10. Къ вопросу о природѣ дисперсныхъ системъ.

П. П. Фонъ-Веймарна.

(Доложено 13 декабря 1910 г.).

§ 1. О трехъ типахъ дисперсныхъ системъ.

Въ этой статьѣ будутъ разсмотрѣны только дисперсныя системы:

a. Жидкость + Твердое.

b. Жидкость + Жидкость,

причемъ, въ виду тождества характеристикъ тѣхъ трехъ типовъ на которые распадаются классы *a* и *b*, я ограничусь болѣе подробнымъ разборомъ типовъ класса *a*.

Прежде всего замѣчу, что подраздѣленіе на три типа имѣетъ мѣсто для дисперсныхъ системъ не только классовъ *a* и *b*, но и для всѣхъ остальныхъ классовъ систематики Во. Оствальда.

Первый типъ характеризуется прогрессивнымъ уменьшеніемъ степени дисперсности дисперсной фазы.

Этотъ типъ для класса *a* осуществляется при помощи соотвѣтственныхъ направленій процесса кристаллизаціи, а для класса *b*—процесса разслаиванія жидкости.

Соотвѣтственно общіе способы полученія дисперсныхъ системъ названныхъ типовъ можно назвать: методъ кристаллизаціи (Kristallisationsmethode) и методъ разслаиванія (Entmischungs methode).

Съ точки зрѣнія ученія о поверхностной энергіи, первый типъ характеризуется наличностью поверхностной энергіи перваго рода (Вольфгангъ Оствальдъ) и медленнымъ превращеніемъ ее въ другія формы энергіи, преимущественно теплоту.

Дисперсныя системы этого типа отнюдь не представляютъ равновѣсныхъ системъ; ихъ характерной особенностью является именно измѣненіе во времени, заключающееся въ прогрессивномъ уменьшеніи степени дисперсности.

Если такой процессъ тянется долго, то это объясняется либо малой растворимостью дисперсной фазы, либо малымъ коэффиціентомъ диффузіи (безразлично, происходитъ-ли послѣднее вслѣдствіе большой вязкости дисперсіонной среды, или большого молекулярнаго вѣса „истинно“ растворенной части вещества), либо совокупностью обѣихъ причинъ (т. е. малой растворимости и малаго коэффиціента диффузіи); наконецъ, замедленіе можетъ происходить, вслѣдствіе малыхъ скоростей химическихъ превращеній, обусловливающихъ раствореніе, или кристаллизацію. Поэтому, здѣсь не можетъ быть и рѣчи о равновѣсіи между дисперсной фазой и дисперсіонной средой.

Наоборотъ, можно только говорить о сильно заторможенныхъ процессахъ перекристаллизаціи и роста капель, или, общнѣе, о сильно заторможенномъ превращеніи энергіи поверхности перваго рода въ другія формы энергіи.

Второй типъ характеризуется прогрессивнымъ увеличеніемъ степени дисперсности дисперсной фазы.

Для классовъ *a* и *b* этотъ типъ осуществляется методомъ растворенія.

Съ точки зрѣнія ученія о поверхностной энергіи, этотъ типъ характеризуется наличностью поверхностной энергіи, второго рода (Вольфгангъ Оствальдъ) [1]), стремящейся не къ уменьшенію, а къ увеличенію поверхности.

Для этого типа, какъ и для перваго не можетъ быть рѣчи о равновѣсіи, ибо имѣется дѣло съ сильно заторможеннымъ процессомъ растворенія, или, общнѣе, съ сильно заторможеннымъ возрастаніемъ поверхности.

Если процессъ идетъ иногда съ практически исчезающей малой скоростью, то причины этого тѣже, что и указанныя при случаѣ первомъ.

Оба первые типа, въ случаѣ подвижной дисперсіонной среды и малаго молекулярнаго вѣса вещества дисперсной фазы и отсутствія медленныхъ химическихъ превращеній въ растворѣ требуютъ для

---

[1]) Grundriss der Kolloidchemie 128 (1909).

своего долгаго существованія, напр. въ видѣ коллоидныхъ растворовъ, малой растворимости дисперсной фазы въ выбранной дисперсіонной средѣ.

