

Г. Р. КРОЙТ

# КОЛЛОИДЫ

H. R. KRUYT

# COLLOIDS

A Textbook

Translated from the Manuscript  
by H. S. van KLOOSTER

Second Edition

Revised and Enlarged

NEW YORK: JOHN WILEY & SONS, INC.  
LONDON: CHAPMAN & HALL, LIM. 1930

Г. Р. КРОЙТ

# КОЛЛОИДЫ

Перевод О. С. МОЛЧАНОВОЙ  
Под редакцией проф. В. Н. КРЕСТИНСКОЙ

Издание 3-е

Утверждено в качестве учебника Комитетом по техническому образованию при ЦИК СССР для втузов и Наркомпросом РСФСР для государственных университетов

ОНТИ — ХИМТЕОРЕТ — 1936  
ЛЕНИНГРАД

<https://www.twirpx.org> & <http://chemistry-chemists.com>

## ***ХЛ-11-5-2***

---

**Книга представляет учебник, знакомящий начинающего с общими положениями коллоидной химии. Книга отличается краткостью, сжатостью и точностью изложения. Рассчитана на студентов вузов и втузов, в которых преподаванию коллоидной химии уделен особый курс.**



## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Первое издание книги Кройта «Коллоиды» появилось в 1927 г. на английском языке и представляло перевод с голландской рукописи, помеченной 1926 г. (Утрехт, лаборатория Вант-Гоффа).

Автор рассматривает свою книгу как учебник; этим определяется содержание, характер изложения и объем книги.

Кройт ставит своей задачей познакомить учащихся с основными положениями коллоидной химии и выработать у них определенный подход к пониманию коллоидных процессов.

Являясь сторонником так называемой «физической» точки зрения на коллоидные явления, Кройт последовательно проводит эту точку зрения через всю свою книгу, уделяя большое внимание роли поверхностных явлений — заряду частички и ее двойному электрическому слою. Это выдержанное под одним определенным углом освещение вопросов коллоидной химии делает изложение очень отчетливым и облегчает учащимся самостоятельную работу над книгой; однако, при этом создается некоторая односторонность в подходе к коллоидным явлениям. Поэтому преподаватель, ведущий курс коллоидной химии и выбравший в качестве руководства книгу Кройта, должен на лекциях больше остановить внимание учащихся на так называемой «химической» точке зрения на коллоидную частичку и коллоидные процессы, чем это делает в своей книге Кройт. Надо, чтобы учащийся понял своеобразие каждой точки зрения и тесную взаимную связь, существующую между физической и химической сторонами коллоидных явлений.

При современном состоянии учения о строении материи все больше обнаруживается относительность различия между «физической» и «химической» точками зрения, однако, необходимо иметь в виду, что своеобразие химических свойств элементов и их соединений, с которыми знакомит нас химия, не передается полностью современными теориями строения материи. Поэтому было бы нецелесообразно ограничиться рассмотрением только одной физической стороны коллоидных процессов и не использовать того богатого материала, который дает в этом отношении химия, помогающая понять всю пестроту свойств и поведения различных коллоидных систем.

Включая в свою книгу все наиболее существенные вопросы коллоидной химии, Кройт ограничивается при изложении кан-

дого из них самым важным и необходимым, — благодаря этому достигнута ценная для учебника краткость.

Настоящий перевод сделан со второго издания (1930 г.) английского перевода.

Общий план и характер изложения остались в новом издании теми же, что и в первом издании. Автором внесен ряд дополнений и изменений, так как за истекшие годы появились новые интересные исследования, с которыми необходимо познакомить учащихся; вместе с тем, в связи с развитием коллоидной химии изменялись и взгляды самого автора на некоторые вопросы, что также нашло свое отражение в новом издании книги.

Во втором издании автор попрежнему удерживается от помещения целого ряда новых исследований, не желая заметно увеличивать объем книги.

Несомненные достоинства книги Кройта и возможность использовать ее в качестве учебника сделали желательным появление ее на русском языке, несмотря на сравнительно большое количество как оригинальной, так и переводной литературы по коллоидной химии, появившейся за последнее время.

---

## ЧАСТЬ I

### ОБЩЕЕ ВВЕДЕНИЕ

#### ГЛАВА I

### Предварительный обзор коллоидных систем

**1. Коллоидные системы. Дисперсность.** Теоретическая разработка области разбавленных растворов, проведенная в течение 1880—90-х годов, привела к отчетливому пониманию таких систем, как раствор глюкозы и раствор хлористого бария. Работа Вант-Гоффа (van't Hoff), Рауля (Raoult) и др., изучавших осмотические явления, а именно: понижение температуры замерзания, повышение температур кипения, осмотическое давление и т. п., указали пути для определения молекулярного веса растворенных веществ. Работы же Гитторфа, Кольрауша, Аррениуса и В. Оствальда (Hittorf, Kohlrausch, Arrhenius, W. Ostwald), а за последние годы теории Дебая и Гюккеля (Debye, Hückel) привели к признанию образования в растворах ионов. Развитые вышеупомянутыми исследователями представления понятны только при допущении распада растворенного вещества на молекулы и ионы. Измерение вышеупомянутых величин является по существу определением молекулярного веса, а величина его дает возможность обнаружить наличие диссоциации или ассоциации, которые могут иметь место для данного растворенного вещества в данном растворителе.

Пользуясь другой номенклатурой, значение которой само собой понятно, можно сказать, что глюкоза в растворе — м о л е к у л я р н о - д и с п е р с н а, а хлористый барий и о н н о - и отчасти м о л е к у л я р н о - д и с п е р с е н, поскольку остаются в растворе недиссоциированные молекулы.

Много споров возбудил вопрос: находятся ли в растворе молекулы и ионы как таковые или они связаны с молекулами растворителя (г и д р а т а ц и я или с о л ь в а т а ц и я). Исчерпывающего ответа на этот вопрос не получено до сих пор, имеется, однако, много указаний на существование сольватации.

Существенно то, что глюкоза и хлористый барий переходят в раствор тотчас же после внесения их в воду и непродолжительного размешивания. Состояние молекулярной дисперсности достигается самопроизвольно; следовательно, свободная энергия

системы вода + твердое вещество больше, чем свободная энергия молекулярно-дисперсной системы.

Сравнивая так называемые к о л л о и д н ы е растворы с двумя предыдущими, мы замечаем следующее: при пропускании сероводорода через раствор трехокси мышьяка получается жидкость желтого цвета, содержащая трехсернистый мышьяк, и по внешнему виду гомогенная (об этом будет речь впереди). Если же поместить в воду тонкоизмельченный порошок аурипигмента, то он не переходит в раствор даже после много-часового перемешивания; отсюда очевидно, что свободная энергия системы вода + твердый сернистый мышьяк меньше, чем свободная энергия гомогенной системы из тех же компонентов.

То же самое можно сказать о поведении таких веществ, как агар-агар. Нити агар-агара самопроизвольно не растворяются в воде даже при  $50^{\circ}$ . Если же повысить температуру до  $90^{\circ}$ , то получается система внешне гомогенная и не теряющая устойчивости при охлаждении до  $40^{\circ}$  (при еще более низких температурах происходит образование геля — особый процесс, который пока не будет рассматриваться).

Итак, обе эти системы не образуются самопроизвольно, а могут быть получены только обходным путем. Крайне интересно то, что в таких коллоидных системах не замечается никаких осмотических явлений. Если у них и существуют осмотическое давление, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения, то величины их так мало отличаются от нуля, что не создается уверенности в их реальности.

Сравнение истинных растворов глюкозы и хлористого бария с коллоидными растворами сернистого мышьяка и агар-агара приводит к предположению, что последние в коллоидном растворе находятся в состоянии более грубого измельчения, чем первые, распадающиеся в растворе до молекул и ионов. В следующих разделах будет проводиться дальнейшее сравнение двух типов растворов с целью выяснения подтверждается ли это предположение.

Вещество, находящееся в истинном растворе, может быть полностью или частично осаждено соответствующими реагентами. Если прибавить фенилгидразина к раствору глюкозы, то выпадает в осадок трудно растворимый гидразон. Чтоб осадить ион  $Ba^{++}$ , к раствору  $BaCl_2$  приливают  $MgSO_4$ , и в осадок выпадает  $BaSO_4$ . В этих случаях существуют простые стехиометрические отношения между количествами реагирующих веществ.

Прибавляя  $MgSO_4$  к коллоидному раствору сернистого мышьяка, мы находим, что достаточно минимальных количеств — около миллимоля на литр, — чтобы осадить сернистый мышьяк; тогда как для осаждения чрезвычайно малого количества агар-агара нужна концентрация сернокислого магния — около одного моля на литр. В обоих случаях отсутствуют стехиометрические отно-

шения между количествами реагирующих веществ; следовательно, мы имеем дело с явлением, совершенно отличным от осаждения молекулярно- и ионно-дисперсных систем.

Предположив, что в коллоидных растворах растворенное вещество состоит из более крупных агрегатов, чем молекулы, естественно ожидать, что молекулы прибавленного сернокислого магния будут реагировать только с поверхностными молекулами коллоидных частиц, и, следовательно, не может существовать простых стехиометрических отношений между прибавленным веществом, расщепленным на молекулы (или ионы), и коллоидными частицами, реагирующими лишь частью своих молекул.

Таким образом различные факты подтверждают наше предположение, что коллоидные растворы отличаются от истинных более грубым измельчением. Однако, установление этого факта было задержано надолго вследствие того, что микроскоп не обнаруживал гетерогенности коллоидных растворов, и даже самая плотная бумага не задерживала никаких следов осадка при их фильтровании.

Коллоидные растворы, представляющиеся гомогенными при рассматривании их в микроскоп, нередко являются мутными для невооруженного глаза, если их рассматривать в отраженном свете (смотреть в направлении, перпендикулярном к направлению луча света); если же их наблюдать в проходящем свете, то они совершенно прозрачны. А так как в микроскопе мы рассматриваем коллоидный раствор тоже в проходящем свете, то и не обнаруживаем в нем никакой мути. Итак, коллоидные системы рассеивают свет, в истинных же растворах этого, как правило, не наблюдается. Свет, падающий на коллоидный раствор, частично отражается, частично проходит через него, — жидкость кажется мутной.

Явление рассеивания света коллоидными растворами и туманами называется эффектом Тиндаля (см. главу 8, разд. 44). На этом явлении основано устройство ультрамикроскопа, оптического прибора, в котором тиндалевское свечение рассматривается в микроскоп. Опыты показали, что тиндалевский эффект вызывается рассеянием света диспергированными в жидкости частицами. В ультрамикроскопе можно наблюдать обособленно свет, рассеиваемый одной частицей, и таким образом установить присутствие отдельных частиц. Ультрамикроскоп подтверждает высказанное ранее предположение о сущности различия между истинными и коллоидными растворами. Описание ультрамикроскопа и разбор оптических явлений отнесен к главе 8.

Что касается упомянутого выше прохождения коллоидных растворов через фильтр, то надо указать, что между коллоидными и истинными растворами существует характерное различие:

вещества, находящиеся в истинном растворе, обычно проходят через нергаментную бумагу, коллоиды же задерживаются ею. Грэм (Graham) наблюдал это явление еще в 1861 г. Тогда же он установил, что вещества истинно растворенные быстро диффундируют, вещества же в коллоидном растворе почти совсем не обладают этим свойством. Как мы увидим далее (стр. 130), малая способность к диффузии веществ в коллоидном растворе тесно связана с тем, что они не так тонко раздроблены, как истинно растворенные вещества.

Ультрамикроскопические исследования показали, что растворенные вещества в зависимости от раздробления можно разбить на три группы: 1 — частицы, которые можно наблюдать в микроскоп, называются *м и к р о н а м и*; 2 — частицы, которые можно обнаружить только при помощи ультрамикроскопа, называются *у л ь т р а м и к р о н а м и*, или *с у б м и к р о н а м и*; 3 — частицы, которые невидимы в ультрамикроскоп, *а м и к р о н а м и*. Между этими тремя группами нельзя установить резких границ, так как видимость частицы зависит не только от ее величины. Тем не менее, в первом приближении можно сказать, что предел микроскопической видимости лежит около  $0,2 \mu$ , тогда как граница ультрамикроскопической видимости — около  $10 \mu\mu$  ( $1 \text{ мм} = 1000 \mu$ ;  $1 \mu = 1000 \mu\mu$ ;  $1 \mu\mu = 10 \text{ \AA}$  (онгстрем — Ångström)).

Все такие частицы находятся в состоянии оживленного движения. Это — так называемое броуновское движение (см. стр. 127 и сл.), тесно связанное с кинетической энергией молекул.

Суммируя все предыдущее, можно сказать, что в истинном растворе вещество раздроблено до молекул, в коллоидном же присутствуют частицы полимолекулярные.

Коллоидный раствор принято называть *з о л е м*; студнеобразные же массы — такие, какие получаются при застывании раствора желатины безвидимого разделения фаз, — называются *г е л я м и*. Их образование носит название *ж е л а т и н и р о в а н и я*. Процесс осаждения диспергированного вещества с отделением дисперсной фазы от дисперсионной среды (или дисперсионной фазы) получил название *к о а г у л я ц и и*. Иногда такой коллоидный осадок обозначают также термином *г е л ь*. Мы не рекомендуем употреблять этот термин в таком смысле.

Морфологически коллоидные растворы отличаются от истинных степенью дисперсности. При растворении мастики в спирту получается истинный раствор. Вливая его небольшими порциями в воду, получают коллоидный раствор мастики в воде, на что указывает немедленное появление эффекта Тиндала. Вода называется *д и с п е р с и о н н о й с р е д о й*, а мастика — *д и с п е р с н о й* (диспергированной) фазой. Английские ученые употребляют выражения *в н е ш н я я* и *в н у т р е н н я я* фаза

(external and internal phase), тогда как французы называют диспергированные частицы мицеллами или гранулами, (на стр. 96 будет указано различие между этими двумя терминами), а дисперсионную фазу — внешней средой или интермицеллярной жидкостью. Слово «мицелла» часто употребляется и в английских текстах.

До сих пор под дисперсионной средой мы подразумевали жидкость. Однако, существуют дисперсные системы, образованные иначе. Вольфг. Оствальд (Wo. Ostwald) указал, что вообще можно различать следующие дисперсные системы:

- |          |          |          |
|----------|----------|----------|
| 1. Г + Г | 4. Ж + Г | 7. Т + Г |
| 2. Г + Ж | 5. Ж + Ж | 8. Т + Ж |
| 3. Г + Т | 6. Ж + Т | 9. Т + Т |

По этой классификации Т обозначает твердое состояние, Ж — жидкое и Г — газообразное; первые буквы — дисперсионную среду, вторые — дисперсную фазу. Система 1 — смесь двух газов. Так как газы смешиваются свободно и образуют молекулярно-дисперсные системы, то система Г + Г выпадает из поля зрения коллоидной химии. Система 2 представляет то, что называется туманом: жидкие капельки, взвешенные в газе, например, в воздухе. Система 3 — дым: твердые частицы, распределенные в воздухе. Система 4 — пена, состоящая из пузырьков газа, отделенных друг от друга тонкими жидкими пленками. Система 5 — эмульсия: одна жидкость диспергирована в другой. Система 6 — суспензия. Система 7 — весьма редка. К ней относятся тонкие раздробленные газовые включения в некоторых минералах. Гели, состоящие из капелек жидкости, заключенных между твердыми оболочками, принадлежат к системе 8. Система 9 может быть представлена золотым (или рубиновым) стеклом. В этом случае мельчайшие золотые частицы диспергированы в твердой массе стекла.

Формально правильно было бы считать все эти дисперсные системы более или менее родственными, но развитие коллоидной химии показало тесную близость только между некоторыми из них, тогда как между остальными нет почти никакой связи. Коллоидная химия развивалась главным образом в направлении изучения систем 5 и 6, представляющих коллоидные золи, и системы 8, часто образующейся из 5 и 6. Неправильно думать, что все известное относительно этих трех систем можно без изменений отнести к системам 2 и 3, т. е. к туману или дыму. Поэтому наше изложение будет касаться коллоидных систем, понимаемых более узко. Тот, кто пытается рассуждать о свойствах, общих всем дисперсным системам, невольно занимается самыми поверхностными обобщениями, так как специфические особенности систем глубоко различны.



Тем не менее, можно утверждать, что существуют дисперсные системы самых разнообразных типов, и характеристика системы как дисперсной не подразумевает принадлежности ее к какому-нибудь особому виду веществ. Грэм ошибался, разделяя вещества на коллоидные и неколлоидные (кристаллоидные, по его терминологии), так как любое вещество может быть получено в коллоидном состоянии. Коллоидальность — это не специфическое свойство определенного вида веществ, а лишь возможное состояние, сравнимое с состояниями: жидким, газообразным и твердым.

Более того, кристаллическое состояние не является полной противоположностью коллоидальному состоянию. Исследования Дебая и Шеррера (Scherrer), произведенные при помощи X-лучей (стр. 117), показали, что в большинстве коллоидных систем диспергированные частицы — мельчайшие кристаллики.

**2. Электрические свойства.** Одной из наиболее важных особенностей коллоидальных частиц является то, что обычно частицы эти несут на себе заряд. Прохождение электрического тока через коллоидный раствор  $As_2S_3$  вызывает через некоторое время скопление дисперсной фазы на аноде. Если не учитывать никаких других изменений, происходящих в жидкости, кроме перемещения  $As_2S_3$ , то можно утверждать, что сульфид перемещается целиком, тогда как, например, в растворе хлорной меди хлор движется к аноду, а медь — к катоду (см. раздел 38).

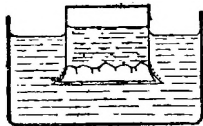


Рис. 1,

Далее, направление передвижения частицы по отношению к направлению тока является специфическим свойством данной частицы.  $As_2S_3$  передвигается к аноду, его частицы, очевидно, заряжены отрицательно, тогда как частицы  $Fe_2O_3$  движутся к катоду и, следовательно, должны быть заряжены положительно. Золь окиси железа может быть приготовлен гидролизом хлорного железа при высокой температуре. При вливании раствора  $FeCl_3$  по каплям в кипящую воду происходит гидролиз, и образуется красновато-коричневый золь окиси железа. Если полученный таким образом раствор поместить в диализатор (сосуд, дном которого является натянутая пергаментная бумага, рис. 1), то образующаяся соляная кислота проходит через пергамент наружу — в воду (воду можно менять), а чистый коллоидный раствор окиси железа остается внутри сосуда.

Из следующих глав станет очевидным тесная связь между электрическими свойствами золя и прибавленным к нему электролитом. Давно было известно, что многие коллоидные растворы крайне чувствительны к добавлению небольших количеств электролитов. Линдер и Пиктон (Linder а. Picton) детально изучали эту зависимость. Вопрос этот будет подробно обсу-

даться в главах 4 и 5, результаты же работы этих исследователей могут быть изложены здесь в следующих положениях: для отрицательно заряженного коллоида количество электролита, вызывающее осаждение, определяется обычно валентностью катиона, валентность же аниона имеет второстепенное значение. Для положительно заряженного золя коагулирующая способность электролита определяется валентностью аниона.

Как правило, одновалентные ионы обладают слабой коагулирующей способностью; двухвалентные действуют гораздо сильнее; трехвалентные еще сильнее. В частном случае  $As_2S_3$  концентрация коагуляции (или предельная величина осаждения), т. е. концентрация электролита, необходимая для полного осаждения данного золя в течение двух часов: 56 миллимолей на литр для  $KCl$ , 0,68 миллимолей на литр  $BaCl_2$  и 0,091 миллимолей на литр для  $AlCl_3$ . Следовательно, коагулирующие способности этих электролитов относятся, как 1 : 82 : 616. То же отношение для ионов противоположного знака дает указанный выше золь  $Fe_2O_3$ , заряженный положительно. Для осаждения нужны 60 миллимолей  $KCl$  (одновалентный анион), и тот же эффект вызывают всего лишь 0,6 миллимолей  $K_2SO_4$  (двухвалентный анион).

**3. Два типа коллоидов.** В предыдущих разделах было показано, что коллоидные системы характеризуются тремя общими признаками: 1) они не являются оптически пустыми, а дают эффект Тиндалля, 2) при диализе содержащиеся в них частицы не проходят через пергамент и 3) частицы эти передвигаются под действием разности потенциалов. Хотя все эти свойства являются общими для всех коллоидных систем, тем не менее, коллоидные системы делятся на две большие группы: суспензоиды и эмульсоиды. По другой классификации употребляются термины лиофобные и лиофильные (гидрофобные, гидрофильные). Позже будет высказано мнение относительно правильности этих номенклатур (см. стр. 151). Различия между этими группами таковы:

а) Суспензоиды, или лиофобные коллоиды, к которым принадлежат золи металлов, гидратов окисей и неорганических солей — это системы, в большинстве случаев только слегка отличающиеся по своим физическим свойствам от чистой дисперсионной среды. Вязкость золь сернистого мышьяка или золота мало отличается от вязкости воды. Эмульсоиды, или лиофильные коллоиды, в число которых входят золи альбумина и высших углеводов, дают системы, в которых диспергированный коллоид существенно изменяет свойства дисперсионной среды. Высокая вязкость раствора клея — общеизвестный пример.

б) Очень существенны различия в поведении коллоидов относительно электролитов. Суспензоиды осаждаются при действии минимальных концентраций электролитов, тогда как

для осаждения эмульсоидов нужны большие количества электролитов. Так называемое *высаливание* белков требует сравнительно высоких концентраций электролитов (исключение составляют соли тяжелых металлов). Есть еще одно важное различие в осаждении этих двух групп: прибавление к системе воды после коагуляции возвращает эмульсоиды в коллоидно-дисперсное состояние, но не влияет на осажденные суспензоиды; как правило, *коагуляция суспензоидов необратима*, эмульсоидов — *обратима*.

в) Ультрамикроскопическая картина обеих групп часто различна. Большинство суспензоидов дают четко выраженные ультрамикроскопические изображения светлых частиц, находящихся в оживленном броуновском движении. У эмульсоидов наблюдается обычно рассеянное свечение.

г) Наконец, электрические свойства совершенно различны. Каждый суспензоид имеет обыкновенно электрический заряд определенного знака, и только совершенно особыми методами (изложение их см. ниже) можно изменить его. Большинство же эмульсоидов, в особенности белки, легко меняют свой заряд, заряжаясь положительно в кислой среде и отрицательно — в щелочной.

Из первого указанного различия становится очевидным отсутствие связи между частицами суспензоида и дисперсионной средой. Поэтому-то свойства среды почти не меняются. В эмульсоидных системах, правильно называемых *лиофильными*, имеет место взаимодействие между средой и дисперсной фазой. Этим объясняется противоположность поведения двух классов зольей. Характеристика этих двух классов зольей, как противоположных друг другу, не является абсолютной; тем не менее, целесообразно считаться с существованием указанных выше различий между двумя группами коллоидов.

**4. Общие проблемы коллоидной химии.** В предыдущих разделах было указано, что вещество в коллоидной системе, не будучи растворено, находится, тем не менее, в состоянии тонкого раздробления. Является вопрос: каким образом может существовать такая система? Как известно, на поверхности раздела между частицей и дисперсионной средой появляется поверхностная энергия, обуславливающая стремление частиц к соединению и к уменьшению общей поверхности. Тенденция частиц соединяться, образуя более крупные агрегаты, — общеизвестна: маленькие капельки стремятся слиться в большие; мелкие кристаллы срастаются в более крупные.

Так как частицы в коллоидном растворе обладают броуновским движением, они имеют постоянную возможность соединяться друг с другом. С первого взгляда непонятно, — почему только что упомянутое стремление к уменьшению поверхностной энергии не вызывает сцепления частиц при каждом столкновении

и не разрушает коллоидной системы. Достаточно поразительным является то, что, по крайней мере в случае суспензидов, прибавление небольшого количества электролитов как раз создает условия, вызывающие ожидаемое явление: частицы соединяются, наступает коагуляция, и дисперсная система разрушается.

Таким образом нашей задачей является: 1) объяснить относительно высокую устойчивость коллоидных систем и 2) уяснить, почему и как электролиты могут нарушать эту устойчивость.

Первый шаг в этом направлении — составить ясное представление о том, что же именно происходит в пограничном слое. Этому посвящается 2-я глава.

Во-вторых, роль электролитов в связи с тем, что частицы большинства зелей заряжены, вызывает предположение о большом значении для рассматриваемых явлений каких-то особых электрических факторов; поэтому для разрешения вопроса необходимо изучить электрические явления на поверхности раздела между частицей и средой. Этому посвящена 3-я глава; в 4-й же главе установленные положения будут развиты в теорию устойчивости, пока в применении только к суспензоидам.

## ГЛАВА 2

### Явления в поверхностном слое

**5. Поверхность раздела жидкость-газ.** Поверхностные явления лучше всего изучены для случая жидкости, соприкасающейся со своим насыщенным паром или воздухом. Общеизвестны явления поднятия или опускания жидкости в капиллярах с образованием вогнутого или выпуклого мениска.

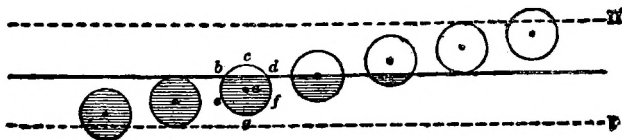


Рис. 2.

В 1806 г. Лаплас предложил теорию для объяснения этих явлений, в основу которой легло представление о резкой, в виде плоскости, границе между жидкостью и газом. Позже ван дер Ваальс пересмотрел теорию Лапласа, став на точку зрения постепенного перехода от жидкости к газу.

Рис. 2 схематично изображает положение молекул вблизи поверхности раздела. Предполагается, что молекулы притягиваются друг к другу, но что на известном расстоянии от данной молекулы действующее на нее притяжение становится неощу-

тимым; каждая молекула оказывается как бы окруженной сферой притяжения. Если молекула находится в сфере притяжения другой молекулы, каждая из них притягивает другую. На рис 2 изображено несколько молекул, окруженных такими сферами притяжения. Нижняя часть рисунка представляет жидкость, верхняя — пар. Молекула внутри жидкости уравновешена, так как в верхней половине сферы ее притяжения находится столько же молекул, сколько в нижней, и можно считать, что она притягивается одинаково во всех направлениях.

Приближаясь к поверхности, мы встречаемся с частицей  $a$ , у которой нижняя часть сферы притяжения целиком заполнена молекулами жидкости, а верхняя лишь отчасти. Так как плотность пара меньше плотности жидкости, то в сегменте  $bcd$  меньше молекул, чем в равном ему сегменте  $efg$ , и, следовательно, частица  $a$  притягивается вверх с меньшей силой, чем вниз, т. е. в результате испытывает одностороннее притяжение в сторону жидкости. То же самое относится ко всем молекулам, помещающимся между линиями I и II. По теории Лапласа, каждая жидкость находится под так называемым внутренним давлением.

Истинное положение вещей не соответствует представленному на рисунке, где сплошная линия изображает резко ограниченную поверхность раздела. Если молекулы, лежащие между линиями I и II, тем сильнее притягиваются к жидкости, чем ближе они находятся к поверхности раздела, то очевидно, что при установившемся равновесии должно существовать изменение плотности между линиями I и II. Следовательно, существует не поверхность раздела, а поверхностный слой, не математическая плоскость, а слой некоторой толщины. Поэтому в дальнейшем будет употребляться выражение «поверхностный слой» предпочтительно перед термином «поверхность раздела».

Исследования ван дер Ваальса<sup>1</sup> и его учеников показали, что существование этого непрерывного изменения плотности, обуславливает так называемое поверхностное натяжение. Внутреннее давление направлено перпендикулярно к поверхности раздела, поверхностное натяжение действует параллельно поверхности, стремясь свести ее к минимуму. Увеличение поверхности требует затраты энергии, так как работа производится против действия поверхностного натяжения. Таким образом на поверхности всегда имеется некоторый избыток поверхностной энергии; и если определить поверхностное натяжение\* как силу, действующую на каждый  $см^2$  поперечного

\* Поверхностное натяжение есть сила, действующая на единицу длины линии, ограничивающей поверхность, и численно равно избытку свободной энергии единицы поверхности:  $\sigma = \frac{\text{дин}}{\text{см}} = \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$ .

Прим. ред.

сечения поверхности, то поверхностная энергия будет измеряться работой, необходимой для увеличения поверхности на  $1 \text{ см}^2$  (при постоянной температуре и при условии обратимости процесса).

Все вышеприведенные рассуждения относились к случаю поверхности раздела: жидкость-пар, но они не содержат в себе ничего, специально относящегося к такой системе. Они были бы приложимы и в том случае, если бы нижняя часть рис. 2 изображала жидкий фенол, а верхняя — воду (точнее, рисунок представлял бы равновесие между двумя жидкими фазами в системе: вода-фенол). В пограничном слое между двумя жидкостями происходят те же самые явления (см. раздел 7).

Примером проявления действия поверхностного натяжения является тенденция маленьких капелек перегоняться, образуя большие. Это можно наблюдать под микроскопом, поместив несколько капелек в кюветку для микрокультур. Очевидно, у маленьких капелек упругость пара больше, чем у крупных, следовательно, потенциальная энергияграмма вещества, состоящего из маленьких капелек, больше, чем уграмма вещества в крупных каплях. Для испарения тех и других затрачивается разное количество энергии, и потому эти два вида капелек не могут находиться в равновесии с одним и тем же паром (дальнейшее рассмотрение этого вопроса в разделе 87).

Так как маленькие кристаллы путем возгонки переходят в более крупные, то отсюда можно заключить, что в пограничном слое твердого тела и его пара также существует поверхностное натяжение (см. стр. 28).

Поверхностное натяжение как бы сдавливает каплю. Величину этого давления легко вычислить. Представим себе каплю с радиусом  $r$  (рис. 3), находящуюся на конце капилляра, другой конец которого соединен с большим объемом жидкости. Объем этот можно менять с помощью поршня  $Z$ . Когда капля находится в равновесии со всем объемом жидкости, работа, затрачиваемая на незначительное изменение положения поршня, должна быть равна работе, требуемой для соответственного увеличения поверхности капли:

$$P dv = \sigma d\omega \quad (1)$$

где  $P$  — производимое давление,  $dv$  — изменение объема,  $\sigma$  — поверхностное натяжение и  $d\omega$  — изменение площади поверхности.

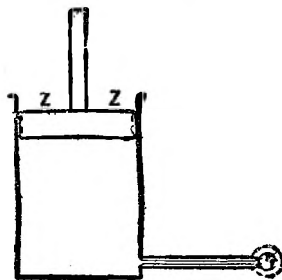


Рис. 3.



При изменении радиуса от  $r$  до  $r + dr$  увеличение объема равно  $4\pi r^2 \times dr$ , тогда как увеличение поверхности  $4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2$ , или  $4\pi r^2 + 8\pi r dr + 4\pi dr^2 - 4\pi r^2$ ; величиной  $dr^2$  можно пренебречь как величиной второго порядка, и тогда получается  $8\pi r dr$ .

Уравнение (1) примет вид:

$$P \times 4\pi r^2 dr = \sigma \times 8\pi r dr$$

или

$$P = \frac{2\sigma}{r}$$

Следовательно, сдавливание, обусловливаемое поверхностным натяжением, увеличивается с уменьшением радиуса частицы. Возможно поэтому, что плотность маленьких частичек несколько больше, чем плотность более крупных агрегатов, из которых и образовались мелкие частицы.

Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) определяется различными методами. Во-первых, используется высота поднятия (или опускания) жидкости в капиллярах  $h$ . Зависимость между  $h$  и  $\sigma$  для жидкостей, полностью смачивающих данную стенку, выражается уравнением:

$$h = \frac{2\sigma}{d_L R g}$$

где  $d_L$  — плотность жидкости,  $R$  — радиус капилляра и  $g$  — ускорение силы тяжести. Угол, образуемый стенкой трубки и поверхностью смачивающей ее жидкости, принимается равным нулю.<sup>2,13</sup>

Это измерение дает абсолютную величину поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение не всегда измеряется в абсолютных единицах. При относительных измерениях поверхностное натяжение воды принимается за единицу. Сравнение с водой может быть применено и для измерения поверхностного натяжения с помощью капиллярного поднятия. Пользуясь одним и тем же капилляром, измеряют сначала высоту поднятия воды, а затем — испытуемой жидкости. Таким образом величина относительного поверхностного натяжения определяется без измерения диаметра капилляра.

Другой метод измерения поверхностного натяжения — применение *сталагмометра*.<sup>3</sup> Этот прибор состоит из пипетки (рис. 4), кончик которой сошлифован в виде площадки (с целью дать большую поверхность для образования капли). Сужение в нижней части трубки замедляет вытекание жидкости. Капли образуются на отшлифованной поверхности и падают, как только сила тяжести уравновешивает поверхностное натяжение. Чем больше поверхностное натяжение, тем больших размеров достигают образующиеся капли. Для данного объема жидко-



сти число капель обратно пропорционально величине поверхностного натяжения. Обычно определяется число капель в одинаковых объемах воды и испытуемой жидкости. Можно поступить и иначе. Наполнив сталагмометр сначала водой, а затем другой жидкостью, можно взвесить определенное число капель.<sup>4</sup> Зная удельный вес жидкостей, можно рассчитать, каково будет число капель в одинаковых объемах.

Третий метод — измерение так называемого наибольшего давления пузырьков.<sup>5</sup> Кончик трубки, через которую проду-



Рис. 4.

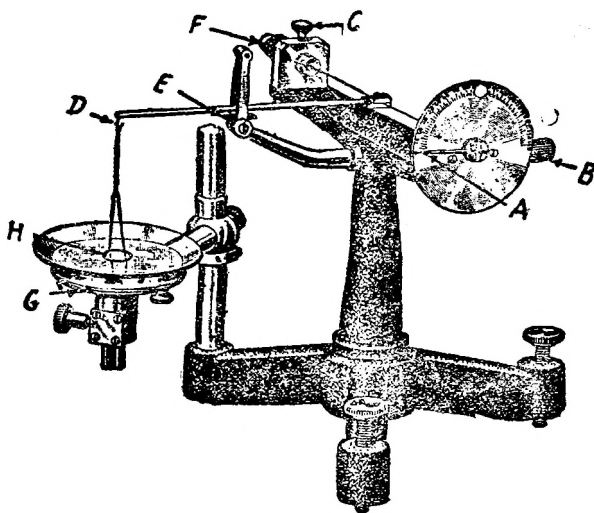


Рис. 5.

вается воздух (или иной газ), погружается сначала в воду, а затем в испытуемую жидкость. Давление, при котором происходит проскакивание пузырьков газа, служит мерой поверхностного натяжения.

Четвертый метод состоит в измерении силы, необходимой для отрыва какого-либо предмета от поверхности жидкости; эта сила измеряется с помощью весов. Отрываемый предмет имеет форму пластинки,<sup>6</sup> кольца или палочки.<sup>7</sup> Рис. 5 изображает употребляемые для этой цели микрометрические весы. Этот метод особенно хорош для относительных измерений, но применяется и для абсолютных.

**6. Смеси.** Необходимо рассмотреть изменения поверхностного натяжения жидкости, например, воды, в результате прибавления к ней какого-либо вещества. Пока мы исключим электролиты, так как они вызывают более сложные электрокапиллярные явления (см. стр. 39).

Действие различных примесей на поверхностное натяжение очень разнообразно. Одни вещества его понижают, другие совсем на него не влияют, третьи, правда немногие, — повышают. Происходящее изменение всегда усиливается с повышением концентрации.

Другое важное свойство систем, состоящих из нескольких компонентов, это — давно известное неравенство концентраций самой жидкости и ее поверхностного слоя. В пограничном слое концентрация одного из компонентов чаще всего, но не всегда, выше, чем в остальном объеме. Можно демонстрировать это явление, искусственно увеличив поверхность жидкости, например, заставив ее пениться, так как жидкие пленки пены имеют очень большую по сравнению с объемом поверхность. Это было установлено Бенсон (miss Benson)<sup>8</sup> сравнением концентраций амилowego спирта в самом растворе и в пене этого раствора.

Виллард Гиббс (Gibbs)<sup>9</sup> впервые вывел термодинамически зависимость между изменениями концентрации поверхностного слоя и действом растворенного вещества на поверхностное натяжение растворителя. Если растворенное вещество понижает поверхностное натяжение, — концентрация в поверхностном слое больше, чем во всем остальном объеме жидкости, и наоборот, если растворенное вещество повышает поверхностное натяжение, концентрация в поверхностном слое меньше.

Явление изменения концентрации в поверхностном слое называется адсорбцией. Адсорбция — положительна, если концентрация увеличивается, если же происходит уменьшение концентрации, — адсорбция отрицательна.

Правило Гиббса выводится из рассмотрения следующего изотермического кругового процесса.

Представим себе жидкую систему с поверхностным натяжением  $\sigma$  и поверхностью  $\omega$ , при чем осмотическое давление в объеме  $v$  будет равно  $\pi$ .

1. Первое изменение: поверхность увеличивается при постоянном объеме. На это затрачивается работа

$$\sigma d\omega$$

осмотическое давление при этом изменяется от  $\pi$  до  $\pi + \left(\frac{\partial \pi}{\partial \omega}\right)_v d\omega$ .

2. Второе — состоит в увеличении объема при постоянной поверхности, — форма сосуда меняется так, чтобы с изменением объема поверхность осталась прежней. Произведенная системой работа равна произведению осмотического давления на изменение объема:

$$-\left\{\pi + \left(\frac{\partial \pi}{\partial \omega}\right)_v d\omega\right\} dv$$

При этом вследствие разбавления в связи с изменением концентрации меняется и поверхностное натяжение  $\sigma$  до

$$\sigma + \left( \frac{\partial \sigma}{\partial v} \right)_{\omega} \cdot dv$$

3. Благодаря возросшему поверхностному натяжению, восстанавливается первоначальная поверхность, при чем система производит работу, равную:

$$- \left\{ \sigma + \left( \frac{\partial \sigma}{\partial v} \right)_{\omega} \cdot dv \right\} d\omega$$

и в то же время осмотическое давление приобретает начальную величину  $\pi$ .

4. Наконец, систему возвращают к исходному состоянию, уменьшая объем до первоначального, для чего затрачивается работа:

$$\pi dv$$

Сумма всех изменений энергии должна быть равна 0:

$$\sigma d\omega - \left\{ \pi + \left( \frac{\partial \pi}{\partial \omega} \right)_v d\omega \right\} dv - \left\{ \sigma + \left( \frac{\partial \sigma}{\partial v} \right)_{\omega} dv \right\} d\omega + \pi dv = 0$$

Отсюда получаем следующее соотношение:

$$-\frac{d\sigma}{dv} = \frac{d\pi}{d\omega} \quad (2)$$

Из уравнения Гиббса можно вывести выражение для избытка или недостатка концентрации в пограничном слое.\*

Предположим, что в  $v$  литрах растворено  $n$  молей. При равномерном распределении растворенного вещества в жидкости его концентрация:

$$c = \frac{n}{v}$$

Если избыток вещества, приходящийся на  $1 \text{ см}^2$  поверхностного слоя, обозначить через  $u$ , то:

$$c = \frac{n - u\omega}{v} \quad (3)$$

Уравнение (2) можно написать так:

$$-\frac{d\sigma}{dc} \cdot \frac{dc}{dv} = \frac{d\pi}{dc} \cdot \frac{dc}{d\omega} \quad (4)$$

Из уравнения (3) следует:

$$\frac{dc}{dv} = -\frac{n - u\omega}{v^2} = -\frac{c}{v}$$

\* Гиббс определяет величину адсорбции — как избыток или недостаток растворенного вещества в пограничном слое по сравнению с концентрацией его в остальном объеме жидкости.

*Прим. ред.*

и

$$\frac{dc}{d\omega} = - \frac{u}{v}$$

Подставляя эти величины в уравнение (4), получаем:

$$-c \frac{d\sigma}{dc} = u \frac{d\pi}{dc}$$

и так как  $\pi = RTc$  и  $\frac{d\pi}{dc} = RT$ , то конечный результат:

$$u = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad *$$

Из этого уравнения мы видим, что, в согласии с правилом Гиббса, адсорбция  $u$  положительна, когда  $\frac{d\sigma}{dc}$  отрицательно, т. е. поверхностный слой богаче растворенным веществом, чем остальная жидкость, если поверхностное натяжение уменьшается с возрастанием концентрации растворенного вещества.

Наоборот, поверхностный слой беднее растворенным веществом, если  $\frac{d\sigma}{dc}$  положительно, т. е. при возрастании поверхностного натяжения вместе с концентрацией.

Проверить эту зависимость для поверхностного слоя жидкость-пар крайне трудно. Для того чтобы определить  $u$ , необходимо знать концентрацию пограничного слоя на  $1 \text{ см}^2$ . Для этого нужно создать условия, при которых была бы известна величина поверхности пограничного слоя и одновременно с этим возможно было бы измерение его концентрации (отдельно от остальной жидкости). Сделать это исключительно трудно. Но так как предыдущие рассуждения не заключают в себе ничего специфического для случая пар-жидкость, то уравнение (5) одинаково приложимо к поверхностным явлениям между любыми фазами. Мы увидим вскоре, что иногда проверка уравнения (5) оказывается возможной (см. разд. 7).

Положительная адсорбция гораздо более важное явление, чем отрицательная, по следующей причине. Повышением концентрации растворенного вещества можно значительно увеличить величину адсорбции  $u$ , но нельзя сильно уменьшить ее. Это становится очевидным, если разобрать два предельных случая.

