніемъ растворовъ (l. c.) я пришелъ къ слѣдующимъ четыремъ выводамъ:

I. Растворы веществъ хорошо растворимыхъ и не отличающихся большой сложностью и выдѣляющихся при медленной кристаллизаціи въ широкомъ интервалѣ температуры въ видѣ одной и той же формы, лишь при употребленіи очень малыхъ объемовъ и наибыстрѣйшаго охлажденія можно получить въ видѣ прозрачнаго студня; при охлажденіи же въ обыкновенныхъ пробиркахъ, наполненныхъ растворомъ на $^1/_4$ своей высоты, получаются мелкокристаллическія (аморфныя?) системы.

II. Растворы веществъ, очень хорошо растворимыхъ и не отличающихся большой сложностью, но являющихся во многихъ модификаціяхъ или дающихъ нѣсколько соединеній съ растворителемъ, легко застуднѣваютъ при быстрыхъ охлажденіяхъ въ прозрачные студни.

III. (Частнымъ случаемъ его является II положеніе). Наиболѣе легко получить въ видѣ студня растворы, содержащіе нѣсколько различныхъ тѣлъ, хорошо растворимыхъ въ выбранномъ растворителѣ.

IV. При возрастаніи молекулярнаго вѣса растворенныхъ веществъ склонность къ застуднѣванію возрастаетъ.

Эти выводы станутъ вполнѣ понятными, если я сообщу нѣкоторую часть экспериментальнаго матеріала, на которомъ они покоятся.

C. Чтобы исключить по возможности вліяніе различій въ ходѣ процесса охлажденія, я велъ опыты съ различными тѣлами въ одинаковыхъ условіяхъ: сосудъ, количество раствора, начальная и конечная температура его и проч. были одинаковы.

Для сокращенія изложенія привожу въ видѣ таблицы часть моихъ опытовъ. Растворы наливались въ пробирку до $^1/_4$ ея высоты и погружались въ жидкій воздухъ:

---

[1]) Wo. Pauli. Koll-Zeitschr **7** 241 (1910).

[2]) П. П. фонъ Веймарнъ. Журналъ Русскаго Химич. О-ва **40** 1787 (1908), Koll-Zeitschrift **5** 122 (1909).

[3]) См. напр. кривыя растворимости: Landolt-Börnstein. «Pysik-chem. Tabellen».

Названіе вещества.	Его растворимость и гидратныя формы.	Отношеніе къ быстрому охлажденію.
1. $Mn(CNS)_2$.	Растворимость 4-хъ водной соли при 20°, 135 гр. соли на 100 гр. воды. Гидраты съ 2, 3 и $4H_2O$.	Вполнѣ прозрачное стекло свѣтло-зеленаго цвѣта. Первоначальный цвѣтъ раствора темнѣе.
2—4. $Sr(CNS)_2$. $Ca(CNS)_2$. $Ba(CNS)_2$.	Приблизительно тоже, что и для $Mn(CNS)_2$	Водяно - прозрачныя безцвѣтныя стекла.
5. $Al_2(SO_4)_3$.	Растворимость при 20° 18-ти воднаго гидрата 36 гр. безводной соли на 100 гр. воды. Гидраты: $10H_2O$, $18H_2O$ и $27H_2O$ при низкихъ температурахъ.	Водяно - прозрачное безцвѣтное стекло.
6. $CaCl_2$.	Растворимость 6-ти воднаго гидрата при $+20°$ 74 на 100 гр. воды, при $-25°$ 50 гр. на 100 гр. воды. Гидраты: $6H_2O$, $4H_2O$, $4H_2O\beta$, $2H_2O$, H_2O. Есть еще указанія на $15H_2O$ (de Coppet).	Водяно - прозрачное безцвѣтное стекло.
7. $CaBr_2$.	Растворимость 6-ти воднаго гидрата при $+20°$ 143 гр. на 100 гр. H_2O. при $-22°$ 101 гр. на 100 гр. H_2O. Гидраты: $6H_2O$, $4H_2O$ (?) $3H_2O$.	Водяно-прозрачныхъ безцвѣтныхъ стеколъ не получается.
8. CaJ_2.	Растворимость 6-ти воднаго гидрата при 20° 204 гр. на 100 гр. H_2O. при 0° 192 гр. на 100 гр. H_2O. Гидраты: $6H_2O$, $3H_2O$ (?).	Водяно-прозрачныхъ безцвѣтныхъ стеколъ не получается.
9. $AgNO_3$.	Растворимость при 20° — 215 гр. » » 0° — 115 гр. Гидратовъ нѣтъ; отъ 100° и ниже ромбич. $Ag.NO_3$.	Мутное, высоко дисперсное, стекло.
10. Fe_2Cl_6.	Растворимость 12-ти воднаго гидрата при $+20°$ 92 гр. » $-27°$ 54 гр. Гидраты: $12H_2O$, $7H_2O$, $5H_2O$, $4H_2O$.	Сначала прозрачное стекло желтаго цвѣта, затѣмъ цвѣтъ быстро измѣняется въ свѣтло-зеленый.
11. Li_2CrO_4.	Растворимость при 18° 2-хъ воднаго гидрата 111 гр. О другихъ гидратахъ ничего не извѣстно.	Желтое, прозрачное стекло, не мѣняющее цвѣта.
12. $Na_4Mn(CNS)_6 \cdot 12H_2O$. $K_4Mn(CNS)_6 . xH_2O$.	Очень растворимыя соли.	Стекла и студни образуются очень легко.