Примѣрами типовъ I и II класса *a* могутъ служить коллоидный растворъ Ba SO_4 въ спирту [1]) при малой концентраціи дисперсной фазы (типъ 1) и коллоидный растворъ теллура въ водѣ, полученный медленнымъ растворѐніемъ осадка теллура въ присутствіи KOH и кислорода воздуха (типъ II) [2]).

Типы I и II могутъ отчасти складываться другъ съ другомъ и это встрѣчается на практикѣ нерѣдко; этотъ и другіе смѣшанные типы разсматриваются ниже.

Достойны особаго разсмотрѣнія такіе случаи типовъ I и II, когда скоростью роста, или растворенія управляетъ темпъ химическихъ процессовъ, вызывающихъ ростъ, или растворѐніе.

Надо всегда имѣть въ виду, что только для дисперсныхъ системъ чрезвычайно высокой (близкой къ молекулярной) степени дисперсности можно прилагать кинетическія толкованія о вѣроятности взаимныхъ столкновеній частицъ, которыми мы пользуемся въ кинетикѣ однородныхъ системъ [3]).

Поэтому, я въ своей конденсаціонной теоріи [4]) и разбилъ на двѣ стадіи процессъ возникновенія дисперсныхъ системъ.

Только къ первой стадіи можно прилагать воззрѣнія кинетики гомогенныхъ системъ, ко второй же прилагаются законы кинетики неоднородныхъ системъ.

Зная [5]), что скорость химической реакціи можно выразить.

$$\text{Скорость реакціи} = \frac{\text{химической силѣ}}{\text{химическое сопротивленіе}},$$

я (сдѣлавъ простѣйшія [6]) предположенія, что конденсаціонная сила прямо пропорціональна [6]) абсолютному пересыщенію, а конденсаціонное сопротивленіе прямо пропорціонально [6]) растворимости) далъ для скорости конденсаціи [6]) въ первый моментъ первой стадіи конденсаціи слѣдующее выраженіе:

$$W = K.\frac{Q-L}{L} \quad (1)$$

Во второй же стадіи, когда столкновеніями дисперсныхъ частицъ можно пренебречь, скорость ихъ роста выразится извѣстной формулой кинетики неоднородныхъ системъ (см. Нернстъ l. c.).

$$V = \frac{D}{\delta}.O.(C-l), \quad (2)$$

гдѣ l есть функція степени дисперсности.

Такъ какъ не представляетъ труда дать такія же выраженія (1) и (2) для метода растворенія полученія дисперсныхъ системъ, то я этого и небуду здѣсь дѣлать.

Когда процессъ кристаллизаціи, или разслаиванія, сопровождается химическимъ превращеніемъ въ однородной средѣ, идущимъ съ очень малой скоростью, напр. по схемѣ:

$$A.B = A + B,$$

причемъ выдѣляется въ видѣ дисперсной фазы только B, то очевидно диффундировать къ дисперснымъ частичкамъ и на нихъ отлагаться могутъ только образующіеся въ растворѣ молекулы вещества B; но такъ какъ, по условію, ихъ образуется въ единицу времени очень мало, то и скорость роста дисперсныхъ частичекъ будетъ мала.

Въ этомъ случаѣ, растворимость тѣла B можетъ быть очень велика и все-таки будутъ долго существовать дисперсныя системы.

Происходитъ это потому, что для процесса роста важна только концентрація (C_1) молекулъ тѣла B въ пересыщенномъ растворѣ и концентрація ихъ (l_1) въ насыщенномъ растворѣ.

Такъ какъ C_1 и l_1 составляютъ, по условію, лишь небольшую часть концентраціи C и l, которыя представляютъ общія концентраціи растворѐнаго вещества B, не учитывающія скорости образованій B изъ AB въ растворѣ,—то

$$V_1 = \frac{D}{\delta}.O.(C_1 - l_1) \text{ очевидно меньше } V.$$

Въ такихъ случаяхъ получается впечатлѣніе, что растворѐніе и кристаллизація выражаются формулами кинетики однородныхъ системъ и не управляются диффузіей.