Предположим, мы имеем раствор известной концентрации. Увеличение концентрации в поверхностном слое, можно сказать, неограниченно; очень разбавленный раствор может быть сильно сконцентрирован на поверхности. В случае отрицательной

\* Численно величина адсорбции представляет разность концентраций вещества в поверхностном слое и в остальном объеме жидкости, отнесенную к единице поверхности.

Прим. ред.

адсорбции концентрация пограничного слоя может быть в предельном случае равна нулю, но невозможно, чтобы в поверхностном слое было меньше растворенного вещества, чем в чистой воде. При положительной адсорбции концентрация поверхностного слоя может увеличиваться неограниченно, при отрицательной же происходит уменьшение лишь до известного предела. Следовательно, положительная адсорбция — гораздо более важное явление, чем отрицательная. \*

Это усугубляется еще тем, что чаще всего мы имеем дело с водными растворами. Вода же обладает очень высоким поверхностным натяжением, как это видно из таблицы 1, где приводятся поверхностные натяжения для ряда веществ (при 20°).

Таблица 1

Поверхностное натяжение в динах  
на см при 20°

Вещество	$\sigma$	Вещество	$\sigma$
Этиловый эфир .	16	Четыреххлористый	
Этиловый спирт .	22	углерод . . . . .	26
Метиловый спирт	23	Паридин . . . . .	38
Глицоль . . . . .	46	Бензол . . . . .	29
Уксусная к-та . .	23	Вода . . . . .	73
Хлороформ . . . .	26	Бром . . . . .	38
Сероуглерод . . .	33	Серный ангидрид .	30
		Ртуть . . . . .	400

Только поверхностное натяжение ртути, расплавленных металлов и солей превышает поверхностное натяжение воды. Таким образом прибавляемые к воде вещества в большинстве случаев понижают поверхностное натяжение, и адсорбция их положительна.

Действие, оказываемое каким-либо веществом на поверхностное натяжение другого вещества, определяется прежде всего его собственным поверхностным натяжением. Кривая, представляющая поверхностное натяжение как функцию концентрации, приближается к прямой линии в том случае, когда поверхностные натяжения обоих компонентов близки между собою. Аддитивность постепенно исчезает с увеличением разницы

\* Сравнительная оценка положительной и отрицательной адсорбции может быть сформулирована несколько иначе.

При положительной адсорбции может наблюдаться значительное возрастание концентрации в поверхностном слое и резкое снижение концентрации самого раствора; в случае отрицательной адсорбции концентрация раствора никогда не может значительно увеличиться, даже если бы поверхностный слой полностью отдал растворенное вещество, так как объем поверхностного слоя мал, и абсолютное количество содержащегося в нем вещества очень невелико.

Прим. ред.

между поверхностными натяжениями чистых веществ, и на кривой может получаться даже минимум (рис. 6). Если мы рассмотрим случай, представленные кривыми 3 и 4 (рис. 6), то увидим, что изменения поверхностного натяжения значительно в левой части диаграммы. Явление адсорбции резко выражено в малых концентрациях.

Органические соединения, особенно те, которые имеют длинные цепи углеродных атомов или бензольные кольца, проявляют наибольшую поверхностную активность, т. е. сильнее других изменяют поверхностное натяжение во-

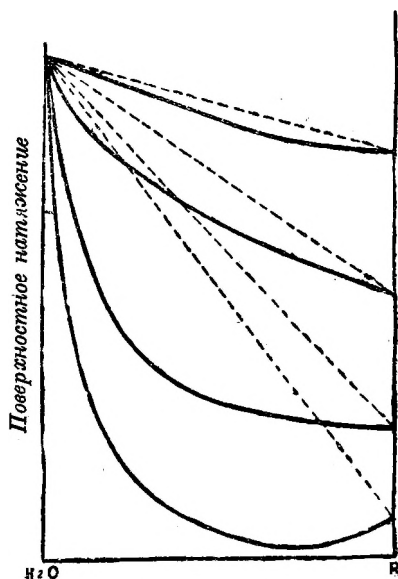


Рис. 6.

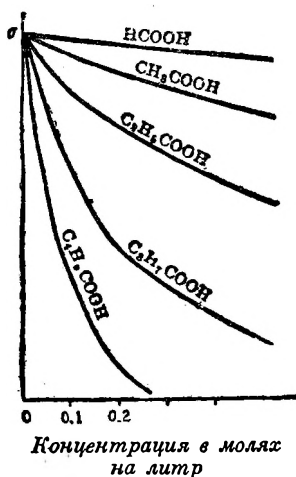


Рис. 7.

ды. В гомологических рядах поверхностная активность растет с увеличением числа атомов углерода. На рис. 7 даны кривые поверхностного натяжения водных растворов жирных кислот — от муравьиной до валерьяновой.

Теоретическая физика не имеет до сих пор никакой молекулярной теории, которая предсказывала бы количественные соотношения между концентрацией и поверхностным натяжением. Пока зависимость между этими величинами может быть установлена лишь эмпирически.

Фрейдлих <sup>10</sup> (Freundlich) показал, что для средних концентраций понижение поверхностного натяжения может быть выражено уравнением следующего вида:

$$\Delta\sigma = sc^{\frac{1}{n}}, \quad (6)$$

где  $s$  и  $n$  для данного вещества — постоянны. Начальный ход кривых (рис. 6 и 7) показывает, что понижение поверхностного натяжения пропорционально дробной степени концентрации. Если прологарифмировать уравнение (6), то получим:

$$\log \Delta\sigma = \log s + \frac{1}{n} \log c \quad (7)$$

$\log \Delta\sigma$  и  $\log c$  находятся в линейной зависимости, что вполне согласуется с наблюдениями (на рис. 8 нанесены логарифмы

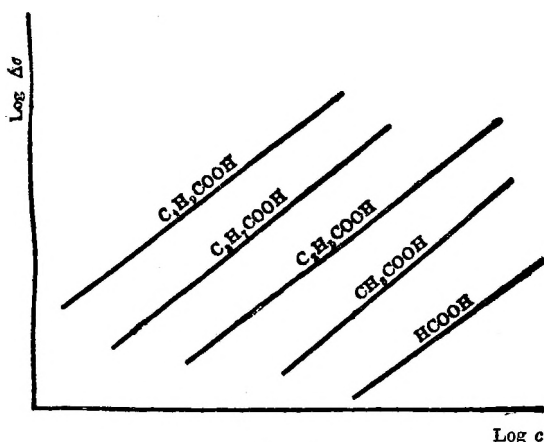


Рис. 8.

величин, отвечающих кривым рис. 7). Из параллельности кривых рис. 8 видно, что для различных кислот величина  $\frac{1}{n}$  практически постоянна.

Уравнение (5) показывает, что количество адсорбированного вещества тесно связано с изменением поверхностного натяжения. Так как поверхностное натяжение меняется пропорционально  $\frac{1}{c^n}$ , то и величина адсорбции подобным же образом зависит от концентрации.

Фрейндлих<sup>11</sup> предложил следующее выражение для величины  $x$ , — количества вещества, адсорбированного всем поверхностным слоем, при постоянной температуре:

$$\frac{x}{\Sigma\omega} = kc \frac{1}{n}$$

где  $\Sigma\omega$  — суммарная поверхность пограничного слоя. Следо-



вательно,  $\frac{x}{\Sigma\omega}$  — количество, адсорбированное 1 см<sup>2</sup>. \* Это уравнение (называемое адсорбционной изотермой) в случае равновесия между жидкостью и газом так же мало доступно экспериментальной проверке, как и уравнение (5).

Скорость изменения поверхностного натяжения воды под действием растворенного вещества обычно велика. Величина поверхностного натяжения достигает своего окончательного значения в несколько секунд. Но так как все же процесс не протекает мгновенно, необходимо различать динамическое и статическое поверхностное натяжение. Первое измеряется на вновь образовавшейся поверхности, второе — после достижения полного равновесия с внутренней частью жидкости. Иногда, например, в растворах масла, для достижения равновесия требуется довольно большой промежуток времени.

**7. Поверхность раздела жидкость-жидкость.** На границе двух несмешивающихся жидкостей также существует поверхностное натяжение. Небольшие количества масла, помещенные в воду, образуют круглые капли (несколько сплюснутые под влиянием силы тяжести). Из этого можно заключить о существовании стремления к уменьшению поверхности: следовательно, на границе вода-масло существует поверхностная энергия. На разделе между маслом и водой создается положение, во многом сходное с изображенным на рис. 2. Методы измерения поверхностного натяжения в данном случае аналогичны описанным в разделе 5. Погружая капилляр ниже поверхности раздела, можно измерять поднятие или опускание жидкости.<sup>13</sup> Применяя сталагмометр, наполненный одной жидкостью и погруженный в другую, можно сосчитать число капель и определить поверхностное натяжение, как и в случае соприкосновения жидкости с газом.<sup>14</sup> Метод «отрыва» также применим.

Теми же способами можно изучить влияние растворенного в одной из жидких фаз вещества на поверхностное натяжение между ними. Например, прибавление небольшого количества мыла значительно понижает поверхностное натяжение между водой и маслом.

---

\* Не следует отождествлять величину  $\frac{x}{\Sigma\omega}$  с величиной  $u$  из уравнения Гиббса. Г. А. Коржениовский<sup>12</sup> справедливо указывает на неотчетливость, существующую при изложении этого вопроса. Величина  $\frac{x}{\Sigma\omega}$  представляет количество вещества, адсорбированное 1 см<sup>2</sup> поверхностного слоя; величина же  $u$  из уравнения Гиббса есть разность между величиной  $\frac{x}{\Sigma\omega}$  и тем количеством вещества, которое заключается в таком же объеме, но взятом из остальной массы жидкости. См. примечание к стр. 21.

Прим. ред.

Для поверхностного слоя между двумя жидкостями уже легче проверить уравнение (5). Прежде всего можно измерить влияние адсорбируемого вещества на поверхностное натяжение, кроме того, одну из жидкостей можно раздробить в капельки определенного размера, создав таким образом большую поверхность заранее известной величины. В частности, Льюис и Патрик (Lewis a. Patrick)<sup>15</sup> пользовались этим методом для проверки уравнения (5). Первый измерял адсорбцию различных веществ каплями парафинового масла (или ртути), эмульгированного в воде, второй — каплями ртути, двигавшимися потоком через жидкость.

Патрик пользовался прибором, изображенным схематически на рис. 9: *A* — резервуар со ртутью; дно его, сделанное в виде пробки на шлифе, присоединяется к трубке *B*. Тонкие каналцы в пробке дают ртути возможность падать в трубку *B* в виде мелких капель. Из трубки *B* этот дождь ртути падает в сосуд *C*, где ртуть собирается, при чем поверхность ее снова уменьшается. Когда *B* и *C* наполняются, например, раствором пикриновой кислоты в воде, то в *B* концентрация будет уменьшаться, вследствие адсорбции большею поверхностью ртути, а в *C* адсорбированное вещество будет отдаваться. Нужно только предупредить смешивание жидкости трубки *B* с жидкостью сосуда *C*. Резервуар *E* и отросток *F* создают противоток жидкости, поддерживающий почти постоянную концентрацию в верхней части трубки *B*. Таким образом становится возможным определение вызванного потоком ртути изменения концентрации.

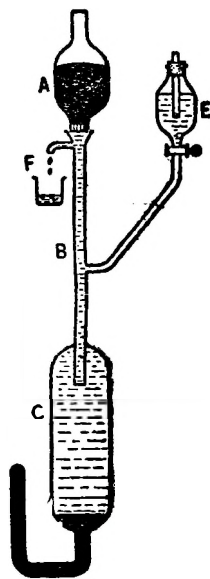


Рис. 9.

Результаты Льюиса и Патрика качественно подтвердили формулу (5); адсорбция тем больше, чем больше адсорбированное вещество понижает поверхностное натяжение растворителя. В опытах Патрика различные вещества давали оба явления в таком порядке: неофуксин, пикриновая кислота, салициловая кислота, сульфат ртути. Количественно уравнение (5) не отвечает опыту; величина адсорбции не может быть вычислена по понижению поверхностного натяжения.

Когда же мы переходим к поверхностным явлениям в присутствии электролитов, то процесс оказывается настолько усложненным, что допущения, положенные в основу формулы Гиббса, не охватывают его.

Влияние растворенных электролитов и вызываемые ими усложнения будут изложены на стр. 39.

**8. Поверхность раздела твердое тело-газ.** Как указывалось ранее (стр. 17), на поверхности твердого тела должно существовать поверхностное натяжение. К сожалению, в нашем распоряжении нет средств к его измерению, тем не менее, существует ряд явлений, связанных с поверхностным натяжением, и зависимость между концентрацией и адсорбированным количеством приложима и к данному случаю.

Известно, что газы конденсируются на поверхности древесного угля, т. е. на границе твердое тело-газ происходит адсорбция газа. Предварительно прокаленный кусок угля, приходя в соприкосновение с аммиаком, заключенным в эвдиометр с ртутью, немедленно вызывает поднятие ртути благодаря конденсации газа на поверхности угля.

На стр. 25 было подробно разобрано следующее уравнение:

$$\frac{x}{\Sigma\omega} = kc^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

Общая поверхность  $\Sigma\omega$  для куска угля измерению не поддается. Но, чтобы проверить уравнение, можно исходить из следующих положений: поверхность 2 г угля, по всей вероятности, вдвое больше поверхности 1 г, в особенности, если уголь измельчен настолько, что может быть хорошо перемешан. Поэтому мы можем вместо  $\Sigma\omega$  поставить  $m$ , обозначив так вес угля. Однако, нужно иметь в виду, что значения констант будут совпадать лишь для одного и того же образца угля.

Уравнение адсорбционной изотермы принимает тогда следующий вид:

$$\frac{x}{m} = kc^{\frac{1}{n}}$$

Так как для газа, следующего закону Бойля Мариотта, давление пропорционально молекулярной концентрации, то вместо  $c$  можно написать газовое давление  $P$ . Из уравнения (8) получаем:

$$\frac{x}{m} = kP^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

После логарифмирования:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg P$$

Это уравнение графически выражается кривой рис. 10. Чем меньше давление, тем относительно больше адсорбируется газа.

Можно считать, что результаты многочисленных опытов находятся в согласии с формулой; тем не менее, было сделано много попыток дать лучшее теоретическое обоснование формуле, выражающей адсорбированное количество вещества.

Лангмюир (Langmuir)<sup>16</sup> первый попытался дать кинетическое обоснование процессу адсорбции. Он представляет адсорбент обладающим кристаллической решеткой, внутри которой все валентности насыщены, на поверхности же часть остается свободной. Лангмюир предположил, что адсорбция обуславливается существованием этих ненасыщенных валентностей. Эти «торчащие» валентности равномерно расположены по поверхности и образуют на ней адсорбирующие участки. Газовые молекулы, попадая в сферу притяжения этих участков, адсорбируются, но, обладая кинетической энергией, стремятся оторваться; на поверхности одновременно происходит конденсация и испарение. Равновесие достигается тогда, когда скорость конденсации, рассчитанная на 1 см<sup>2</sup> поверхности, делается равной скорости испарения.

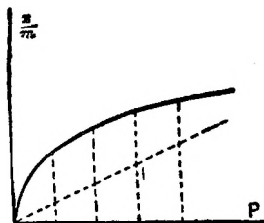


Рис. 10.

Пусть  $\theta$  обозначает занятую часть общего числа адсорбирующих участков на 1 см<sup>2</sup> поверхности; тогда  $1 - \theta$  незанятая часть;  $\alpha$  — пристающая к поверхности часть от всего числа ударяющихся молекул ( $\mu$ ). Когда газ находится в равновесии с поверхностью, то скорость испарения равна скорости конденсации:

$$\nu\theta = \alpha\mu(1 - \theta)$$

где  $\nu$  — скорость испарения для того случая, когда все адсорбирующие участки заняты; из этого уравнения следует:

$$\theta = \frac{\alpha\mu}{\nu + \alpha\mu}$$

Заменяя  $\frac{\alpha}{\nu}$  через  $\beta$ , мы получаем:

$$\theta = \frac{\beta\mu}{1 + \beta\mu}$$

Число молекул, ударяющихся о каждый см<sup>2</sup> поверхности ( $\mu$ ), пропорционально газовому давлению  $P$ . Вместо  $\beta\mu$  можно написать  $k_1P$ , соединив коэффициент пропорциональности и множитель  $\beta$  и обозначив их через  $k_1$ .

Так как  $\theta$  пропорционально числу адсорбированных молекул  $\Gamma$ , мы можем заменить  $\theta$  через  $\Gamma$  и, соединив новый коэффи-

коэффициент пропорциональности с  $k_1$  в числителе, получаем таким образом другую константу  $k_2$ , откуда:

$$\Gamma = \frac{k_2 P}{1 + k_1 P} *$$

Это уравнение дает нам отношение между адсорбированным количеством газа  $\Gamma$  и давлением равновесия  $P$ , аналогичное отношению, изображенному на рис. 10.

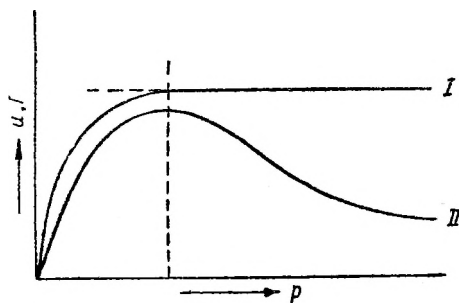


Рис. 10 bis.

Рассмотрим два предельных случая. Для очень низких давлений  $k_1 P$  в знаменателе становится исчезающе малым, так что:

$$\Gamma = k_2 P$$

Это отвечает начальному крутому подъему адсорбционной изотермы, идущей здесь почти прямолинейно.

При очень высоких давлениях  $k_1 P$  становится очень большим по сравнению с единицей, и тогда:

$$\Gamma = \frac{k_2}{k_1} = \text{const.}$$

Это соответствует почти горизонтальной части кривой при высоких давлениях \*\* (см. рис. 10 bis).

\* Величина  $\Gamma$  из формулы Лангмюира, так же как и величина  $\frac{x}{\Sigma \omega}$  из формулы Фрейндлиха, выражает количество газа, адсорбированное 1 см<sup>2</sup> поверхностного слоя, и на тех же основаниях, которые приведены в примечании на стр. 26, не может отождествляться с величиной  $u$  из уравнения Гиббса.

Прим. ред.

\*\* На рис. 10 bis приведено графическое изображение изотермы Лангмюира (крив. I), выражающей рост адсорбированного количества газа по мере нарастания давления равновесия. Когда поверхность поглотителя окажется насыщенной, кривая приобретает направление, параллельное оси давления.

На этом же рис. нанесена другая кривая (II), выражающая изменение величины адсорбции тоже в зависимости от изменения давления равновесия (рис., приведенный в статье Коржениовского, несколько изменен). При малых давлениях газа, когда практически адсорбируется весь имеющийся газ, обе кривые совпадают; в дальнейшем кривая адсорбции проходит ниже. Максимум на кривой адсорбции должен отвечать тому равновесному давлению, при котором впервые наступает насыщение поверхности поглотителя; дальнейшее нарастание давления не может уже вызвать нарастание концентрации в поверхностном слое и должно поэтому привести к снижению величины адсорбции.

Прим. ред.

Лангмюир доказал правильность своей формулы на опыте со слюдой (в качестве адсорбента) и метаном при давлениях ниже 0,1 мм ртутного столба. Теория эта была распространена и на аморфные вещества. Эти представления очень важны для правильного понимания адсорбционных процессов, по тем не менее против них существуют и серьезные возражения.

Во-первых, адсорбция сводится к проявлениям химического сродства, но не сохраняет, однако, характерной для него специфичности и остается в этом отношении резкой противоположностью химическим реакциям. Подтверждением этого служит тот факт, что инертные газы — гелий и Неон — едва заметно адсорбируются углем, аргон же хорошо адсорбируется.

Во-вторых, теория исходит из предположения, что адсорбированный слой имеет толщину в одну молекулу; будь то иначе, заполненная поверхность сохраняла бы способность к адсорбции. Хотя эта гипотеза оказывается правильной для ряда случаев (стр. 41), однако приложимость ее в качестве общего правила подвергается серьезным сомнениям. Де-Бозер (De-Boer), <sup>17</sup> например, показал, что слой адсорбированного фтористым кальцием иода имеет толщину в несколько молекул.

Полапы (Polanyi) <sup>18</sup> более подробно изучил случаи адсорбции конденсированного пара или жидкости. Ильин <sup>18</sup> и многие другие продолжали начатое Лангмюиром изучение кинетических явлений. Но так как адсорбционные явления не охватываются ни одной из выдвинутых теорий лучше, чем классической формулой Фрейндлиха, — она и будет впредь применяться в этой книге. В интересной книге Гюккеля <sup>19</sup> собраны различные теории адсорбции газов.

На примере адсорбции газов отчетливо выяснена обратимость адсорбционного равновесия. Если, например, после достижения равновесия увеличить объем, то уголь освобождает столько газа, сколько требует формула в соответствии с изменением давления при увеличении объема.

В своей прекрасной книге «Kapillarchemie» Фрейндлих обращает внимание на следующий факт: при постановке адсорбционных опытов для данного адсорбента с различными газами и повторении тех же опытов для других адсорбентов часто оказывается, что по величине адсорбции газы располагаются в одинаковом порядке. Это до известной степени, подтверждает предположение о том, что специфичность адсорбции обуславливается скорее свойствами газа, чем адсорбента.

Одна лишь величина поверхности, в случае, например, древесного угля, не может быть еще причиной большой адсорбционной способности; часто встречаются большие поверхности, слабо адсорбирующие. Это становится понятным, если вспомнить, что адсорбционный процесс определяется еще и отношением



$\frac{d\sigma}{dc}$ , т. е. влиянием адсорбируемого вещества на поверхностное натяжение. Величина же  $\frac{d\sigma}{dc}$  для разных веществ различна.

Адсорбционное равновесие в системе газ-твердое тело легко поддается измерению, так как условия равновесия прямо определяются газовым давлением, и не встречается необходимости в аналитических определениях концентраций. Поэтому на примерах подобных равновесий были разработаны многие вопросы общего значения для изучаемых явлений. Один из них — адсорбция смеси двух газов. Так как этот вопрос будет играть важную роль в дальнейшем изложении, надо указать, что в большинстве случаев адсорбируются оба газа, но каждый из них в меньшей степени, чем если бы он был один. Существует некоторое взаимное вытеснение, однако, все же обратимость адсорбционного равновесия сохраняется, проявляясь в том, что конечное состояние не зависит от порядка, в каком газы приводились в соприкосновение с адсорбентом.

Скорость наступления равновесия обычно значительна. Достаточно нескольких минут, чтобы достигнуть полного адсорбционного равновесия. Если же вслед за этим начинается химическая реакция либо между газом и адсорбентом, либо между различными газами в адсорбционном слое, то для достижения конечного состояния требуется больший промежуток времени.

**9. Поверхность раздела жидкость-твердое тело.** Факты, приведенные в разделе 8, служат подтверждением существования поверхностного натяжения и на границе между жидкостями и твердым телом. Существуют и другие указания на это. Если, например, в соприкосновении с раствором находятся большие и малые кристаллы растворенного вещества, то является совершенно очевидным, что маленькие кристаллы более растворимы, чем большие; поэтому-то первые непрерывно растворяются, а вторые растут, так как по отношению к ним раствор пересыщен. Это явление может быть объяснено тем, что поверхностная энергия играет здесь ту же роль, как и в случае маленьких капель, обладающих большей упругостью пара, чем крупные капли (см. раздел 87). Поверхностное натяжение в этом случае до сих пор недоступно измерению.

Теперь перейдем к целому ряду адсорбционных явлений, имеющих большое значение в коллоидной химии. Опыты с адсорбцией чистой жидкости при соприкосновении с твердым телом не производились в виду исключительной трудности. Несомненно, что условия, создающиеся в пограничном слое воды и взвешенного порошка угля, отличны от существующих в чистой воде. Происходит некоторая конденсация, может быть смещение равновесия между ординарными и двойными молекулами. Экспериментально этот вопрос не разрешался. Зато было



сделано много успешных попыток определить, в какой мере на поверхности твердого адсорбента конденсируется растворенное в воде вещество. Сделать это гораздо легче, так как адсорбированное количество определяется по разности концентраций исходного раствора и раствора, находящегося в равновесии с адсорбентом.

Давно известно, что растворенное вещество может быть удалено из раствора с помощью порошка древесного угля. Этим путем, в частности, удаляются окрашивающие вещества. Прибавление угля к раствору красителя вызывает уменьшение интенсивности окраски или полное ее исчезновение, в зависимости от количества угля. То же явление вызывает и шерсть. В этом случае адсорбция становится заметной благодаря окрашиванию белого адсорбента.

Необходимо сделать ряд замечаний относительно адсорбционного процесса этого рода.

а) Количественная сторона этого процесса выражается уравнением адсорбционной изотермы, а именно:

$$\frac{x}{m} = kc^{\frac{1}{n}}, \quad (10)$$

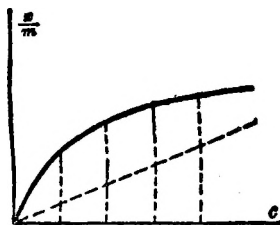


Рис. 11.

где  $x$  — все адсорбированное количество,  $m$  — масса адсорбента,  $k$  и  $n$  — константы, характерные для адсорбируемого вещества. Откладывая на ординате адсорбированные количества, а на абсциссе концентрации равновесия, получаем кривую, представленную на рис. 11.

Раньше мы видели, что логарифмы адсорбируемых количеств пропорциональны логарифмам концентрации равновесия. На рис. 12 нанесен ряд адсорбционных изотерм, а на рис. 13 те же изотермы изображены логарифмически. Надо заметить, что эти линии прямые и почти параллельны друг другу. Следовательно показатель  $\frac{1}{n}$  не имеет специфического характера. В действительности его величина колеблется между 0,3 и 0,7. Подобное же указание было сделано на стр. 25 относительно показателя в уравнении (6), связывающем  $\Delta\sigma$  и  $c$ .

Легко доказать, что и этот процесс вполне обратим. Это может быть выполнено достижением адсорбционного равновесия двумя путями: 1) один раз исходят из раствора, содержащего некоторое количество растворенного вещества, и определяют концентрацию равновесия, а затем прибавляют более крепкий раствор (и снова определяют концентрацию равновесия); 2) во второй раз начинают с концентрированной системы, а затем разбавляют ее с таким расчетом, чтобы иметь ту же конечную концентрацию,

как и в первом случае. Адсорбционное равновесие оказывается в обоих случаях одинаковым.

б) Особенности хода адсорбционной изотермы (рис. 11) указывают на то, что в сильно разбавленных растворах адсорбция наиболее значительна. Сравнивая адсорбированные количества с отвечающими им концентрациями равновесия, мы видим, что в случае малых значений  $c$  это отношение наиболее благоприятно для адсорбированных количеств.

Самый факт существования таких значительных изменений, вызываемых адсорбцией, именно в сильно разбавленном растворе, может быть прямо использован для объяснения ряда

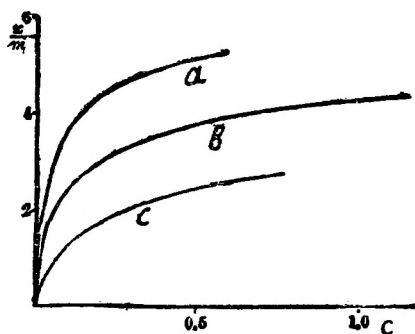


Рис. 12.

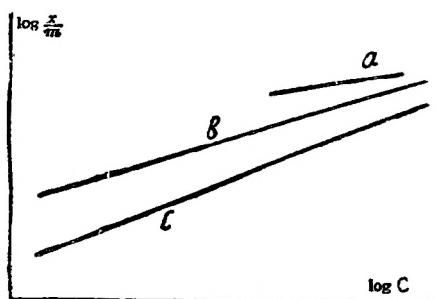


Рис. 13.

*a* — фенол в воде, адсорбция кровяным углем; *b* — янтарная кислота в воде, адсорбция кровяным углем; *c* — бензойная кислота в бензоле, адсорбция кровяным углем.

явлений, имеющих место в невероятно малых на первый взгляд концентрациях. Таковы каталитические явления, реакции в присутствии энзим, действие антисептиков и ядов. Для всех этих процессов, где минимальные концентрации вызывают крупные эффекты, объяснение лежит в адсорбции, т. е. в сильном увеличении концентрации пограничного слоя. Многие из упомянутых веществ сильно поверхностно активны, что, повидимому, не является только простым совпадением.

С большой активностью в малых концентрациях тесно связана трудность отмыwania последних следов адсорбированного вещества. Отмывание есть не что иное, как прохождение адсорбционной изотермы в обратном направлении; повторно приливая растворитель к адсорбенту, мы проходим ряд равновесных состояний, каждый раз с более низкой концентрацией. В соответствии с ходом адсорбционной кривой, эффективность отмывания уменьшается непропорционально уменьшению количества вещества, удерживаемого адсорбентом. Прочность окраски текстильных волокон в отношении мытья зависит от тех же причин.

в) Адсорбционное равновесие устанавливается, как правило, очень быстро. Р. Марк (R. Marc)<sup>20</sup> нашел, что адсорбция крахмала измельченными кристалликами на 90% проходила в несколько секунд. Если же мы встречаемся с адсорбционным процессом, который не достигает конечного состояния в подобный промежуток времени, можно быть уверенным, что процесс чем-либо осложнен. Так, например, состояние, достигнутое через 10 мин. при адсорбции щавелевой кислоты углем, не является конечным равновесием, так как концентрация продолжает очень медленно меняться в течение нескольких часов. Исследования показали, <sup>21</sup> что адсорбированная щавелевая кислота реагирует с раствором кислорода, и процесс этот каталитически ускоряется в адсорбционном слое. Такие сочетания адсорбции и химической реакции очень часты. Тот факт, что в случае адсорбции углем красок, например, фуксина, равновесие устанавливается довольно медленно, приходится приписать химической реакции (таутомерным изменениям) <sup>22</sup> в растворе. Чисто адсорбционный процесс характеризуется быстрым наступлением равновесия.\*

г) Еще раз повторяем, что большая поверхность сама по себе не обуславливает высокой степени адсорбции, так как адсорбционная способность специфически зависит от величины  $\frac{d\sigma}{dc}$ . К сожалению, мы не можем измерить  $\sigma$  или ее изменения с концентрацией. Способность адсорбироваться часто сопоставляют с величиной  $\sigma$ , найденной для системы жидкость-газ. Такое непосредственное сравнение недопустимо. Однако, случается, что вещество, являющееся при одних условиях поверхностно активным, при других условиях хорошо адсорбируется. Для гомологических рядов такая правильность действительна почти везде, но зато, например, фенол, понижающий поверхностное натяжение воды меньше, чем амиловый спирт, адсорбируется гораздо лучше. <sup>24</sup>

Можно дать такие общие правила относительно адсорбируемости различных веществ:

С л а б о адсорбируются неорганические вещества, за исключением галогенов. Соли тяжелых металлов адсорбируются значительно лучше, чем соли щелочных металлов. Соединения жирного ряда, заключающие несколько гидроксильных групп, например, сахара, относятся к этой же группе.

С и л ь н е е адсорбируются все другие алифатические соединения, а из неорганических веществ — хлор, бром и иод.

С и л ь н е е в с е г о адсорбируются ароматические соединения. Адсорбция их тем сильнее, чем больше они содержат

\* Медленное достижение равновесия наблюдается не только в случае адсорбции красок углем, но и при адсорбции древесным углем уксусной и бензойной кислот. Последующее отмывание адсорбированных кислот показало, что они остаются химически неизменными. <sup>23</sup> *Прим. ред.*

бензольных ядер или чем сложнее их структура (например, у алкалоидов).

Если не учитывать состава молекул, то вообще можно говорить, что молекулы с более сложным строением отличаются и большей адсорбируемостью.

д) Говоря об адсорбционном равновесии на поверхности раздела: газ-твердое тело, мы нашли, что порядок, в котором располагаются газы по степени своей адсорбируемости, оставался примерно одинаковым при различных адсорбентах; необходимо еще раз подчеркнуть, что это относится лишь к неэлектролитам; это положение неприменимо к тем случаям, где преобладают

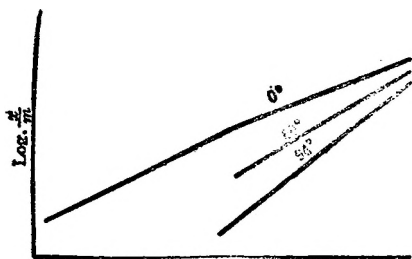


Рис. 14.

явления электроадсорбции (стр. 39). Факт существования одинакового порядка величин адсорбции при различных адсорбентах очень важен, так как при изучении коллоидно-химических явлений часто приходится встречаться с адсорбционными процессами, которые недоступны непосредственному измерению и где адсорбентом являются коллоидные частицы. Соответствующие

адсорбционные эксперименты, обычно проводятся с подходящим порошком древесного угля; важно иметь уверенность в том, что часть выводов можно перенести и на другие случаи.

е) Температура обычно мало влияет на адсорбционные процессы. Обычно адсорбция уменьшается при повышении температуры. На рис. 14 приведены логарифмические изотермы адсорбции водного раствора уксусной кислоты древесным углем при 0°, 50° и 94°. Из расположения этих линий видно, что  $k$  уменьшается с повышением температуры, а  $1/n$  слегка увеличивается.

Иногда бывают случаи, когда повышение температуры способствует адсорбции. Вообще поверхностное натяжение падает с повышением температуры; поверхностное натяжение на разделе жидкость-газ стремится к нулю, а при критической температуре — равно нулю. Для поверхностного натяжения между двумя жидкими фазами это правило не всегда применимо. Поверхностное натяжение приближается к нулю, когда достигнута критическая температура растворения, и правило это применимо во всех случаях, когда критическая точка достигается повышением температуры. Но есть системы, приходящие к этой точке при понижении температуры, и тогда поверхностное натяжение растет с повышением температуры. До сих пор мы ничего не знаем о поверхностном натяжении твердых тел, однако, по при-

меру жидкостей можно ожидать тех же двух возможностей и на твердой поверхности раздела.

Если в большинстве случаев адсорбция уменьшается с повышением температуры, то, по правилу Вант-Гоффа-Ле Шателье, мы имеем дело с экзотермическим процессом. Теплота адсорбции должна быть обычно положительна. Однако, необходимо иметь в виду, что эта теплота есть дифференциальная теплота адсорбции, для которой до сих пор нет достоверных данных. Определения даже интегральной теплоты адсорбции очень редки. При адсорбции углем 2 миллимолей кристалл-виолетта из водного раствора выделяется 16 калорий.<sup>25</sup>

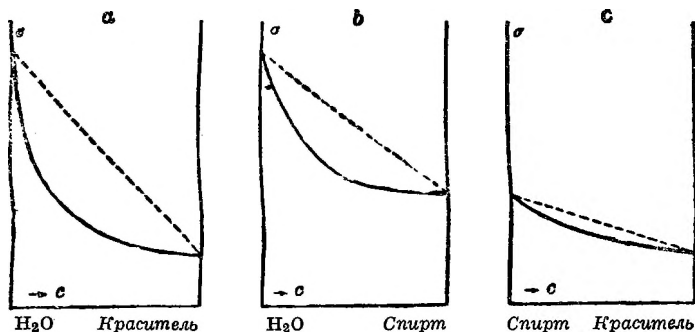


Рис. 15.

ж) Влияние растворителя на адсорбцию можно выразить следующим правилом: хорошо адсорбирующееся вещество — плохая среда для адсорбции. Это отчетливо иллюстрируется следующим примером: растворенный в воде спирт хорошо адсорбируется углем. Краска, хорошо адсорбирующаяся из водного раствора, плохо адсорбируется из спиртового. Правило это легко объяснить, если вспомнить, что мерой адсорбируемости вещества служит  $\frac{d\sigma}{dc}$ . На рис. 15, а, b и c нанесены изменения поверхностного натяжения для этих трех систем. Так как спирт хорошо адсорбируется из водного раствора, его кривая  $\sigma$ — $c$  должна иметь крутое падение. В табл. 1 на стр. 23 было указано, что поверхностное натяжение у спирта значительно ниже, чем у воды (см. также рис. 15b). То же самое относится и к красителю (15a). Для системы спирт-красителя (15 c) поверхностные натяжения компонентов мало разнятся. Кривая наклонена очень слабо, и адсорбция мала.

Из предыдущего вытекает, что адсорбированное из водного раствора вещество можно удалить с адсорбента, приливая хорошо адсорбирующуюся жидкость, создавая, следовательно, плохую адсорбционную среду. То обстоятельство, что растворенный

в воде фенол является сильным дезинфицирующим средством, а растворенный в спирту или маслах действует гораздо слабее,<sup>26</sup> может быть поставлено в связь с вышеизложенным.<sup>26</sup> Этот факт во всяком случае подтверждает сделанное на стр. 34 предположение о роли адсорбционных процессов при дезинфекции.

Было сделано не мало попыток установить, действительно ли адсорбционный процесс приводит к состоянию обратимого равновесия, другими словами, устанавливается ли в растворе «концентрация равновесия» также и в случае адсорбции из растворов ничтожно малых концентраций (содержащих только следы растворенного вещества). Полное обесцвечивание растворов красок достаточными количествами адсорбента может вызвать предположение о полном извлечении их из раствора. Даже в этом случае вполне возможно, что в растворе остается очень небольшое количество молекул красителя, но столь ничтожное, что окраска, вызываемая ими, незаметна для глаз. С кинетической точки зрения равновесие между адсорбирующей поверхностью и жидкостью состоит в том, что на единице поверхности в единицу времени конденсируется и переходит обратно в раствор одинаковое число молекул. Наличие в растворе некоторого числа молекул необходимо. Поэтому трудно отказаться от мысли, что полная адсорбция — это невероятный, предельный случай. Особенности формы адсорбционной изотермы указывают на чрезвычайно большое притяжение растворенных молекул совершенно свободной поверхностью; тем не менее, кинетические соображения, повидимому, исключают возможность существования вертикальной касательной к изотерме, даже в начале ее.

Ставился и такой вопрос: увеличивается ли адсорбция беспрельдно с возрастанием концентрации или существует момент насыщения? Есть указания, что при высоких концентрациях адсорбционная изотерма идет горизонтально. Однако, все же получается впечатление, что теория Лангмюира о покрывающем поверхность мономолекулярном слое не всегда приложима.<sup>16</sup>

Шмидт (Schmidt),<sup>27</sup> разработавший теорию адсорбции при допущении существования концентрации насыщения, впоследствии отказался от нее.<sup>28</sup>

Явление совместной адсорбции для неэлектролитов мало изучено. Правда, первое впечатление таково, что здесь, так же как и в газах (стр. 30), адсорбируются оба вещества, но каждое в меньшей степени, чем если бы оно было одно. Лучше адсорбируемый компонент уменьшает адсорбцию второго. В этих случаях имеет место явление вытеснения, примеры которого даны в табл. 2.<sup>29</sup>

Это явный случай вытеснения с поверхности. Часть адсорбированной глюкозы вытесняется прибавленным уретаном.

Чем лучше адсорбируется прибавляемое вещество, тем сильнее вытеснение. Высшие члены гомологических рядов адсорби-



руются, как мы знаем, лучше низших. Значение подобных явлений для истолкования фармакологических процессов не требует доказательств.

Таблица 2

Адсорбционное вытеснение глюкозы различными уретанами. Начальный раствор: 9 г глюкозы на литр 3-кровяного угля

Прибавляемый уретан	Глюкоза		Уретан в молях на литр		
	<i>c</i>	$\frac{x}{m}$	Исходн. раствор	<i>c</i>	$\frac{x}{m}$
—	5,3	1,23	—	—	—
Метилуретан	6,7	0,77	0,072	0,031	0,014
Этилуретан	7,2	0,60	0,074	0,021	0,018
Пропилуретан	8,3	0,23	0,070	0,009	0,020
Бутилуретан	8,8*	0,07	0,070	0,004	0,022

**10. Адсорбция электролитов.** Исследование адсорбционных процессов у электролитов показало их несомненное сходство с неэлектролитами. Адсорбционная изотерма для янтарной, щавелевой, бензойной и др. кислот легко определяема. Тем не менее, несомненно выступает влияние характера веществ. Это следует уже из того, что явления вытеснения, описанные в предыдущем разделе, замечаются лишь в случае, когда оба вещества неэлектролиты. На адсорбцию электролитов неэлектролиты влияют едва заметно, и обратно, — электролиты не изменяют адсорбции неэлектролитов.<sup>30</sup> Если адсорбируются два электролита, — они обычно вытесняют друг друга. Но иногда оба адсорбируются сильнее, чем в отдельности.<sup>31</sup> Электролит, как правило, не адсорбируется целиком: происходит обмен ионами между ранее адсорбированным и вновь прибавленным электролитом.

Сложный характер адсорбции электролитов был выяснен опытами Ван-Беммелена,<sup>32</sup> подробно описанными еще в 1881 г. Он готовил двуокись марганца из  $\text{KMnO}_4$  действием серной кислоты. Серная кислота отмывалась до тех пор, пока нельзя было обнаружить следов ее в промывной воде. Когда же к двуокиси марганца был прибавлен раствор  $\text{KCl}$  — произошло подкисление, как будто бы  $\text{KCl}$  подвергся гидролизу. При адсорбции хлористоводородного неофуксина кровяным углем<sup>33</sup> жидкость совершенно обесцвечивалась, но при действии на  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $\text{HNO}_3$  весь хлор был обнаружен в растворе.