Приведенныхъ 12 примѣровъ [1]) вполнѣ достаточно для выясненія факторовъ, способствующихъ застудненію.

Факторы эти слѣдующіе: I, Большая скорость конденсаціи молекулъ въ кристаллы; II. Существованіе въ растворѣ нѣсколько родовъ молекулъ и III. Большой молекулярный вѣсъ, вслѣдствіе гидратаціи или другихъ причинъ.

Разберу значенія этихъ факторовъ поодиночкѣ.

D. Изъ примѣровъ $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaJ_2 видно, особенно если посмотрѣть на кривыя растворимости, что чѣмъ меньше растворимость при низкихъ температурахъ, тѣмъ легче получить стекло. (Отношенія здѣсь нѣсколько затемняются, ибо для $CaCl_2$ существуетъ очень много гидратовъ).

Независимо отъ другихъ факторовъ, однимъ увеличеніемъ скорости конденсаціи молекулъ въ кристаллы всегда можно получить стекло, но для этого надо брать очень малыя количества растворовъ (напр. слой между покровными стеклами) и вообще доводить охлажденіе до максимальной скорости.

Примѣръ $AgNO_3$ ясно показываетъ, что однимъ быстрымъ охлажденіемъ можно получить очень высоко-дисперсныя системы и что студни и стекла состоятъ изъ мельчайшихъ кристаллическихъ элементовъ, ибо стоитъ только нагрѣть мутное стекло $AgNO_3$ и мельчайшіе частицы его составляющія, выростутъ въ ясные кристаллы.

Что кристаллы, путемъ быстрой конденсаціи, можно сдѣлать столь малыми, что ихъ мы не видимъ, доказываетъ ясно моя работа съ І. Б. Каганомъ, краткое сообщеніе о которой напечатано въ настоящемъ журналѣ.

E. Одновременное существованіе въ растворѣ нѣсколькихъ родовъ молекулъ весьма облегчаетъ полученіе стекла или студня, особенно, если эти молекулы близки по составу. Это ясно выступаетъ изъ примѣровъ, приведенныхъ въ таблицѣ. При быстромъ охлажденіи, какъ уже давно замѣчено (напр. Леманъ, Оствальдъ) возникаютъ неустойчивыя формы, которыя лишь медленно переходятъ въ устойчивыя.

При столь быстромъ охлажденіи, которое примѣнялъ я, затвердѣвающіе въ стекло растворы, представляютъ смѣси различно гидратизированныхъ молекулъ, которыя мѣшаютъ другъ другу соединиться въ сколь-нибудь крупные кристаллики.

F. Вліяніе молекулярнаго вѣса весьма сильно сказывается на легкости полученія студней при быстромъ охлажденіи.

Напримѣръ, $Na_1\ Mn\ (CNS)_6\ 12H_2O$ имѣетъ молекулярный вѣсъ болѣе 700, если не считаться съ возможностью ассоціаціи.

Соотвѣтственно большому молекулярному вѣсу и большой растворимости, растворы двойныхъ роданистыхъ солей густы при комнатной температурѣ какъ смолы и выдѣляютъ крупные кристаллы только при весьма медленномъ испареніи (недѣли и мѣсяца); при сколь-нибудь быстромъ охлажденіи образуются стекла и студни.

Другимъ примѣромъ являются $Al_2(SO_4)_3\ 27H_2O$, который образуется при низкихъ температурахъ; здѣсь, если не допускать ассоціаціи, молекулярный вѣсъ превышаетъ 800, соотвѣтственно этому получается прекрасное стекло, хотя растворимость $Al_2(SO_4)_3$, не особенно велика.

Наконецъ, самый интересный примѣръ представляетъ $Fe_2\ Cl_6$.

Онъ интересенъ въ двухъ отношеніяхъ.