Это впечатлѣніе получается, какъ ясно изъ предыдущаго, потому что не имѣется въ растворѣ въ каждый данный моментъ такого числа готовыхъ молекулъ, которое могло-бы переноситься путемъ диффузіи, а образуется меньшее число молекулъ; это

---

[1]) П. П. фонъ Веймарнъ. „Къ ученію о состояніяхъ матеріи“ Koll-Zeitschr. **2** 330 (1908) Ibid **3** 303 (1908).

[2]) do „Теоріи полученія и устойчивости коллоидныхъ растворовъ“ Koll-Beihefte **1** 401 и слѣд. (1910).

[3]) Нернстъ Theoretische Chemie 6 Aufl 672 (1909)

[4]) См. напр. П. П. фонъ Веймарнъ Koll-Zeitschr. **6**. 181 (1910).

[5]) Нернстъ Theoretische Chemie 582 (1909)

[6]) [6]) [6]) Долженъ замѣтить, что мною сдѣланы простѣйшія, изъ другихъ, тоже возможныхъ, предположеній. Одной изъ очередныхъ задачъ ученія о дисперсныхъ системахъ обнаружить болѣе сложныя зависимости для W.

происходитъ вслѣдствіе химическаго превращенія того, или другого порядка, идущаго съ большой медленностью.

Отсюда понятно, что хотя наблюдаемая растворимость тѣла B и велика, но концентрація молекулъ тѣла B въ растворѣ въ каждый данный моментъ невелика, такимъ образомъ ясно; что такіе случаи сводятся къ случаямъ конденсаціи мало растворимыхъ тѣлъ.

Примѣръ долговременнаго существованія дисперсныхъ системъ хорошо растворимыхъ тѣлъ, я наблюдалъ на концентрированныхъ растворахъ роданистаго марганца и хромовыхъ (зеленыхъ) квасцовъ.

Въ первомъ случаѣ должно принять, что при кристаллизаціи совершается внутри раствора медленное превращеніе одного гидрата въ другой (кристаллизующійся); во второмъ случаѣ, процессъ имѣетъ болѣе сложный характеръ, который еще мною не выясненъ.

Подобное же наблюдается при кристаллизаціи $BaSO_4$ изъ крѣпкой H_2SO_4 при высокой температурѣ.

$$(BaSO_4 \cdot H_2SO_4 \lessgtr BaSO_4 + H_2SO_4).$$

Третій типъ классовъ a и b существенно отличается отъ первыхъ двухъ и представляетъ особый интересъ, хотя бы уже тѣмъ, что растворимость для устойчивости системы не имѣетъ существеннаго значенія.

Возникновеніе системъ третьяго типа имѣетъ мѣсто вблизи точекъ перехода изъ однофазной системы въ двухфазную.

Примѣромъ этого типа для класса b служатъ дисперсныя системы вблизи критической точки [1]).

Въ ней, вслѣдствіе неоднообразія различныхъ пунктовъ системы, въ нѣкоторыхъ изъ нихъ возникаютъ капли, въ другихъ, наоборотъ, исчезаютъ.

Должна существовать такая температурная область, въ которой эти взаимно-противоположные процессы не въ силахъ перевести всю дисперсную фазу, ни въ истинно растворенное, ни въ грубодисперсное состояніе.

Изъ этого понятно, что съ повышеніемъ температуры, опалесценція такой системы должна убывать и наоборотъ.

Съ точки зрѣнія ученія о поверхностной энергіи въ системахъ третьяго типа происходитъ безплодная борьба поверхностныхъ энергій обоихъ родовъ.

Третій типъ класса *a*, на необходимость существованія котораго я давно указывалъ [2]) до сихъ поръ не былъ замѣченъ и понятно почему.

Причиной этого является легкость образованія пересыщенныхъ растворовъ (жидкость + твердое).

Во всякомъ случаѣ, возникновеніе третьяго типа надо было ожидать въ области близкихъ къ насыщенію и очень слабо пересыщенныхъ растворовъ трудно растворимыхъ тѣлъ, ибо пересыщенные растворы хорошо растворимыхъ и не высокомолекулярныхъ тѣлъ съ появленіемъ, вслѣдствіе неоднообразія мельчайшей кристаллической частички очень быстро отлагаютъ на ней избытокъ растворяннаго существа.