\* В оригинале приведена величина 7,8, но это несомненно опечатка.



То, что происходит в обоих случаях, можно представить таким образом: во время приготовления двуокиси марганца она адсорбирует серную кислоту, так что ионы  $\text{SO}_4^{--}$  помещаются на поверхности двуокиси. Против каждого иона  $\text{SO}_4^{--}$  располагаются отвечающие ему два  $\text{H}^+$ ; и частица двуокиси марганца оказывается окруженной двойным электрическим слоем, как на рис. 16. При прибавлении  $\text{KCl}$  к такому порошку двуокиси марганца происходит обмен. Калий занимает место водорода, а водород переходит в раствор в эквивалентном количестве,

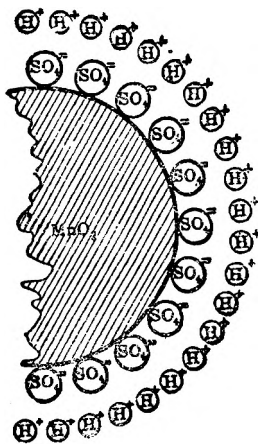


Рис. 16.

и в результате жидкость приобретает кислую реакцию. То же самое имеет место и при адсорбции хлористоводородного неофуксина. Здесь происходит обменная адсорбция, но остается неясным, какой ион вытесняется неофуксинном. Возможно, что это ионы, содержащиеся в зольном остатке угля, так как явление в той форме, как оно описано, не имеет места, если взять совершенно свободный от электролитов уголь. Миллер (Miller) нашел, что обеззоленный активный сахарный уголь вызывает гидролиз соли, адсорбируя кислоту.<sup>34</sup>

Адсорбция электролитов, выявленная этими двумя случаями, не имеет характера адсорбционных явлений, излагавшихся раньше. Последние были связаны с понижением поверхностного натяжения,

тогда как при обменной адсорбции адсорбируются и отдаются электроэквивалентные количества.<sup>35</sup> Поэтому эти два различных процесса можно характеризовать как полярную и неполярную адсорбцию. Само собой разумеется, что в случае полярной адсорбции важную роль играют электрические явления, речь о которых будет в следующей главе.

Возникает вопрос о правильности употребления термина «адсорбция» по отношению к двум столь различным явлениям; но мы будем подразумевать под понятием «адсорбция» изменение концентрации в пограничном слое, независимо от механизма этого изменения. Адсорбция электролитов часто имеет характер двойного обмена; понятно, что прибавленные неэлектролиты, как не принимающие участия в этом процессе, никак на него не влияют (Михаэлис и Рона).<sup>35</sup> Однако, прежде чем это было установлено, Кройт и ван-Дуйн (van Duin)<sup>36</sup> заметили, что фенол несколько влияет на адсорбцию  $\text{KCl}$  кровавым углем. Кольтгоф (Kolthoff)<sup>37</sup> изучал этот вопрос, употребляя обеззоленный уголь, приготовленный из сахара по способу Бартелля и Миллера (Bartell u. Miller),<sup>38</sup> и нашел, что такой уголь очень

слабо адсорбирует электролиты, так как у него отсутствует возможность обмена. Однако то, что им все-таки было адсорбировано, вытеснялось спиртом, так как в этом случае и для электролитов имела место неполярная адсорбция. Эта незначительная по величине адсорбция совершалась, вероятно, целыми молекулами, т. е. вполне аналогично адсорбции неэлектролитов, и поэтому-то стало возможным вытеснение неэлектролитами.

**11. Теория Лангмюира и Гаркинса.** Работы названных американских исследователей, пришедших независимо и разными путями к одним и тем же заключениям, значительно расширили наши сведения о состоянии веществ, особенно полярных, в адсорбционном слое. Их выводы можно кратко формулировать так: на поверхности раздела молекулы располагаются не беспорядочно, а они определенным образом ориентированы.

Прежде всего рассмотрим работы И. Лангмюира.<sup>39</sup> Очень малое количество масла, помещенное на поверхности воды, расплывается по ней. Если

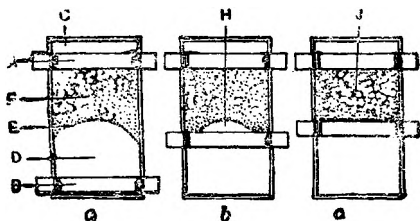


Рис. 17.

количества масла хватает только на то, чтобы покрыть поверхность или даже меньше, то можно считать, на основании теории, предложенной в 1899 г. Рэлеем (Rayleigh)<sup>40</sup> и Покельс (Pockels)<sup>41</sup> что слой масла имеет толщину в одну молекулу. Лангмюир взял это явление за отправной пункт и изучал его в двух направлениях.

Ранее Дево (Devaux)<sup>42</sup> производил эксперименты такого рода. В стеклянную кюветку заливается вода (рис. 17a); на поверхности воды помещаются две полоски бумаги А и В, предварительно пропарафинированные (чтобы они не размокали). Передвижением А по поверхности воды до положения С удаляются с поверхности все загрязнения. Вторая полоска В ляжет таким образом на совершенно чистую поверхность. Капля масла, полученного растворением определенного количества олеиновой кислоты в бензоле, помещается на поверхности между двумя полосками бумаги. Когда бензол испарится, останется тонкий слой олеиновой кислоты. Необходимо подобрать количество масла так, чтобы оно лишь отчасти покрывало пространство между полосками. Полоска В передвигается по направлению к А (рис. 17b) до тех пор, пока масляный слой только-только покроет поверхность между полосками (рис. 17c). Чтобы отличить покрытую маслом часть поверхности от чистой, посыпают ее порошком талька и, осторожно сдувая его, заставляют собраться на масляной пленке. Это делает ее хорошо видимой.

Лангмюир измерил площадь масляной пленки и таким образом определил, на основании теории Рэлея, площадь, покрываемую данным количеством молекул олеиновой кислоты. Число же молекул находилось делением веса взятой кислоты (50 мг в опытах Лангмюира) на молекулярный вес и умножением на коэффициент  $61 \times 10^{22}$ .

То, что происходит в подобных опытах, можно сравнить с положением, изображенным на рис. 18. Представим себе некоторое число шариков, лежащих на большом подносе (18а). Сдвигая шарики при помощи подвижной перегородки, получаем поло-

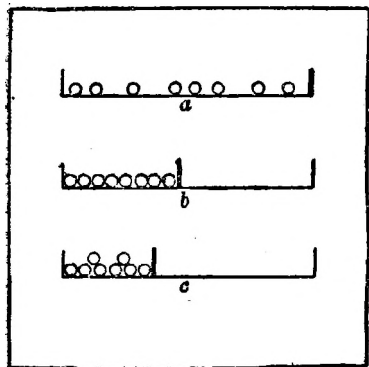


Рис. 18.

жение, изображенное на рис. 18b. Оно аналогично состоянию масляного слоя, представленному на рис. 17с. При дальнейшем же неподвижении перегородки переходим уже к положению, изображенному на рис. 18с.

Резко дифференцируя различные положения, представленные на рис. 17, Лангмюир смог усовершенствовать метод Дево. С помощью специальных весов он смог измерять силу, действующую на полоску А (рис. 17) и меняющуюся в зависимости от величины площади между А

и В, заключающей масляный слой. В удерживается в своем положении грузом, помещенным на чашку весов. Результаты этих измерений представляются кривыми, подобно кривой, изображенной на рис. 19. Силы, действующие на А (равные весу груза, удерживающего поплавков В), нанесены на оси ординат, тогда как соответствующие площади — на оси абсцисс. Идя справа, т. е. от больших площадей, мы замечаем, что вначале не нужно прилагать никакой силы, чтобы удерживать поплавков на месте. В точке S внезапно появляется необходимость прилагать силу, резко возрастающую (от S до H) при самом небольшом сокращении площади. За точкой H нет необходимости в дальнейшем увеличении силы при уменьшении поверхности олеиновой кислоты. Отсюда кривая идет практически горизонтально.

Первая часть кривой до S сравнима с положением на рис. 18а. В точке S молекулы соприкасаются. Между S и H мономолекулярный слой претерпевает наибольшее сжатие, и дальнейшее уменьшение вызывает появление второго слоя молекул, подобно 18с.

Многочисленные определения, произведенные Лангмюиром, всегда давали одинаковые результаты. Более точные измерения Адама (Adam),<sup>43</sup> работавшего с различными органическими

веществами при разных условиях с прибором типа Лангмюира, приводили неизменно к одинаковым результатам. Постепенный изгиб кривой ниже точки *S* может быть объяснен следующим образом: молекулы жирных кислот на поверхности находятся в тепловом движении, и пока образуемый ими поверхностный слой не сжат полностью, он ведет себя как газ двух измерений, иначе говоря, тепловое движение создает давление по двум направлениям. Эта часть кривой характеризует силу, компенсирующую это давление при соответствующем уменьшении площади слоя. Очевидно, что кривая ниже точки *S* представляет равностороннюю гиперболу, согласно закону Бойля, так как произведение приложенной силы на площадь поверхности — постоянно.

Эти измерения подтверждают существование мономолекулярного слоя, состоящего из определенного числа молекул. Площадь, занимаемая одной молекулой, находится делением найденной площади на число молекул. Длина же молекул, перпендикулярная к поверхности, определяется частным от деления объема жидкости на занимаемую ею площадь.

Размеры молекул олеиновой кислоты в направлениях, параллельном и перпендикулярном поверхности, значительно разнятся. Если молекулы не ориентированы определенным образом, обстоятельство это необъяснимо. Так же неясно, почему олеиновая кислота расплывается по поверхности воды. Ряд опытов показал, что это явление наблюдается только для веществ, имеющих электрически полярную группу: насыщенные углеводороды, например, не распространяются по поверхности в виде мономолекулярного слоя, а остаются на воде в виде плоских капель. Повидимому, полярные группы притягиваются водой, и молекулы олеиновой кислоты плавают по воде в таком положении, что их длина расположена вертикально.

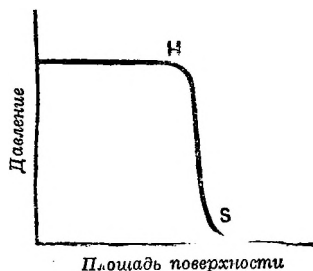


Рис. 19.

Таблица 3

Вещество	Число углеродных атомов	Диаметр попереч. сечения в $\mu$	Длина в $\mu$
Пальмитиновая к-та	16	0,46	2,4
Стеариновая "	18	0,47	2,5
Церотиновая "	26	0,50	3,1
Мирициловый спирт	30	0,52	4,1

В таблице 3 даны некоторые результаты из работы Лангмюра. Им изучались жирные кислоты с различной длиной углеродной цепи. Во втором столбце приводится число углеродных атомов в молекуле; в третьем — диаметр поперечного сечения молекул параллельно поверхности раздела. В последнем столбце помещена высчитанная длина молекул, выраженная в миллимикронах ( $1 \text{ м}\mu = 10^{-6} \text{ мм}$ ). Несмотря на разницу в длине, поперечное сечение всех молекул одинаково, примерно  $0,5 \text{ м}\mu$ . Длина же зависит от числа углеродных атомов в цепи. Позже исследования

Марселена,<sup>44</sup> Гриффина<sup>45</sup> и Дево<sup>46</sup> (Marcelin, Griffin, Devaux) подтвердили эти результаты.

Гаркинс (Harkins W. D.)<sup>47</sup> совершенно иным путем пришел к аналогичным заключениям. Если столбик воды с поперечным сечением в  $1 \text{ см}^2$  разделить на два, то образуется  $2 \text{ см}^2$  новой поверхности (рис. 20). Так как поверхностное натяжение воды равно 73 динам, — работа разрыва жидкости равна  $2 \times 73$  эргам. Обратное соединение половинок освобождает эти 146 эргов; следова-

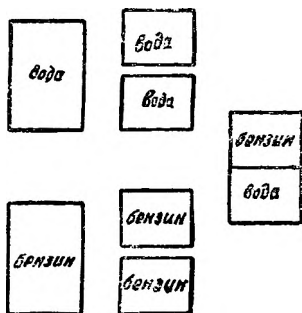


Рис. 20.

тельно, работа сцепления ( $W_c$ ) для воды измеряется 73 эргами на  $\text{см}^2$ .

Если же разделить столбик бензола (поверхностное натяжение —  $28 \text{ дин/см}^2$ ) с тем же сечением, то работа разделения требует затраты  $2 \times 28$  эргов, а обратный процесс дает 56 эргов,  $W_c$  в данном случае равно 28 эргам на  $\text{см}^2$ .

Помещая слой бензола на слой воды, мы получаем поверхность раздела вода-бензол с поверхностным натяжением  $\sigma_{LL} = 35 \text{ дин/см}^2$ . Для разрыва такого столбика по поверхности раздела нужно количество работы, равное  $73 + 28 - 35 = 66 \text{ эргам/см}^2$ ; следовательно, работа с м а ч и в а н и я ( $W_a$ ) для воды-бензола равна 66 эргам. Для разделения двух фаз нужна значительная работа; необходимо преодолеть большое количество потенциальной энергии. Какова же природа этой энергии? Гаркинс предположил, что это — энергия, требуемая для удержания молекул в определенном положении. Полярные группы всегда ориентируются в направлении от воздуха к воде. Полярные группы — это прежде всего группы ионогенные, такие как карбоксил, а также группы, содержащие кислород, азот, серу или галогиды, например:  $-\text{OH}$ ,  $=\text{O}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$  и т. д. Эти полярные группы создают вокруг себя электрическое поле, свободная энергия которого достигает минимума, если оно находится в пространстве, заполненном другими полярными молекулами, в силу взаимной компенсации. На этом основании можно утверждать

относительно воды, что она имеет резко выраженный полярный характер.

Данные для веществ жирного ряда хорошо обосновывают эти предположения. Посмотрим, каково сцепление для углеводов и их производных, полученных путем замещения крайнего в цепи углеродного атома. Величины  $W_c$  в эргах таковы:

Углеводы	в среднем 45	Спирты	в среднем 55
Монохлориды	„ 47	Монокарбоновые кислоты	„ 57

Что же касается смачивания этих веществ водой, то для  $W_a$  находим:

Углеводы	в среднем 44	Спирты	в среднем 92
Монохлориды	„ 81	Монокарбон. кислоты	„ 95

Из этого можно заключить следующее.

При разрыве столбика углеводорода не происходит никакой ориентации молекул, так как в них отсутствуют полярные группы. В результате  $W_c$  очень невелико. Если же в молекуле имеются полярные группы, то происходит ориентация молекул, и на разрыв нужна некоторая затрата энергии. Но так как моле-

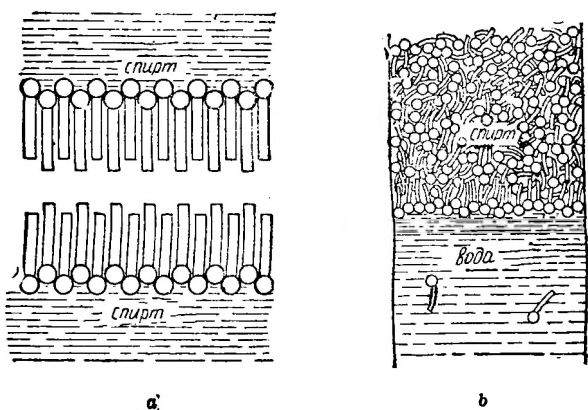


Рис. 21.

кулы ориентируются неполярными углеводородными цепями к воздуху, а полярными к жидкости, то при разделении жидкости фактически отделяются неполярные группы, мало притягивающие друг друга, и поэтому  $W_c$  повышается сравнительно мало (см. рис. 21а, где кружками представлены полярные группы, а узкими полосами — углеводородные цепи).<sup>48</sup>

Отделение углеводов от воды не сопровождается особой ориентацией молекул, потому что в углеводородах нет направляющих полярных групп; поэтому  $W_a$  приблизительно равно  $W_c$ . Положение резко изменяется при наличии полярных групп,



в случае спиртов, кислот и т. д. Полярные группы этих соединений направлены к воде, и разрыв по разделу жидкостей происходит лишь после преодоления притяжения полярной группы. В этих случаях  $W_a$  может быть на 70% больше  $W_c$  (рис. 21б; слабая растворимость высших спиртов в воде показана небольшим количеством молекул спирта в водном слое).

Величина  $W_a$  для ненасыщенных углеводородов выше, чем для соответственных парафинов ( $W_a$  43,8 для октана и 72,9 для октилена), что указывает на полярный характер двойной связи. Молекулы бензола с тремя конъюгированными двойными связями, повидимому, лежат плоскостью кольца на поверхности воды. Можно предвидеть результаты замещения полярных групп в бензольном кольце; экспериментальные данные Гаркина оказываются в полном согласии с теоретическими предположениями. Детальное изложение этих опытов выходит за пределы нашей книги.

С точки зрения теории Гаркина легко объясняется ряд фактов. Полярные группы, связанные с короткой углеводородной цепью (в метиловом, этиловом спиртах, уксусной и др. кислотах), так сильно притягиваются водой, что и углеводородная цепь втягивается в воду; поэтому эти соединения смешиваются с водой во всех отношениях. Если же длина углеводородной цепи значительна, то притяжения полярной группы недостаточно, и в результате высшие спирты и жирные кислоты лишь частично растворимы или же практически нерастворимы в воде. Только полярные группы этих молекул «растворяются» в поверхностном слое воды, т. е. погружены в него, ориентированы по направлению к воде.

Понятно, почему  $W_a$  одинаковы для всех спиртов (высших): поверхность раздела со стороны спирта состоит из групп OH, и при отделении слоя спирта вода отрывается не от различных молекул спирта, а от радикалов OH, одинаковых у всех спиртов.

Ясной становится и причина накопления (сильной адсорбции) полярных органических соединений в пограничных слоях. Представим себе слой бензола поверх воды. К этой системе прибавим масляной кислоты. Тогда мы заметим, что кислота растворяется преимущественно в бензоле (органические вещества обычно хорошо растворимы в органических растворителях) и очень мало в воде, несмотря на то, что ее группа COOH притягивается к воде. Как бы ни была мала концентрация кислоты в бензоле, ее молекулы будут передвигаться преимущественно в пограничный слой, где одна часть молекулы — карбоксильная группа — будет находиться в воде, а другая — углеводородная цепь — в органическом растворителе. В результате происходит накопление масляной кислоты на поверхности раздела, т. е. наблюдается сильная адсорбция.



Адсорбционный слой оказывается типично-переходным слоем: две среды разделяются промежуточным слоем, состоящим из углеводородных радикалов по одну сторону и карбоксильных групп — по другую. Таким образом оказывается справедливой древняя пословица — *similia similibus solvantur* (подобный подобное растворяет), — каждая часть молекулы растворяется в среде, с которой она сходна.

Все эти выводы окажутся чрезвычайно полезными при освещении многих коллоидно-химических явлений (например тех, которые будут излагаться на стр. 95 и 175 — 177).

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. van der Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes (2 т.) (Leipzig 1899—1900). J. D. van der Waals und Ph. Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik (2 т.) (Amsterdam, 1908). В особенности J. D. van der Waals, Z. physik. Chem. **13**, 657 (1894); H. Nulshof, Ann. Physik (4), **4**, 465 (1901).
2. Теория и метод подробно разобраны: Th. Richards, J. Am. Chem. Soc. **37**, 1656 (1915).
3. J. Traube, Int. Z. phys. chem. Biol. **1**, 485 (1914).
4. Метод взвешивания капель см. у W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc. **41**, 499 (1919).
5. Теория и метод у F. M. Jaeger, Z. anorg. Chemie **101**, 1 (1917).
6. R. Brinkmann and Miss E. van Dam, Münchener Med. Wochenschr. 1550 (1921); P. Lecomte du Noüy, J. Gen. Physiol. **7**, 521 (1919); см. также: Surface Equilibria of Biological and Organic Colloids (New-York, 1926).
7. P. Lenard, R. von Dallwitz, E. Zachmann, Ann. Physik. **74**, 381 (1924).
8. C. Benson, J. phys. **7**, 532 (1903). См. также von Zawidzky, Z. physik. Chem. **35**, 77 (1900), который, однако, каждый раз прибавлял третий компонент — сапонин. См. критику J. Chatelan, J. chim. phys. **20**, 423 (1923).
9. J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad. **3**, 391 (1876).
10. H. Freundlich, Kapillarchemie, 3 изд., стр. 90, 4 изд. (1931), стр. 82.
11. H. Freundlich, Z. physik. Chemie **57**, 385 (1900) и Kapillarchemie (loc. cit.).
12. Г. А. Коржениовский. Ж. Ф. Х. **6**, 954 (1935).
13. Практическое осуществление метода см.: F. E. Bartell and F. L. Miller, J. Am. Chem. Soc. **50**, 1961 (1928).
14. F. G. Donnan, Z. physik. Chem. **31**, 42 (1899).
15. W. C. Mc Lewis, Phil. Mag. (6) **15**, 499 (1908); **17**, 466 (1909) и Z. physik. Chem. **73**, 429 (1910). W. A. Patrick, Z. physik. Chemie **86**, 545 (1914).
16. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916); **39**, 4885 (1917); **40**, 1361 (1918).
17. J. H. de Boer, Physica **8**, 445 (1928).
18. M. Polanyi, Verh. Deutschen Physik. Ges. **18**, 55 (1916); L. Berenyi, Z. physik. Chem. **94**, 628 (1920) и Б. Ильин, там же **107**, 445 (1923); **116**, 431 (1925).
19. E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation (Leipzig, 1928).
20. R. Marc, Z. Electrochem. **20**, 515 (1914).

21. O. Warburg, Pflüg. Archiv. **155**, 547 (1914); H. Freundlich und A. Bjerckke, Z. phys. Chemie **91**, 1 (1916).
22. H. R. Kruyt and Miss J. E. van der Made, Proc. Roy. Acad. Amsterdam **20**, 636 (1917), гл. обр. стр. 641.
23. В. Крестинская, Koll. Z., **49**, 395 (1929); Ж. Р. Х. О. **61**, 2111 (1929).
24. H. R. Kruyt und C. F. van Duin, Koll. Beih. **5**, 269 (1914).
25. H. R. Kruyt und J. ac. van der Spek, Koll. Z. **24**, 145 (1919).
26. Rob. Koch, цитир. по H. Bechhold, Die Kolloide in Biologie und Medizin (Dresden, 1912), стр. 366.
27. G. C. Schmidt, Z. physik. Chemie **74**, 689 (1910); **77**, 641 (1911); **78**, 667 (1912); **81**, 674 (1913). См. также Arrhenius, Med. Nobelinst. (2), № 7 (1911) и R. Marc, Z. physik. Chemie **75**, 710 (1910); **76**, 58 (1911).
28. G. C. Schmidt und B. Henkeler, Z. physik. Chemie **91**, 103 (1916).
29. P. Rona und K. v. Tóth, Bioch. Z. **64**, 288 (1914).
30. H. Lachs und Michaelis, Z. Elektrochem. **17**, 1 и 917 (1911).
31. H. R. Kruyt und C. F. van Duin, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **40**, 249 (1922), гл. обр. стр. 264 и сл.
32. J. M. van Bemmelen, Die Absorption (Ed. Wo. Ostwald), стр. 86 и сл. (Dresden 1910); J. prakt. Chem. **23**, 324 (1881).
33. H. Freundlich und Losev, Z. phys. Chem. **59**, 284 (1907).
34. H. Freundlich und W. Neumann, Z. phys. Chem. **67**, 538 (1909).
35. L. Michaelis und P. Rona, Bioch. Z. **97**, 57 (1919).
36. E. J. Miller, J. Am. Chem. Soc. **46**, 1150 (1924), **47**, 1270 (1925); Coll. Symp. **5**, 55 (1927).
37. L. Michaelis und P. Rona, Bioch. Z. **94**, 240 (1919).
38. H. R. Kruyt und C. F. van Duin, Koll. Beih. **5**, 269 (1914).
39. J. M. Kolthoff, Proc. Roy. Acad. Amsterdam **27**, 742 (1924).
40. F. E. Bartell and E. J. Miller, J. Am. Chem. Soc. **44**, 1866 (1922); **45**, 1106 (1923). E. J. Miller, J. phys. Chem. **30**, 1031 (1926).
41. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).
42. Rayleigh, Phil. Mag. **48**, 351 (1899).
43. Miss A. Pockels, Nature **43**, 437 (1891).
44. H. Devaux, J. Physique (4), **3**, 450 (1904); (5) **2**, 699 (1912).
45. N. K. Adam, Proc. Roy. Soc. A. **99**, 336 (1921); **101**, 452 (1922); **101**, 516 (1922); **103**, 676, 687 (1923); J. phys. Ch. **29**, 87 (1925); Koll. Z. **57**, 125 (1931). Описание весов: The physics and chemistry of surface, 35, Oxford (1930).
46. Marcelin, Compt. rend. **175**, 346 (1922).
47. Griffin, J. Am. Chem. Soc. **45**, 1648 (1923).
48. H. Devaux, Koll. Z. **58**, 129, 260 (1932).
49. W. D. Harkins, F. E. Brown and E. C. H. Davies, J. Am. Chem. Soc. **39**, 354, 541 (1917).
50. W. D. Harkins, Coll. Symposium **2**, 141 (1925).
51. L. Langmuir, Coll. Symp. Mon gr. **3**, 48 (1925).
52. С. Глестон, Успехи физической химии, Москва 1934.

## ГЛАВА 3

## Капиллярно-электрические явления

**12. Капиллярный электрод.** Термин «капиллярно-электрические явления» будет употребляться здесь в тех случаях, когда наблюдается влияние на электродвижущие силы со стороны явлений, протекающих в поверхностном слое и связанных с поверхностным натяжением и адсорбцией. Лучший пример из этой области — капиллярный электрометр; удобная форма его изображена на рис. 22. Он основан на следующем.

Два ртутных электрода *a* и *b* соединяются между собою с помощью разбавленной серной к-ты. Поверхность одного — большая и плоская, тогда как у второго, соприкасающегося с серной кислотой, в капилляре имеется мениск большой кривизны. Когда между электродами устанавливают разность потенциалов, на поверхности ртути-серная кислота возникают капиллярные явления. Поверхностное натяжение  $\sigma$  уменьшается при заряджении ранее незаряженной поверхности ртути. Это понятно, если вспомнить что поверхностное натяжение является в результате взаимного притяжения отдельных элементов поверхности; появление или увеличение электрического заряда вызывает их взаимное отталкивание; следовательно, электрический заряд (положительный или отрицательный) всегда вызовет понижение поверхностного натяжения. В результате понижения поверхностного натяжения, ртуть в капилляре начнет подниматься. Движения поверхности ртути наблюдаются

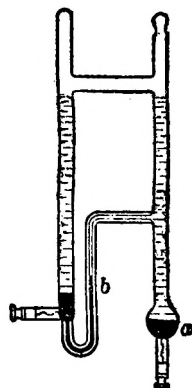


Рис. 22.

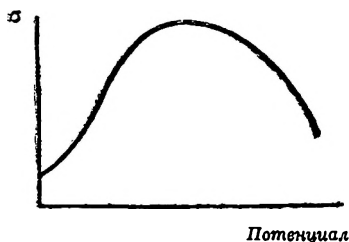


Рис. 23.

в лупу, и изображенный на рис. 22 прибор служит прекрасным электрометром. Для правильного понимания действия капиллярного электрода надо иметь в виду, что ртуть с момента соприкосновения с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  заряжена положительно по отношению к серной кислоте, как это и вытекает из теории Нернста об упругости растворения. Увеличение положительного заряда вызовет

п о д н я т и е уровня ртути, тогда как сообщение отрицательного заряда уменьшит электрическое напряжение, и ртуть опустится. Если сообщаемый заряд как раз уравнивает существовавший ранее, — поверхностное натяжение достигает максимума. Последующее

увеличение отрицательного заряда приведет к повышению мениска. Графически это изображено на рис. 23. Отсюда следует, что максимум капиллярно-электрической кривой характеризуется незаряженным состоянием одного электрода, делая возможным абсолютное измерение заряда другого.<sup>1</sup> В последние годы Фрумкин<sup>2</sup> провел ряд очень важных исследований над влиянием прибавления различных веществ на форму электрокапиллярной кривой. Вызываемые ими изменения можно приписать ориентации молекул в поверхностном слое, согласно теории Лапмюира-Гаркинса.

**13. Капиллярно-электрические явления.** Существуют четыре явления, при которых мы встречаемся с электрическим потенциалом, возникающим как результат особого состояния пограничного слоя. Потенциал этот может быть увеличен или уменьшен в зависимости от явлений, тесно связанных с адсорбционными и коллоидно-химическими процессами. Это четыре следующих явления: электроосмос, потенциал от потока, катафорез и потенциал от передвижения (потенциал от движущихся частиц, или эффект Дорпа).

Эти явления замечательны тем, что происходят на неметаллических поверхностях и вследствие этого значительно отличаются от потенциалов гальванопластического типа.

**Электроосмос**—явление, которое наблюдается при погружении в воду наполненного водою же пористого сосуда и при создании разности потенциалов между внешней и внутренней жидкостью. Жидкость перемещается к отрицательному электроду (рис. 24).

**Потенциал от потока (протекания)**—явление в известном смысле обратное электроосмосу. Заставляя воду протекать через стенки пористого сосуда, получают разность потенциалов между двумя электродами, помещенными по обе стороны пористой перегородки.

**Катафорезом** называется передвижение взвешенных в жидкости мелких частиц под влиянием разности потенциалов, приложенной к двум погруженным в жидкость электродам.

Явление, называемое **потенциалом от передвижения**, — обратное катафорезу. В результате движения частиц через жидкость создается электрическое напряжение. Осуществить такое движение очень трудно, почему эффект Дорна мало изучен.

В таблице 4 дана сводка всех четырех явлений.

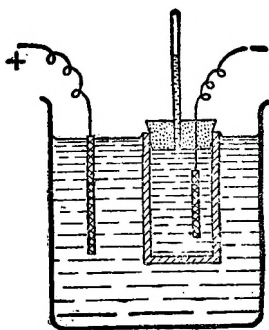


Рис. 24.

Таблица 4

## Капиллярно-электрические явления

Явление	Чем вызывается	Название
Движение жидкости относительно твердой перегородки	Приложением электродвижущей силы	Электроэндосмос
Передвижение частицы относительно жидкости	Приложением электродвижущей силы	Катафорез
Появление электродвижущей силы	Движением жидкости относительно перегородки	Потенциал от потока
Появление электродвижущей силы	Движением частиц относительно жидкости	Потенциал от передвижения (эффект Дорна)

Два последних явления могут происходить не только в жидкой дисперсионной среде, движущиеся же частицы не должны быть непременно твердыми. Так же будут вести себя и эмульгированные капли. Это явление может иметь место также тогда, когда жидкие капли взвешены в газе. Электродвижущая сила, возникающая между воздухом и свободно текущим потоком воды, называется каскадным электричеством. В следующих разделах первые три явления будут разобраны более подробно.

**14. Электроэндосмос.** Изучая явление электроэндосмоса, лучше пользоваться одним капилляром, а не пористой перегородкой, состоящей из массы таких капилляров. Так поступил Елисафов (Elissaffoff).<sup>3</sup> Схематически его установка изображена на рис. 25.

Движение жидкости измерялось при помощи движения пузырька воздуха. Чтобы избежать поляризации, электроды не погружались

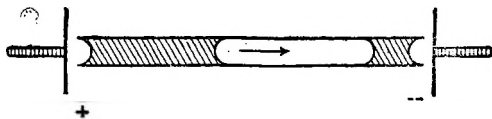


Рис. 25.

в жидкость, а были помещены в воздухе у концов капилляра. Большое сопротивление воздуха заставляло применять электрическую машину трения, дававшую достаточно высокое напряжение. Если считать, что движение жидкости в капилляре происходит в результате приложения электродвижущей силы, то жидкость в таком случае должна быть электрически заряжена по отношению к стеклянной стенке капилляра. Очевидно, на границе соприкосновения жидкости с трубкой существует двойной электрический слой (рис. 26). Предполагается, что отрицательные ионы адсорбируются стенкой. Почему стенка заряжается отрицательно по отношению к воде, когда

вещество стенки не имеет ясно выраженного полярного характера — остается пока еще открытым вопросом. Можно предполагать, что ионы воды  $\text{OH}'$  адсорбируются сильнее, чем  $\text{H}'$ -ионы, и что поэтому образуется двойной слой, как это показано на рис. 26.

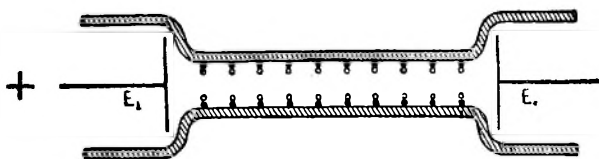


Рис. 26.

Пока удовольствуемся этим объяснением, более же детально разберем это явление на стр. 91. В результате приложения разности потенциалов жидкость, которую мы считаем положительно заряженной, передвигается вблизи двойного слоя к отрицательному электроду.

Само собою разумеется, что если стенка имеет сильно полярный характер, полярность ее определяет знак преимущественно адсорбирующегося иона. Если стенка состоит из вещества основного характера, она заряжается положительно. Перрен (Perrin)<sup>4</sup>

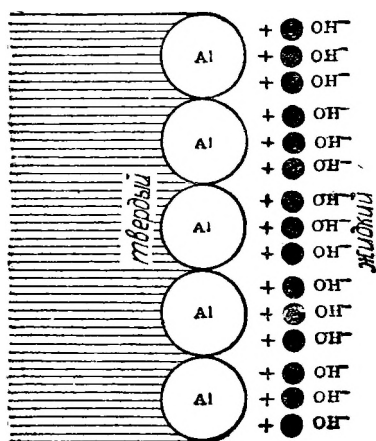


Рис. 27.

определял знак электроэндоосмоза для стенок из различного материала. В случае  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , например, всегда заряженного положительно по отношению к воде, движение жидкости происходит в сторону анода. Рис. 27 изображает предполагаемое положение в пограничном слое у стенки подобного материала. Кроме окиси алюминия Перрен нашел положительный заряд у углекислого бария; сера же, силикаты, стекло — заряжаются отрицательно. Нейтральные вещества, как нафталин, карборунд, хлопок, также приобретают отрицательный заряд.

В коллоидной химии нас прежде всего интересует влияние электролитов на электрический заряд (см. стр. 12 и сл.). Исследованиями Перрена и еще более Елисафова выяснено, что действие электролита зависит от иона, знак заряда которого противоположен знаку заряда стенки. Чем больше валентность противоположно заряженного иона, тем сильнее его разряжающее дей-

ствие на двойной электрический слой; валентность одноименно заряженного иона играет второстепенную роль. Это правило применимо только к простым неорганическим ионам, за исключением ионов тяжелых металлов, которые так же, как и органические, производят гораздо более сильное разряжающее действие; последнее относится также к водородному и гидроксильному ионам. Елисафов установил, что прибавление электролитов может свести заряд стенки к нулю; перемена знака заряда случается редко. В таблице 5 приведены данные Елисафова.

Таблица 5

Скорость электроэндоосмотического движения

Электролит	Концентрация в $\mu$ -молях на литр *						
	0	5	10	20	50	225	4 000
NaCl	50	48	46	44	38	26	5
$\frac{1}{2}$ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	47	44	41	26	26	8
HNO <sub>3</sub>	50	48		29	23		
AgNO <sub>3</sub>	50	40	32	29	27		
Кристалл-виолет	50			29	4	+	
BaCl <sub>2</sub>	50	43		29			
$\frac{1}{2}$ Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	50	20	5	3	0		
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	50	4	+				
NaOH **	50			99	99		

Приведенные в таблице одновалентные катионы понижают отрицательный заряд стекла практически одинаково, независимо от связанного с ними аниона. Катионы тяжелых металлов, например серебра, разряжают гораздо сильнее, чем Na. Разряжающий эффект H-иона также сильнее, чем то соответствует его валентности. Гидроксил, хотя и соединенный с катионом, занимает исключительное положение, сообщая отрицательный заряд, далеко превосходящий положительный заряд, создаваемый натрием. Гидроксильный ион очень заметно ускоряет электроэндоосмотическое движение. Очень высока разряжающая способность органических ионов.

Все эти результаты подтверждают создающееся впечатление об адсорбционном характере этих процессов. Мы видели на стр. 35, что все неорганические вещества, за исключением тяжелых металлов, H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> ионов, плохо адсорбируются, тогда как органиче-

\* 1  $\mu$  моль (микромоль) =  $10^{-6}$  моля.

+ означает движение жидкости к + электроду.

\*\* В кварцевом капилляре.



ские, в особенности полициклические соединения адсорбируются очень сильно. Тот же самый порядок замечается при изучении разряжающего действия ионов.

Интересно отметить, что некоторые из ионов способны изменять знак заряда двойного слоя:  $\text{Th}^{+++}$ -ион, например в концентрациях выше  $10 \mu$ -молей, меняет отрицательный заряд капилляра на положительный. Так же действует и кристалл-фиолет.

Опыты по электроэндоосмозу хорошо проходят с капиллярами, получающимися при спрессовывании порошков в маленькие цилиндры. Так работал Перрен<sup>4</sup>, позже Лебе (Labes<sup>5</sup>) и ряд других авторов.<sup>6-10</sup>

**15. Потенциал от потока.** Это явление также лучше изучать с отдельной капиллярной трубкой, а не с пористым цилиндром. Заставляя воду протекать по трубке, замечают возникновение электродвижущей силы между двумя электродами, помещенными по обе стороны капилляра. Опыт проводился в приборе типа, изображенного на рис. 28. Можно получить сравнительно высокие потенциалы. Например, при употреблении воды, пригото-

вленной так, как для опытов по электропроводности, находят потенциалы около 25 вольт на каждую атмосферу оказываемого на жидкость давления.

Кройт<sup>11</sup> изучал влияние электролитов на потенциал протекания. Его результаты приведены в табл. 6 и графически представлены на

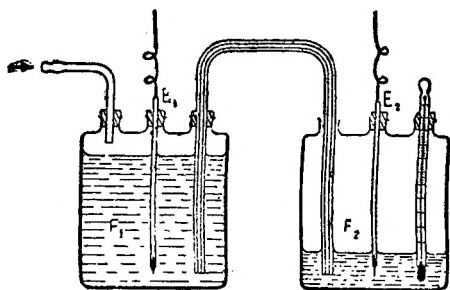


Рис. 28.

рис. 29. Потенциалы от потока выражаются в милливольт-амперах, отнесенных к давлению, выраженному в сантиметрах ртутного столба  $\frac{E}{P}$ . Прибавление электролита уменьшает потенциал протекания. Так как жидкость течет к положительному полюсу элемента, то, очевидно, она заряжена положительно; стенки же капилляра — отрицательно; следовательно, катион несет заряд, противоположный заряду стенок; и снова совершенно очевидно значение валентности этого иона. Тройной заряд иона  $\text{Al}^{+++}$  способен даже изменить знак заряда стенки на обратный. Водородный ион и органические катионы оказывают значительно более сильное действие, чем это соответствует их валентности.

В этих опытах также можно употреблять спрессованные порошки, как это показал Бриггс (Briggs)<sup>12</sup> на опытах с целлюлозной массой.

Таблица 6

Потенциал от потока (протекания)

Электро- лит	Концентра- ция в $\mu$ -молях на л	$\frac{E}{P} = \frac{\text{потен. (в миллив.)}}{\text{давлен. (в см рт. ст.)}}$
KCl	0	350
	50	102
	100	57
	250	23
	500	13
	1000	4
BaCl <sub>2</sub>	0	350
	10	139
	25	79
	50	44
	100	25
	200	9
AlCl <sub>3</sub>	1000	1
	0	350
	0,5	52
	1	+ 42
	2	+ 122
	3	+ 129
	4	+ 100
	10	+ 52
	100	+ 6
	500	+ 1

**16. Катафорез.** Опыты по катафорезу дают результаты, сходные с описанными в предыдущих отделах. Знак заряда частицы, движущейся под влиянием разности потенциалов, определяется веществом, из которого состоит частица. Если это вещество нейтрального или кислого характера, — частица заряжается отрицательно; окислы же металлов и другие вещества более или менее основного характера заряжаются положительно.

Рис. 30 схематически изображает частицу, окруженную двойным электрическим слоем. Эллис<sup>13</sup> и Повис<sup>14</sup> (Ellis, Powis) всесторонне изучали влияние прибавленных электролитов на эмульсию масла. Они пришли к результатам, совпадающим с изложенным на предыдущих страницах, при чем действие различных ионов и здесь можно связать с характером их адсорбции.