Во первыхъ, быстрая перемѣна цвѣта при температурѣ жидкаго воздуха ясно показываетъ, что молекулярныя перестроенія при весьма низкихъ температурахъ идутъ съ весьма большой скоростью и замедленіе химическихъ реакцій при низкихъ температурахъ вызывается уменьшеніемъ степени дисперсности жидкихъ системъ, которая падаетъ до дисперсоидной степени дисперсности, отчего и происходитъ замедленіе встрѣчъ частицъ, а слѣдовательно и скорости реакціи.

Можно утверждать, что достаточно низкая температура приближаетъ всѣ жидкости къ коллоидному состоянію.

Вообще, какъ я уже не разъ писалъ, (см. напр. Kolloid-Zeitschrif) чѣмъ ниже температура, тѣмъ больше интенсивность молекулярныхъ силъ: кристаллизаціонныхъ, гидратаціонныхъ, или, общнѣе, конденсирующихъ силъ.

Обратно, чѣмъ выше температура, тѣмъ меньше интенсивность молекулярныхъ силъ, но зато больше тепловое движеніе молекулъ и связанныя съ усиленіемъ послѣдняго диспергирующія вліянія [2]).

Поэтому, если мы почти мгновенно охладимъ жидкость до температуры напр. на 100° ниже ея температуры затвердѣванія, то, несмотря на уменьшеніе теплового движенія молекулъ, сосѣднія молекулы, лежащія въ сферѣ дѣйствія другъ друга,

[1]) Перечень изученныхъ солей см. Kolloid-Zeitschrift, 6. «Ueber kolloides Eis» 1910.

[2]) Соотношенію конденсирующихъ и диспергирующихъ вліяній я посвятилъ отдѣльную статью, которая скоро появится въ "Kolloidchemische Beihefte".

соединятся всетаки почти мгновенно въ безчисленное множество мельчайшихъ кристалликовъ.

Эти же послѣдніе будутъ перестраиваться въ болѣе крупные при столь низкой температурѣ очень медленно, ибо они соприкасаются другъ съ другомъ лишь относительно немногими поверхностными молекулами.

Стекло есть пористое тѣло и эти поры больше сферы молекулярнаго дѣйствія, поэтому то плотность стекла меньше плотности кристалла того же вещества [1]).

Кристаллики, составляющіе стекло, благодаря, большой по сравненію съ молекулами величины малоподвижны; но какъ скоро, температура повысится, они станутъ двигаться живѣе, большее число поверхностныхъ молекулъ будетъ приходить во взаимодѣйствіе въ единицу времени и произойдетъ такъ назыв. „раскристаллизація“ стекла.

Во вторыхъ, измѣненіе цвѣта раствора хлорнаго желѣза ясно указываетъ на усиленіе гидратаціи. [2])

Въ виду сильнаго измѣненія цвѣта надо предположить значительное усиленіе гидратаціи: если положить, что образуется $Fe_2\ Cl_6\ 24\ H_2O$, то молекулярный вѣсъ, если не считаться съ ассоціаціей, будетъ уже болѣе 750.

Соотвѣтственно этому опять-таки легко образуется стеклообразный студень.

G. Итакъ, надо прійти къ заключенію, что всѣ три разобранные выше фактора вліяютъ на процессъ застудненія.

При обычныхъ же охлажденіяхъ, сильнѣе всего препятствуютъ возникновенію крупныхъ кристалловъ: высокій молекулярный вѣсъ и присутствіе въ растворѣ нѣсколькихъ, близкихъ по химическимъ и физическимъ свойствамъ, веществъ.

Типичными примѣрами могутъ служить водные растворы агара и желатины.

Задача науки, по моему мнѣнію, заключается въ приведеніи сложныхъ явленій къ простымъ и намъ хорошо знакомымъ, поэтому я и считалъ необходимымъ свести явленія застудненія органическихъ коллоидовъ къ явленіямъ кристаллизаціи [1]).

Въ заключеніе я хочу еще обратить вниманіе на то, что при такъ называемомъ „высаливаніи“ органическихъ коллоидовъ, гидратаціонная способность прибавляемой соли играетъ извѣстную роль, ибо, по крайней мѣрѣ при достаточно большой концентраціи, должна происходить борьба между молекулами соли и коллоида за обладаніе гидратной водой.

12 Ноября 1910 г.

---

[1]) Молекулярно дисперсныя стекла получаются при быстромъ охлажденіи смѣси нѣсколькихъ родовъ молекулъ.

[2]) Для $Mn(CNS)_2$ (см. таблицу) тоже замѣчается измѣненіе цвѣта, поэтому надо считать, что образуется болѣе водный гидратъ, чѣмъ $Mn(CNS)_2\ 4\ H_2O$.

[1]) См. мои статьи въ «Kolloid-Zeitschrift».