Наблюденія же въ области близкихъ къ насыщенію очень слабо пересыщенныхъ растворовъ трудно растворимыхъ тѣлъ затруднены другой причиной; именно, благодаря ничтожному количеству вещества въ растворѣ, возникновенія III типа дисперсныхъ системъ не можетъ сказаться замѣтной опалесценціей раствора.

Для тѣлъ же высокомолекулярныхъ и хорошо растворимыхъ, возникновеніе III-го типа дисперсныхъ системъ должно быть замѣтно.

Весьма вѣроятно, что Тиндалевскій феноменъ, свойственный концентрированнымъ растворамъ такихъ тѣлъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ указываетъ на верхнюю часть области III типа дисперсныхъ системъ.

Наконецъ, надо ждать осуществленія III типа класса *a* въ такихъ переходныхъ точкахъ, въ которыхъ область устойчивыхъ пересыщеній очень мала.

Напр., это можно ждать для переходныхъ точекъ, лежащихъ при очень высокихъ температурахъ.

Въ этомъ предположеніи, я теперь и изучаю процессъ кристаллизаціи $Ba\,SO_4$ изъ концентрированной сѣрной кислоты при температурѣ около 150—170°, при этой кристаллизаціи совершается процессъ диссоціаціи.

$$Ba\,SO_4\,H_2\,SO_4 \lessgtr Ba\,SO_4 + H_2\,SO_4$$

III типъ дисперсныхъ системъ имѣетъ столь же общій характеръ, что и I и II типы, ибо при всякомъ возникновеніи, или исчезновеніи фазы, должна происходить видимая, или невидимая борьба между растворителемъ и растореннымъ веществомъ, возникающая вслѣдствіе постоянныхъ неоднообразій всѣхъ реально существующихъ системъ.

---

[1]) П. П. Ф. Веймарнъ. «Къ ученію о состояніяхъ матеріи» Koll-Zeitschr. **2**, 236 (1908). Теорія переходныхъ явленій между коллоидными и истинными растворами. Koll-Zeitschr. **8**. Heft 1 (1910).

[2]) Koll-Zeitschr. **2** 208 (1908) **8**. 30 (1910).

Задача изслѣдователя коллоидовъ состоитъ лишь въ томъ, чтобы сумѣть сдѣлать такую борьбу удобной для наблюденія и изученія; вѣдь типы I и II также сопровождаютъ буквально всякій процессъ роста и растворенія, но на этотъ несомнѣнный фактъ не обращали вниманія до тѣхъ поръ, пока не сумѣли, дисперсныя системы, ускользающія отъ наблюденія, созданіемъ подходящихъ условій, перевести въ удобныя для воспріятія нашими органами чувствъ.

§ 2. О смѣшанныхъ типахъ дисперсныхъ системъ.

Если мы имѣемъ, напр. суспензію, или суспензоидъ, масса дисперсной фазы котораго M, а поверхность S, то, въ зависимости отъ того, увеличивается-ли, или уменьшается его степень дисперсности,

$$D = \frac{S}{M}$$

мы можемъ сказать, къ первому, или второму типу относится разсматриваемая дисперсная система.

Если мы условимся считать за дисперсную фазу также и истинно растворенную (молекулярно-дисперсную) часть вещества, независимо отъ того, остаются ли въ растворѣ молекулы этого вещества какъ таковыя, или расщепляются на іоны, или, наконецъ, соединяются съ растворителемъ, или въ немъ находящимися веществами въ сложныя молекулы, то мы не испытаемъ никакихъ трудностей при устанавливаніи принадлежности данной дисперсной системы къ тому или другому типу.

Если наблюденія во времени даютъ рядъ [1])

$$\frac{St_0}{M} > \frac{St_1}{M} > \frac{St_2}{M} > \ldots\ldots > \frac{St_n}{M},$$

то мы имѣемъ первый типъ; если же

$$\frac{St_0}{M} < \frac{St_1}{M} < \frac{St_2}{M} < \ldots\ldots < \frac{St_n}{M}$$

то передъ нами второй типъ [2]).