Измерение скорости катафореза производится двумя способами, основанными на различных принципах.<sup>15</sup> Там, где возможно наблюдать отчетливую границу между коллоидным раствором и чистой дисперсионной средой (берущейся в качестве контактной жидкости), измеряется скорость перемещения

поверхности раздела. Пользуясь этим методом, наблюдают движение всех частиц в целом. На рис. 31 можно видеть прибор Бертона (Burton),<sup>16</sup> сконструированный для этой цели. В чистый растворитель, помещенный над коллоидным раствором, погружены два электрода. Наполнение прибора производят через боковой отросток с воронкой. Различные исследователи несколько видоизменяли прибор. Измерения при помощи этого метода сопряжены с рядом трудностей. Он применим только к окрашенным золям, дающим отчетливую поверхность раздела. Последняя часто искажается во время опыта, что отражается на точности измерений. В некоторых случаях можно наблюдать границу между бесцветным золем и водой, осветив прибор ультрафиолетовым светом, вызывающим флюоресценцию, например у белков.<sup>17</sup> Можно также направить луч обыкновенного света вдоль трубки и тем вызвать явление Тиндаля в коллоидном растворе (см. разд. 65).<sup>15,18</sup> Однако, отчетливость границы почти всегда нарушается продуктами, вызывающими поляризацию электродов. Поэтому удобно помещать электроды в отростки, припаянные к коленам трубки.<sup>19</sup>

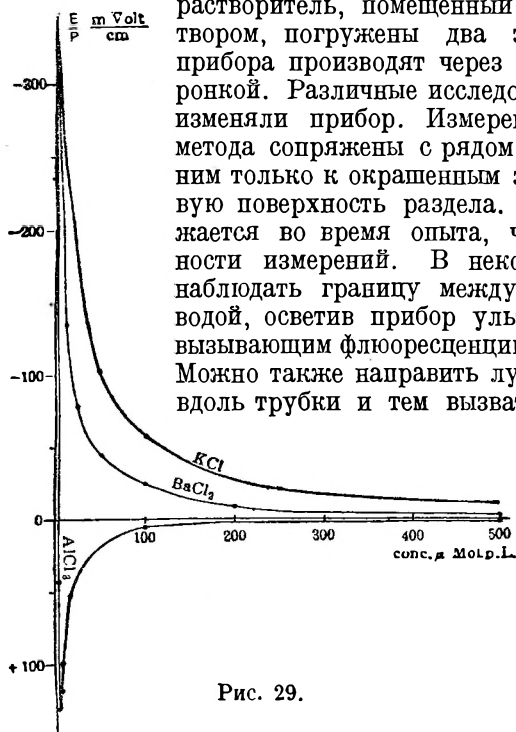


Рис. 29.

Второй метод заключается в наблюдении отдельной частицы. Жидкость исследуется под микроскопом<sup>20</sup> или даже ультрамикроскопом<sup>21</sup> (в зависимости от величины частицы). Объект наблюдения помещается между двумя электродами. Осуществляется это различными способами. Принцип постановки опыта указан на рис. 32. Так как частицы находятся в броуновском движении, то приходится брать среднее из большого числа наблюдений. В этом методе

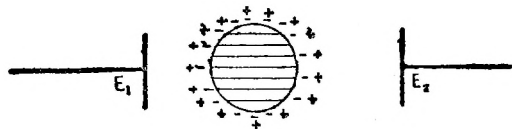


Рис. 30.

в особенности, а отчасти и в предыдущем, серьезным затруднением является электроосмотическое течение жидкости вдоль стенок сосуда. Например, если взяты отрицательно заряженные частицы в стеклянном сосуде, то частицы будут двигаться к аноду, а жидкость к катоду (см. разд. 14).

Поток жидкости увлекает частицы, в результате мы найдем у самой стенки частицы, движущиеся в одном направлении, затем, немного дальше — неподвижные частицы, а в середине сосуда — частицы, перемещающиеся в обратном направлении (рис. 33). Истинную скорость катафореза можно определить, только наблюдая частицы, находящиеся на разных расстояниях от стенки.<sup>22</sup>

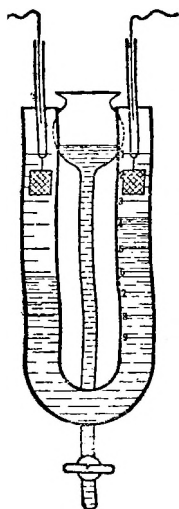


Рис. 31.

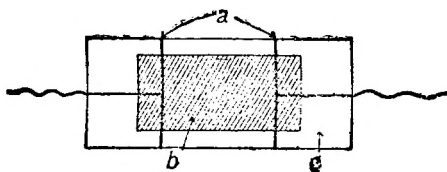
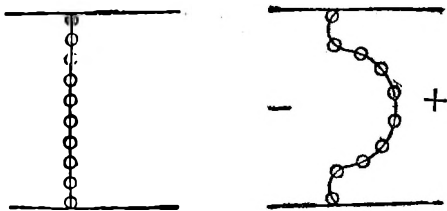
Рис. 32. *a* — электроды, *b* — покровное стекло, *c* — предметное стекло.

Рис. 33.

**17. Потенциал от передвижения (эффект Дорна).** Движение частиц может совершаться под влиянием силы тяжести. Измеряется разность потенциалов между электродом, помещенным вверх столба жидкости, и другим, находящимся у дна сосуда, по направлению к которому движутся падающие частицы. Этот метод очень труден и до сих пор давал лишь качественные результаты. Последние работы в этой области принадлежат Бертону и Керри (Currie).<sup>23</sup>

**18. Заряд и потенциал.** На стр. 51 для объяснения электрокапиллярных явлений было сделано допущение о существовании двойного электрического слоя (это понятие введено Гельмгольцем); позже мы увидим (стр. 85), в каких пределах приложимо это объяснение.

Если у стенки образовался двойной электрический слой (рис. 34), можно сказать, что положительный заряд стенки *e* зависит от положительных ионов внутренней обкладки (если считать от стенки), а наружная обкладка несет равный заряд противоположного знака. Обе обкладки вместе образуют кон-

денсатор. Между «пластинами» этого конденсатора существует разность потенциалов  $E$ , для которой существует следующая зависимость:

$$E = \frac{4\pi\delta}{D} e.$$

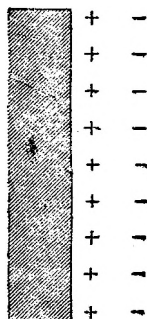


Рис. 34.

Здесь  $\delta$  и  $D$  — расстояние между «пластинами» и диэлектрическая постоянная среды. Так как  $E$  и  $e$  пропорциональны друг другу в том случае, если  $\delta$  и  $D$  постоянны (что часто допускается), то допустима замена термина «заряд стенки» термином «потенциал двойного слоя» (в смысле разности потенциалов между двумя обкладками двойного слоя), и наоборот. Пока мы примем это обычное упрощение, отдавая себе ясный отчет в известной его произвольности (см. разд. 32).

В главе 6 будет доказано, что для коллоидной химии потенциал двойного слоя имеет большее значение, чем заряд стенки. Из дидактических соображений мы будем продолжать употреблять термин «заряд» и позднее укажем, с какими ограничениями употребление этого термина является законным.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Обширное обозрение этого вопроса у F r e u n d l i c h 'a «Kapil-larchemie», изд. 3, стр. 391; изд. 4, стр. 402.
2. Суммировано Ф р у м к и н ы м, *Ergebn. Exact. Naturw.* **7**, 235 (1928).
3. G. von E l i s s a f o f f, *Z. phys. Chemie* **79**, 385 (1912).
4. J. P e r r i n, *J. chim. phys.* **2**, 601 (1904); **3**, 50 (1905).
5. R. L a b e s, *Z. physik. Chem.* **116**, 1 (1925).
6. L. M i c h a e l i s, *Koll. Z.* **37**, 69 (1925). Практикум по физической химии.
7. A. G e y m a n t, *Koll. Z.* **28**, 103 (1921).
8. И. Антипов-Каратаев и А. Рабинерсон, Почвенные коллоиды и методы их изучения, 13, ВАСХНИЛ (1930).
9. A. S t a m m, *Coll. Symp. Monogr.* **14**, 246 (1926).
10. P. T u o r i l a, *K. Beih.* **27**, 44 (1928).
11. H. R. K r u y t, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam* **17**, 615 (1914); **19**, 1021 (1917); *Koll. Z.* **22**, 81 (1918). K r u y t u. P. van der Willigen, *Koll. Z.* **45**, 307 (1928).
12. D. R. B r i g g s, *J. phys. Chem.* **32**, 641 (1928).
13. R. E l l i s, *Z. physik. Chem.* **78**, 321 (1911); **80**, 597 (1912); **89**, 145 (1915).
14. F. P o w i s, *Z. physik. Chem.* **89**, 91 (1915).
15. Исчерпывающий обзор применяемой техники измерения см. H. R. K r u y t, *Koll. Z.* **37**, 358 (1925); **44**, 22 (1928).
16. E. F. B u r t o n, *Phil. Mag.* (6), **11**, 425; **12**, 472 (1906); **17**, 583 (1909). Кроме того «The Physical Properties of Colloidal Solutions» 2 изд. (London, 1921).
17. The S v e d b e r g, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 954 (1923).

18. H. R. Kruyt u. H. J. C. Tendeloo, Koll. Beih. **29**, 413 (1929).

19. H. R. Kruyt u. P. C. van der Willigen. Koll. Z. **44**, 22 (1928).

20. См. статьи Ellis и Powis под 13 и 14.

21. The Svedberg, Nova acta Upsaliensis (4), **2**, № 21, 149 (1907); Koll. Z. **24**, 156 (1919); H. R. Kruyt, Koll. Z. **19**, 161 (1916); H. R. Kruyt u. A. E. van Arkel. Koll. Z. **32**, 91 (1923); K. van der Grinten, J. chim. Phys. **23**, 226 (1926); P. Tuorila, Koll. Z. **44**, 11 (1928).

22. M. von Smoluchowski, Graetz's «Handbuch der Elektrizität und Magnetismus» **2**, 379 (Leipzig, 1914). В этой статье имеется очень важная сводка по вопросу, излагавшемуся в данной главе.

23. E. F. Burton a. J. C. Currie, Phil. Mag. (6), **49**, 194 (1925).

---

## ЧАСТЬ II

### СУСПЕНЗОИДЫ

#### ГЛАВА 4

### Устойчивость суспензоидов

**19. Заряд и устойчивость.** Линдером и Пиктоном <sup>1</sup> в 1892 г. было впервые обнаружено, что коллоидные системы, помещенные между двумя электродами, дают явление катафореза.

Бертон (Burton), <sup>2</sup> исследуя в 1906 г. это явление, изучил влияние прибавления алюминиевых солей на скорость катафореза частиц золя золота и одновременное изменение его устойчивости. Его результаты приведены в таблице 7.

Таблица 7

мг Al на л	Скорость катафореза в $\mu$ на $\frac{\text{вольт}}{\text{см сек.}}$	Свойства золя
0	3,30 (к аноду)	Крайне устойчив Осаждается через 4 ч. Осаждается немедленно Осаждается через 4 ч. Не вполне осаждается через 4 дня
0,19	1,71	
—	0	
0,38	0,17 (к катоду)	
0,63	1,35 (к катоду)	

Мы видим, что скорость катафореза с прибавлением хлористого алюминия сначала уменьшается, доходит до нуля, а затем увеличивается, повидимому, в силу перемены знака заряда частиц. Последний столбец показывает, что устойчивость золя понижается вместе с уменьшением скорости катафореза; разряженные же частицы, повидимому, совершенно неустойчивы.

Опыты Бертона подтвердили результаты Гарди (Hardy), <sup>3</sup> полученные в 1900 г. и вызвавшие тогда резкие возражения. <sup>4</sup>



Гарди нашел, что золь яичного альбумина, денатурированный нагреванием (хорошо диализированный), испытывает различные изменения в зависимости от прибавления к нему либо щелочи, либо кислоты. Подкисленный золь заряжен положительно и устойчив; подщелоченный также устойчив, но заряжен отрицательно. В отсутствии же как кислоты, так и щелочи з о л ь к о а г у л и р у е т.

На основании этих опытов Гарди высказал мнение, что коллоидный раствор может быть устойчивым только при наличии заряда у его частиц. Лишенные заряда частицы соединяются, образуют хлопья, которые затем осаждаются. Коагуляция, по Гарди, происходит в и з о э л е к т р и ч е с к о й т о ч к е.

Позже исследования Повиса <sup>5</sup> показали, что нет необходимости в полном снятии заряда для того, чтобы вызвать коагуляцию. Для этого достаточно п о н и з и т ь потенциал на поверхности частицы до определенной величины, которую Повис назвал к р и т и ч е с к и м п о т е н ц и а л о м. Разность потенциалов двойных слоев некоторых эмульсий масла достигает 46 милливольт. Понижение ее до 30 милливольт вызывает слияние капель масла и полное отделение его от воды. Аналогичные результаты были получены с различными другими золями. <sup>6</sup>

Данные, полученные Гарди, Повисом, Бертоном и др., имеют очень большое значение для коллоидной химии, в особенности для суспензоедов. Для этой группы коллоидов было отчетливо показано, что устойчивость золь зависит от электрического заряда частиц. Состояние подобного рода золь и пути нарушения их устойчивости могут быть представлены нижеследующим образом.

Мы имеем дело с частицами, защищенными от столкновений зарядом двойного слоя. Частицы оживленно движутся, беспрестанно приближаются одна к другой, но не ближе известного расстояния, определяемого сферой действия их электрических зарядов (имеющих одинаковый знак). Таким образом исключается возможность действия поверхностных сил, и частицы не могут соединяться. Чем меньше заряд, тем меньше его противодействие. При отсутствии заряда каждое столкновение ведет к соединению частиц. При этих условиях «в е р о я т н о с т ь с с е п л е н и я» (буквально — прилипания — adhesion) частиц, т. е. отношение числа сцеплений к общему числу столкновений, равна единице. Когда потенциал на поверхности частицы достигает определенной величины, столкновения не будут давать никаких результатов. Соединяться будут только частицы, обладающие очень большой скоростью и потому способные проникнуть внутрь сферы отталкивания. \* В этом случае численное значение

\* Средняя скорость зависит, конечно, от температуры, но численная величина скорости каждой отдельной частицы — случайна, согласно закону распределения Максвелла (см. раздел 43).

вероятности сцепления будет находиться между нулем и единицей.

Механизм коагуляции определяется таким образом вероятностью столкновения и вероятностью сцепления. Вероятность столкновения зависит главным образом от температуры и концентрации; вероятность сцепления для суспензидов, повидимому, — от величины заряда.

Из этого следует, что принцип Гарди и Повиса приложим только к тем коллоидам, для которых вероятность сцепления определяется исключительно зарядом.

В дальнейшем в этой же книге мы увидим, что для эмульсоидов вероятность сцепления определяется еще одним фактором. Возражения, с которыми столкнулся Гарди, имели своим источником изучение таких коллоидных систем, для которых вероятность сцепления частиц зависит не только от заряда.

Большинство исследователей, изучающих влияние электролитов на устойчивость золей, занимаются определением так называемой предельной величины осаждения (концентрации коагуляции, Koagulationwerte, flocculation value). Под предельной величиной осаждения или концентрацией коагуляции обычно понимают число миллимолей на литр данного электролита, достаточное для полного осаждения золя через определенный промежуток времени. Концентрации обычно рассчитываются на суммарный объем золя и прибавленного электролита.

Для определения концентрации коагуляции помещают, например, по 10 мл золя в пробирки и прибавляют в каждую по 10 мл раствора электролита. Растворы эти заранее готовят в различных концентрациях. По истечении определенного промежутка времени замечают, в каких случаях наступило полное осаждение. Затем продельвается вторая серия опытов с концентрациями, промежуточными между последней, вызвавшей неполную коагуляцию, и первой, давшей полное осаждение.

Наиболее подходящий для определения концентрации коагуляции промежуток времени зависит от характера золя. Обычно выбирают такие условия, чтобы опыт давал легко повторяемые результаты. Для этого недостаточно одного лишь соблюдения одинаковых промежутков времени для наблюдения, но необходимо также совершенно одинаковым образом прибавлять электролит и взбалтывать смесь.

При определении этим методом предельной величины осаждения нет полной уверенности в точном осуществлении условий критического потенциала. Тем не менее, опыты по скорости коагуляции (стр. 106) показали, что потенциал частиц в тех пробирках, где произошло полное осаждение, если и отличается от критического, то лишь на очень малую постоянную величину.

В табл. 8 приведены концентрации коагуляции для золей  $As_2S_3$ <sup>7</sup> и золота.<sup>8</sup>

Таблица 8

## Концентрации коагуляции

Электролит	Концентрация коагуляции в миллимолях на литр		Электролит	Концентрация коагуляции в миллимолях на литр	
Одновалентные катионы	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Au	Двухвалентные катионы	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Au
LiCl	58	—	MgSO <sub>4</sub>	0,81	—
NaCl	51	24	MgCl <sub>2</sub>	0,72	—
KCl	50	—	CaCl <sub>2</sub>	0,65	0,41
KNO <sub>3</sub>	50	25	SrCl <sub>2</sub>	0,63	—
1/2 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	63	23	BaCl <sub>2</sub>	0,69	0,35
			ZnCl <sub>2</sub>	0,68	—
			(UO <sub>2</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,64	2,8
HCl	31	5,5	Сернистокисл. линия		
1/2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	—	Азотнокисл. бензидина	0,24	—
Хлористоводород. анилин	2,5	—	CuSO <sub>4</sub>	0,09	—
Хлористоводород. стрияхина	0,5	—	PdCl <sub>2</sub>	—	0,015
Хлористоводород. морфин	0,4	0,54	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	0,007
Кристалл-виолет	0,16	—			0,002
Неофуксин	0,11	0,002			
Трехвалентные катионы			Четырехвал. катионы		
AlCl <sub>3</sub>	0,093	—	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,090	—
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,095	—			
1/2 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,096	0,009			
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,080	0,003			

Рассматривая цифры, напечатанные обычным шрифтом, мы приходим к следующим выводам: частицы обеих золей заряжены отрицательно; прибавленный анион, который тоже отрицательно заряжен, играет второстепенную роль в процессе коагуляции; валентность же катиона является в большинстве случаев решающим фактором коагулирующей способности электролита. В случае золя As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> для трех одновалентных катионов концентрации коагуляции лежат около 50-ти миллимолей, для щелочно-земельных — около 0,68, тогда как алюминий и церий дают величины порядка 0,1 миллимолей. Подобный же порядок мы находим для золя золота. Зависимость концентрации коагуляции от валентности коагулирующего иона часто называется правилом Шульце-Гарди (стр. 146).

В эту простую схему не укладываются электролиты, обозначенные в таблице мелким шрифтом. Коагулирующая способность иона водорода, органических ионов и тяжелых металлов больше, чем можно ожидать по их валентности. \*

Лет двадцать тому назад Фрейндлих<sup>9</sup> предложил свою классическую теорию, думая объяснить ею как возрастание коагулирующей способности с валентностью противоположно заряженного иона, так и непропорциональность этого возрастания. Если принять коагулирующую способность  $Al^{+++}$  (в случае золя  $As_2S_3$ ) за единицу, то для  $Ba^{++}$  получим 7, а для  $K^+$  — более 500. Хотя эта теория и неверна в качестве общего правила, тем не менее, в ряде случаев она приближается к истине, и мы положим ее в основу наших рассуждений.

Фрейндлих предположил, что все неорганические анионы и подобным же образом все ионы легких металлов адсорбируются в одинаковой степени. На рис. 35 более изогнутая кривая представляет изотерму адсорбции, общую всем неорганическим ионам (кроме ионов тяжелых металлов). На абсциссе нанесены концентрации в молях на литр, на ординате — число миллимолей, адсорбированных одним граммом адсорбента.

На стр. 55 мы указывали, что заряд частицы возникает благодаря существованию двойного электрического слоя. Так как прибавляемый электролит снимает заряд соответственно валентности противоположно заряженного иона, то надо предполагать, что происходящий обмен ионов двойного слоя (о котором говорилось на стр. 39) на этот ион приводит к разрушению двойного слоя.

Если принять, что для понижения заряда до критического потенциала \*\* нужно количество  $A_1C_1$  одновалентного иона (рис. 35), то очевидно двухвалентного иона потребуется вдвое ( $A_2C_2$ ) и трехвалентного втрое меньше ( $A_3C_3 = 1/3 A_1C_1$ ). Отвечающие адсорбированным количествам концентрации равновесия  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  уменьшаются не обратно пропорционально валентности, а, как показывает форма адсорбционной изотермы, меняются гораздо более резко, тогда как адсорбированные количества находятся в простых отношениях.

Для сильно адсорбирующихся ионов истинное понижение таково, как его изображает левая изотерма на рис. 35. Количество  $A_cC_c$  (равное  $A_1C_1$ ), адсорбируется при значительно меньшей концентрации  $C_a$ , и производит то же самое разря-

---

\* Подобного рода отклонения от правила Шульце-Гарди встречаются довольно часто при коагуляции различных зелей электролитами.

*Прим. ред.*

\*\* Обращаем внимание читателя на неточность в наших рассуждениях. На стр. 57—58 уже указывалось, что нельзя быть уверенным а priori в том, что для одинакового понижения потенциала двойного слоя нужно удалить во всех случаях одинаковый заряд. Мы вернемся к этому на стр. 85

жающее действие, что и в предыдущем случае. Этим объясняются низкие концентрации коагуляции электролитов, напечатанные в табл. 8 мелким шрифтом. Мы уже видели, что  $H^+$ , органические ионы и ионы тяжелых металлов адсорбируются сильнее всех других (стр. 53—54), и им должна отвечать более крутая изотерма. Действительно, было найдено, что порошок  $As_2S_3$  адсорбирует эти ионы в порядке их коагулирующей способности. В табл. 8 даны концентрации коагуляции для различных органических ионов; Фрейндлих нашел, что из этих ионов хуже всех адсорбируется хлористоводородный анилин, лучше же всех — неофуксин.

Этот последний очень удобен для демонстрации того, что коагуляция действительно вызывается адсорбцией противоположно заряженного иона.

Приливая к золью  $As_2S_3$ , палитому в ряд пробирок, возрастающие количества раствора неофуксина, можно заметить, что в тех пробирках, где имело место полное осаждение, жидкость над осадком бесцветна, окраска же осадка не характерная для  $As_2S_3$ , а явственно пурпуровая. Коагуляция коллоида сопровождается осаждением окрашенного иона. Ион хлора, повидимому, остается в бесцветной жидкости (см. стр. 40).

Все, что говорилось относительно более сильной адсорбируемости органических ионов, приложимо и к ионам тяжелых металлов. Табл. 8 показывают, как действуют на золь золота ионы  $Cu$ ,  $Pd$  и  $Pb$ . На сернистом мышьяке трудно наблюдать это явление, так как присутствующий в дисперсионной среде сероводород реагирует с солями тяжелых металлов. В табл. 9 приводятся данные относительно золь  $HgS$ ,<sup>10</sup> у которого гидролиз значительно слабее, чем у  $As_2S_3$ , в результате чего жидкость содержит гораздо меньше сероводорода. Ионы тяжелых металлов оказывают в этом случае более сильное осаждающее действие. Моравиц (Morawitz),<sup>11</sup> Фрейндлих и Шухт (Schucht)<sup>10</sup> показали, что и адсорбируются тяжелые металлы сильнее легких.

Все, что известно относительно капиллярно электрических явлений, заставляет предполагать, что до известной степени на них влияет и ион одинакового с золем заряда, в особенности, когда катион и анион сильно отличаются по своей адсорбируемости и имеют разную валентность.

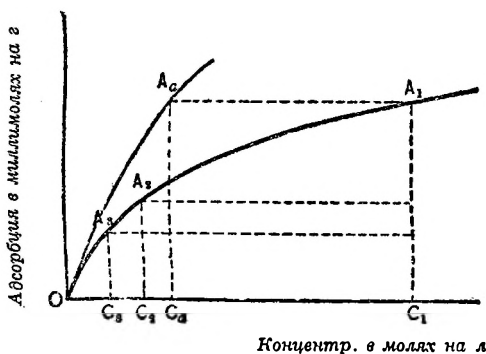


Рис. 35.

Таблица 9

Концентрация коагуляции золя  $\text{HgS}$ 

Электролит	Концентрация коагуляции	Электролит	Концентрация коагуляции
Одновалентн. катионы		Двухвалентн. катионы	
$\text{NaCl}$	13	$\text{SrCl}_2$	0,88
$\text{KCl}$	10	$\text{BaBr}_2$	0,63
$\text{NH}_4\text{Cl}$	10	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	0,79
$\text{AgNO}_3$	0,44	$\text{HgCl}_2$	0,11
$\text{TlNO}_3$	0,14	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,050
$\text{HgNO}_3$	0,07	$\text{CuSO}_4$	0,047

При определении концентрации коагуляции оказывается, что анионы резко выраженного отрицательного характера повышают концентрации коагуляции отрицательных зольей. Табл. 10 дает нам концентрации коагуляции для солей с анионами, резко отличающимися по своему характеру. Зависимость вполне ясна.

Разряжение и коагуляция обуславливаются не одним только действием противоположно заряженного иона, но разностью в действии обоих ионов, <sup>12</sup> при чем основную роль играет ион противоположного знака.

Таблица 10

Электролит	Концентрация коагуляции $\text{As}_2\text{S}_3$	Характер аниона
Лимоннокислый калий	> 240	Органический, сильно адсорбирующийся, многовалентный
Уксуснокислый калий	110	Органический, сильно адсорбирующийся
Муравьинокислый калий	86	Органический, сильно адсорбирующийся
Сульфат калия	66	Неорганический двухвалентный
Хлорид „	50	Нормальный
Нитрат „	50	„



Подобные утверждения относятся и к положительно заряженным золем. Табл. 11 дает концентрации коагуляции различных электролитов при коагуляции золя  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>13</sup> Одну группу составляют одновалентные ионы, другую — двухвалентные. В этом случае катион играет второстепенную роль. Несущественно, например, введен ли хлор-ион при посредстве хлористого патрия или хлористого бария. Разница в величинах осаждения между этими двумя солями не выходит за пределы колебаний концентраций, приводимых в табл. 8 и 9. Гидроксил-ион занимает такое же особое положение, как и ион  $\text{H}^+$  в таблице 8.

Таблица 11  
Концентрация коагуляции золя  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

	Электролиты	Концентрация коагуляции
Одновалентные анионы	KJ	16
	$\text{KNO}_3$	12
	KBr	12
	KCl	9
	NaCl	9,2
	$\frac{1}{2} \text{BaCl}_2$	9,6
	$\frac{1}{2} \text{Ba}(\text{OH})_2$	0,4
Двухвалентные анионы	$\text{K}_2\text{SO}_4$	0,20
	$\text{Ti}_2\text{SO}_4$	0,22
	$\text{MgSO}_4$	0,22
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,19

Исследования Кичиматсу Матсуно (Kitchimatsu Matsuno)<sup>14</sup> хорошо иллюстрируют тесную связь между концентрациями коагуляции и валентностью. Он коагулировал  $\text{As}_2\text{S}_3$  комплексными солями кобальта с катионами различной валентности и нашел следующие концентрации коагуляции:

Одновалентный комплексный	поя 5000 $\mu$ -молей на литр			
Двухвалентный	" "	160	"	" "
Трехвалентный	" "	22	"	" "
Четырехвалентный	" "	5	"	" "
Пятивалентный	" "	—	(отсутствует)	
Шестивалентный	" "	0,7	"	" "

То, что Матсуно нашел для одновалентных катионов 5 миллимолей (5000  $\mu$ -молей) вместо 50 (табл. 8), зависит от неодинаковой техники эксперимента. Он определял не концентрацию полного осаждения, а так называемый порог коагуляции, т. е. количество электролита, вызывающее начало коагуляции. Эта величина играет ту же роль, как обычная предельная величина; она отвечает другому (низшему) эквиваленту адсорбции и другому (более высокому) потенциалу, называемому первым критическим потенциалом в отличие от второго, который собственно мы и назвали критическим потенциалом, и который мы будем обозначать этим термином и в дальнейшем.

20. Электролиты, увлекаемые коагулирующим золем. В разделе 19 упоминалось, что увлечение в осадок иона неофуксина

с зарядом противоположного золью знака можно заметить на-глаз. Но можно также и количественно проследить увлечение ионов в осадок.

Еще в 1901 г. Уайтней и Обер (Whitney а. Ober)<sup>15</sup> заметили, что при осаждении золь  $As_2S_3$  хлористым барием осадок содержит только Ba и совершенно не содержит хлора. До коагуляции раствор содержал 0,1675 г бария, после — 0,1523 г. Для хлора получились соответственные величины 0,0865 и 0,0863, т. е. практически равные.

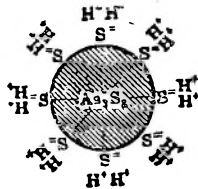


Рис. 36.

Увлечение электролитов заставляет тщательно проверить теорию Фрейндлиха. Проследим мысленно механизм коагуляции.

Коллоидная частица несет электрический заряд в форме двойного электрического слоя; на рис. 36 схематически изображена частица золя  $As_2S_3$ . Мы предполагаем, что заряд частицы создается сероводородом, адсорбированным (либо полностью, либо частично) во время приготовления золя. В результате ионы серы и водорода располагаются в виде двойного электрического слоя. Ионы серы внутри у поверхности частицы, ионы водорода — во внешней оболочке. После прибавления  $BaCl_2$  частица адсорбирует преимущественно ионы бария. Вследствие этого нарушается расположение ионов в поверхностном слое, и заряд исчезает. Одновременно ион водорода, не связанный уже электрически с ионом серы, замещает ион Ba в дисперсионной среде, приобретающей после коагуляции кислую реакцию (стр. 95).

Если принять теорию коагуляции Фрейндлиха (разд. 19), то надо ожидать, что количества ионов, увлеченных осадком, при концентрации полной коагуляции эквивалентны для всех электролитов. Для понижения начального заряда требуется определенное количество электричества противоположного знака, т. е. определенное число грамм-эквивалентов катиона. В некоторых случаях это подтвердилось, как это видно из табл. 12.

Таблица 12

Количества катионов, адсорбированных золем  $As_2S_3$  при концентрации полной коагуляции

Ион	Концентрации коагуляции в миллимолях на л	Миллиэквиваленты катионов, адсорбированные 25 г $As_2S_3$
$K^+$	50	2,05
Аммоний <sup>+</sup>	2,5	1,85
Неофуксин <sup>+</sup>	0,1	1,90
$Ca^{++}$	0,6	2,50
$Sr^{++}$	0,6	2,05
$Ba^{++}$	0,6	2,15
$UO_2^{++}$	0,6	2,20
$Ce^{+++}$	0,09	1,72

В последнем столбце ее приведены выраженные в миллиэквивалентах количества ионов, адсорбированных осадками. Осадки образовались при прибавлении к золю электролитов в количествах, отвечающих концентрации коагуляции.<sup>16</sup>

Данные показывают, что практически адсорбируются электроэквивалентные количества катионов<sup>4</sup>, несмотря на большие расхождения между концентрациями коагуляции.

Концентрации коагуляции для  $K^+$  и иона неофуксина относятся как 500 : 1, а адсорбированные количества отличаются лишь на несколько процентов.

Аналогичное исследование было проведено с золем  $HgS$ , но результаты не дали такого точного совпадения.

Зато положительно заряженный золь  $Al_2O_3$  дал вполне удовлетворительные результаты в смысле эквивалентности количеств адсорбируемых анионов при концентрации полной коагуляции.<sup>17</sup>

Тем не менее, эквивалентность адсорбируемых количеств не является общим явлением. В одной из последних работ Фрейндлиха, Иоахимсона и Эттиша (Freundlich, Joachimsohn, Ettisch)<sup>18</sup> было доказано отсутствие эквивалентности адсорбируемых количеств при коагуляции зольей  $As_2S_3$  и золота. Противоречие между более ранними и последними данными будет объяснено на стр. 89—90. \*

**21. Концентрация коагуляции (величина осаждения) и концентрация золя.** Механизм коагуляции становится яснее при изучении зависимости величины осаждения от количества вещества золя.<sup>20</sup>

Разбавление золя  $As_2S_3$  водою и определение величин осаждения для разных концентраций золя дают результаты, изображенные на рис. 37. Общая точка обозначает концентрации коагуляции ионов  $K^+$ ,  $Ba^{++}$  и  $Al^{+++}$  для неразбавленного золя, принятые в каждом случае за единицу. Кривые показывают, что разбавление золя повышает концентрацию коагуляции для  $K^+$ , понижает для  $Al^{+++}$ , а для  $Ba^{++}$  занимает промежуточное положение. А priori можно было бы рассуждать таким образом: пусть рис. 38a схематически изображает золь данной концентрации; рис. 38b — тот же золь двойной концентрации. Коагуляция наступает после того, как каждая частица адсорбировала известное количество ионов. Это адсорбированное количество ( $a$ ) отвечает концентрации равновесия  $\chi$ . Обозначая концентрацию

---

\* Приведенная выше работа заставляет отказаться от адсорбционной теории коагуляции в том виде, в каком она была предложена Фрейндлихом. В своих последних работах Каргин и Рабинович<sup>19</sup> приводят новые примеры отсутствия эквивалентности у количеств адсорбируемых при коагуляции ионов и стремятся доказать, что эквивалентное поглощение различных ионов при коагуляции зольей не может наблюдаться.

Прим. ред.

коагуляции через  $\gamma_1$  (для первого случая), а число частиц через  $n$ , получаем:

$$\gamma_1 = \chi + na$$

а в случае, изображенном на рис. 38b:

$$\gamma_2 = \chi + 2na$$

следовательно, можно ожидать, что золям высших концентраций будут отвечать более высокие концентрации коагуляции, и наоборот, при разбавлении  $\gamma$  будет уменьшаться.

Чем ниже концентрация коагуляции, тем сильнее выступает эта зависимость. Мы знаем, что при концентрации коагуляции одновалентные ионы адсорбируются в очень небольшой степени; следовательно,  $na$  и  $2na$  крайне малы по сравнению с  $\gamma$ . Трехвалентные же ионы, у которых концентрация коагуляции очень

мала, адсорбируются из раствора почти полностью. В этом случае  $\gamma_1$  почти равна  $na$ , и между концентрацией золя и величиной осаждения должна проявляться более отчетливая зависимость.

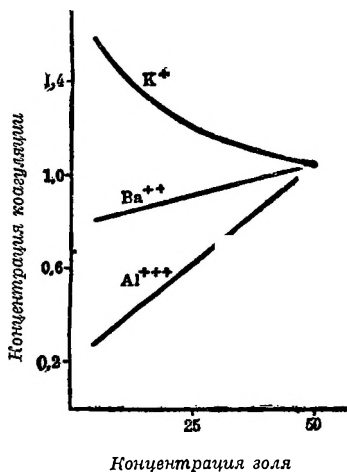


Рис. 37.

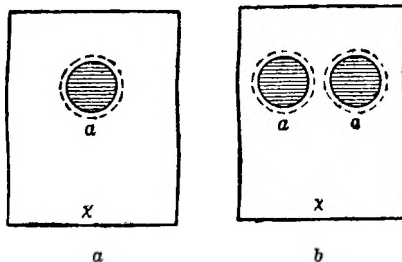


Рис. 38.

Из рис. 37 мы видим, что результаты, полученные для Ba и Al, совпадают с этими предположениями. Для одновалентного иона наблюдается обратное тому, что можно было бы ожидать: концентрация коагуляции для разбавленного золя выше, чем для исходного. Было упущено влияние другого фактора, а именно, — что с разбавлением золя увеличивается расстояние между частицами и, следовательно, уменьшается вероятность столкновений между ними (см. стр. 61). Поэтому для того, чтобы вызвать коагуляцию в тот же срок, необходимо (в порядке компенсации) увеличить вероятность сцепления.

Вначале, при обсуждении взаимоотношения между зарядом и коагуляцией, принималась во внимание только вероятность сцепления, так как вероятность столкновения считалась постоянной.

При действии одновалентных ионов вероятность сцепления возрастает мало, и доминирующую роль играет вероятность столкновения. Для иона  $Al$  вероятность сцепления резко выражена и имеет преобладающее влияние. Ион  $Ba$  занимает среднее положение: величина осаждения и концентрация золя почти независимы друг от друга, или, вернее,  $\gamma$  слегка уменьшается при разбавлении.

Разные золи ведут себя различно. Иногда стремление к повышению концентрации коагуляции при разбавлении золя замечается и для многовалентных ионов (например, в случае золь золота).<sup>21</sup> На других золях, например,  $Fe_2O_3$ , даже для одновалентных ионов наблюдается понижение концентрации коагуляции при разбавлении.<sup>20</sup>

**22. Тепловой эффект и изменение объема при коагуляции.** Заслуживает внимания то обстоятельство, что коагуляция суспензидов происходит с едва заметным тепловым эффектом и либо без изменения объема, либо с очень незначительным изменением его. Это было замечено еще Липдером и Пиктоном<sup>22</sup> (см. стр. 145). Кройт и ван дер Спек (van der Speck)<sup>23</sup> определяли с помощью очень точных приборов теплоту коагуляции  $As_2S_3$ , оказавшуюся практически равной нулю. Следовательно, освобождающаяся поверхностная энергия так мала, что не вызывает теплового эффекта. Это может происходить по двум причинам: или поверхностное натяжение между твердой и жидкой фазами очень мало, или (что более вероятно) исчезающая часть поверхности крайне мала. Есть основание предполагать, что частицы сцепляются только в некоторых небольших участках (стр. 109). Для случаев, где был найден заметный тепловой эффект,<sup>24</sup> Матьюс и Броун (Mathews a. Browne) показали, что он вызывается реакциями между истинно растворенными веществами, идущими параллельно с коагуляцией. Только незначительная часть выделившегося тепла может быть отнесена за счет адсорбции, происходящей во время коагуляции.

**23. Резюме.** Установлено, что устойчивость суспензидов зависит от их электрического заряда, а действие электролитов основано на адсорбции; очевидно, что стехиометрического отношения между весом осажденного коллоида и количеством осаждающего электролита не существует. Стало совершенно ясным, что отсутствие стехиометрических отношений, уже обсуждавшееся на стр. 8, характерно для коллоидных систем. Ван Беммелен, производивший коллоидно-химические исследования в период 1870—1910 гг., первый настойчиво указывал на это обстоятельство.

В предыдущих разделах мы неоднократно возвращались к заряду коллоидных частиц, к его значению и к той его части, которая должна быть удалена при коагуляции. Теперь необходимо составить количественные представления о заряде частиц.

Несмотря на то, что мы уже знакомы с явлениями, связанными с поверхностным зарядом (глава 3), нашей ближайшей задачей будет изучение количественной зависимости скорости катафореза от заряда частиц, установление количественных отношений, существующих между зарядом стенки и потенциалом от потока, и т. д. Эти вопросы будут обсуждаться в главе 5.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. E. Linder a. H. Picton, J. Chem. Soc. **61**, 148 (1892); **71**, 568 (1897).
2. E. F. Burton, loc. cit., стр. 62.
3. W. D. Hardy, Z. physik. Chemie **33**, 385 (1900).
4. J. Billitzer, Z. physik. Chem. **45**, 307 (1903).
5. F. Powis, Z. physik. Chem. **89**, 186 (1915).
6. H. R. Kruyt a. D. R. Briggs, Proc. Roy. Acad. Amsterdam, **32**, 384 (1929).
7. По измерениям Н. Freundlich'a, Z. physik. Chem. **44**, 129 (1903); **73**, 385 (1910). Определения были сделаны на различных золях, и пересчеты не вполне допустимы (ср. H. R. Kruyt a. J. A. van der Spek, Koll. Z. **25**, 1 (1919). Поэтому совпадение данных несколько сомнительно.
8. По измерениям Н. Freundlich и G. Ellisaffoff, Z. physik. Chem. **79**, 385 (1912) и H. Morawitz, Koll. Beih. **1**, 301 (1910); см. примечание к предыдущей ссылке.
9. H. Freundlich, Z. phys. Chem. **73**, 385 (1910).
10. H. Freundlich и H. Schuch, Z. physik. Chem. **35**, 641 (1913).
11. H. Morawitz, Koll. Beih. **1**, 301 (1910).
12. В частности две книги H. B. Weiser'a: The hydrous oxides (1926), The colloidal salts (1928).
13. H. Freundlich, Z. physik. Chem. **44**, 129 (1903).
14. K. Matsuno, J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo **41**, Art. 11 (1921).
15. W. R. Whitney a. J. E. Ober, J. Am. Chem. Soc. **23**, 852 (1901).
16. Данные взяты из статьи Whitney и Ober'a. H. Freundlich, Koll. Z. **1**, 321 (1907); Z. physik. Chem. **73**, 385 (1910).
17. J. A. Gann, Koll. Beih. **8**, 64 (1916).
18. H. Freundlich, K. Joachimsohn u. G. Ettisch, Z. physik. Chem. **141**, 249 (1929).
19. З. Каргини А. Рабинович, Ж. Ф. Х. **6**, 1125 и 1133 (1935).
20. H. R. Kruyt a. J. A. van der Spek, Koll. Z. **25**, 1 (1919). Обширные указания по литературе этого вопроса см. J. Alexander, Handbook on Colloid Chemistry (H. R. Kruyt) **1**, 306—322.
21. H. R. Kruyt a. van Arkel, Rec. Trav. Chim. **39**, 615 (1920).
22. S. E. Linder a. H. Picton, J. Chem. Soc. **61**, 114 (1892); **67**, 71 (1895); **87**, 1907 (1905).
23. H. R. Kruyt a. J. A. van der Spek, Koll. Z. **24**, 145 (1919).
24. F. Doerinckel, Z. anorg. Chem. **66**, 20 (1910); **67**, 161 (1910); F. L. Browne a. J. H. Mathews, J. Am. Chem. Soc. **43**, 2336 (1921); F. L. Browne, J. Am. Chem. Soc. **45**, 293 и 311 (1923).

## ГЛАВА 5

## Устойчивость и заряд

24. Электроэндоосмоз и заряд. Рис. 39 схематически изображает движение жидкости в трубе между электродами под влиянием разности потенциалов. Допустим, что стенка заряжена отрицательно, положительная часть двойного слоя находится тогда в жидкости. Пусть  $E$  будет разность потенциалов между электродами,  $l$  — расстояние между ними,  $\Phi$  — поперечное

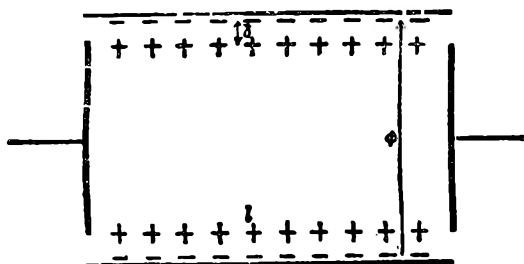


Рис. 39.

сечение трубки,  $\delta$  — толщина поверхностного слоя и  $u^*$  — скорость частицы жидкости. Объем  $v$ , переносимый в течение секунды, выражается формулой:

$$v = \Phi u \quad (1)$$

Электрическое притяжение преодолевает сопротивление трения, в результате частицы жидкости приобретают скорость  $u$ . Трение пропорционально вязкости  $\eta$  и градиенту скорости  $\frac{du}{dx}$ , где  $dx$  — расстояние частицы от стенки. Так как скорость частиц жидкости равна  $u$  и так как стрипательная часть двойного слоя, по нашему предположению, остается неподвижной, то в пограничном слое должно существовать изменение скорости (градиент скорости) от  $u$  до нуля (на расстояние  $\delta$ ).

Можно принять, что:

$$\frac{du}{dx} = \frac{u}{\delta}$$

И тогда трение становится равным  $\eta \frac{u}{\delta}$ , или, следуя уравнению (1),  $\eta \frac{v}{\Phi \delta}$ . При разности потенциалов  $E$  и расстоянии  $l$  между электродами падение потенциала (градиент потенциала)

\* Скорость частиц жидкости, принадлежащих положительно заряженной части поверхностного слоя.

Прим. ред.



$H = \frac{E}{l}$ . Если обозначить через  $e$  количество электричества, приходящееся на  $1 \text{ см}^2$  стенки, то электрическое притяжение на единицу площади равняется  $He$ . При равенстве трения и электрического притяжения можно написать:

$$He = \frac{\eta v}{\Phi \delta}, \quad \text{или} \quad e = \frac{\eta v}{H \Phi \delta} \quad (2)$$

Двойной электрический слой подобен конденсатору, так как в этом случае мы имеем положительный и отрицательный слои, находящиеся на расстоянии  $\delta$  один от другого. К такому конденсатору применимо следующее уравнение:

$$\zeta = \frac{4\pi \delta e}{D} \quad (3)$$

где  $\zeta$  обозначает потенциал двойного слоя,  $D$  — диэлектрическую постоянную среды, разделяющей слои. Обозначив через  $i$  силу тока, через  $\kappa$  — удельную электропроводность жидкости и через  $W$  — сопротивление между электродами, мы получаем по закону Ома:

$$H = \frac{E}{l} = \frac{iW}{l} = \frac{i \frac{l}{\kappa \Phi}}{l} = \frac{i}{\kappa \Phi} \quad (4)$$

Подставляя в уравнение (3) величину  $e$  из ур-ния (2) и затем  $H$  из ур-ния (4), получаем:

$$\zeta = \frac{4\pi}{iD} \eta \cdot \kappa \cdot v$$

Приведенный вывод дает зависимость между потенциалом двойного слоя  $\zeta$  и переносимым в секунду объемом жидкости  $v$ ; остальные величины доступны прямому измерению.

**25. Катафорез и заряд.** Если обозначить через  $u$  скорость частички при катафорезе, то, как и в предыдущем разделе, при существовании равновесия между сопротивлением трения и электрическим притяжением справедливы соотношения:

$$\eta \frac{u}{\delta} = He, \quad \text{или} \quad \eta \frac{u}{\delta} = \frac{E}{l} e$$

где все буквы имеют то же значение, что и в разделе 24, кроме  $u$ , обозначающего здесь скорость частички золя.

Введя вместо  $e$  в правой части уравнения величину из формулы конденсатора, получаем:

$$u = \frac{\zeta ED}{4\pi \eta l}, \quad \text{или} \quad \zeta = \frac{4\pi l}{ED} \eta u = \frac{4\pi \eta}{HD} u \quad (5)$$

Недавно Дебай и Гюккель<sup>1</sup> нашли, что для сферической частицы коэффициент 4 должен быть заменен 6.

Эта формула показывает, что для данной разности потенциалов  $E$  между скоростью катафореза  $u$  и потенциалом двойного слоя существует прямая пропорциональность. Для  $\eta$  и  $D$  обычно принимаются значения этих величин для чистой воды. Нельзя изучать скорость катафореза золь при разных концентрациях электролита, если нет уверенности в постоянстве  $\eta$  и  $D$ . Фигурирующие в коллоидной химии концентрации электролитов так малы, что влиянием их на  $\eta$  можно совершенно спокойно пренебречь. Это далеко не всегда так для  $D$ , — как мы увидим дальше (стр. 78).

**26. Потенциал от потока и заряд.** Так как в двух предыдущих разделах были даны подробные выводы, то здесь мы ограничимся лишь окончательным результатом:

$$\zeta = \frac{4\pi}{D} \eta \kappa \frac{E}{P} \quad (6)$$

где  $\kappa$  — удельная электропроводность,  $E$  — потенциал от потока,  $P$  — давление, производимое на жидкость для проталкивания ее через капилляр. Выводя эту формулу, мы делаем допущение, что закон Пуазейля применим к текущей жидкости.

**27. Измерение поверхностных потенциалов.** Измерения, произведенные автором, <sup>2</sup> показали, что потенциал от потока у чистой воды понижается при прибавлении электролитов (стр. 54). Если же рассчитать потенциал пограничного слоя у стеклянной стенки, пользуясь уравнением (6), то, вопреки ожиданию, он не уменьшается с увеличением концентрации. Объяснить это можно лишь тем, что  $E$  уменьшается, а  $\kappa$  — возрастает с ростом концентрации.

Рис. 40 иллюстрирует изменения поверхностного потенциала в зависимости от концентрации различных ионов. Небольшие количества электролитов одно- и двухвалентных катионов повышают поверхностный заряд. Так как это увеличение вызывается отрицательным ионом, то очевидно влияние анионов в минимальных концентрациях перевешивает разряжающее действие одно- и двухвалентных катионов. В случае же трехвалентного катиона разряжающее действие преобладает с самого начала.

Все предыдущее относится к концентрациям ниже 100  $\mu$ -молей (1  $\mu$ -моль =  $10^{-6}$  молей); для более высоких концентраций

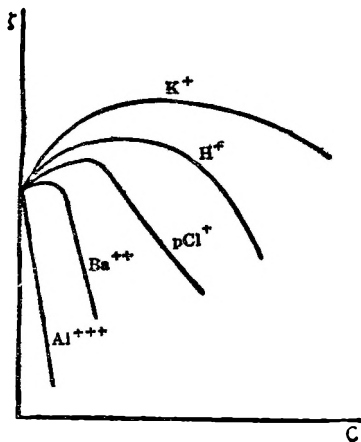


Рис. 40.

резко сказывается понижение потенциала под действием катионов. Наименьшее понижение вызывается неорганическими катионами легких металлов, например  $K^+$ , затем идет ион водорода; более сильное действие производят органические ионы, например, *p*-хлоранилин, обозначенный на рис. 40 как  $pCl^+$ . Далее идут: двухвалентный  $Ba^{++}$  и, наконец, трехвалентный катион  $Al^{+++}$ , который при концентрациях 0,8  $\mu$ -моля снижает заряд до нуля. Кроме понижающего влияния многовалентных катионов из этих

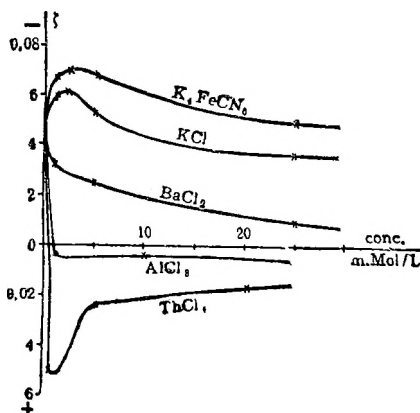


Рис. 41.

исследований можно вывести заключение о том, что небольшие концентрации некоторых электролитов увеличивают поверхностный заряд по отношению к чистой воде, а более высокие концентрации понижают его.

Исследования Повиса,<sup>3</sup> проведенные почти одновременно с вышеизложенными, дали те же результаты. Повис вычислял потенциал на поверхности раздела воды и масла, воды и стекла (см. стр. 55) из

измерений скорости катафореза масляных капель. В уравнение (5) (употреблявшееся Повисом) должна быть внесена поправка (Дебай), как уже указывалось на стр. 74.

На рис. 41 данные Повиса изображены графически. Здесь потенциал  $\zeta$  также повышается при малых концентрациях электролитов, в особенности электролитов с многовалентными анионами. Анион  $Fe(CN)_6^{4-}$ , например, сильно повышает потенциал, хлор-ион в  $KCl$  действует так же. То обстоятельство, что для  $BaCl_2$  повышения незаметно, вероятно зависит от отсутствия измерений в концентрациях ниже 200  $\mu$ -молей.

**28. Значение описанных явлений для коллоидной химии.** Мы видели (в предыдущей главе), что коллоид устойчив тогда, когда разность потенциалов на границе частицы и дисперсионной среды выше критического потенциала. В разделе 27 мы говорили, что поверхностный потенциал чистой воды обычно невысок, но возрастает в присутствии очень небольших количеств электролитов.

Рис. 42 дает представление об изменении поверхностного потенциала  $\zeta$  с изменением концентрации электролита. Критический потенциал изображается пунктиром.

Из рисунка видно, что для устойчивости коллоида нужна обычно небольшая концентрация электролита (точка *a*), избыток же электролита нарушает устойчивость (точка *b*). [Тем не менее

необходимо помнить, что, как правило, один и тот же электролит не бывает и пептизатором и коагулятором данного коллоида].

Необходимость присутствия следов электролита для сообщения устойчивости золю была известна давно. Пептизация ей вообще называется процесс перевода нерастворимого вещества в коллоидный раствор, а прибавляемые для этого реагенты получили название пептизаторов.

Устойчивый коллоид всегда содержит следы электролита, являющегося пептизатором. Обычно они удерживаются золем при его приготовлении. Попытки удалить их путем продолжительного диализа приводят к потере золем устойчивости. Грэм,<sup>4</sup> а позднее Томас и Фриден (A. W. Thomas a. A. Frieden)<sup>5</sup> нашли, что продолжительный диализ гидрата окиси железа приводит к коагуляции золя в диализаторе. Кройт и ван дер Виллиген (van der Willigen)<sup>6</sup> заметили, что иногда достаточно разбавить золь водой, чтобы вызвать коагуляцию; примером является положительный золь  $\text{AgJ}$  (пептизированный  $\text{AgNO}_3$ ). Бинс и Истлэк (Beans a. Eastlack)<sup>7</sup> установили, что при приготовлении золя золота способом электрического распыления необходимо присутствие следов электролита.

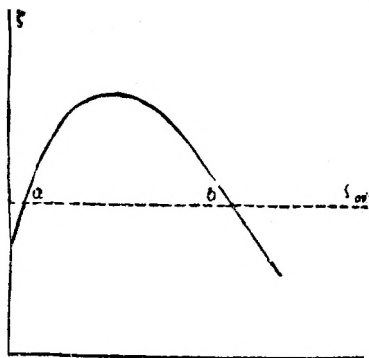


Рис. 42.

Эллис (Ellis)<sup>8</sup> нашел, что ион  $\text{OH}'$  вызывает значительное повышение максимума кривой потенциала. Повис<sup>8</sup> показал, что особенно резко выраженный максимум дают многовалентные ионы. Чем сильнее увеличивают анионы отрицательный заряд частицы, в силу ли их большой адсорбируемости или высокой валентности, тем лучшими пептизаторами они являются. То же самое относится и к катионам в случае положительных коллоидов. Гидрат окиси железа легко пептизируется  $\text{FeCl}_3$ . Для положительных коллоидов вообще подходящими пептизаторами являются соли многовалентных металлов и водородный ион кислот. Исследования Гейнца и Франца (стр. 92) прекрасно иллюстрируют пептизирующее действие электролитов. Золь  $\text{SnO}_2$  можно приготовить, пептизируя щелочью осадок двуокиси олова. Во время приготовления этого золя соотношение между количествами щелочи и двуокиси олова все время возрастает; соответственно увеличивается скорость катафореза, а следовательно, и заряд частицы.

Возвращаясь к рис. 42, мы видим, что точка  $b$  отвечает концентрации коагуляции, следовательно, с этой точкой и имел дело

Повис при изучении критического потенциала. Позднейшие исследования показали, что те простые отношения, какие Повис нашел для эмульсии масла, не являются общими. Теорию Повиса можно выразить следующей диаграммой (рис. 43). Точка  $A$

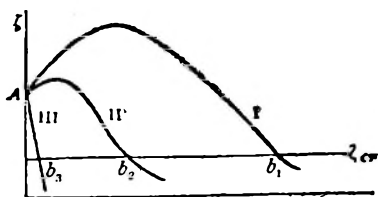


Рис. 43.

обозначает потенциал золь, содержащего пептизирующий электролит. Кривые I, II и III изображают величину  $\zeta$  (вычисленную по скорости катафореза) как функцию концентрации одно-, двух- и трехвалентных ионов. По Повису, точки  $b_1$ ,  $b_2$  и  $b_3$  на горизонтальной линии критического потенциала ( $\zeta_{cr}$ ) обозначают концентрации коагуляции. Фрейндлих и Цех (Zeh),<sup>9</sup> а затем Кройт и ван дер Виллиген<sup>10</sup> нашли, что наклон кривой I не таков, как представленный на рис. 43. Уже Повис<sup>11</sup> нашел для золь  $As_2S_3$  иную форму кривой. Кройт и ван дер Виллиген приписали это расхождение тому, что при вычислении  $\zeta$  по  $u$  не принималось в расчет изменение  $D$ . Так как при сравнительно высоких концентрациях электролита, требующихся для коагуляции, например, в случае KCl и т. п., величина  $D$  (пока еще не найденная) значительно превышает  $D$  для чистой воды,<sup>12</sup> то очевидно, что подобный метод вычисления недопустим, на что указывалось уже на стр. 75. Казалось бы, теория неприменима к одновалентным ионам, но Кройт и Бриггс показали, что она прекрасно выражает случаи действия одновалентных ионов с большой коагулирующей способностью, таких, как стрихнин или неофуксин. В этих случаях устраняются высокие концентрации и вызываемые ими осложнения в отношении  $D$ . Вышеупомянутое исследование снова подтверждает положения Гарди-Повиса.

О действии пептизаторов см. гл. 6.

**29. Резюме.** Содержание двух предыдущих глав можно выразить графически (рис. 44). Верхняя часть схематически представляет изменение поверхностного потенциала (заряда) с изменением концентрации электролита (см. рис. 40). Пунктирная

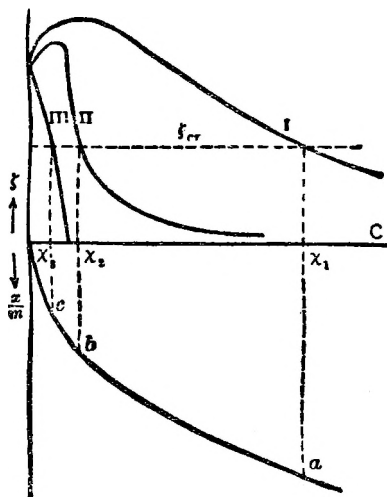


Рис. 44.

линия обозначает величину критического потенциала золь  $\zeta_{кр}$  (рис. 42). В нижней части рисунка нанесена адсорбционная изотерма  $KCl$ ,  $BaCl_2$  и  $AlCl_3$ . Так как для этого использована (в том же масштабе) абсцисса верхней части рисунка, то ордината, на которой отложены адсорбированные количества, продолжена вниз. Эта часть рисунка — просто перевернутый рис. 35. На рисунках двумя различными способами выражена одна и та же мысль. В верхней части даны концентрации, при которых потенциал падает до критической величины, в нижней же — концентрации, при которых катионы адсорбируются в количествах, вызывающих такое падение потенциала; отсюда следует, что соответствующие величины адсорбции и критического потенциала должны относиться к одинаковым концентрациям равновесия. Рис. 44 объединяет все содержание предыдущих глав. Необходимо иметь в виду, что по отношению к нижней части рисунка приняты те же ограничения, что и на стр. 57 и 64 (см. также стр. 85).

**30. Неправильные ряды.** В разделе 28 кривая для  $AlCl_3$  продолжена только до той точки, где заряд равен нулю.

На стр. 54 указывалось, что последующее прибавление соли меняет знак заряда так, что стенка оказывается заряженной положительно; <sup>13</sup> однако, при дальнейшем

увеличении концентрации ион хлора уничтожает положительный заряд, и происходит вторичное разряжение.

С изменениями поверхностного потенциала совпадают явления, наблюдающиеся во время коагуляции электролитами типа  $AlCl_3$ . Прибавляя к отрицательному золью мастики <sup>14</sup> возрастающие количества хлористого алюминия, мы замечаем, что малые концентрации коагулируют золь, более высокие создают устойчивый золь противоположного знака, т. е. положительный, а еще более высокие снова вызывают коагуляцию. Схематически это изображено в верхней части рис. 45, где на ординате нанесены коагулируемые количества золь, а на абсциссе — концентрации соли. Нижняя часть рис. 45 дает изменение  $\zeta$  как функции концентрации.

Таким образом существует первая зона — отсутствия коагуляции; как только достигается отрицательный критический потенциал, начинается коагуляция. Первая зона коагуляции кончается, когда после перемены знака заряда достигнут положительный критический потенциал. Возрастающие концентрации  $AlCl_3$  не вызывают уже более коагуляции, а сильнее заряжают золь,

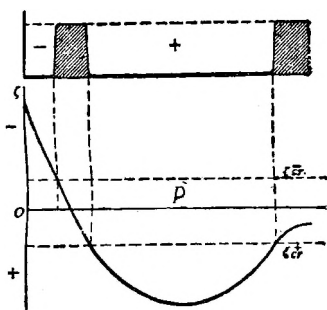


Рис. 45.  $P$  — концентрация электролита,



В этой второй зоне — отсутствия коагуляции — золь мастики заряжен положительно. Но так как анионы разряжают положительный поверхностный слой, то положительный потенциал, пройдя через максимум, начинает уменьшаться под действием возрастающего количества ионов хлора и снижается до критической величины. В этой точке начинается вторая зона коагуляции.

Такое явление называется «*н е п р а в и л ь н ы м и р я д а м и*». Оно наблюдается в тех случаях, когда понижающее потенциал влияние катиона значительно превосходит повышающее потенциал действие аниона. Понижающее действие зависит или от высокой валентности иона или от его сильной адсорбируемости. Многовалентные катионы дают неправильные ряды, если они соединены с одновалентными анионами. Однако *о р г а н и ч е с к и е* одновалентные катионы показывают то же явление. Азотнокислый стрихнин,<sup>15</sup> а также нефуксин дают неправильные ряды с золем  $As_2S_3$ , а  $AgNO_3$  — с золем  $HgS$ ,<sup>16</sup> так как в этих случаях катионы сильно адсорбируются.

К положительным зольм приложимы обратные рассуждения. В этих случаях разряжает анион, катион же повышает заряд. Если только между этими двумя ионами существует резкий контраст, появляются неправильные ряды; следовательно, становится понятным, почему положительный золь гидрата окиси железа дает неправильные ряды с фосфатом натрия (одновалентный катион — трехвалентный анион) и с едким натром (оба иона одновалентны, но анион сильно адсорбируется).<sup>17</sup>

### 31. Влияние золей друг на друга. 1. *Взаимная коагуляция.*

При соприкосновении положительного зольа с отрицательным вероятность сцепления их частиц очень велика, так как заряды противоположного знака этому способствуют. В случае, когда

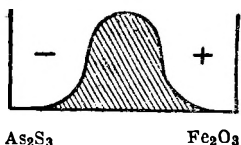


Рис. 46.

прибавляется н е б о л ь ш о е количество положительного зольа к отрицательному, несомненно имеет место соединение частиц, но потенциал комбинированных частиц не достигает критической величины. Полная коагуляция наступает только после прибавления достаточного количества противоположно заряженного зольа. То же самое

относится к положительному золью, когда к нему прибавляется отрицательный. Рис. 46 иллюстрирует описанное явление. Координаты те же, что и на рис. 45. С самого начала прибавления противоположно заряженного зольа заряд частиц понижается; но пока критический потенциал еще не достигнут, происходит понижение устойчивости без видимой коагуляции. Зона коагуляции находится посередине, — ей соответствует заштрихованная часть рисунка.

2. *Защитное действие.* Если золью золота, приготовленному восстановлением какой-либо соли золота в щелочной среде,



прибавлен золь желатины, — то золь золота оказывается защищенным от коагулирующего действия электролитов. В 13 главе мы увидим, что присутствие электролитов мало влияет на эмульсоиды. Очевидно, в данном случае частицы желатины адсорбируются частицами золота и сообщают им свои свойства.

Защитное действие используется для определения различий между разными эмульсоидными золями. Зигмонди<sup>18</sup> установил понятие «золотое число»: это — выраженное в граммах количество сухого вещества эмульсоида, достаточное для защиты от перемены красной окраски в синюю 10 мл золя золота при прибавлении к ним 1 мл 10%-ного раствора хлористого натрия. Табл. 13 дает золотые числа для различных эмульсоидов. В последнем столбце помещены так называемые обратные золотые числа, являющиеся мерой защитного действия.

Таблица 13

Золотые числа (защитное действие)

Коллоид	Золотое число	Обратное золотое число
Желатина . . . . .	0,005—0,010	200—100
Казеин . . . . .	0,01	100
Гумми-арабик . . . . .	0,15—0,25	7—4
Трагант . . . . .	2	0,5
Декстрин . . . . .	15	0,07
Крахмал . . . . .	25	0,04
Золь кремневой кислоты . . . . .	∞	0

3. *U*-число. Защитное действие не имеет места, если золь протеина прибавляется к золю золота, приготовленному в кислой среде; напротив, такой золь золота коагулирует при минимальных количествах эмульсоида. Так называемые *U*-числа («Umschlagszahlen», по Зигмонди)<sup>19</sup> это — количества миллиграмм эмульсоида, вызывающие перемену окраски 10 см<sup>3</sup> золя золота. В табл. 14 дано несколько примеров.

Таблица 14

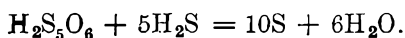
*U*-числа

Коллоид	<i>U</i> -число
Гликоколь . . .	> 80
Гистидин . . .	0,1—0,2
Пептон . . . .	0,04—0,06
Желатина . . .	0,002—0,004
Альбумоза . . .	0,002—0,004
Казеин . . . .	0,002—0,004

В 14-й главе мы увидим, что заряд эмульсоидных золей меняется под влиянием концентрации водородных ионов окружающей среды, т. е. они положительны в кислой среде и отрицательны в щелочной. Золь золота и желатина оказывают защитное действие в том случае, когда оба золя заряжены отрицательно. Когда же мы имеем дело

с  $U$ -числами, мы в кислой среде приводим в соприкосновение отрицательный золь золота с положительным золем желатинины. Если только оба золя находятся в соответственном количественном отношении, — наступает взаимная коагуляция. Избыток положительно заряженного золя протеина ведет к образованию положительного комбинированного золя протеина-золота, согласно рис. 46.

4. *Сенсибилизация*. Опыты Бросса (Brossa) и Фрейндлиха<sup>21</sup> показали, что прибавление к золу суспензоида противоположно заряженного золя эмульсоида часто вызывает уменьшение устойчивости. Наблюдается соединение частиц положительно заряженного золя  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  после прибавления к нему раствора альбумина, тщательно очищенного от электролитов и несущего отрицательный заряд. В то же время заряд частиц золя гидрата окиси железа понижается, по полной потери устойчивости золь не наблюдается. Количество же электролита, осаждающее золь (величина осадения), необычайно понижается. Можно сказать, что прибавляемый альбумин сенсибилизирует золь гидрата окиси железа. Мы уже встречались с подобного рода сенсибилизацией при разборе рис. 46. Незаптрихованная часть рисунка изображает постепенное падение заряда по мере прибавления противоположно заряженного золя.  $U$ -числа принадлежат к этой же категории. Возможна подобная же сенсибилизация суспензидов друг-другом. Смешивание отрицательного золя серы с отрицательным же золем  $\text{As}_2\text{S}_3$  ведет к сенсибилизации обоих золей. Здесь мы имеем дело с особым случаем. Золь серы пептизирован (см. стр. 96) пентатионовой кислотой, а золь  $\text{As}_2\text{S}_3$  — сероводородом (стр. 68). Эти пептизирующие соединения реагируют друг с другом по следующему уравнению:



Вследствие этого нарушается поверхностный слой частиц и понижается заряд.<sup>22</sup> Только в особых случаях, подобных описанному, золи одинакового знака сенсибилизируют друг друга; обычно же они не влияют друг на друга.

5. *Более ранние объяснения неправильных рядов*. Вначале существовало иное объяснение явлению неправильных рядов, чем то, которое было дано в разд. 30. Можно предполагать, что во время прибавления к разбавленному золу масляни раствора  $\text{AlCl}_3$  происходит гидролиз, и образуется золь  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так что прежде всего может иметь место взаимная коагуляция (разд. 31, 1), а затем и перемена отрицательного заряда на положительный. В конце концов ион хлора может вызвать коагуляцию получившегося комплекса.

Серьезным возражением против такого объяснения является уже упомянутый факт существования неправильных рядов при коагуляции золя  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  едким натром. Кроме того, можно так

видоизменить систему, чтобы ясно различить нормальную картину неправильных рядов и явление взаимной коагуляции.

Нейтральный золь золота, например, дает неправильные ряды при действии  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . Можно, однако, изучить процесс на щелочном золе, где щелочь реагирует с  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ .<sup>23</sup> Результаты обоих опытов дапы в табл. 15.

Данные эти показывают резкую разницу между осаждением ионом Th, действующим в минимальных количествах, и коагуляцией коллоидным  $\text{ThO}_2$ , кото-

рого нужны значительно бóльшие количества, так как в этом случае активного иона Th имеется лишь столько, сколько его присутствует в двойном слое частиц  $\text{ThO}_2$ . В случае же

ионно-дисперсного раствора активен, конечно, каждый отдельный ион Th. Большая разница заметна и в том, что нейтральный золь дает нормальный переход окраски из красной в синюю, а у щелочных золь получают хлопьевидные красные осадки. Такие красные хлопья появляются всегда при осаждении золя золота противоположно заряженными зольями.

Таблица 16

Щелочной золь золота + золь  $\text{ThO}_2$

Концентрация $\text{ThO}_2$ в миллимолях на литр	Состояние через 5 мин.
0,002 – 0,10 0,25 – 0,50 0,60 – 7	Красный золь Красные хлопья Красный золь

Осадок золя золота с золем  $\text{SnO}_2$  называется «кассиевым пурпуром»;<sup>24</sup> осадок, получающийся при взаимодействии золя золота с золем  $\text{ThO}_2$ , — аналогичен ему. Табл. 16 показывает что красные хлопья получаются в результате смешения этих двух зольей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye u. E. Hückel, Physik. Z. **25**, 49 (1924).
2. H. R. Kruyt, Proc. Roy. Acad. Amsterdam, **17**, 615 (1914); **19**, 1021 (1917); Koll. Z. **22**, 81 (1918); см. также H. Freundlich u. G. Ettis ch, Z. physik. Chem. **116**, 401 (1925).
3. F. Powis, Z. physik. Chem. **89**, 91 (1915).
4. Th. Graham, Phil. Trans. **151**, 183 (1861); см. стр. 209.

5. A. W. Thomas a. A. Frieden, J. Am. Chem. Soc. **45**, 2522 (1923).
6. H. R. Kruyt a. P. C. van der Willigen, Z. physik. Chem. **139**, 53 (1928).
7. H. T. Beans a. H. E. Eastlack, J. Am. Chem. Soc. **37**, 2667 (1915).
8. Там же, стр. 63.
9. H. Freundlich u. H. P. Zeh, Z. physik. Chem. **114**, 65 (1925).
10. H. R. Kruyt u. P. C. van der Willigen, Zeit. physik. Chem. **130**, 170 (1927).
11. F. Powis, J. Chem. Soc. **109**, 734 (1916).
12. R. Fürth, Physik. Z. **25**, 676 (1923); см. также P. Walden, Z. physik. Chem. **116**, 261 (1925); **124**, 405 (1926).
13. H. R. Kruyt u. D. R. Briggs, Proc. Roy. Acad. Amsterdam **32**, 384 (1929).
14. M. Neisser u. U. Friedemann, Münch. Mediz. Wochenschr. **51** (1903).
15. H. Freundlich, Z. physik. Chem. **73**, 385 (1910).
16. H. Freundlich u. H. Schucht, Z. physik. Chem. **85**, 641 (1913).
17. H. R. Kruyt a. Jac. van der Spek, Koll. Z. **25**, 1 (1919).
18. R. Zsigmondy, Z. anal. Chem. **40**, 697 (1901).
19. R. Zsigmondy, Z. Elektrochem. **22**, 102 (1916); Z. anorg. Chem. **96**, 265 (1916); см. также V. A. Gann. Koll. Beih. **8**, 250 (1916).
20. W. Reinders et W. M. Bendien, Rec. Trav. Chim. **47**, 977 (1928).
21. A. Brossa u. H. Freundlich, Z. physik. Chem. **89**, 306 (1915).
22. H. Freundlich u. P. Scholz, Koll. Beih. **16**, 234 (1922).
23. H. R. Kruyt a. Mrs. H. G. van Arkel-Adriani, Versl. Kon. Akad. Amsterdam **27**, 658 (1918); Rec. Trav. Chim. **39**, 609 (1920).
24. R. Zsigmondy, Lieb. Ann. **301**, 361 (1898).

## ГЛАВА 6

### Строение двойного слоя

**32. Двойной слой.** Неправильное понимание электрического заряда, несомого коллоидными частицами, может повести к ошибочному представлению о золе, как об агрегате статически заряженных телец.

Смолуховский<sup>1</sup> опроверг такое представление, заметив, что в подобном случае приближенный к золю электроскоп обнаруживал бы этот заряд; а так как это не имеет места, то, следовательно, заряды компенсированы, и мы имеем дело с явлением, нашедшим свое отражение в хорошо известной теории двойного электрического слоя Гельмгольца. Против ионов, сообщающих частице, например, отрицательный заряд, располагаются ионы, несущие равный ему положительный заряд. В результате система в целом оказывается незаряженной; следовательно, движение, разбиравшееся в гл. 3, сопровождается смещением двойного электрического слоя, вследствие некоторого сколь-

жения двух его оболочек. Под влиянием разности потенциалов оболочки движутся в противоположных направлениях, что должно привести к возникновению электродвижущей силы, обратной приложенной. Этого, однако, не происходит, так как жидкость, обладающая электропроводностью, производит замену переместившихся зарядов. Поэтому последовательно получают положения, схематически изображенные на рис. 47.

Пусть частица (изображаемая заштрихованным участком рис. 47а) помещена между двумя электродами. При приложении электродвижущей силы оболочки смещаются, и частица, несущая отрицательный заряд, передвигается (47b). Таким образом с обеих сторон

получаются свободные электрические заряды. Они компенсируются интермицеллярной жидкостью (раствор пептизирующего электролита, следовательно, проводник). Создается положение 47c. В результате вся частица с ее двойным слоем передвинута к положительному электроду.

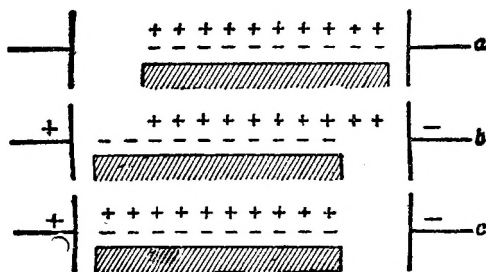


Рис. 47.

Одновременно что-то другое, о чем мы будем говорить дальше, переместилось в противоположном направлении.

Введенное Гельмгольцем<sup>2</sup> представление о двойном электрическом слое основано на предположении, что противоположно заряженные слои находятся на молекулярном расстоянии друг от друга. Схематически это представлено на рис. 48 I, где заштрихованная площадь изображает твердую стенку поверхности (частички или капилляра), к которой прилегают отрицательные ионы. Покрытая точками площадь, содержащая анионы, представляет часть двойного слоя, прилегающую к твердой стенке. Непосредственно против нее в жидкой подвижной части двойного слоя находится эквивалентное количество катионов. Рис. 48 II выражает то же самое в виде графика, ординатой которого является электрический потенциал, а абсциссой — расстояние от стенки. Уровень *ab* выражает потенциал твердой стенки, *de* — потенциал жидкости. Падение потенциала происходит исключительно в прилегающем к стенке слое. Поэтому кривая *bd* имеет крутой наклон.

Гуи (Guoy)<sup>3</sup> указал, что подобное представление, по всей вероятности, неправильно. Хотя положительные ионы действительно притягиваются к находящимся у стенки отрицательным ионам, тем не менее, вследствие теплового движения жидкости, они стремятся разместиться беспорядочно. Эти два влияния при-

водят к расположению катионов согласно так называемой функции Больцмана  $e$ , к расположению — подобному распределению воздуха над землей. Плотность атмосферы уменьшается с высотой вследствие противоположного действия силы тяжести и диффузии (см. стр. 130, 131). Так называемый диффузный двойной слой, или ионная атмосфера, схематически иллюстрируется рисунком 48 III. Форма соответственной кривой потенциала изображена на рис. 48 IV:  $ab$  и  $de$  на тех

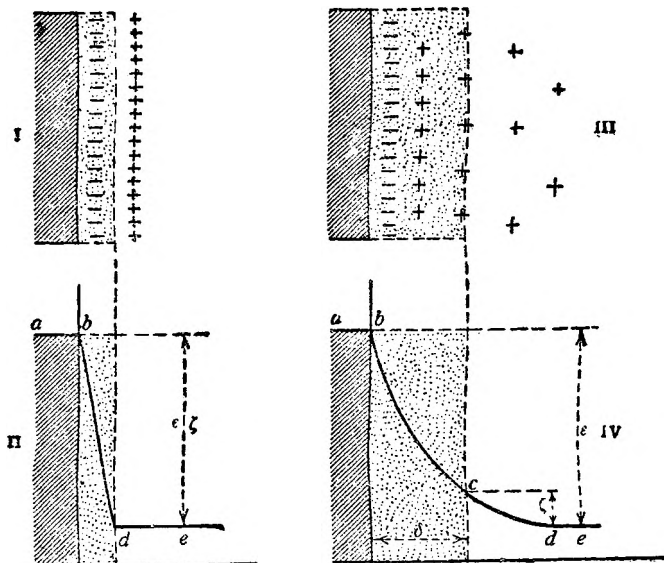


Рис. 48.

же уровнях, что и в предыдущем случае, но кривая от  $b$  до  $d$  показывает истинное, гораздо более постепенное падение потенциала.

Фрейндлих и Рона (Rona), <sup>4</sup> а позднее Гиёмант (Guemant) <sup>5</sup> выдвинули положение, что лишь часть диффузного двойного слоя подвижна, другая же часть (площадь, покрытая точками) плотно прилегает к стенке. К этой мысли привели следующие факты. Габер и Клеменсевич (Haber u. Klemensiewicz) <sup>6</sup> измерили падение потенциала между стеклом и водой (или между стеклом и водным раствором) с помощью прибора, представленного на рис. 49. Это — стеклянный сосуд  $A$ , содержащий какую-либо хорошо проводящую ток жидкость; в нее опущен электрод  $E$ . Сосуд  $A$  и каломелевый электрод  $CE$  погружены в жидкость  $B$ . Таким образом  $B$  соединяет нормальный и стеклянный электроды. Вышеназванные исследователи измеряли раз-



ность потенциалов такой ячейки (в зависимости от состава жидкости  $B$ ) и могли вычислить изменение потенциала у стеклянного электрода. Кройт <sup>7</sup> в своих исследованиях потенциала от потока также измерял потенциалы на границе между стеклом и водой или стеклом и раствором электролита. Повис <sup>8</sup> вычислял эти потенциалы из измерений скорости электроосмоса вблизи стеклянной стенки. В исследованиях двух последних авторов выступает большое значение валентности противоположно заряженного иона электролита. Исследования же Габера и Клеменсевича показали, что потенциал стеклянного электрода совершенно не зависит от валентности иона. Стеклянный электрод подобен водородному, и его потенциал меняется, согласно известной формуле Нернста, в зависимости лишь от концентрации водородных ионов в жидкости  $B$ . По Фрейндлиху и Рона, следует различать два вида потенциала на поверхности раздела стекло-жидкость.

Это положение становится ясным из рис. 48 IV. То, что измеряли Габер и Клеменсевич, это суммарная разность потенциалов между стенкой и жидкостью, т. е. разность между уровнями  $ab$  и  $de$ , выражаемая на рис. через  $\epsilon$ . В электрокапиллярных опытах, таких, как опыты Кройта и Повиса, измеряется активная разность потенциалов между стенкой и движущейся вдоль нее жидкостью. Так как некоторый слой жидкости адсорбируется стенкою и остается неподвижным, то точка  $c$  представляет собою потенциал стенки при этих условиях. Следовательно, разность потенциалов, измеряемая в капиллярно-электрических процессах, является только частью, обозначенной на рисунке через  $\zeta$ . Поэтому  $\epsilon$  называется *поперечной*, а  $\zeta$  — *тангенциальной* разностью потенциалов.  $\epsilon$  — это разность потенциалов, играющая роль в термодинамических рассуждениях, ведущих к известной формуле Нернста, тогда как  $\zeta$  — это упоминавшаяся в разд. 24 разность потенциалов, обнаруживающаяся при перемещении жидкости и стенки друг относительно друга. Отсюда для  $\epsilon$  и  $\zeta$  соответственные термины: *термодинамический* и *электрокинетический* потенциал.

Положение, иллюстрируемое рис. 48 IV, является чрезвычайно важным для коллоидной химии, так как коллоидная устойчивость изменяется параллельно с падением потенциала электрокапиллярных процессов, т. е. с  $\zeta$ . Учебники электрохимии рассматривают  $\epsilon$ , полную разность потенциала, не принимая

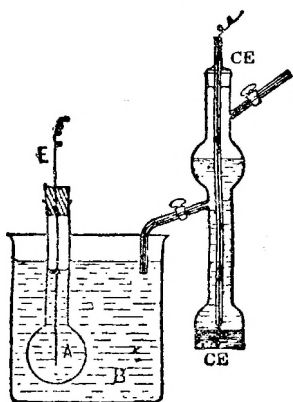


Рис. 49.



во внимание хода кривой потенциала в пограничном слое, почему  $\epsilon$  и не имеет значения для коллоидной химии. Поэтому мы должны изучить природу  $\zeta$  потенциала.

Положение  $c$ , всецело определяющее величину  $\zeta$ , зависит прежде всего от формы кривой потенциала  $bd$ , а затем уже от толщины примыкающего к стенке слоя  $\delta$ .

Форма кривой потенциала была разобрана Гуи, который нашел, что она является функцией концентрации электролита и валентности ионов в растворе. Если жидкость — почти чистая вода, то ионная атмосфера простирается далеко и вызывает постепенное падение потенциала. Выражаясь иначе, кривая  $cd$  имеет очень легкий наклон. Увеличение концентрации электролита отодвигает кривую потенциала назад к покрытой точками площади и является причиной уменьшения  $\zeta$  ( $\epsilon$  при всех этих изменениях может полностью сохранять свою начальную величину). Однако, теория Гуи недостаточна по многим причинам. Например, в ней принимается во внимание валентность, но совершенно не учитывается адсорбируемость ионов, а между тем как раз адсорбируемость является специфическим свойством, имеющим наибольшее значение при капиллярно-электрических процессах и коагуляции. Штерн (Stern) <sup>9</sup> попробовал ввести этот фактор в свои выводы, но его теория содержит слишком много упрощающих допущений; выведенная же зависимость, несмотря на это, слишком сложна, чтобы служить основой для количественной проверки. Для общей ориентировки в вопросе обе точки зрения — и Гуи и Штерна — имеют большое значение. \*

Очень мало известно о толщине прилегающего слоя. Необходимо твердо помнить о полном отсутствии уверенности в том, что при различных условиях, например, при изменении концентрации электролита,  $\delta$  остается постоянной. Более того, в выводах формул, в разд. 24, величина  $\delta$  вводилась дважды, но оба раза с разным значением: один раз — как толщина поверхностного слоя при вычислении падения скорости под влиянием трения, а другой — как расстояние между оболочками двойного слоя. В конечном уравнении обе  $\delta$  сокращаются. Очевидно, идентичность обеих  $\delta$ , по меньшей мере сомнительная в случае двойного

---

\* Дальнейшее развитие электростатическая теория коагуляции получила в работе Мюллера (Müller), <sup>10</sup> который, применяя к золям теорию сильных электролитов Дебая-Гюккеля, доказывает, что процесс коагуляции зольей электролитами можно объяснить исключительно электростатическим сжатием диффузного слоя ионов, не прибегая совсем к явлению адсорбции для объяснения снижения  $\zeta$ - потенциала. На основании своей теории Мюллер выводит правило значности Шульце-Гарди.