Если же мы имѣемъ III типъ, напр. въ области вблизи точки перехода, или въ области критической точки, то число дисперсныхъ частицъ, исчезающихъ въ нѣкоторыхъ мѣстахъ дисперсіонной среды должно строго компенсироваться числомъ дисперсныхъ частицъ, появляющихся въ другихъ мѣстахъ.

Общая масса дисперсной фазы и степень ея дисперсности, въ виду компенсирующаго характера разсматриваемаго колебательнаго равновѣсія, въ каждый данный моментъ постоянна, а потому имѣемъ:

$$\frac{St_0}{M} = \frac{St_1}{M} = \frac{St_2}{M} = \ldots\ldots = \frac{St_n}{M}$$

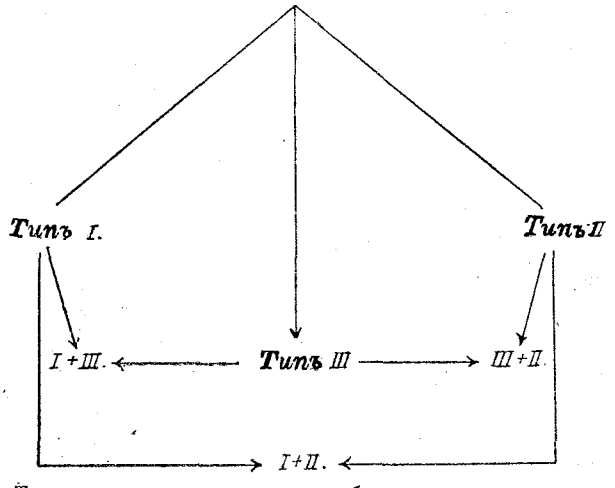
Въ нѣкоторомъ удаленіи вверхъ, или внизъ отъ области такого колебательнаго равновѣсія, мы имѣемъ системы смѣшанныхъ типовъ: ниже этой точки—III+I, выше—III+II.

Подобно тому, какъ могутъ накладываться другъ на друга типъ III съ I и II, также складываются вмѣстѣ типы I и II.

Напр., если осуществить вышеупомянутую реакцію полученія Te (см. выше) въ водѣ въ концентраціи нѣсколько большей, чѣмъ та, при которой можетъ наступить полное раствореніе дисперсной фазы, то часть ея со временемъ выдѣлится въ осадокъ.

Такой смѣшанный типъ, обозначимъ символами I+II. Сопоставимъ теперь всѣ эти типы вмѣстѣ въ формѣ схемы.

Классъ *a*. (Жидкость+Твердое).



Точно такая же схема могла бы служить, конечно, и для характеристики класса *b*.

§ 3. Третій типъ дисперсныхъ системъ обнимаетъ все истинно растворенное состояніе.

Первый, второй и смѣшанные типы, какъ ясно изъ § 1—§ 2, суть системы по существу, неравновѣсныя.

Третій же типъ характеризуется общимъ признакомъ состояній равновѣсія, ибо, какъ всѣмъ из-

---

[1]) Любая кристаллизація изъ раствора подчиняется этому правилу, ибо при этомъ всегда, извѣстная масса вещества первоначально находящаяся въ молекулярномъ раздѣленіи, уменьшаетъ во времени степень дисперсности.

[2]) Любое раствореніе кристалловъ подчиняется этому правилу; если кристаллы, растворяясь не доходятъ до молекулярной величины, а даютъ крупные комплексы молекулъ, которые дальше не измѣняются во времени (см. § 3) [здѣсь надо не упускать изъ виду, что измѣненія могутъ быть необычайно медленными], то имѣемъ ассоціированный истинный растворъ (солютоидъ).

вѣстно состояніе равновѣсія состоитъ въ томъ, что превращеніе въ одномъ направленіи въ каждый моментъ компенсируется превращеніемъ въ обратномъ направленіи.

Такой характеръ равновѣсія присущъ, конечно, и всѣмъ истиннымъ растворамъ: равновѣсіе между электролитически диссоціированной и недиссоціированной частью, между различными соединеніями въ растворѣ и т. п. имѣютъ одинъ и тотъ же кинетическій характеръ.