Теория Мюллера совершенно справедливо подвергается критике со стороны А. Рабиновича, <sup>11</sup> указывающего, что нельзя игнорировать адсорбцию ионов при процессе коагуляции, так как на большом числе примеров существование адсорбции ионов при коагуляции — доказано.

Прим. ред.

слоя Гельмгольца, наверняка отсутствует для диффузного двойного слоя. Таким образом появляется еще новая неуверенность в вычислении  $\zeta$  из скорости катафореза (см. стр. 74).

В разд. 18 мы уже указывали, что необходимо отличать «заряд частицы» от «потенциала двойного слоя»; эти величины связаны между собою формулой конденсатора. В случае двойного слоя Гельмгольца это соотношение просто и понятно, так как  $\epsilon = \zeta$ , но введение понятия диффузного двойного слоя приводит к ряду разнообразных вопросов. Совершенно очевидно, что между  $\epsilon$  и  $\zeta$  уже не существует прямой пропорциональности, так как часть заряда не влияет на разность потенциалов  $\zeta$ . Кроме того, если  $\delta$  — переменная величина, то один и тот же заряд твердой стенки может отвечать очень многим значениям  $\zeta$ .

Теперь, когда представление Гельмгольца о двойном слое отброшено как недостаточное, может казаться, что рассуждения о заряде частицы (в предыдущих главах) потеряли смысл, так как в действительности устойчивость коллоида определяется разностью потенциалов двойного слоя. Однако, положение не так безнадежно, если только правильно учесть условия, выраженные на рис. 48 IV. Допустим, что на единицу площади твердой частицы приходится заряд  $-e$  (минус обозначает отрицательный заряд). Вся область диффузного двойного слоя, если предположить, что она занимает объем цилиндра с основанием равным единице площади, содержит заряд, равный  $+e$ . Заряд этот делится на две части, а именно:  $e_{bc}$ , помещающийся в жидкости, плотно прилегающей к стенке, и  $e_{cd}$ , находящийся в подвижной части жидкости. Потенциал  $\zeta$  зависит от двойного слоя, составленного отрицательным зарядом  $-e + e_{bc}$  и численно равным ему положительным зарядом  $e_{dc}$ . Если представить себе, что положительные заряды подвижной части жидкости (см. рис. 48 III) концентрируются в электро-гравитационной плоскости, то толщина двойного слоя  $\delta$ , отвечающая  $\zeta$ , представляется расстоянием между гравитационной плоскостью и точкой  $c$ . Мы видим, что  $\zeta$  остается разностью потенциалов двойного слоя, но не того, какой мы имели в виду вначале. Из этого различия вытекает неистощимый ряд следствий. Активный заряд двойного слоя — уже не суммарный заряд  $-e$ , а лишь часть его, а именно,  $-(e - e_{bc})$ . Поэтому делается понятным, почему теория коагуляции Фрейндлиха, как общая теория, неправильна. Эта теория, как известно, основана на представлении о том, что заряд частицы на одну единицу ее поверхности ( $e_0$ , создающий термодинамический потенциал  $\epsilon_0$  и электрокинетический  $\zeta_0$ ) должен быть понижен до критической величины ( $e_{kp}$ ,  $\epsilon_{kp}$  и  $\zeta_{kp}$ ). Это может произойти под действием заряда противоположного знака, несомого эквивалентным количеством, соответственно заряженным ионом. Между  $e$  и  $\epsilon$  существует простое соотношение, отношение же между  $e$  и  $\zeta$  не так просто ( $\zeta$ , как мы видели, есть фак-

тор, определяющий устойчивость коллоида). Критический потенциал  $\zeta$  для разных электролитов совершенно не связан с каким-либо определенным критическим электрическим зарядом. И форма кривой потенциала и (возможно) толщина прилегающего слоя могут варьировать для разных электролитов (рис. 49 bis).

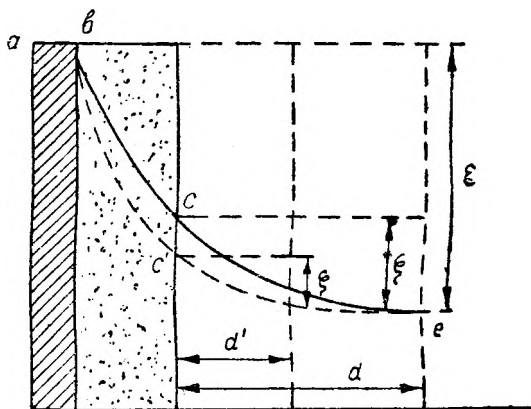


Рис. 49 bis.

Правило эквивалентности приложимо лишь в том случае, когда двойной слой приближается к типу двойного слоя Гельмгольца; тогда суммарная величина  $e$  определяет  $\zeta$ , идентичный в этом случае с  $e$ .

Резюмируя, можно сказать, что упоминавшийся в предыдущих главах заряд частицы не является полным зарядом  $e$ , но лишь  $e - e_c$ . Надо считать частицу ограниченной не твердой ее поверхностью, а приставшим к ней слоем жидкости. Рассматривая устойчивость, мы должны принимать во внимание лишь двойной слой, образованный частицей с подвижной жидкостью, и разность потенциалов этого слоя дается величиной  $\zeta$ .

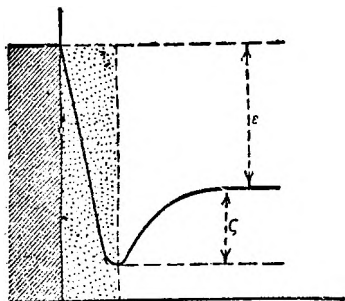


Рис. 50.

иногда меняется под действием нейтральных электролитов. На рис. 50 приведен пример, когда  $\zeta$  имеет знак, противоположный знаку  $e$ .

Ход кривой потенциала, вероятно, не всегда так прост, как это может показаться на основании рис. 48 IV; действительно, мы знаем (см. стр. 54), что знак потенциала  $\zeta$

**33. Составные части двойного слоя.** Очень важно знать, какие именно ионы образуют двойной электрический слой. Около двадцати пяти лет назад считали, что пейтральная стенка при соприкосновении с водой заряжается отрицательно, так как адсорбирует из воды преимущественно ионы гидроксила. Предполагалось, что стенка, сделанная из вещества определенно основного характера, например  $Al_2O_3$ , адсорбирует преимущественно водородные ионы воды и заряжается, как известно, положительно. Для материала стенки, имеющего кислый характер, на том же основании существует специфическое сродство к ионам гидроксила.

Фрейдлих и Елисафов <sup>12</sup> в 1912 г. предположили, что поскольку вещество стенки является ионогеном, оно может принимать участие в образовании двойного слоя. Является вопрос: нельзя ли придать этой гипотезе общий характер, предположив, что обкладки двойного слоя всегда строятся из ионов вещества стенки. Это, конечно, вполне возможно в случае ионогенов — стекла (силикатов), окисей металлов, солей и т. п. Дело, однако, осложняется с такими веществами, как нафталин. Недавно развитые Лангмюиром и Гаркинсом (стр. 46) представления, согласно которым предполагается, что двойная связь бензольного ядра является носителем электрокапиллярных свойств, может быть приведут к устранению противоречий.

Несомненно, прямое определение элементов двойного слоя чрезвычайно трудно. Тем не менее, существуют многочисленные указания, позволяющие лучше проникнуть в строение двойного слоя коллоидных частиц.

Прежде чем обсуждать эти опытные данные, необходимо сделать два замечания. Во-первых, может возникнуть вопрос, не является ли двойной слой зольей металлов просто тем слоем, который играет роль в так называемой осмотической теории упругости растворения Нернста. Двойной слой был бы тогда образован перешедшими в раствор ионами металла. Если бы градиент потенциала коллоидных частиц возникал таким образом, то на капиллярно-электрические явления сильно влиял бы ряд напряжений, чего на самом деле не наблюдается. Кроме того, такие металлы, как золото, платина в коллоидном состоянии, должны были бы быть положительно заряжены, между тем как эти зольи отрицательны. Легко привести доказательство того, что двойной слой частицы серебра, например, состоит не только из перешедших в раствор ионов серебра. В самом деле, ионы  $OH$  благоприятствуют образованию отрицательных зольей металлов, аммиак же сильно мешает образованию золья серебра. Так как окись серебра растворяется в аммиаке, то нельзя отрешиться от впечатления, что окись серебра или какое-нибудь другое его соединение играет определенную роль в двойном слое этого золья. Позже мы вернемся к этому.

Кроме того, в предыдущем изложении было указано, что градиент потенциала, являющегося результатом упругости растворения, может быть мерилom для  $\epsilon$ , но отнюдь не для  $\zeta$ .

Для непроводников можно предположить особый механизм, сообщающий заряд частице. Кён (Coehn)<sup>13</sup> заметил, что приведением непроводников в соприкосновение создаются условия, при которых вещество с более высокой диэлектрической постоянной заряжается положительно по отношению к непроводнику, имеющему более низкую константу. Однако, это правило мало помогает объяснению электрических свойств коллоидов, так как, повидимому, между коагуляцией и изменениями диэлектрической постоянной нет тесной зависимости. Известно, что диэлектрическая константа воды очень высока (81). Вещества с меньшей диэлектрической постоянной, практически — все изученные золи, должны поэтому в воде заряжаться отрицательно. Действие следов электролитов на диэлектрическую постоянную воды, а также их влияние на капиллярно-электрические процессы и устойчивость зольей не подтверждают предположения об определенной роли диэлектрической постоянной. Правило Кёна кроме того применимо только к термодинамическим разностям потенциалов.

**34. Золь окиси олова.** Важные сведения, касающиеся строения двойного слоя, заключаются в исследованиях, проведенных над золем  $\text{SnO}_2$  в лаборатории Зигмонди.<sup>14</sup>

При вливании в воду  $\text{SnCl}_4$  образуется и медленно осаждается студенистый осадок  $\text{SnO}_2$ . Одновременно образующаяся  $\text{HCl}$  удаляется повторной декантацией. Очищенный таким образом  $\text{SnO}_2$  переводится в коллоидный раствор прибавлением к осадку либо кислоты, либо щелочи. Прибавление  $\text{KOH}$  дает отрицательный золь, с  $\text{HCl}$  получается золь положительно заряженный.

Согласно уже упомянутым старым представлениям (стр. 90) можно сказать, что частица преимущественно адсорбирует либо ионы  $\text{H}$ , либо  $\text{OH}$ , из них строится обкладка двойного слоя, и от них приобретает заряд.

Мы не будем обсуждать здесь интересных опытов Мекленбурга (Mecklenburg)<sup>15</sup> над влиянием предварительной обработки осадка на свойства золя, а займемся пока работами Гейнца и Франца (Heinz, Franz) над концентрациями коагуляции отрицательно заряженного золя двуокиси олова, пептизированного щелочью.

Было приготовлено несколько зольей с различным отношением  $\text{SnO}_2$  к  $\text{KOH}$ . Вверху таблицы 17 указано это отношение ( $N$ ) в грамм-молекулах для каждого золя.

Таблица дает концентрации коагуляции для каждой соли, указанной в первом столбце. Рассматривая эти величины, можно заметить, что одновалентные катионы, дающие приблизительно одинаковые величины, образуют одну группу, а остальные соли

входят в другую, давая иную величину, но практически одинаковую для всей группы. Последнее обстоятельство поразительно, если учесть, что эта группа содержит и одновалентные ионы  $\text{H}$  и  $\text{Ag}$ , и двухвалентные ионы  $\text{Ca}$  и  $\text{Ba}$ , и трехвалентный ион  $\text{Al}$ . Следовало ожидать, что концентрации коагуляции многовалентных ионов меньше, чем у одновалентных, но с точки зрения, изложенной на стр. 64, трудно решить, почему концентрации коагуляции всех этих ионов так близки между собою. Еще более замечательно то, что в последней строке таблицы, показывающей количество присутствующей в золе щелочи, снова фигурируют эти числа. Это приводит к тому выводу, что величина осаждения всех ионов, находящихся во второй группе, совершенно одинакова с количеством пептизирующей щелочи.

Таблица 17

Концентрации коагуляции золя  $\text{SnO}_2$   
в миллиэквивалентах на 10 мл

$N = \frac{\text{SnO}_2}{\text{KOH}}$	2	10	25	50	100
$\text{NaCl}$	1,8	1,7	0,34	0,26	0,14
$\text{NaNO}_3$	1,9	1,5	0,30	0,28	0,14
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1,8	1,7	0,32	0,28	0,14
Кислый лимонно-кислый $\text{Na}$	2,3	2	0,40	0,52	0,50
$\text{HCl}$	0,33	0,07	0,026	0,0135	0,007
$\text{CaCl}_2$	0,33	0,075	0,022	0,0135	0,007
$\text{BaCl}_2$	0,35	0,065	0,022	0,0130	0,007
$\text{AlCl}_3$	0,33	0,07	0,025	0,0135	0,007
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0,33	0,075	0,024	0,0140	0,007
$\text{AgNO}_3$	—	—	0,025	0,0180	0,009
Щелочь в 10 мл	0,333	0,065	0,026	0,013	0,0064

Зигмонди<sup>16</sup> вывел из этих данных вполне приемлемое заключение относительно строения двойного слоя частицы  $\text{SnO}_2$ . Предположив, что при пептизации имеет место не только адсорбция ионов  $\text{OH}$ , но и химическая реакция между прибавленным  $\text{KOH}$  и наружными молекулами коллоидной частицы, мы приходим к такой картине коллоидной частицы с ее двойным слоем, какая изображена на рис. 47. Допущение Зигмонди сводится к тому, что образованные на поверхности частицы станнаты дают ионы двойного слоя. Если учесть, что ионы верхней части таблицы дают растворимые станнаты, а ионы нижней части — станнаты не растворимые, то становится ясным, что частица осаждается



после нарушения двойного слоя, вследствие замены образующего его станната калия нерастворимым станнатом (в случае  $\text{HCl}$  образуется также нерастворимая в воде оловянная кислота).

Предположение, что обкладка двойного слоя состоит не из ионов  $\text{OH}$ , а из ионов  $\text{SnO}_3$  становится очень правдоподобным благодаря этим исследованиям. Вдобавок мы находим, что двойной слой может быть разрушен иным способом, чем разобранный на стр. 64; однако, нельзя совсем отбросить первое объяснение так как и тот, и другой механизм могут вызвать одинаковый эффект. В самом деле, даже для  $\text{SnO}_2$  образование на поверхности нерастворимых веществ может служить только рабочей гипотезой для электролитов второй части таблицы 17. В первой же части таблицы мы, несомненно, имеем дело с ранее разобранным механизмом, в котором главную роль играет адсорбция иона противоположного знака. \*

**35. Аналогичные случаи.** В разд. 34 мы видели, что двойной слой частицы двуокиси олова образован ионами, родственными веществу частицы. Станнаты, адсорбируясь частицами  $\text{SnO}_2$ , ориентрируются определенным образом. В известном смысле такое явление согласуется с теорией Лангмюира и Гаркинса, основной предпосылкой которой является постепенность перехода от одной фазы к другой, создаваемая молекулами пограничного слоя: станнаты поворачиваются своими анионами в сторону окиси олова. При пептизации соляной кислотой двойной слой, вероятно, состоит из молекул  $\text{SnCl}_4$ , направленных катионом в сторону частиц (заряженных поэтому положительно). Зигмонди <sup>19</sup> предложил простой и остроумный способ изображения строения золь: не принимая во внимание возможность гидратации, он вписывает состав частицы в прямоугольник и добавляет ион, образующий обкладку двойного слоя. Для отрицательного золь  $\text{SnO}_2$  получается  $[\text{SnO}_2] \text{SnO}_3^{--}$ ; для положительного  $[\text{SnO}_2] \text{Sn}^{++++}$ .

Такое особое расположение молекул, родственных веществу, составляющему частицу, встречается в коллоидной химии довольно часто. Марк (Marck) <sup>20</sup> нашел, что золь  $\text{MnO}_2$  осаждается ионом калия, независимо от связанного с ним (калием) аниона. Исключение составляет лишь  $\text{KMnO}_4$ , неспособный осадить  $\text{MnO}_2$ , даже при самых высоких концентрациях. Очевидно, резко выраженное заряжающее действие иона перманганата, родственного веществу частицы  $\text{MnO}_2$ , так велико, что ион  $\text{K}$  не может его преодолеть.

\* Для объяснения действия одновалентных ионов было бы правильнее принять (для снижения  $\zeta$ -потенциала) механизм, передаваемый рис. 49 bis. Введение одновалентных катионов сжимает диффузный слой ионов  $\text{K}^+$ , вследствие чего кривая падения потенциала (пунктирная кривая) спускается ниже. При той же величине термодинамического потенциала ( $\epsilon$ ), потенциал  $\zeta$  оказывается сниженным. Этот механизм процесса коагуляции принимается Кройтом <sup>17</sup>, <sup>18</sup> в его последних работах.

*Прим. ред.*



Положительный золь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  готовится обычно гидролизом  $\text{FeCl}_3$  с последующим удалением  $\text{HCl}$  путем диализа. Выше (стр. 77) было указано, что полное удаление иона  $\text{Cl}'$  невозможно. Это явление само по себе указывает на то, что двойной слой образуется не путем адсорбции иона  $\text{H}$ , образующего внутреннюю обкладку, или иона  $\text{OH}$ , составляющего наружную обкладку, а что значительную роль играет ион  $\text{Cl}$ .

Различные исследования<sup>21</sup> коагуляции золью окиси железа показали, что все двухвалентные и более высокой валентности анионы, а также ион  $\text{OH}$  дают практически одинаковую небольшую величину осаждения, как это видно из таблицы 18. Концентрация коагуляции для одновалентных анионов гораздо выше (см. также табл. 11, стр. 67; нужно заметить, однако, что она относится к гораздо более разбавленному золью). Эти результаты вполне согласуются с данными для окиси олова, тем более что количества многовалентных ионов всегда эквивалентны количеству уже имеющихся ионов хлора, очевидно действующих как пептизатор (стр. 77). Есть основание предполагать, что двойной слой состоит из основного хлорида железа и хлора. Зигмонди<sup>22</sup> предложил следующее, вполне прием-

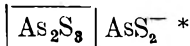
Таблица 18

Концентрация коагуляции золь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в миллиэквивалентах на литр

Электролит	$\gamma$
$\text{KNO}_3$	188
$\text{KOH}$	1,61
Цитрат K	1,65
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	1,52
$\text{KCO}_3$	1,7
$\text{KSO}_4$	1,7
$\text{K}_3\text{PO}_4$	1,9
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	1,3
Содержание хлора в золе	1,66

лемое представление о частице:  $[\text{Fe}_2\text{O}_3] \text{Fe}_2\text{O}_2^{++}$ . Он считал, что электролитом, образующим двойной слой, является  $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ .

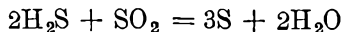
Все это выдвигает вопрос о правильности наших первоначальных положений относительно природы двойного слоя (стр. 68), хотя бы  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Напрашивается вопрос, — не является ли пептизатор  $\text{H}_2\text{S}$  веществом двойного слоя? Само по себе это неправдоподобно, так как, если бы это было верно, пришлось бы объяснить, почему здесь не адсорбируется предпочтительно  $\text{H}$ -ион, как это происходит во многих других случаях. Возможно, что здесь мы встречаемся снова с тенденцией постепенного перехода в пограничном слое от частицы к дисперсионной среде. Возможно, что двойной слой образуется тиомышьяковистой кислотой,  $\text{HAS}_2$ ,<sup>23</sup> и частица имеет такое строение:



\* Позднейшие исследования показали, что пептизатором  $\text{As}_2\text{S}_3$  может являться и  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (работы Крестинской и Яковлевой,<sup>24</sup> Каргина и Климовицкой<sup>25</sup>).

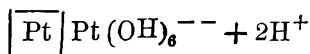
Прим. ред.

Таким же образом золь серы, полученной по реакции:



пептизируется содержащей серу кислотой, дающей ионы для образования двойного слоя. Во время течения указанной реакции получается между прочим пентатионовая кислота, по всей вероятности, образующая двойной слой, так что строение частицы золя серы таково:  $[\text{S}] \text{S}_5\text{O}_6^{--}$ . Опыты Фрейндлиха и Шольца (Scholz) <sup>26</sup> подтверждают вероятность такого предположения. (стр. 82).

Последние годы значительная полемика сосредоточилась вокруг вопроса о строении двойного слоя золей золота. Еще в 1925 г. Зигмонди <sup>27</sup> считал, что этот слой образуется благодаря предпочтительной адсорбции ионов  $\text{OH}^-$ , составляющих внутреннюю обкладку двойного слоя, наружная же строится из ионов щелочного металла или водорода. Строение частицы должно быть таково:  $[\text{Au}] \text{OH}^- + \text{K}^+$ . Паули и Фукс (Pauli u. Fuchs) <sup>28</sup> подробными исследованиями старались доказать, что двойной слой состоит из ионов аурата, что ведет к следующей структуре:  $[\text{Au}] \cdot \text{AuO}_2^- + \text{K}^+$ . Это является более вероятным не только на основании данных опытов, но и в связи с вышеупомянутыми случаями близкого родства между веществом частицы и ионами, образующими внутреннюю обкладку двойного слоя. Ван дер Виллиген <sup>29</sup> сделал еще более вероятным этот переход, предположив существование тонкого слоя  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , отделяющего металлическое золото от слоя аурата. Пенниквик (Pennycuik) <sup>30</sup> относительно золя платины пришел к тем же заключениям, что и Паули. Повидимому, строение золя следующее:



В связи с предыдущим привлекает внимание особое значение термина «мицелла». Впервые употребил его Негели (Nägeli) <sup>31</sup>, обозначавший им коллоиднохимический эквивалент молекулы в истинном растворе. Теперь, когда наши знания о структуре коллоидной частицы увеличились, можно выразиться более точно, говоря, что мицелла — это частица со всем ее двойным слоем. Для щелочной окиси олова — это будет  $[(\text{SnO}_2) \text{SnO}_3^{--} + 2\text{K}^+]$ . Дюкло (Duclaux) <sup>32</sup> употребляет слово «гранула» (ядро) для обозначения частицы без наружной части двойного слоя.

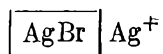
**36. Дальнейшее развитие приведенных выше взглядов.** Взгляд на двойной слой, как состоящий не только лишь из вещества внешней среды, но отчасти и из материала самой частицы, образующего внутреннюю обкладку, привел к ясному пониманию ряда явлений.

Исследования Дебая и Шеррера (стр. 117) показали, что большинство коллоидных систем содержат кристаллические ча-

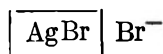
стицы в диспергированном состоянии. Работы Лауэ и Брэгга (Laue a. Bragg) создали представление о структуре пространственной решетки кристалла. Если приложить эти представления к дисперсным кристаллическим частицам, то происхождение двойного слоя становится ясным. В качестве же примера возьмем золь галоидного серебра, приготовленный по следующему методу.<sup>33</sup>

При сливании растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KBr}$  в стехиометрических отношениях осаждается  $\text{AgBr}$ , золя же не образуется. Если же взято недостаточно  $\text{KBr}$  и  $\text{AgNO}_3$  оказывается в избытке, то получается положительно заряженный золь  $\text{AgBr}$ . В случае избытка  $\text{KBr}$  — золь оказывается отрицательным.

Изображая эти два золя вышеупомянутым способом, получаем следующую структуру ядра коллоидной частицы:



Положительный  
золь



Отрицательный  
золь

Рис. 51 представляет поперечный разрез пространственной решетки бромистого серебра. Ионы серебра обозначены а и ионы брома о. Надо заметить, что каждый ион серебра в середине пространственной решетки окружен шестью ионами брома. Четыре из них в плоскости рисунка, один спереди и еще один сзади. Сродство иона серебра насыщено, если вокруг него симметрично группируется 6 ионов брома. Это относится ко всем ионам серебра внутри пространственной решетки, ион же серебра на поверхности частицы окружен только пятью ионами брома — тремя в плоскости рисунка, одним спереди и одним сзади. Недостаёт одного атома брома для насыщения сродства поверхностного иона серебра. Очевидно, что частица  $\text{AgBr}$ , помещенная в жидкость, содержащую  $\text{KBr}$  и, следовательно, свободные ионы брома, — будет притягивать их поверхностными ионами серебра (рис. 52); но эти ионы брома уже уравновешены отвечающими им ионами калия. Следовательно ион  $\text{K}$  займет место против иона брома. Это повторится у всех точек поверхности, где лежат ионы серебра, и вокруг частицы образуется двойной электрический слой, состоящий из ионов брома и калия. Это изображается рис. 52, где о представляет ионы калия.

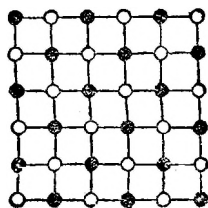


Рис. 51.

В случае избытка нитрата серебра, вносящего ионы серебра, — может быть применен тот же ход рассуждений, так как ион брома относится к окружающим его шести ионам серебра так же, как ион серебра — к шести ионам брома. В этом случае образуется двойной слой из серебряных ионов, адсорбированных частицей,

<sup>33</sup> Кройт. — Коллоиды.

и ионов  $\text{NO}_3$ , находящихся в жидкости. Частица при этих условиях заряжается положительно.

Конечно, здесь можно говорить об избирательной адсорбции, если иметь в виду, что причиной адсорбции являются силы того же характера, как и силы, создающие пространственную решетку кристалла.

Теория двойного слоя на границе кристаллической частицы была развита Мекерджи (Mukherjee) <sup>34</sup> и, независимо от него, Фаянсом (Fajans). <sup>35</sup> Она повела

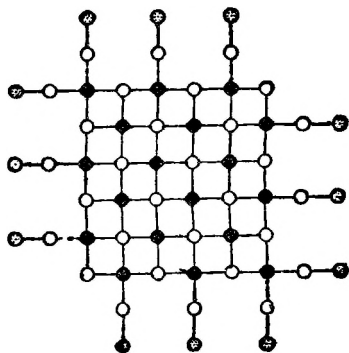


Рис. 52.

к многочисленным экспериментам, касающимся состояния поверхности частиц, в особенности плотности и распределения адсорбированных поверхностью ионов. <sup>36</sup> Кройту и вандер Виллигену <sup>37</sup> удалось доказать, что строение пространственной решетки действительно проявляется в адсорбционных свойствах поверхностного слоя. Вместо прибавления к  $\text{AgJ}$  небольшого избытка ионов иода эти авторы употребляли другие ионы и нашли, что образованию золь

$\text{AgJ}$  способствовали только ионы, образующие изоморфные соли (с подходящей пространственной решеткой). \*

**37. Пептизация.** Явление пептизации также позволяет проникнуть в сущность природы двойного слоя. На стр. 77 мы видели, что вещество переходит в коллоидный раствор после прибавления электролита, когда поверхностный потенциал превысит критическую величину. Золь  $\text{HgS}$  получается путем осаждения  $\text{HgCl}_2$  сероводородом, удаления  $\text{HCl}$  деkantацией и пептизации осадка пропусканием через жидкость  $\text{H}_2\text{S}$ . Заряжающее действие  $\text{H}_2\text{S}$  повидимому достаточно велико для стабилизации тесно соприкасающихся частиц осадка. Потенциал  $\zeta$  этого золь и его устойчивость, как показал вандер Виллиген, <sup>38</sup> могут быть сильно увеличены прибавлением  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Этот факт не покажется удивительным, если вспомнить большую заряжающую

\* Интересна работа Кройта <sup>17</sup> и Жюльена (Julien), показавшая на примере положительного золь  $\text{AgBr}$  и крупно кристаллического  $\text{AgBr}$ , что адсорбционной способностью наделены главным образом ионы  $\text{Br}'$ , расположенные по ребрам и вершинам кристалла, как обладающие наибольшим запасом свободной энергии. Положительно заряженный золь  $\text{AgBr}$  получается легко, между тем как получить положительный заряд на поверхности крупных кристаллов — не удастся. Мелкие кристаллики коллоидного  $\text{AgBr}$  благодаря высокой степени дисперсности имеют значительно более высокий процент ионов  $\text{Br}'$ , принадлежащих ребрам и вершинам кристаллов, чем крупно кристаллический  $\text{AgBr}$ . *Прим. ред.*

способность четырехвалентных анионов (см. стр. 76, рис. 41). Можно было бы ожидать, что  $K_4Fe(CN)_6$  может пептизировать промытый осадок  $HgS$ , однако этого не происходит. Ион  $Fe(CN)_6^{4-}$  по видимому, способен повысить потенциал уже существующего двойного слоя, но не может образовать этот слой. Очевидно, он не имеет химического сродства к  $HgS$ , почему не может быть и изоморфизма. \*  $H_2S$  имеет общий с  $HgS$  ион серы и всегда может образовать сульфокислоту. Вот почему он образует двойной слой. Из этих данных отчетливо выступает характерная химическая близость между коллоидной частицей и внутренней обкладкой двойного слоя.

**38. Электровалентность двойного слоя.** Наши знания о структуре двойного слоя значительно увеличились благодаря работам Варга (Varga), Винтгена и их сотрудников в лаборатории Зигмонди.<sup>39</sup> Их опыты являются ценным расширением более ранних исследований Дюкло.

Прежде всего определялась удельная электропроводность золя  $k_s$  и интермицеллярной жидкости  $\kappa_i$ . Интермицеллярная жидкость отделялась ультрафильтрацией, которая будет подробно описана в гл. 9. Разность между  $\kappa_i$  и  $\kappa_s$  является удельной электропроводностью коллоидной частицы  $\kappa_m$ . Отсюда:

$$\kappa_m = \kappa_s - \kappa_i \quad (1)$$

Определения делались для золя  $SnO_2$  и других. Измерялась и скорость катафореза.

Электропроводность зависит, во-первых, от заряженных частиц, во-вторых, от ионов наружной обкладки двойного слоя. Предположив, что закон Кольрауша о независимости движения ионов остается в силе, получаем такое выражение для эквивалентной электропроводности коллоидной системы:

$$\lambda = u + v \quad (2)$$

где  $u$  — подвижность иона  $K$ , а  $v$  — подвижность частицы (из катафореза).

Далее:

$$\kappa_m = n\lambda \quad (3)$$

---

\* Ионы  $Fe(CN)_6^{4-}$  не могут адсорбироваться (как чуждые кристаллической решетке  $HgS$ ) и поэтому не пептизируют  $HgS$ . Способность их стабилизировать золь —  $HgS$ , повышать  $\zeta$ - потенциал золя Кройт<sup>17</sup> объясняет электростатическим притяжением, которое они оказывают на противоположные мицеллы (и ионы  $H^+$ ), вызывая этим расширение диффузного слоя.

Если обратиться к рис. 49 bis (стр. 90), то ионы  $Fe(CN)_6^{4-}$  передвигают границу диффузного слоя вправо, и кривая падения потенциала должна, в связи с этим, подняться выше своего первоначального положения.

Прим. ред.

где  $n$  — эквивалентная \* концентрация коллоидных частиц, т. е. общий вес всех частиц, находящихся в одном кубическом сантиметре золя, деленный на вес одной частицы и умноженный на число активных единиц заряда, приходящихся на одну частицу.

Винтген вычислил то, что он назвал «эквивалентом»  $A$ , т. е. число молей  $\text{SnO}_2$ , передвигающихся с единицей заряда (т. е. число грамм-молей  $\text{SnO}_2$ , переносящих 96 500 кулонов). Из уравнений (2) и (3) следует:

$$A = \frac{c_{\text{SnO}_2}}{n} = c_{\text{SnO}_2} \times \frac{\lambda}{\kappa_m}$$

где  $c_{\text{SnO}_2}$  — молекулярная концентрация, т. е. число грамм двуокиси олова, растворенное в литре, деленное на молекулярный вес  $\text{SnO}_2$ . Изобразив отношение  $\frac{\text{SnO}_2}{2\text{KOH}}$  через  $N$ , мы имеем:

$A$  молекул  $\text{SnO}_2$ , сопровождаемых  $\frac{2A}{N}$  молекулами  $\text{KOH}$  (В).

Из измерений электропроводности и скорости катафореза Винтген определяет фактор  $A$  для золь с различной величиной  $N$ . Числа эти приведены в табл. 19.

Таблица 19

$N = \frac{\text{SnO}_2}{2\text{KOH}}$	$A$ из электропроводности	$A$ из числа переноса	Структура мицеллы
1	1	1	Истинный раствор $\text{SnO}_3^- + 2\text{K}^+$
25	65	64	$\left[ \frac{65\text{SnO}_2 + 2\text{K}_2\text{O}}{\text{SnO}_3\text{H}^-} \right] n_1 + n_1\text{K}^+$
50	160	180	$\left[ \frac{170\text{SnO}_2 + 3\text{K}_2\text{O}}{\text{SnO}_3\text{H}^-} \right] n_2 + n_2\text{K}^+$
100	600	592	$\left[ \frac{630\text{SnO}_2 + 5,5\text{K}_2\text{O}}{\text{SnO}_3\text{H}^-} \right] n_3 + n_3\text{K}^+$
200	—	1865	$\left[ \frac{1800\text{SnO}_2 + 9\text{K}_2\text{O}}{\text{SnO}_3\text{H}^-} \right] n_4 + n_4\text{K}^+$

Следующий шаг — измерение количества коллоида, перенесенного током к аноду.

Просмотрим бегло механизм переноса электричества коллоидными частицами. Схематически это изображено на рис. 47 (стр. 85).

\* Эквивалентная концентрация коллоидных частиц определяется отношением веса всех коллоидных частиц, заключенных в  $1 \text{ см}^3$ , к весу той доли одной коллоидной частицы, которая отвечает одному элементарному заряду.

Прим. ред.



Применяя полученный результат (рис. 53) к золю  $\text{SnO}_2$ , мы находим, что заряженная ионами  $\text{SnO}_3^{--}$  мицелла движется влево, а ион  $\text{K}^+$  перемещается вправо. Электронейтральность сохраняется, так как  $2\text{K}^+$  иона из растворенного КОН уравновешивают ион  $\text{SnO}_3^{--}$ , а  $2\text{OH}^-$  иона нейтрализуют  $\text{K}^+$  ионы, переместившиеся вправо. Следовательно, количество КОН, переносимого к катоду, электроэквивалентно перемещающимся к аноду мицеллам.

Варга, Винтген и их сотрудники производили опыты с прибором, похожим на прибор для определения чисел переноса по Гитторфу. Если через золь проходит  $C$  кулонов электричества, то часть его переносится ионами дисперсионной среды (уд. электропроводность  $\kappa_i$ ), часть мицеллами [уд. эл.-пр.  $\kappa_m = \kappa_s - \kappa_i$ , по урав. (1)]. Мицеллами

переносится  $C \frac{\kappa_m}{\kappa_s}$  кулонов. Если выделилось  $\beta$  грамм-молекул  $\text{SnO}_2$ , то эквивалент агрегации  $A$  находится из уравнения:

$$A = \beta \frac{96500}{C \frac{\kappa_m}{\kappa_s}}$$

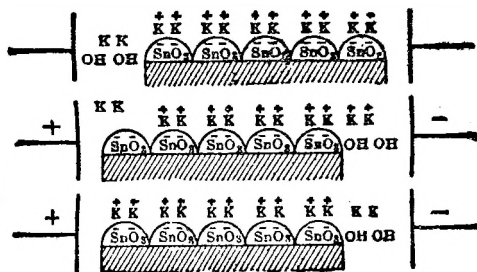


Рис. 53.

Полученные таким образом числа вошли в третий столбец табл. 19. Получается прекрасное совпадение с числами второго столбца, если учесть трудности, с какими связаны определения чисел переноса.

Фактор  $B$ , о котором говорили выше, дает общее количество адсорбированной щелочи. На каждый эквивалент заряда в наружной обкладке двойного слоя приходится один ион  $\text{K}^+$ ; остальные атомы  $\text{K}$  находятся в мицелле, не принимая участия в образовании двойного слоя. Их количество указывается в последнем столбце, где дана структура мицелл. Остается неизвестным только фактор  $n$ . Если бы размеры частицы  $\text{SnO}_2$  были известны,  $n$  можно бы вычислить. Хотя и существуют методы определения размеров частиц (разд. 48), но к золям  $\text{SnO}_2$  они неприменимы.

Тем не менее, эти исследования сильно расширили наши знания о структуре мицелл и о строении двойного слоя.

Очень интересно отметить, что в образовании двойного слоя принимают участие не все молекулы  $\text{K}_2\text{SnO}_3$ . Как показали работы Варга и Винтгена, у золя с  $N = 50$  около 15%  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  находится в подвижной части двойного слоя, а 85% находятся вне его. Можно с уверенностью предположить, что такое положение вещей является общим (Винтген нашел его для зольей



$\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Это, в свою очередь, подтверждает соображения, высказанные в разделе 32: только часть двойного слоя активна при катафорезе. Надо предполагать, что остальная часть принадлежит частице, вернее мицелле.

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. von Smoluchowski, Z. physik. Chem. **92**, 129 (1918).
2. H. von Helmholtz, Wied. Ann. Physik. **7**, 337 (1879).
3. G. Gouy, J. physique (4) **9**, 457 (1910).
4. H. Freundlich u. P. Rona, Sitz. Preuss. Akad. Wiss. **20**, 397 (1920); см. также статью М. Смолуховского (1914) в «Handbuch der Elektrizität und Magnetismus» Grätz'a, т. 2, стр. 393.
5. A. Gueman, Z. physik. Chem. **100**, 182; **102**, 74; **103**, 260 (1922); **108**, 387 (1924).
6. F. Haber u. Z. Klemensiewicz, Z. physik. Chem. **67**, 385 (1909); ранее: M. Cremer, Z. f. Biologie **47**, 562 (1906); см. также К. Horowitz, Z. Physik. **15**, 369 (1923) и H. Schiller, Ann. Physik. **74**, 105 (1924).
7. H. R. Kruyt, Koll. Z. **22**, 81 (1918).
8. F. Powis, Z. physik. Chem. **89**, 91 (1915).
9. O. Stern, Z. Elektrochem. **30**, 508 (1924).
10. H. Müller, Koll. Beih. **26**, 274 (1928).
11. А. Рабинович, Ж. Ф. Х. **1**, 469 (1930).
12. Freundlich a. G. von Elissaffoff, Z. physik. Chem. **79**, 385 (1912).
13. A. Coehn, Wied. Ann. Physik, **64**, 217 (1898); A. Coehn u. U. Raydt, Ann. Physik (4) **30**, 777 (1909); см. также A. Frumkin, Z. physik. Chem. **109**, 34; **111**, 190 (1924); **116**, 485 (1925). Фрумкин измерял и  $\zeta$ -потенциалы.
14. R. Franz. Диссертация. Göttingen (1913); E. Heinz. Дисс. (1914).
15. W. Mecklenburg, Z. anorg. Chem. **74**, 207 (1912).
16. R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5-е изд., стр. 184.
17. H. Kruyt, Bull. Soc. Chim. de Belg. **43**, 559 (1934); Trans. Farad. Soc. **31**, 1, 28 (1935).
18. H. R. Kruyt u. E. I. Verwey, Z. physik. Ch. **A**, **167**, 312 (1934); H. R. Kruyt u. H. Cysonev, Z. physik. Ch. **A**, **172**, 49, 56 (1935).
19. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5-е изд., стр. 172.
20. A. Marck. Диссертация. Heidelberg (1910); G. Bredig u. H. Marck, Gedenkboek van Bemmelen, Helder (1910), стр. 342.
21. J. Duclaux, J. chim. physique, **5**, 29 (1907).
22. R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3 изд., стр. 272.
23. Wo. Pauli u. A. Samler, Koll. Z. **34**, 145 (1924).
24. В. Крестинская и В. Яковлева, Koll. Z. **65**, 187 (1933).
- Ж. О. Х. **4**, 176 (1934).
25. В. Каргини Г. Климовицкая. Ж. Ф. Х. **5**, 969 (1934). Acta phys. chim. **1**, 729 (1935).
26. H. Freundlich u. G. Scholz, Koll. Beih. **16**, 234 (1922).
27. R. Zsigmondy u. P. A. Thiessen, Das kolloide Gold Leipzig (1925), стр. 136.
28. Wo. Pauli u. L. Fuchs, Koll. Beih. **21**, 195 и 412 (1925). См. также осеребряных золях Wo. Pauli u. F. Perlak, Koll. Z. **89**, 195 (1926).
29. P. C. vander Willigen. Диссертация. Utrecht (1927), стр. 123.
30. S. W. Pennysuick, J. chem. Soc. **130**, 2600 (1927); **131**, 551 и 2108 (1928); **182**, 618 и 633 (1929).

31. C. von N ä g e l i, Theorie der Gärung, München (1879), стр. 121.  
32. J. D u c l a u x, Les Colloïdes (1920), стр. 112. R. Z s i g m o n d y, Kolloidchemie, 3 изд., стр. 126.  
33. A. L o t t e r m o s e r, J. prakt. Chem. 68, 341 (1903); 72, 39 (1905); 73, 374 (1906); Z. phys. Chem. 60, 451 (1907); 133, 69 (1928).  
34. J. M u k h e r j e e, Trans. Faraday Soc. 16 A, 103 (1920—1921).  
35. K. F a j a n s u. K. v o n B e c k e n r a t h, Z. physik. Chem. 97, 478 (1921).  
36. F. P a n e t h a. W. V o r w e r k, Z. physik. Chem. 101, 445 и 480 (1922).  
37. H. R. K r u y t a. P. G. v a n d e r W i l l i g e n, Z. physik. Chem. 139, 53 (1928).  
38. P. C. v a n d e r W i l l i g e n. Диссертация. Utrecht (1927); см. также H. R. K r u y t, Rev. gén. Coll. 6, 118 (1928).  
39. G. V a r g a, Koll. Beih. 11, 1 (1919); R. W i n t g e n с сотр. Z. phys. Chem. 103, 238 (1922); 107, 403 (1923) и 109, 378 (1924).

---

## ГЛАВА 7 \*

### Кинетика коагуляции

**39. Теория коагуляции Смолуховского.** На стр. 61 было выяснено, что механизм коагуляции определяется двумя величинами, а именно: вероятностью столкновения и вероятностью сцепления. Далее указывалось, что электрический заряд суспензoidов служит препятствием к сцеплению. Поэтому-то на предыдущих страницах мы имели дело со способами изменения электрического заряда — фактора, определяющего вероятность сцепления.

Тем не менее, очень важно представить себе, как пойдет процесс коагуляции в том случае, когда вероятность сцепления равна единице. Смолуховский <sup>1</sup> выдвинул интересную теорию этого случая, подтвержденную потом многочисленными экспериментальными исследованиями. Рассуждения Смолуховского сводятся к следующему: при сближении двух частиц наступает возможность их соединения, как только расстояние между ними достаточно уменьшится. Слияние осуществляется либо в силу вообще притяжения, существующего между частицами, либо в силу действия поверхностного натяжения (обе эти величины, конечно, до известной степени зависимы друг от друга). Каждая частица, по Смолуховскому, окружена сферой притяжения, и, как только в эту сферу попадает другая частица, — наступает соединение. В случае, когда вероятность сцепления равна единице, т. е. когда силы отталкивания отсутствуют, теория коагуляции сводится к решению двух вопросов: 1) как велика для данного золь вероятность попадания одной частицы в сферу притяжения другой, и 2) сколько образуется двойных, тройных,

---

\* Более подробное изложение материала главы 7 дано автором в книге Alexander's Colloid Chemistry, т. I, стр. 306—322.

четверных и т. д. частиц через определенный промежуток времени. Ответ на второй вопрос зависит от решения первого.

Обозначим через  $R$  радиус сферы притяжения, а через  $r$  — радиус самой частицы; вероятность попадания одной частицы в сферу другой,  $W = 4\pi DR$ , где  $D$  — коэффициент диффузии, характеризующий скорость частицы (см. раздел 51). Величина  $D$  равна:

$$D = \frac{k\theta}{6\pi\eta r}$$

где  $k$  — газовая константа, деленная на  $N$  (число Авогадро),  $\theta$  — абсолютная температура \* и  $\eta$  — вязкость золя.

Обозначим через  $n_0$  исходное число единичных частиц,  $n_1$  — число их через промежуток времени  $t$ :

$$n_1 = n_0 e^{-4\pi DR n_0 t}$$

Изменение числа частиц:

$$-\frac{dn_1}{n_1} = 4\pi DR n_0 dt$$

Приняв, что изменение  $n_1$  не велико, интегрируя это уравнение, получаем:

$$n_1 = \frac{n_0}{1 + 4\pi DR n_0 t} = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{T}}$$

где  $T$  — фактор, называемый временем коагуляции. Оно равно  $\frac{1}{4\pi DR n_0}$ , или сокращенно  $\frac{1}{an_0}$ , и имеет совершенно определенное значение, которое вскоре станет для нас более понятным.

Мы предполагали, что частица, в сферу которой попадает другая, — неподвижна; на самом же деле она тоже находится в броуновском движении, и наше уравнение должно быть заменено уравнением:

$$n_1 = \frac{n_0}{1 + \frac{2t}{T}}$$

Пытаясь распространить наши рассуждения на более сложные частички (тройные и т. д.), мы испытываем затруднение в выражении зависимости  $D$  от числа частиц в агрегате. Если бы можно было считать, что две сферические частицы просто сливаются, образуя новую сферу, соответственно большего радиуса, задача упростилась бы, но такое допущение не соответствует действительности, так как частицы, соединяясь, образуют как бы гроздь.<sup>2</sup> Смолуховский обошел это затруднение, предло-

\*  $\theta$  вводится в отличие от  $T$ , имеющего другое значение.

жив следующее: при соединении агрегата, содержащего  $i$  простых частиц, с другим, состоящим из  $k$  частиц, величина  $D$  и  $R$  (для нового агрегата из  $i + k$  частиц) приобретают значение:

$$D_{ik} = D_i + D_k \quad \text{и} \quad R_{ik} = 1/2 (R_i + R_k)$$

Однако, эти простые допущения встречают ряд возражений.

На основании этих уравнений Смолуховский приходит к следующим заключениям для комплексных частиц через промежуток времени  $t$ :

$$n_1 = \frac{n_0}{1 + \left(\frac{t}{T}\right)^2} \quad \text{или} \quad \frac{n_0}{(1 + an_0 t)^2}$$

$$n_2 = n_0 \frac{an_0 t}{(1 + an_0 t)^3}$$

.....

$$n_k = n_0 \frac{(an_0 t)^{k-1}}{(1 + an_0 t)^{k+1}}$$

где  $n_1, n_2, n_3 \dots n_k$  — число одиночных, двойных, тройных и т. д. частиц.

Далее Смолуховский вычислил изменение во времени общего количества частиц (одиночных, двойных, тройных и пр.). Это число  $\Sigma n$  по истечении времени  $t$  равно:

$$\Sigma n = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{T}}$$

Теперь мы видим, что  $T$  — это время, в течение которого общее число частиц, бывшее вначале равно  $n_0$ , уменьшилось наполовину (при  $t = T$ ,  $\Sigma n = 1/2 n_0$ ). Время коагуляции  $T$ , т. е. время, потребное для уменьшения первоначального числа частиц в два раза, — является прекрасной мерой скорости коагуляции.

На рис. 54 изменение общего числа частиц, числа одиночных, двойных и т. д. частиц, во времени представлено графически. Время коагуляции  $T$  нанесено на ось абсцисс в качестве единиц. Общий ход кривых легко понятен. Вначале существуют только одиночные частицы, число которых ( $n_1$ ) непрерывно уменьшается. Двойные частицы вначале отсутствуют, затем появляются,

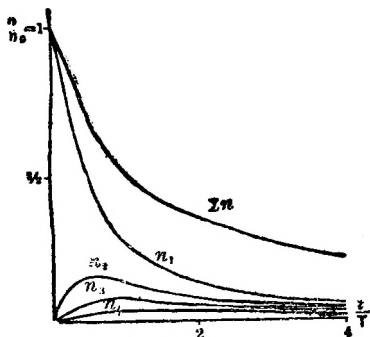


Рис. 54.

и сперва количество их растет, но в дальнейшем их становится все меньше, так как нарастает образование тройных, четверных и т. д. частиц. Кривая для  $n_2$  имеет максимум; то же относится и к тройным частицам, только максимум для них наступает позже, и максимальное число их меньше, чем число двойных. Общее число  $\Sigma n$  непрерывно уменьшается с ходом коагуляции.

Все предыдущие рассуждения относятся только к случаю, когда вероятность сцепления равна единице и электрический заряд частицы настолько мал, что каждое столкновение ведет к соединению столкнувшихся частиц. В случае зарядов большей величины не все столкновения ведут к соединению. Сфера притяжения меньше. Следовательно, с уменьшением вероятности сцепления —  $R$  уменьшается, а время коагуляции —  $T$  увеличивается. Смолуховский предполагает, что при вероятности сцепления меньшей единицы, форма количественного выражения коагуляции не меняется, за исключением величины  $T$ , которая для каждой вероятности сцепления должна быть умножена на особый множитель  $\epsilon$ . Кривые для различных значений вероятности сцепления являются кривыми с общим ходом. Если вероятность сцепления равна единице, мы говорим о быстрой коагуляции; при вероятности сцепления меньшей единицы — имеем дело с медленной коагуляцией. Вполне определенное значение этих выражений необходимо всегда иметь в виду. Вычисляя величину  $T$  из наблюдений над числом частиц, находят определенное значение для данной вероятности сцепления, так как с увеличением этой вероятности величина  $T$  уменьшается.

**40. Быстрая коагуляция.** Для экспериментального подтверждения теории Смолуховского необходимо выразить число частиц коагулирующего золя в виде функции времени. В ранних работах изменение числа частиц не определялось непосредственно, а выводилось из изменения физических свойств золя, например, из изменений вязкости или поглощения света,<sup>3</sup> считавшихся прямыми показателями хода коагуляции. Однако, оказалось, что такие измерения гораздо труднее поддаются интерпретации, чем измерения, при которых производился непосредственный подсчет частичек. Подобные подсчеты были произведены Зигмонди<sup>4</sup> и его учениками с золями золота и Кройтом и ван Аркелем (van Arkel)<sup>5</sup> с золем селена.

Согласно предыдущему, можно определить либо изменение числа одиночных частиц (это вполне возможно для золя золота, так как одиночные частицы под ультрамикроскопом отличаются от сложных по цвету), либо изменение общего числа. Второй способ легче и чаще применяется. Коагуляции дают протекать некоторое время, затем процесс прерывают, и частицы подсчитываются способом, который будет описан ниже (стр. 122). Коагуляцию можно остановить прибавлением защитных коллоидов, например, желатины. В нижеследующей таблице приведены

результаты измерений Вестгрена и Рейтштёттера (Westgren и Reitstötter) для золя золота.

Таблица 20

Золь золота. Частицы 96 мμ (диаметр).  
Коагуляция NaCl—86 миллимолей на  
литр. Концентрация золя  $5,22 \times 10^8$  ча-  
стиц на мл

Время в мину- тах $t$	Число частиц в 1 мл, умноженное на $10^{-8}$	Время коагуляции в минутах $T$	Вычисл. количество частиц $\times 10^{-8}$ для времени $T = 5,3$ мин.
0	5,22	—	5,22
1	4,35	5,0	4,39
2	3,63	4,6	3,78
3	3,38	5,5	3,33
5	2,75	5,6	2,68
7	2,31	5,5	2,25

Как видно из табл. 20, величина  $T$  — постоянна, и между найденными и вычисленными количествами частиц существует вполне удовлетворительное совпадение. Такое же совпадение было получено Кройтом и ван Аркелем для золя селена.

Что касается  $R$ , радиуса сферы притяжения, то величина его, как показали наблюдения, обычно бывает немного больше двойного радиуса отдельной частицы, и, следовательно, частицы должны почти соприкасаться друг с другом, чтобы произошло соединение.

**41. Теория коагуляции Мюллера.** Теория Смолуховского выведена для изодисперсных зрел, т. е. зелей, частицы которых имеют одинаковые размеры. Ганс Мюллер (H. Müller) <sup>6</sup> дал теорию для случаев неодинаковых частиц. В простейшем случае существуют лишь два вида частиц: большие, с радиусом  $r_1$ , и маленькие, с радиусом  $r_2$ . Предположив так же, как Смолуховский, что для соединения частиц необходимо соприкосновение, Мюллер принимает радиус сферы притяжения  $R$  — равным  $(r_1 + r_2)$ . Вероятность попадания маленькой частицы в сферу притяжения большой дается уравнением:

$$W = 2\pi(r_1 + r_2) \cdot (D_1 + D_2)$$

(на стр. 104 величина  $W$  представлена как  $4\pi RD = 2\pi R \times 2D$ ). Подставляя взамен  $D_1$  и  $D_2$  их значения (стр. 104), находим:

$$W = 2\pi(r_1 + r_2) \left( \frac{k\theta}{6\pi\eta r_1} + \frac{k\theta}{6\pi\eta r_2} \right) = \frac{k\theta}{3\eta} \cdot \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 \cdot r_2}$$

Вероятность вхождения маленькой частицы в сферу притяжения другой маленькой частицы (с тем же радиусом  $r_s$ ), обозначаемая через  $w$ , может быть представлена, как:

$$w = \frac{k\theta \cdot 4r_s^2}{3\eta \cdot r_s^2} = \frac{4k\theta}{3\eta}$$

Отношение этих вероятностей:

$$\frac{W}{w} = \frac{(r_l + r_s)^2}{4r_l r_s} = \frac{\left(1 + \frac{r_l}{r_s}\right)^2}{4 \frac{r_l}{r_s}} = \frac{(1+f)^2}{4f}$$

где  $f = \frac{r_l}{r_s}$ .

Учитывая, что  $f$  больше единицы, мы находим, что вероятность соединения маленькой частицы с большой больше вероятности соединения между собою двух малых и увеличивается с ростом разницы в размерах частиц. Приняв во внимание соответствующие количества больших и малых частиц, можно развить уравнение Мюллера в теорию кинетики коагуляции. Читатель может ознакомиться с ней по оригинальной работе.

Изложенного выше достаточно для понимания некоторых фактов, упомянутых в литературе. Уже давно Вигнер<sup>7</sup> и Галецкий<sup>8</sup> (Wiegner, Galecki) заметили, что в гетеродисперсном золе быстро исчезают маленькие частицы, так как большие мицеллы служат зародышами коагуляции. Обширные исследования Вигнера и Туорила (Tuorila)<sup>6</sup> подтвердили приложимость расширения теории Смолуховского, произведенного Мюллером. Туорила<sup>9</sup> детально изучил осаждение больших частиц (так называемую ортокINETическую коагуляцию) и их влияние на удаление маленьких. Вопрос этот имеет большое значение для земледелия.

**42. Медленная коагуляция.** С точки зрения коллоидной химии изучение медленной коагуляции гораздо интереснее, чем изучение быстрой. Быстрая коагуляция происходит в золе, лишенной электрического заряда, в системе, которая вряд ли может быть названа золей; изучение быстрой коагуляции — это анатомическое изучение трупа коллоидной системы. Результаты его подтверждают общие положения, на которых базируется статистическая кинетика, но ничего не дают для знакомства с условиями устойчивости коллоидного раствора. Медленная же коагуляция — это нечто в роде паталогической физиологии золя, и если вероятность сцепления систематически изменяется — изучение медленной коагуляции может углубить наши сведения относительно устойчивости золей.



К несчастью, в этой области сделано очень мало. Работы Вестгрена, казалось, дали более или менее удовлетворительное согласие с теорией Смолуховского. Опыты же Кройта и ван Аркеля решительно указывают на неправильность простого допущения Смолуховского относительно умножения времени коагуляции  $T$  на постоянный множитель  $\varepsilon$ .

В таблице 21 даны вычисления времени коагуляции  $T$  для золя селена при медленной коагуляции, при чем оказывается, что  $T$  отнюдь не постоянно, и кривые медленной коагуляции не имеют хода, подобного кривым быстрой коагуляции.

Возрастание  $T$  указывает на то, что коагуляция постепенно ослабевает, т. е. что вероятность сцепления уменьшается с увеличением размеров образующихся агрегатов. Это можно объяснить следующим образом: <sup>10</sup> возможно, что разряжение происходит неравномерно по всей поверхности частицы, — в неко-

торых местах потенциал остается выше критической величины, в других же становится ниже  $\zeta_{кр}$ . Сцепление происходит за счет тех участков, где разряжение прошло дальше, и в результате сильнее заряженные участки оказываются снаружи. Чем больше размеры агрегатов, тем меньше возможность присоединения к ним других частиц.

**43. Некоторые приложения вышеприведенных взглядов.** Каково же значение концентрации коагуляции в свете вышеизложенных теорий? На стр. 62 концентрация коагуляции была определена, как количество электролита, вызывающее полное осаждение золя через данный промежуток времени. Условия полного осаждения, повидимому, создаются только в области быстрой коагуляции. В случае золя золота признаком коагуляции служит появление синей окраски, наступающей через несколько минут и указывающей на то, что через несколько часов наступит осаждение. Область быстрой коагуляции весьма близка к той концентрации, при которой наступает изменение окраски. Золь селена также дает изменение окраски: при наступлении коагуляции появляется своеобразный зеленоватый оттенок. Этот оттенок замечается и вблизи величины осаждения и при концентрациях, вызывающих быструю коагуляцию.

Таблица 21

Золь селена. Частицы 52 мμ (диаметр). Коагуляция при действии KCl 59 миллимолей на литр. Концентрация золя  $29,7 \times 10^8$  частиц на мл

$t$ время в часах	Число частиц на мл, умно- женное на $10^{-8}$	$T$ время в часах
0	29,70	—
0,66	20,90	1,5
4,25	19,10	7,6
19	14,40	18
43	10,70	24
73	7,70	25
167	6,45	46

Концентрация коагуляции это — с некоторым приближением — концентрация, при которой вероятность сцепления близка к единице. Положения, выдвинутые на стр. 69, относительно зависимости между концентрацией золя и концентрацией коагуляции, основаны на предположении о недостижимости в действительности значения единицы для вероятности сцепления. Определяя критический потенциал (стр. 61) как потенциал частиц при концентрации коагуляции, мы игнорируем зависимость этого определения от вероятности сцепления, существующей

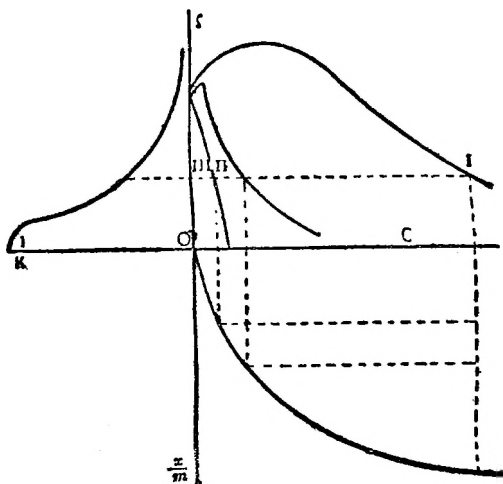


Рис. 55.

в момент разряжения при этой концентрации. Попытки представить себе соотношение между вероятностью сцепления и потенциалом приводят к следующей картине.

Рис. 55 — это дополненный рис. 44 (стр. 78). Прибавлена третья кривая <sup>11</sup> — зависимость между изменениями величины вероятности сцепления  $K$  и различной величиной потенциала  $\zeta$ . Кривая на рис. 55 схематически изображает отношения, возможные для золя сернистого мышьяка. Величина  $K$  меняется от 0 до 1; она

равна нулю при высоких значениях потенциала и 1 — при потенциале = 0. Опыт показывает, что при малых концентрациях электролита, т. е. в области больших значений  $\zeta$ , золь не изменяется сколько-нибудь заметно. Начиная от определенной концентрации, коагуляция становится заметной; с этого пункта начинается подъем кривой, представляющий  $K$  как функцию  $\zeta$ , и далее подъем этот продолжается. Начиная со значения  $K = 1$ , замечается, что скорость коагуляции очень мало или вовсе не меняется при всех значениях потенциала между 0 и критическим. В этой части кривой  $K$  меняется очень мало при изменениях  $\zeta$ . Вся кривая имеет S-образную форму с точкой перегиба.

Для золя золота изменение вероятности сцепления с изменением заряда поверхности идет иначе. Исследования Зигмонди <sup>8</sup> и его учеников показали, что, начиная с известной концентрации (ниже которой коагуляция незаметна), достаточно небольшого прибавления электролита, чтобы вызвать внезапное резкое увеличение скорости коагуляции, а затем при еще более высоких

концентрациях скорость становится независимой от концентрации. Отношение между  $K$  и  $\zeta$  для золя золота изображено на рис. 55 bis, где отчетливо виден особый характер кривой. Кройт показал, что эта разница в отношении между вероятностью сцепления и зарядом позволяет объяснить наблюдаемую для золь золота и сернистого мышьяка разницу в зависимости между концентрацией золя и величиной осаждения (стр. 71).

Концентрация коагуляции и критический потенциал — понятия, не вполне приложимые к определенным типам дисперсидов, тем не менее, имеют большое значение для концентраций, при которых происходят резкие изменения в значении вероятности сцепления. Скорость коагуляции, согласно теории Смолуховского, — величина переменная, однако, концентрация коагуляции характерна для всех коагуляционных явлений. Следовательно, из материала предыдущих глав можно вывести ценные заключения о концентрации коагуляции.

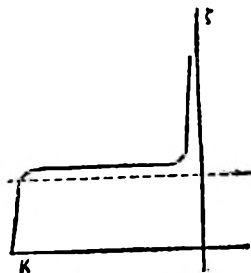
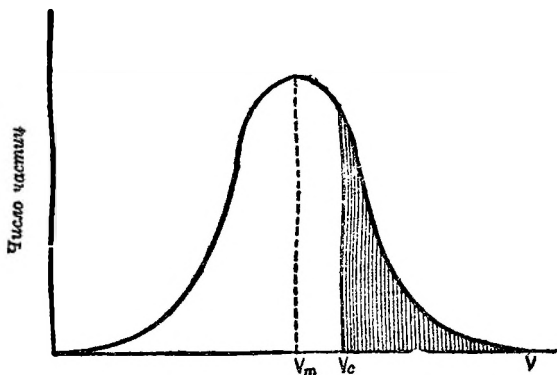


Рис. 55 bis.



Скорость

Рис. 56.

Перейдем к следующему вопросу. Можно ли вообще говорить о вероятности сцепления? Возможно, что выше определенного потенциала никакое соединение частиц невозможно и что прочное сцепление происходит только ниже его. Фрейдлих<sup>12</sup> сделал очень много для выяснения этого вопроса.

Заряженная частица при некоторой температуре не в состоянии преодолеть отталкивания другой такой же частицы. Если бы она обладала большей скоростью и ударилась бы, в силу броу-

новского движения, о двойной электрический слой под прямым углом, тогда она могла бы преодолеть отталкивание и войти в сферу притяжения. Мы знаем, что скорость частиц неодинакова. Температура определяет только среднюю скорость частиц. Распределение скоростей происходит согласно теории Максвелла. На рис. 56 на оси ординат напесены количества частиц, на оси же абсцисс — скорости при данной температуре.  $V_m$  — средняя скорость, чаще всего встречающаяся при этой температуре. Предположим, что для преодоления отталкивания в данных условиях необходима некоторая критическая скорость  $V_c$ ; все частицы, обладающие большей скоростью, само собой разумеется, также будут в состоянии преодолеть отталкивание. Отношение между эффективными и неэффективными столкновениями показано величиной заштрихованного и незаштрихованного участков на

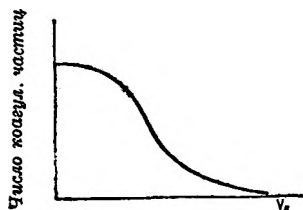


Рис. 57.

рис. 56. Вероятность сцепления определяется отношением заштрихованной части ко всей площади, заключенной внутри кривой. Фрейндлих вычислил зависимость числа частиц, находящихся в условиях коагуляции, от положения точки  $V_c$  на кривой: чем выше заряд частицы, тем  $V_c$  больше сдвигается вправо. Данные Фрейндлиха приведены на рис. 57. Этот рисунок сходен с частью  $\zeta - K$  рис. 55 и 55 bis, так как число способных коагулировать частиц отвечает вероятности сцепления  $K$ , а критическая скорость  $V_c$  соответствует заряду частиц, потенциалу  $\zeta$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. von Smoluchowski, Phys. Z. **17**, 557 и 583 (1916); Z. physik. Chem. **92**, 129 (1918); Koll. Z. **21**, 98 (1917).
2. См. также F. Powis, Z. physik. Chem. **89**, 186 (1915).
3. H. Freundlich u. H. Ishizaka, Trans. Faraday Soc. **1913**; Z. physik. Chem. **83**, 79; **85**, 398 (1913); J. Gann, Koll. Beih. **8**, 64 (1916); A. Lottermoser, Koll. Z. **15**, 145 (1914).
4. R. Zsigmondy, Z. physik. Chem. **92**, 600 (1918); A. Westgren u. J. Reitstötter, там же, стр. 750; J. phys. Chem. **26**, 537 (1922); A. Westgren, Arkiv Kemi **7**, № 6, 1 (1918).
5. H. R. Kruyt a. A. E. van Arkel, Rec. Trav. Chim. **39**, 656 (1920); **40**, 469 (1921); Koll. Z. **32**, 29 (1923).
6. H. Müller, Koll. Z. **38**, 1 (1926); G. Wiegner u. P. Tuorila, Koll. Z. **38**, 3 (1926); P. Tuorila, Koll. Beih. **22**, 191 (1926).
7. G. Wiegner, Koll. Z. **8**, 227 (1911).
8. A. von Galecki, Z. anorg. Chem. **74**, 174 (1912).
9. P. Tuorila, Koll. Beih. **24**, 1 (1927).
10. H. R. Kruyt, Proc. Roy. Acad. Amsterdam **32**, 857 (1929); Koll. Z. **51**, 61 (1930).
11. H. R. Kruyt, Versl. Kon. Akad. Amsterdam **27**, 669 (1918); Rec. Trav. Chim. **39**, 618 (1920).
12. H. Freundlich, Koll. Z. **23**, 163 (1918).

## ГЛАВА VIII

## Оптические свойства суспензий

До сих пор наше внимание, согласно краткому введению (гл. 1), было сосредоточено главным образом на динамике суспензий, и это заставило нас разобраться в строении коллоидных систем, в особенности в том, как приобретается ими устойчивость и как она теряется. На этой основе мы будем теперь изучать статические свойства суспензий и прежде всего оптические свойства.

**44. Явление Тиндала.** Это явление уже упоминалось на стр. 9. Оно вызывается присутствием частиц меньших размеров, чем длина световой волны, рассеивающих и при этом поляризующих свет. Свет, рассеиваемый коллоидными растворами, показывает характерную поляризацию, в отличие от обычной флюоресценции, при которой лучи света лишь слегка или вовсе не поляризованы. <sup>1</sup>

Очень трудно получить растворы, совершенно не дающие эффекта Тиндала. Так называемая оптически пустая вода требует специального приготовления. Дистиллированная вода при самом тщательном приготовлении никогда не бывает оптически совершенно пустой. Спринг (Spring) <sup>2</sup> нашел, что оптически пустые жидкости получаются в результате очистки их путем образования в них объемистых осадков. В раствор  $ZnSO_4$  он вводил столько щелочи, чтобы вызвать выпадение гидрата окиси цинка в виде объемистого осадка. Жидкость над осадком оказывалась оптически пустой.

С растворами других солей Спринг получил такие же результаты; исключением явились соли, дающие в результате гидролиза коллоидные системы. Раствор квасцов всегда давал явление Тиндала благодаря присутствию коллоидной  $Al_2O_3$ .

Долгое время после опытов Лобри де Бруйна (Lobry de Bruyn) <sup>3</sup> думали, что растворы сахара постоянно показывают явление Тиндала. Позже Вольский (Wolsky) <sup>4</sup> нашел, что и в растворах сахара оно может быть уничтожено.

Рэлей <sup>5</sup> вывел зависимость между интенсивностью рассеянного света  $I$ , объемом рассеивающей частицы  $v$ , расстоянием между частицей и наблюдателем  $d$  и длиной волны рассеянного света  $\lambda$ :

$$I = f\left(\frac{v^2}{d^2\lambda^4}\right)$$

Формула применима только к изоляторам. Она неприменима к частицам, состоящим из хорошо проводящих веществ.

Формула показывает, почему сера, мастика, гуммигут дают своеобразное голубоватое тиндалевское свечение. Из уравнения, где  $\lambda^4$  входит в знаменатель, следует, что диспергированные

непроводники рассеивают преимущественно короткие волны, и в тиндалевском свечении преобладает голубой цвет.

С этой же точки зрения Рэлей и объяснил цвет неба. Голубой цвет неба является результатом прохождения солнечного света через атмосферу. Наличие молекул воздуха, а еще более случайных различий в плотности, вызывает явление Тиндаля, а его голубой цвет находится в согласии с формулой Рэля.

Так же может быть объяснен и синеватый цвет таких жидкостей, как, например, разведенное молоко. Необходимо отличать окраску, зависящую от абсорбции света, от цвета тиндалевского свечения. Непринятие во внимание этих различий ведет к недоразумениям.

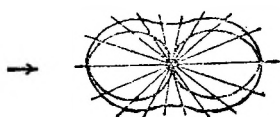


Рис. 58.

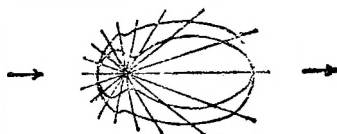


Рис. 59.

Уравнение Рэля применимо только к крайне малым частицам непроводников. В случае золя золота, например, наблюдается иная зависимость. Для подобных случаев предложена теория Ми (Mie) <sup>6</sup>, выводы которой графически изображены на рис. 58 и 59. Точка в центре каждой фигуры изображает золотую частицу. Стрелки указывают направление падающего на нее света. Общая интенсивность света, рассеиваемого в различных направлениях, выражается частью радиуса-вектора, находящейся внутри наружной кривой. Часть же его, отрезываемая внутренней кривой, изображает интенсивность неполяризованной части света. Отрезок, заключенный между двумя кривыми, обозначает поляризованную часть рассеянного света. Рис. 58 обозначает «бесконечно малую» частицу; свет, отбрасываемый в направлении, перпендикулярном к направлению падающего луча, поляризован пацело, во всех же других направлениях — лишь частично. Рис. 59 — диаграмма радиации значительно большей частицы. Свет в этом случае поляризуется лишь отчасти. Максимум поляризации находится не в направлении, перпендикулярном к пачальному направлению луча, а под углом около  $120^\circ$ . Теория Ми связывает таким образом размеры частиц с поляризацией ими тиндалевского света, указывая на то, что полная поляризация возможна лишь при бесконечно малых частицах и то лишь при угле дифракции в  $90^\circ$ .

**45. Окраска суспензиов.** В предыдущем разделе мы рассмотрели характер рассеянного (тиндалевского) света. Теперь мы перейдем к пропускаемому и поглощаемому свету, обуславливающему окраску растворов.



Окраска — очень характерное свойство коллоидных растворов. Разбавленный раствор хлорного железа слабо желтого цвета; если этот раствор вливать в кипящую воду, то путем гидролиза образуется коллоидный раствор  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , содержащий то же количество железа, что и исходный раствор, но окрашенный в темнокрасный цвет. Золи ярко окрашены, их полосы поглощения гораздо резче выражены, чем у исходных молекулярно- или ионно-дисперсных систем.<sup>7</sup>

Несомненно существует связь между величиной диспергированных частиц и абсорбцией света. Очень давно известно явление перехода красной окраски золя золота в синюю при начале коагуляции; оно и повело

к поискам зависимости между величиной частицы и абсорбцией света. Конечно, эта зависимость может быть выражена более или менее просто лишь для частиц сравнимой формы, например, для сферических частиц различного радиуса. При коагуляции золя частицы соединя-

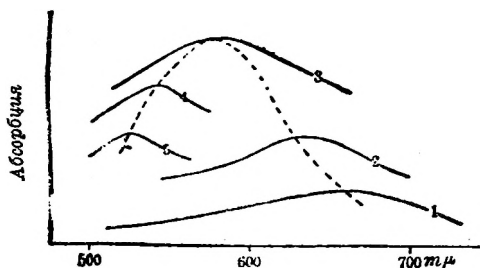


Рис. 60.

ются в хлопьевидные комья (стр. 104), при чем, конечно, меняется и радиус и форма поверхности и плотность, если брать такой агрегат целиком. В случае золя золота это обстоятельство крайне важно, так как нет уверенности в том, что красный золь более высокодисперсен, чем синий. Наоборот, вполне возможно приготовить синий золь более высокодисперсный, чем красный.

Зигмонди<sup>8</sup> нашел, что золи золота, состоящие исключительно из первичных частиц, — красные. Слияние же этих сферических частиц в агрегаты вызывает посинение. Все синие золи золота до известной степени уже претерпели коагуляцию.

Было произведено много исследований над зависимостью между абсорбцией света и радиусом частиц в золе, содержащих исключительно первичные частицы различного радиуса. Было найдено, что от величины частицы зависят как длина наиболее сильно поглощаемых волн, так и величина абсорбции. На рис. 60 (для пяти золей золота различной степени дисперсности) на ординате отложена величина абсорбции, а на абсциссе — длины волн. 1 — самый грубо дисперсный золь, 5 — золь с наибольшей степенью дисперсности. Увеличение степени дисперсности снижает максимум абсорбции в сторону более коротких волн; величина максимума вначале увеличивается, а затем падает.<sup>5</sup> Следовательно, интенсивность окраски увеличивается вначале с

увеличением степени дисперсности, а затем уменьшается с одновременным смещением в сторону волн меньшей длины.

Сведберг (Svedberg) воспользовался этим явлением в целях демонстрации приближения коллоидных систем к состоянию систем молекулярно-дисперсных, по мере возрастания степени дисперсности.

Сведберг рассматривает его как доказательство реальности существования молекул, т. е. прерывного строения вещества.

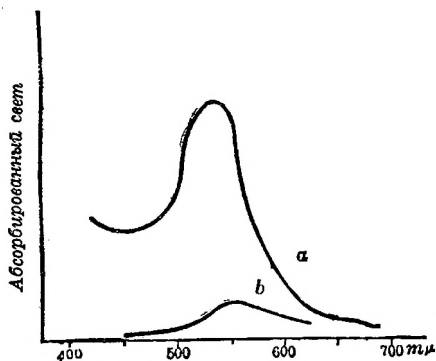


Рис. 61. *a* — весь абсорбированный свет, *b* — тиндалевское свечение.

Результаты, полученные им для золы серы или селена, согласуются с этим представлением.

Можно было бы думать, что рассеяние части света некоторых длин волн в виде тиндалевского свечения должно влиять на окраску золя по аналогии с флюоресценцией. Однако, опыты Штебинга (Steubing)<sup>10</sup> показали, что тиндалевское свечение по своей интенсивности составляет лишь небольшую часть от всего поглощенного света. На

рис. 61 представлены обе эти интенсивности для одного и того же золя, при чем длины волн отложены на абсциссе. Рисунок показывает, что рассеянный свет является незначительной частью поглощенного и максимумы кривых далеки от совпадения.

**46. Применение лучей Рентгена.** Лауэ и Брэгги В. и В. Л.<sup>11</sup> показали, что кристалл является дифракционной решеткой для

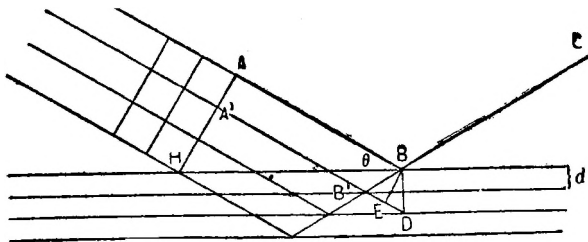


Рис. 62.

пучка лучей Рентгена. Молекулы (последние исследования показали, что часто также атомы и ионы) группируются в кристалле в определенных плоскостях, расположенных друг от друга на

расстояниях порядка длины волны рентгеновских лучей. Горизонтальные линии на рис. 62 представляют собой ряд таких плоскостей. Пучок рентгеновских лучей  $АН$  падает на кристалл и отражается от этих плоскостей.  $ВС$  — направление отраженных лучей. Разница между длинами путей  $ABC$  и  $A'B'C'$  равна:

$$B'B - B'E = B'D - B'E = ED, \text{ при чем } ED = 2d \sin \theta$$

где  $d$  — расстояние между плоскостями,  $\theta$  — угол скольжения.

В случаях, выражаемых следующими уравнениями, происходит интерференция:

$$\lambda = 2d \sin \theta_1 \text{ (первого порядка)}$$

$$2\lambda = 2d \sin \theta_2 \text{ (второго порядка)}$$

$$\dots \dots \dots$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta_n \text{ (} n\text{-ного порядка)}$$

Луч, падающий на тонкую пластинку кристалла, дает начало интерференционным фигурам, характерным для кристалла данного вещества.

Дебай и Шеррер <sup>12</sup> видоизменили этот метод, устранив необходимость пользоваться определенной гранью кристалла. Кристаллический порошок, в котором осколки кристаллов беспорядочно расположены, все же при освещении рентгеновскими лучами дает интерференционную картину, характерную для граней этих осколков. Получаются концентрически расположенные интерференционные полосы (рис. 63).

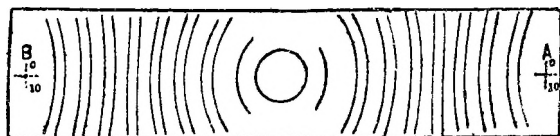


Рис. 63.

Этот метод дает возможность изучать порошки и коллоидные системы, устанавливать — имеют ли они кристаллическую структуру, а если имеют, то к какой системе кристаллов принадлежат. Дебай и Шеррер нашли способы вычисления систем кристаллов и величины частиц по подобным фотограммам.

Приложение этого метода к коллоидным системам и к осадкам, полученным при коагуляции, привело к заключению, что частицы большинства суспензидов кристаллически. Для золя золота, например, Дебай и Шеррер нашли, что частицы состоят из крошечных кристалликов, построенных из таких же элементарных кубов и принадлежащих к той же кристаллической системе, что

и порошок золота. Величины частиц, определяемые этим способом, вполне совпадают с величинами, полученными другими методами. Наиболее высокодисперсный золь, изученный вышеупомянутыми авторами, состоит из частиц с параметром около  $1,8 \cdot 10^{-6}$  м, а число атомов, помещающихся на стороне куба, не больше 5. Характерные кристаллические спектры были найдены также и для золь серебра и для  $As_2S_3$ .

Таким образом было доказано, что во многих случаях коллоидные частицы кристалличны, и, следовательно, противоположение коллоидных и кристаллических веществ друг другу (см. стр. 12) является совершенно неправильным.

**47. Ультрамикроскопия.** На стр. 9 мы указывали, что при наблюдении золя под обыкновенным микроскопом нельзя обнаружить в нем присутствия взвешенных частиц. Частицы обычно гораздо меньше, чем длина световой волны, почему и невидимы. В проходящем свете такая частица хотя и производит некоторое возмущение, но настолько слабое, что его нельзя заметить, так же, как нельзя заметить слабого света звезд днем. Для того чтобы иметь возможность обнаружить коллоидные частицы, надо сконструировать прибор, отделяющий явление дифракции, вызываемое частицами, от падающего света.



Рис. 64.

Впервые такой прибор был сконструирован Зидентопфом (Siedentopf) и Зигмонди<sup>13</sup> и назван ультрамикроскопом.

Он основан на том, что свет, освещающий объект, не попадает в глаз наблюдателя непосредственно, а вызывает только дифракционные явления. Частица становится заметной лишь потому, что ее свечение наблюдается на темном фоне.

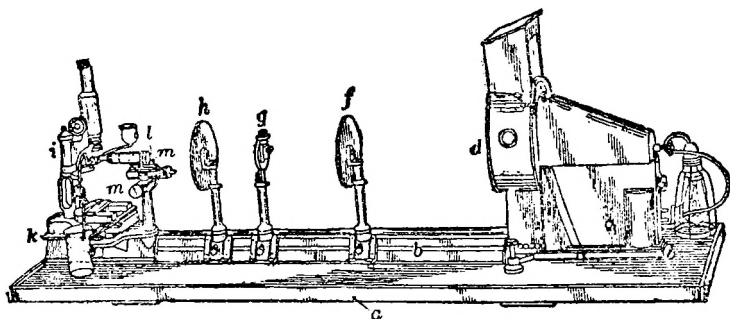


Рис. 65.

Этот принцип, положенный в основу микроскопа Зидентопфа и Зигмонди, очень просто иллюстрируется рисунком 64. Освещающий луч идет в горизонтальном направлении, а ось

микроскопа вертикальна. Когда в поле зрения микроскопа нет никакого предмета, — оно совершенно темно. Если же на пути луча света в поле зрения оказывается частица, появляются окрашенные дифракционные кольца. Они указывают на присутствие частицы, но никоим образом не являются ее и з о б р а ж е н и е м.

Ультрамикроскопия — это лишь более тонкий метод наблюдения явления Тиндаля, дающий возможность наблюдать тиндалевский эффект каждой частицы в отдельности. Рис. 65 изображает ультрамикроскоп (первоначальную форму). Свет дугового фонаря *d* через линзы *f* и *h* и через подвижной объектив *l* достигает микроскопа. Таким образом объект освещается сбоку и наблюдается в микроскоп *i*. Коллоидный раствор наливается в кюветку, в новых

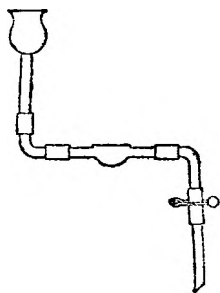


Рис. 66.

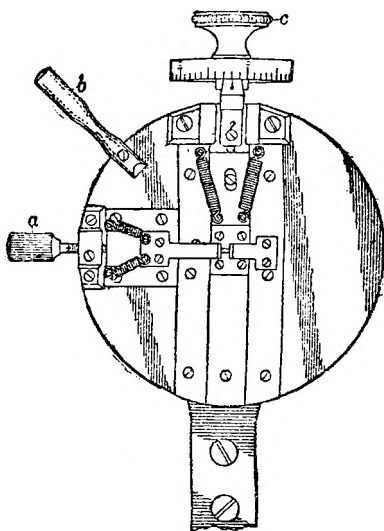


Рис. 67.