Итакъ, для истинныхъ растворовъ имѣемъ, что въ каждый данный моментъ общая степень дисперсности одна и таже

$$\frac{St_0}{M} = \frac{St_1}{M} = \frac{St_2}{M} = \ldots \frac{St_n}{M}$$

при этомъ должно быть совершенно безразлично, видимъ-ли мы отдѣльныя частички, или нѣтъ: послѣднее вѣдь исключительно зависитъ отъ нашихъ средствъ изслѣдованія.

Но по самой природѣ кинетическихъ взаимодѣйствій нельзя ожидать, чтобы упомянутое равновѣсіе могло имѣть мѣсто съ большими частичками, ибо оно требовало единовременнаго столкновенія большого числа молекулъ, что невѣроятно [1]).

Итакъ, истинные растворы суть дисперсныя системы, находящіяся въ состояніи установившагося (кинетическаго) [2]) равновѣсія.

Это равновѣсіе можно характеризовать также какъ подвижное равновѣсіе между диспергирующей и аггрегирующей силами, или энергіями (Энергіи поверхности 1-го и 2-города по Вольфгангу Оствальду).

Подобно тому, какъ типы I и II характеризуются, помимо своихъ начальныхъ степеней дисперсностей, скоростями измѣненія этихъ дисперсностей, типъ III характеризуется скоростью прямого и обратнаго измѣненія дисперсности при состояніи равновѣсія.

Для I и II типовъ, указанныя скорости опредѣляются по правиламъ кинетики неоднородныхъ системъ, скорость же III по правиламъ кинетики однородныхъ системъ.

Возможность опредѣленія скоростей реакціи (прямой и обратно) для системъ, находящихся въ состояніи равновѣсія показано В. Нернстомъ (см. его учебникъ теоретической химіи).

Изъ сказаннаго ясно, что дисперсная система характеризуется не только аггрегатнымъ состояніемъ дисперсной фазы и ея степенью дисперсности, но скоростью и направленіемъ измѣненія дисперсности.

Если мы обозначимъ знакомъ — увеличеніе степени дисперсности, знакомъ + уменьшеніе, то для колебательнаго равновѣсія получимъ символъ $\pm$.

Такими символами можно удобно пользоваться въ систематикѣ дисперсныхъ системъ.

Очевидно, если мы говоримъ о скорости и направленіи измѣненій дисперсности, то мы можемъ говорить о неправленіяхъ и величинѣ диспергирующей (или аггрегирующей) силы.

На основаніи этого, всякую дисперсную систему можно охарактеризовать: 1. Величиной и знакомъ диспергирующей (или аггрегирующей) силы, 2. Степенью дисперсности въ данный моментъ 3. Аггрегатнымъ состояніемъ дисперсной фазы. 4. Степенью загрязненія (адсорбція) поверхности дисперсной фазы [3]).

На этомъ я закончу выясненіе природы дисперсныхъ системъ, хотя мною далеко не исчерпаны всѣ слѣдствія и выводы изъ кратко изложенныхъ на предшествующихъ страницахъ основныхъ соображеній.

Въ статьѣ, которая скоро появится въ Kolloidchemische Beihefte, я остановлюсь вновь на этихъ, весьма важныхъ для познанія природы дисперсныхъ образованій, вопросахъ съ необходимой для ихъ полнаго освѣщенія подробностью.

---

[1]) Можно еще теоретически предположить существованіе высокомолекулярной неоднородной системы, въ которой на поверхности дисперсныхъ частицъ равной величины господствуетъ равновѣсіе; но такая система не реальна, она была бы неустойчива въ чисто механическомъ смыслѣ.

[2]) Другого и не бываетъ.

[3]) Какъ извѣстно, поверхности тѣлъ (жидкихъ и твердыхъ), адсорбируютъ изъ окружающей среды вещества, находящіяся въ ней въ молекулярной степени дисперсности; при обычныхъ величинахъ поверхности такая адсорбція, въ виду малаго абсолютнаго количества адсорбированнаго вещества, съ трудомъ обнаруживается; но при томъ колоссальномъ развитіи поверхности, которое имѣетъ мѣсто для коллоидныхъ растворовъ, адсорбція обнаруживается съ полной отчетливостью; поэтому то степенью адсорбціи также характеризуются дисперсныя системы.

15 Ноября 1910 г.