приборах имеющую форму, предложенную Бильдцем (Biltz) (рис. 66). Спереди у нее находится одно небольшое окошечко для освещающего луча, а сверху перед объективом второе, служащее для наблюдения рассеянного света. Большим преимуществом этой кюветки является легкость манипулирования ею. Наблюдаемый раствор наливается в маленькую воронку и вытекает при открывании зажима. Обычно для получения хорошего изображения достаточно трижды промыть кюветку.

С помощью держателя кюветка прочно закрепляется под микроскопом. Резкое фокусирование достигается особым приспособлением *м* (имеющим кроме того еще другое назначение) — щелью *g*, показанной отдельно в увеличенном виде на рис. 67. Две пары подвижных пластинок образуют щель, длина и ширина которой может быть изменена. С помощью винта *а* может быть изменена ширина, длина же (в вертикальном положении) регулируется

микрометрическим винтом с. Таким образом исключительно тонкий пучок света достигает объекта. Передвигая трубу микроскопа вниз и вверх, мы передвигаем фокус относительно остающегося на месте освещенного слоя, чем достигается резкое фокусирование. Другое назначение щели — это возможность как бы оптически «вырезать» некоторый участок объекта. При наблюдениях с помощью обычного микроскопа делаются

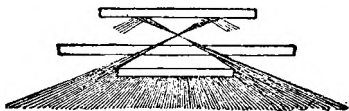


Рис. 68.

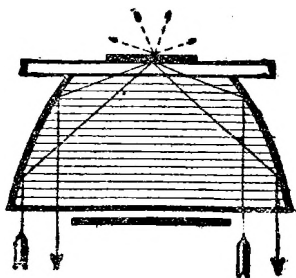


Рис. 69.

тонкие механические срезы для того, чтобы избежать расплывчатых изображений участков, лежащих выше или ниже наблюдаемого. Тот же самый эффект при ультрамикроскопировании достигается освещением тончайшего слоя жидкости.

Кроме первоначальной системы ультрамикроскопа, с течением времени появился ряд других. Щелевой ультрамикроскоп можно назвать системой с ортогональным освещением, т. е.

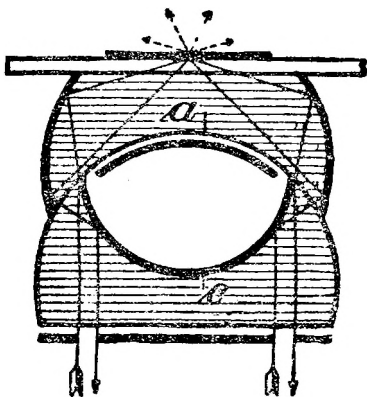


Рис. 70.

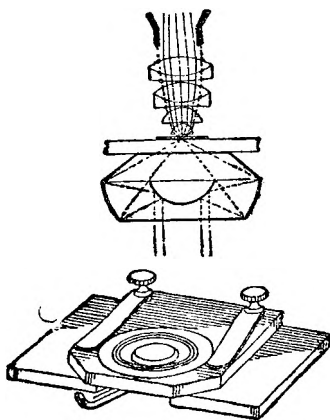


Рис. 71.

направление освещающего луча и ось микроскопа находятся под прямым углом. У других систем освещение к о а к с и а л ь н о е, направление падающего луча совпадает с направлением оси микроскопа. В этом последнем случае необходимы особые приспособления для того, чтобы освещающие лучи не достигали



наблюдателя. Проще всего это достигается применением центральной диафрагмы, вставленной внутрь конденсора осветительной системы (рис. 68). Средняя часть светового конуса уничтожается, а остающиеся лучи, выходя из конденсора под тупым углом, освещают объект через иммерсионную жидкость. Пройдя через объект, свет полностью отражается от покровного стекла и непосредственно наблюдателя не достигает. Наблюдается только лишь свет, рассеянный частицами, что создает условия, благоприятные для ультрамикроскопических наблюдений. Большим недостатком этой системы является использование лишь внешних лучей и уничтожение самой яркой части светового конуса. В современных конденсорах для ультрамикроскопов это затруднение устраняется.

Рис. 69 изображает параболоид-конденсор. Боковая поверхность этого конденсора представляет собой параболическое зеркало. Вершина светового конуса находится в препарате, а непосредственное наблюдение лучей света устраняется применением объектива с апертурой меньшей, чем апертура светового конуса. В этом случае также наблюдаются только дифракционные изображения на темном фоне.

Принцип этого конденсора повторяется у ряда других, например, у так называемого кардионд-конденсора и зеркального конденсора (рис. 70 и 71). Степень совершенства всех этих приспособлений определяется силой даваемого ими освещения. Сильное освещение не достигается ни в одном случае, так как вершина светового конуса — точка. Ближе всего подходит к идеалу кардионд-конденсор. Однако, он имеет преимущество лишь в том случае, когда предметное и покровное стекла и глубина препарата точно подобраны. Поэтому инструмент этот, превосходный для ряда случаев, — не вполне пригоден для коллоидно-химических лабораторий, и классический щелевой ультрамикроскоп остается лучшим инструментом, во всяком случае для изучения жидких систем.

За последнее время щелевой ультрамикроскоп был видоизменен таким образом, что была совсем устранена кюветка (рис. 72); объектив горизонтальной осветительной системы так сближен с объективом микроскопа, что капля золя просто подвешивается между ними. Золь в одно и то же время служит и иммерсионной

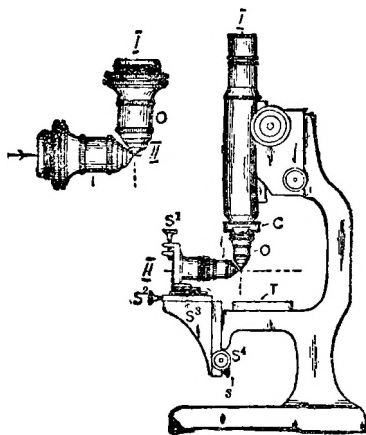


Рис. 72. I — оптическая ось микроскопа, II — освещающий луч.

жидкостью и препаратом. Этот иммерсионный микроскоп имеет большую разрешающую силу (видимы частицы диаметром  $4 \mu$ );

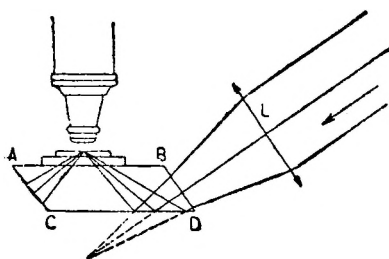


Рис. 73.

но, с другой стороны, свободно висиящая капля дает быстро изменяющуюся картину.

Надо упомянуть и об ультрамикроскопе Коттона и Муттона (Cotton and Moutton).<sup>14</sup> Конденсором служит кусок стекла (рис. 73). Падающий свет направляется в препарат под некоторым углом и претерпевает полное внутреннее

отражение от покровного стекла. Эта система является промежуточной между системами с ортогональным и коаксиальным освещением.

**48. Определение величины частицы.** Уже говорилось о том, что ультрамикроскоп позволяет наблюдать только интерференционные кольца, создаваемые частицей, и что размеры этих колец ничего не говорят о величине самой частицы. А так как в коллоидной химии знание величины частицы крайне важно, то было сделано много разнообразных попыток найти подходящий метод.

Наиболее точный способ был впервые применен для золь золота, когда и был использован ультрамикроскоп. Представим себе золь, содержащий определенное количество золота в литре. Предположив, что плотность частиц одинакова с плотностью кусочка золота, мы легко узнаем суммарный объем всех частиц. Остается только определить число частиц, между которыми распределяется это количество золота. Для этого нужно подсчитать число частиц в строго определенном объеме. Так как подсчет проводится под ультрамикроскопом, необходимо точно знать размеры поля зрения. Для этого в окуляр помещается диафрагма Эрлиха, а в кюветку наливается раствор флюоресцеина; таким образом получается светозеленое поле, и создается возможность измерить его длину и ширину с помощью окулярного микрометра. При употреблении щелевого ультрамикроскопа можно измерить и глубину освещенного объема жидкости, повернув щель на  $90^\circ$  (рис. 67). Тогда измерение, бывшее глубиной поля зрения, становится его шириной и может быть определено с помощью окулярного микрометра.

При работе с кардиоид-микроскопом глубина камеры определяется фокусированием сначала покровного стекла, а затем предметного. Расстояние между ними отсчитывается на микрометрическом винте микроскопа. Расстояние это так мало, что при фокусировании на середину его все частицы, заключенные между

стеклами, хорошо видны. Точно определяя таким образом размеры выделенного объема, в кюветку заливают золь. Подбирается такое разбавление, чтобы в поле зрения одновременно находились в среднем две-три частицы. Так как частицы находятся в броуновском движении, то число их не остается постоянным, и приходится брать среднее из 100—200 подсчетов. Зная число частиц в разбавленном золе, легко найти число их в литре исходного золя; считая частицу шарообразной, можно рассчитать объем отдельной частицы.

Этим путем находятся средние размеры частиц. Результаты являются надежными лишь в том случае, если есть уверенность, что золь не содержит амикроскопических частиц, словом, если действительно подсчитаны все частицы находящиеся в данном объеме.

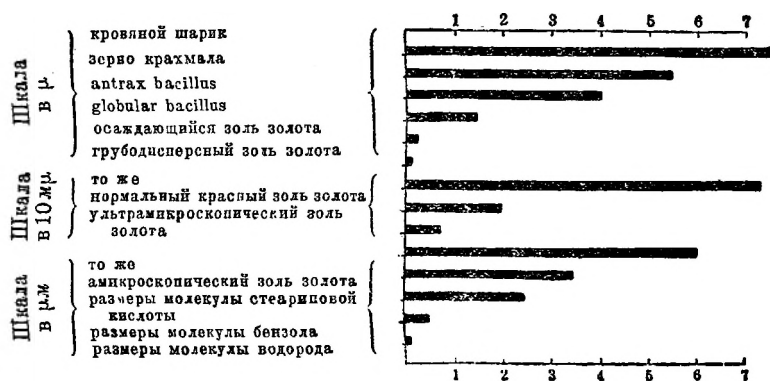


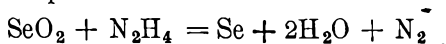
Рис. 74.

Зигмонди<sup>13</sup> применил остроумный метод измерения размеров частиц амикроскопического золя золота. Он заметил, что при восстановлении  $\text{AuCl}_3$  в присутствии коллоидных частиц золота восстановленное золото оседает на ранее существовавших частицах (подробн. см. стр. 140—141). Частицы растут до размера ультрамикроскопической видимости, количество же их не меняется. Число таких видимых микронов отвечает числу частиц амикроскопического золя. Зная это число и концентрацию исходного золя, находят размеры амикронов.

Так как известно, сколько молекул содержится в грамм-молекуле, т. е. число Авогадро  $N = 60,6 \times 10^{22}$ , то известна и величина молекул. Размеры коллоидных частиц лежат обычно между 2 и 200  $\mu$ , размеры же молекул, как правило, меньше 1  $\mu$ . На рис. 74 дана схематическая сводка величин различных частиц, размеры которых колеблются от размеров кровяного шарика до молекулы водорода. Так как различие между этими размерами

колоссально, то рисунок сделан в трех масштабах. Во всех случаях последний пример предыдущего масштаба повторен (увеличен) в следующем.

Для более крупных коллоидных частиц существует другой метод измерения их величины, а именно, определение скорости падения. Можно, например, употребить золь селена, приготовленный следующим образом:



Здесь используется метод роста частиц, применявшийся Зигмонди к золям золота, т. е. к имеющемуся уже золю Se прибавляют еще  $\text{SeO}_2$  и гидразина. Получаются сравнительно грубые частицы. Если оставить такой золь стоять в градуированной трубке, то через некоторое время станет заметным оседание оранжевых частиц. Измеряется скорость оседания, и при помощи закона Стокса определяется величина частицы.

Математически закон Стокса выражается формулой:

$$W = 6\pi\eta rs$$

где  $\eta$  — вязкость среды,  $r$  — радиус частицы,  $s$  — скорость равномерного падения,  $W$  — сила трения, в данном случае равная весу частицы  $\frac{4}{3}\pi r^3(d_{\text{част.}} - d_{\text{среды}})g$  (см. разд. 51). В последнем выражении  $d$  — плотность,  $g$  — ускорение силы тяжести. Употребляя этот метод, ван Аркель<sup>15</sup> нашел, что радиус частицы золя селена =  $63 \mu\text{м}'$ , метод же подсчета дал  $50 \mu\text{м}$ .

Метод падения применим только к грубым суспензиям; для этой цели он видоизменялся в разных направлениях.<sup>16</sup>

Центробежная сила действует подобно силе тяжести. Осаждение при центрифугировании может поэтому также служить для измерения величины частиц. Чтобы применить этот метод к коллоидным системам, Сведберг сконструировал ультрацентрифугу, вызывающую осаждение с силой в 100 000 раз большей, чем сила тяжести.<sup>16a</sup>

Употребление этого метода связано с затруднениями в оценке экспериментальных результатов. Этот вопрос никогда не был удовлетворительно разрешен, в особенности для полидисперсных систем.

Были сделаны попытки использовать ряд других физических свойств для определения величины частицы,<sup>17</sup> но почти все они оказались неудовлетворительными.

В заключение мы напомним, что все изложенное в разделе 46 указывает на возможность применения рентгеновского анализа для получения данных о величине коллоидной частицы.

**49. Двупреломляющие золи.** При известных условиях некоторые золи обнаруживают замечательное свойство двойного лучепреломления. Впервые это было найдено для золя  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,<sup>18</sup> но

первые систематические исследования произведены над золам  $V_2O_5$ . Фрейндлих и Диссельхорст (Diesselhorst) <sup>19</sup> заметили, что этот золь, приготовленный по методу Бильда, <sup>20</sup> через некоторое время после приготовления оказывается двупреломляющим во время протекания его по трубке. То же явление обнаруживается при скрепленных николях для золя, помещенного в электрическом или магнитном поле. Появление темных полос у коричнево-красного золя при встряхивании и исчезновение их у спокойно стоящего золя указывают на возникновение в нем двойного лучепреломления. Ультрамикроскопически было найдено, что частицы золя имеют удлинненную форму. Хотя интерференционная картина и не может дать прямых указаний о форме частицы, тем не менее, резко выраженное удлинение частицы в одном каком-либо направлении создает соответствующую форму диффракционного изображения: так для золя  $V_2O_5$  наблюдаются не кольца, а длинные иглы.

Позднейшее ультрамикроскопическое изучение <sup>21</sup> подтвердило предположение Фрейндлиха и Диссельхорста. Вышеописанному явлению дается следующее объяснение: когда золь приводится в движение, например, течет по трубке, частицы располагаются своими продольными размерами по направлению течения, обеспечивая этим минимум трения. То же самое имеет место в электрическом поле, вызывающем катафорез, или в магнитном, где частицы ориентируются по направлению силовых линий.

Будучи кристаллическими и двупреломляющими, частицы при одинаковом расположении их оптических осей действуют как одно целое, и золь, как таковой, оказывается двупреломляющим. Когда же частицы не ориентированы, каждая из них производит возмущение в проходящих лучах, но так как частицы очень малы, то возмущения эти слишком незначительны, чтобы вызвать заметное помутнение. При перемешивании золя происходит местная ориентация, в струях жидкости появляются параллельно расположенные частички, — совместное действие проявляется в заметном помутнении.

Очевидно, такое явление могут дать не только иглообразные, но и дископодобные частицы. Вышеупомянутые исследователи нашли соответственное явление и у золь, частицы которых не имеют удлиненной формы. Нижеследующим способом было найдено, что эти частицы имеют форму дисков.

При ультрамикроскопическом изучении золя  $V_2O_5$  оказывается, что частицы, лежащие по направлению луча света, невидимы; частицы же, расположенные перпендикулярно к направлению луча или отклоненные от этого положения не больше, чем на  $25^\circ$ , могут быть наблюдаемы. Уже давно Зидентопф <sup>22</sup> нашел, что частицы, длина и ширина которых резко разнятся, могут быть замечены только тогда, когда их длинные стороны направлены перпендикулярно к направлению освещающего света.

Имея дело с дископодобными частицами, мы обнаруживаем их только тогда, когда их наибольшее сечение перпендикулярно или почти перпендикулярно лучу падающего света. Так как они находятся в броуновском движении, они все время поворачиваются, и их положение бывает то благоприятным, то неблагоприятным для наблюдателя. Ультрамикроскоп обнаруживает это в виде постоянного мерцания, — одна и та же частица становится то темной, то светлой. Это явление характерно для дисковых частиц.

Вначале кристалличность частиц золя  $V_2O_5$  вызывала возмущения, что и неудивительно, так как в то время работы Дебая и Шеррера еще не были произведены. Винер и Амброн (Wiener и Ambrohn) показали между тем, что мелкие палочки (иглы), сами по себе двупреломляющие, будучи одинаково ориентированы, дают явление двойного лучепреломления.

Позднее Рейндерс <sup>24</sup> (Reinders) нашел, что особенности золя  $V_2O_5$  повторяются и у других зольей, приготовленных с помощью защитных коллоидов диспергированием соответствующих неорганических веществ безусловно кристаллического характера. В настоящее время нет сомнения, что частицы всех этих зольей кристалличны. Явление двойного лучепреломления зольей, связанное с ориентацией частиц, надо приписать этой кристалличности; оно проявляется всегда, когда по крайней мере одно измерение частицы значительно меньше других.

Последние исследования Фрейндлиха и его учеников <sup>25</sup> подтвердили и расширили теории относительно двойного лучепреломления зольей. Очень интересные данные получил Чеквари <sup>26</sup> (Szevagi), воспользовавшись азимутной диафрагмой. Эта диафрагма, имеющая форму щели, помещается под кардионд-конденсор и создает одностороннее освещение. Оказалось, что в концентрированных золях  $V_2O_5$  всегда существуют агрегаты параллельных частиц. Этот факт весьма сходен с теорией «роя» Боза (Bose) <sup>27</sup> для жидких кристаллов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Weigert, Verh. Deutsch. physik. Ges. **23**, 100 (1920); Physik. Z. **23**, 232 (1922).
2. W. Spring, Rec. Trav. Chim. **18**, 253 (1899); **29**, 163 (1910).
3. C. A. Lobry de Bruyn et L. K. Wolff, Rec. Trav. Chim. **23**, 155 (1904).
4. P. Wolski, Koll. Beih. **13** 107 (1921).
5. J. W. Rayleigh, Phil. Mag. (4) **107**, 274 и 447 (1871); (5) **12**, 81 (1881); **47**, 375 (1899).
6. G. Mie, Ann. Physik. (4), **25**, 377 (1908). См. также: Steubing, там же (4) **26**, 329 (1908).
7. См. Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden (1924).
8. R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3 и 4 изд., стр. 167.
9. The Svedberg, Die Existenz der Moleküle (Leipzig, 1912), стр. 29.
10. W. Steubing, Ann. Physik. (4) **26**, 329 (1908).



11. Теория этого вопроса у W. H. и W. L. Bragg, X-rays and Crystal Structure (London, 1924).
12. P. Debye und P. Scherrer, Physik. Z., 17, 277 (1916); см. также A. W. Hull, Phys. Rev. 10, 661 (1917).
13. H. Siedentopf and R. Zsigmondy, Ann. Physik (4) 10, 1 (1903); см. также R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena, 1905).
14. A. Cotton et H. Mouton, Les ultramicroscopes (Paris, 1906).
15. A. E. van Arkel. Диссертация. Utrecht (1920).
16. См., например, Sven Oden, Koll. Z. 26, 100 (1920); G. Wiegner, Landw. Versuchstat. 91, 41 (1919); Wo. Ostwald u. F. V. Hahn, Koll. Z. 30, 62 (1922).
- 16a. The Svedberg and J. B. Nichols, J. Am. Chem. Soc. 49, 2920 (1927).
17. A. Kühn, Koll. Z. 37, 365 (1925).
18. Q. Majorana, Rend. Acad. Lincei 11, 1, 536 (1902).
19. H. Diesse Ihorst, H. Freundlich u. W. Leontzhardt, Festschrift Elster und Geitel, стр. 453 (Braunschweig, 1915); Physik. Z. 16, 419; 17, 117 (1916).
20. W. Biltz, Ber. 37, 1098 (1904).
21. H. R. Krayt, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 18, 1625 (1916); Koll. Z. 19, 161 (1914).
22. H. Siedentopf, Z. wiss. Mikrosk. 29, 1 (1912).
23. Обширный обзор: M. Wächtler, Koll. Beih. 20, 157 (1924).
24. W. Reinders, Koll. Z. 21, 161 (1917).
25. H. Zocher, Z. physik. Chem. 98, 293 (1921); H. Freundlich, C. Schuster und H. Zocher, Z. physik. Chem. 105, 119 (1923).
26. A. Szecvari, Z. physik. Chem. 112, 277 и 295 (1924).
27. E. Bose, Physik, Z. 9, 708 (1908). «Rentgenoskopie u. Elektroskopie kolloider und verwandter Systeme, Koll. Z. 69, 113 (1934).

## ГЛАВА IX

### Свойства суспензoidов с кинетической точки зрения

**50. Броуновское движение.** Зигмонди, в 1904 г. впервые наблюдая золь под ультрамикроскопом, был поражен явлением, которое он описывает в таких выражениях:<sup>1</sup> «Маленькие частицы золота не просто плавают, они движутся с поразительной скоростью. Пр представление о движении частиц золя золота может дать рой пляшущих в солнечном луче комаров. Они прыгают, танцуют, скачут, сталкиваются и отлетают одна от другой, так что в этой сутолоке трудно проследить движение какой нибудь одной частицы».

Благодаря наблюдениям Зигмонди, явление броуновского движения, впервые описанного еще в 1827 г. английским ботаником Робертом Броуном (Brown),<sup>2</sup> возбудило всеобщий интерес, какой оно не вызывало раньше. Однако, наблюдения Броуна, его опыты и объяснение этого явления заслуживают серьезного обсуждения.

Броун заметил, что споры *Clarkia pulchella*, взвешенные в воде, находятся в постоянном вибрирующем движении. Вначале Броун думал, что это явление присуще живому веществу, но убедился, что в такое же неправильное движение приходит любое

достаточно измельченное вещество. Остатки растений, десятки лет хранившиеся в гербарии, уголь, полученный при их сгорании, измельченный яптарь, порошки минералов — все обнаруживает это своеобразное беспорядочное движение. Броун описывает забавный опыт: он истолк в порошок кусочек египетского сфинкса и наблюдал это же явление на безусловно безжизненных частичках. Затем он убедился в том, что на это явление не влияют никакие посторонние воздействия. Этот вывод отрицательного характера был подтвержден в течение 19-го столетия<sup>3</sup> самыми разнообразными способами. На движение не действуют ни механические сотрясения, ни неравномерное нагревание, ни поверхностное натяжение, ни электрические воздействия. Многочисленные исследователи установили вслед за Броуном, что броуновское движение присуще всякому тонко измельченному веществу.

Наблюдаемое в обыкновенном микроскопе движение частиц представляется лишь медленными колебаниями, почему современники Броуна и не обратили на него особенного внимания даже после замечательного развития кинетической теории газов в XIX в. То, что наблюдал Зигмонди, являлось настолько яркой картиной молекулярного движения, даваемого кинетической теорией газов, что после 1903 г. интерес к броуновскому движению и с теоретической и с экспериментальной стороны сильно оживился. Согласно кинетической теории газов, температура определяется кинетической энергией молекул, т. е.  $\frac{1}{2} m v^2$ , где  $m$  — масса, а  $v$  — скорость частицы при этой температуре. Если рассматривать броуновское движение коллоидной частицы как тепловое движение, зависящее от температуры золя, то  $\frac{1}{2} m v^2$  должно быть одно и то же и для молекул дисперсионной среды и для коллоидных частиц; их массы различны, а потому и скорости  $v$  будут сильно отличаться при одной и той же температуре. Из кинетической теории газов нам известна скорость молекул, а на стр. 124 мы выяснили, каковы размеры видимых коллоидных частиц. Следовательно, если бы возможно было знать скорость частицы, то единственным неизвестным осталась бы величина молекулы, которая могла бы быть таким образом определена.

На первый взгляд казалось бы, что можно при помощи рисовального аппарата воспроизвести путь частицы, измерить его и вычислить скорость. Однако, попытки определить величину молекул этим путем потерпели неудачу,<sup>4</sup> и вот почему: при подсчете количества столкновений, которые претерпевает коллоидная частица сравнительно больших размеров, мы приходим к выводу, что частица гуммигута, (400  $\mu$  в диаметре) при 17° тридцать миллионов раз в секунду меняет свое направление на перпендикулярное ему.<sup>5</sup> Абсолютно невозможно проследить путь частицы ни глазом, ни с помощью кинематографического аппарата. Кажущийся путь частицы лишь очень грубое изображение действительности.

Так как измерение скорости частицы, повидимому, невозможно, то приходится идти к решению задачи совершенно иным путем. Можно определять прямолинейно: смещение частицы за единицу времени. Эйнштейн (Einstein)<sup>6</sup> и почти одновременно с ним Смолуховский<sup>7</sup> на основании теории вероятностей рассчитали, каково должно быть среднее смещение частицы. Они получили для среднего смещения  $\bar{\Delta}_x$  в направлении горизонтальной оси  $x$ :

$$\bar{\Delta}_x = \sqrt{t} \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta r}}$$

где  $R$  — газовая константа,  $T$  — абсолютная температура,  $N$  — число Авогадро,  $\eta$  — вязкость среды и  $r$  — радиус частицы. В этом выражении находим величину  $\frac{RT}{N}$ , связанную с кинетической энергией частицы, и  $6\pi\eta r$ , определяющую отношение между скоростью и силой трения движущейся в жидкости частицы, согласно закону Стокса.

Эта теория послужила основанием для многих исследований,<sup>8</sup> так как она дает возможность определить очень важную величину  $N$  (постоянную Авогадро).

Мы займемся главным образом работой Перрена (Perrin).<sup>9</sup> Во всех своих экспериментах Перрен пользовался гуммигутом и мастикой в качестве дисперсных систем. Они приготавливались очень тщательно, и фракционированным центрифугированием достигалось получение систем с одинаковой величиной частиц. Размеры их колебались между 0,212 и 11,5  $\mu$ .

Эти частицы видимы в обыкновенный микроскоп. Их величина измерялась либо по скорости падения по закону Стокса, либо по подсчету частиц. Путь частицы зарисовывался на миллиметровой бумаге, при чем отмечались ее положения через равные промежутки времени. Эти промежутки для разных серий были по 30, 60, 90 и более секунд. Проведя большое число измерений, Перрен смог определить среднее смещение за определенный промежуток времени. Вычислив  $N$  по формуле Эйнштейна, он получил результаты, приведенные в таблице 22.

Величина  $N$  при различных определениях несколько колеблется, но из этих данных можно видеть, что она не зависит от размеров частицы. Этот результат крайне важен, если учесть, что частица с радиусом 5,5  $\mu$  в 17 000 раз больше, чем имеющая радиус в 0,212  $\mu$ .

Таблица 22

Вещество	Радиус частицы	N
Гуммигут	0,50 $\mu$	66 $\times 10^{22}$
	0,212	73 $\times 10^{23}$
Мастика	5,50	78 $\times 10^{22}$
	0,52	72,5 $\times 10^{23}$
	0,367	63 $\times 10^{22}$

<sup>9</sup> Кройт. — Коллоиды.

Перрен правильно рассматривал этот результат как серьезное подтверждение кинетической теории газов. Приведенные рассуждения оказались применимыми к системам с настолько различными размерами частиц, что, повидимому, вполне возможно экстраполировать их и на частицы молекулярных размеров.

Итак, возможность приложения кинетической теории не зависит от величины частиц, т. е. при одинаковой температуре средняя кинетическая энергия этих частиц одинакова. Такой вывод сильно расширяет наши представления о свойствах коллоидов.

Новейшие исследования при помощи других методов показали, что наиболее точная величина для  $N = 60,6 \times 10^{22}$ .

**51. Диффузия.** Скорость диффузии выражается законом Фикка (Fick), согласно уравнению:

$$dm = Dq \frac{dc}{dx} dt$$

где  $dm$  — количество вещества, проходящего во время  $dt$  через сечение  $q$ , когда градиент концентрации (изменение концентрации) по одну или другую сторону сечения равен  $\frac{dc}{dx}$ . Константа диффузии  $D$  — это количество вещества, проходящее в единицу времени через единицу сечения, при разности концентраций, равной единице. Эйнштейн<sup>10</sup> заметил, что константа диффузии ясно связана со смещением  $\bar{A}_x$ , рассмотренным в разд. 50:

$$D = \frac{\bar{A}_x^2}{2t}; \text{ откуда } D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

Это уравнение проверял Сведберг<sup>11</sup> и подтвердил его на золых золота. И в этом случае коллоидные частицы ведут себя подобно большим молекулам.

Совсем иначе использовал эту мысль Перрен,<sup>12</sup> применив ее к тем же дисперсным системам гуммигута и мастики, о которых упоминалось выше. Он рассуждал таким образом: представим себе столбик эмульсии. Всякая частица, плотность которой больше плотности воды, опускается вниз под влиянием силы тяжести; ее броуновское движение, способность к диффузии, направляет ее вверх и стремится удержать от падения.

В результате через некоторое время частицы распределятся таким образом, что у дна будет самая большая концентрация, вверху очень малая, а между ними расположатся промежуточные по величине.

Количественные отношения могут быть выведены следующим образом: система содержит  $n$  частиц в единице объема; стремление диффундировать численно выражается осмотическим давлением (что вытекает из теории разбавленных растворов), — оно равно  $n \cdot \frac{RT}{N}$ . Рассмотрим два уровня в слое жидкости, равные по вы-

соте  $h$  и  $h + dh$  от основания столба жидкости. По достижении равновесия число частиц в слоях жидкости равно  $n$  и  $n + dn$ .

Осмотическое давление в этих слоях  $n \frac{RT}{N}$  и  $(n + dn) \frac{RT}{N}$ , так что существует разность давлений  $— dn \frac{RT}{N}$ , направленная вверх.

Влияние силы тяжести определяется величиной  $\Phi (d - d_{H_2O})$ , где  $\Phi$  — объем частицы,  $d$  — ее плотность,  $d_{H_2O}$  — плотность воды. Эти силы, уравнивающие друг друга, можно приравнять и получить выражение:

$$— dn \frac{RT}{N} = n\Phi (d - d_{H_2O}) g dh$$

Это уравнение можно переписать так:

$$— \frac{dn}{n} \frac{RT}{N} = \Phi (d - d_{H_2O}) g dh$$

где  $g$  — ускорение силы тяжести.

Интегрируя это выражение от  $n_1$  до  $n_2$  для соответствующих высот  $h_1$  и  $h_2$ , получаем:

$$\frac{RT}{N} \ln \frac{n_2}{n_1} = \Phi (d - d_{H_2O}) g (h_1 - h_2) \quad (1)$$

Перрен наблюдал эмульсию мастики под микроскопом и, фокусируя его на разные высоты, каждый раз подсчитывал число частиц. Таким образом были получены результаты, помещенные в таблице 23. Одна серия опытов представлена графически на рис. 75. Число частиц на высоте  $h = 5 \mu$  и принимается за 100.

Таблица 23

Высота в $\mu$	Число частиц (найденное)	Число частиц (вычисл.)
5	100	100
15	43	45
25	22	21
35	10	9,4

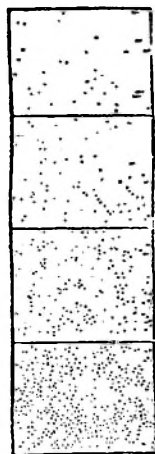


Рис. 75.

В таблице помещены соответствующие числа для других высот (найденные и вычисленные, хорошо между собой совпадающие).

Употребляемая формула и ее вывод подобны тем, которыми пользуются для выражения атмосферного давления:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = K (h_1 - h_2)$$

Интересно отметить, что 6 километров высоты атмосферы эквивалентны 10  $\mu$  высоты золя мастики.

Бертон,<sup>13</sup> а также Портер и Хеджс (Porter a. Hedges)<sup>14</sup> указали, что формула Перрена, вероятно, как общее правило, неприменима к коллоидным системам. Написав формулу (1) в виде:

$$\ln \frac{n_2}{n_1} = K (h_1 - h_2)$$

где

$$K = \frac{N}{RT} \Phi (d - d_{H_2O}) g,$$

мы находим, подставляя соответствующие числа для золя серебра,  $K = 5000$ . Это означает, что концентрация серебра в любом взятом слое в 5000 раз больше, чем в слое, находящемся на 1 см выше. Результат этот явно противоречит опыту, имеющемуся

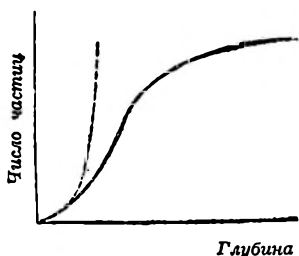


Рис. 76.

у каждого химика, когда-либо работавшего с зольями золота или серебра. Интересно отметить, что результаты Вестгрена вполне совпадают с уравнением Перрена при толщине слоя в 1,1 мм.

Портер и Хеджс утверждают, что формула Перрена предполагает приложимость закона Бойля, тогда как вычисления показывают, насколько большую роль играет объем самих частиц. Приняв это обстоятельство во внимание, находим иной вид уравнения. Это хо-

рошо видно на диаграмме рис. 76, где приведены обе кривые, — Портера и Перрена (последнего — пунктирная). Видно, что они совпадают для маленьких разностей уровней, но сильно расходятся для больших. До сих пор существуют значительные расхождения во мнениях относительно правильности интерпретации отклонений от теории Перрена.<sup>15</sup>

**52. Осмос.** Осмос можно рассматривать как диффузию, задержанную в одном направлении. При соприкосновении раствора сахара с водой молекулы сахара паправляются к воде, а молекулы воды, наоборот, передвигаются в сторону раствора, так как для них градиент концентрации в этом направлении отрицателен. Если же раствор и вода разделены перегородкой, пропускающей воду, но непроницаемой для сахара, то передвигаются лишь молекулы воды; явление осмоса является результатом одностороннего тока воды. Осмотическое давление (при установившемся



равновесии) — это давление, выжимающее через мембрану по направлению к воде столько же молекул воды, сколько их поступает в силу диффузии в раствор сахара.

Величина осмотического давления определяется числом кинетически активных частиц, находящихся в литре раствора, согласно закону Вант-Гоффа:

$$\pi = RT \frac{n}{V}$$

где  $n$  — число частиц, а  $V$  — объем раствора. Величина частиц, как это вытекает из предыдущего, не играет роли; значение имеет лишь их количество, приходящееся на литр. По закону Вант-Гоффа, при содержании в литре раствора при  $0^\circ$  одной грамм-молекулы, т. е.  $60,6 \times 10^{22}$  частиц, осмотическое давление равно  $22,4$  атм. Тот же закон приложим и к коллоидам. Однако, вычисление осмотического давления для коллоидных растворов приводит к тому, что величина его должна быть едва заметна.

Возьмем, например, золь золота с частицами, имеющими средний диаметр  $4$  мμ. Круглым числом, в золе с концентрацией в  $1$  г золота на литр содержится  $50$  мм<sup>3</sup> золота, тогда как объем одной частицы равен приблизительно  $50$  мμ<sup>3</sup>. В литре золя заключается  $10^{18}$  частиц золота. Если назвать золь с  $60,6 \times 10^{22}$  частицами «нормальным раствором», то наш золь будет  $0,000002$  нормальным, а его осмотическое давление  $= \frac{1}{2}$  мм водяного столба, соответствующее понижению температуры замерзания в  $0,000004^\circ$ .

Совершенно очевидно, что для коллоидного раствора его осмотическое давление, понижение упругости пара, понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения — не поддаются измерению. Это соответствует и наблюдениям.

Тем не менее, не так легко с исчерпывающей полнотой подтвердить этот вывод экспериментально. Коллоидные растворы всегда содержат некоторое количество пептизирующего электролита (стр. 76—77) как адсорбированного частицами, так и находящегося в интермицеллярной жидкости. Такая жидкая система никогда не бывает чистым золем, она в то же время является и истинным раствором. При определении понижения упругости пара, температуры замерзания, повышения температуры кипения — истинно растворенные вещества усложняют явление. Делались попытки при измерении осмотического давления исключить влияние электролитов, выбрав мембрану, непроницаемую для коллоидного вещества. Этим свойством обладают пергаментная бумага, рыбий пузырь и коллоидионные мембраны для диализа. Надо думать, что дальнейшее устранение влияния истинно растворенных веществ может быть достигнуто измерением осмотического давления по отношению не к воде, а к интермицеллярной жидкости, к ультрафильтрату (см. разд. 54 этой главы).

Этот метод основан на том предположении, что в данных условиях истинно растворенные вещества не играют роли в осмотическом равновесии. На первый взгляд это предположение кажется приемлемым; однако, излагаемая на стр. 185 теория Доннана показывает, что прямое измерение осмотического давления при этих условиях не дает права сделать вывод о числе частиц, от которого зависят осмотические явления, как это следует по закону Вант-Гоффа.

Все же, чем точнее и тщательнее производятся осмотические измерения, тем больше приближаются к нулю получаемые величины в согласии с теоретическими соображениями, приведенными в начале этого раздела.

**53. Диализ.** О диализе упоминалось на стр. 12. Согласно изложенному в разделе 52, ясно, что можно диализировать коллоид без какого-либо добавочного давления, так как осмотическое давление самих коллоидных частиц близко к нулю. Между диализаторами и осмотической ячейкой, в которой измеряется осмотическое давление, нет существенной разницы.

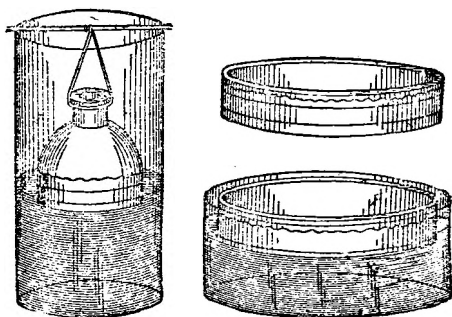


Рис. 77.

Тем не менее, при диализе часто создается впечатление, что коллоидный раствор имеет заметное осмотическое давление; во многих случаях замечается подъем жидкости внутри диализатора, в особенности в первый период диализа.

Несомненно, этот процесс — явление осмотическое; но это не состояние равновесия, требуемое законом Вант-Гоффа. Явление это вызывается истинно растворенными веществами, хотя и способными проходить через перепонку, но испытывающими при этом большее сопротивление, чем вода. Поступление воды внутрь превышает переход воды и электролитов наружу. Вследствие нарастания давления увеличивается обратный ток воды, и со временем явление становится менее резко выраженным.

Пергамент — классический материал для диализаторов, широко применявшийся еще Грэмом (рис. 1 и 77). В продажу он поступает в виде разных изделий, имеющих различное применение при диализе: в виде гильз, сделанных из одного куска (Schleicher и Schüll, рис. 78), и длинных трубок, заклеиваемых особой коллоидной пастой (Desaga). Эти U-образные трубки наполняются диализируемой жидкостью и помещаются в непрерывно сменяе-

мую воду (рис. 79). Можно видоизменить эту процедуру, дав воде протекать внутри трубки и поместив коллоид в наружном сосуде. При такой постановке можно применить нагревание, чтобы ускорить диализ.<sup>16</sup>

Даже и в этих условиях пергамент является медленно диализующим материалом, — вода и электролиты медленно проходят через него. Кроме того, не всегда удается получить достаточно большие куски пергамента, свободные от мелких отверстий. Рыбий пузырь и т. п. мембраны оказываются более подходящими.

Чаще всего употребляются коллодионные мембраны, так как их легко приготовить и диализ в них идет очень быстро.

Из 6%-ного раствора коллодия, употребляющегося в фотографии для мокрых пластинок, можно получить пленку любой формы. При погружении ее в воду спирт и эфир замещаются водой, — и получается достаточно прочная мембрана. Обливая коллодием наружную сторону пробирки или покрывая им внутренность стакана или колбы, получают гильзы. После испарения большей части спирта и эфира остающаяся пленка покрывается водой и может быть снята со стеклянной стенки. Проницаемость коллодионных мембран в сильной степени зависит от продолжительности испарения растворителей перед погружением пленки в воду.<sup>17</sup> Можно также пропитывать коллодионным раствором гильзы из фильтровальной бумаги, употребляемые в аппарате Сокслета.

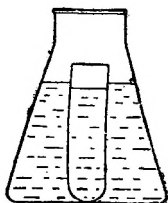


Рис. 78.

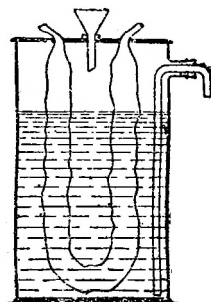


Рис. 79.

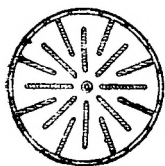


Рис. 80.

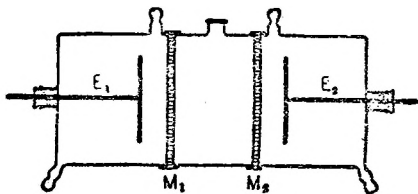


Рис. 81.

Безусловно необходимо, чтобы при диализе вне мембраны было как можно больше чистой воды, т. е. наружную воду нужно часто сменять для получения возможно большей разности концентраций. Зигмонди и Гейер (Neuer)<sup>18</sup> сконструировали диализатор, удовлетворяющий самым строгим требованиям (рис. 80). Коллодионная мембрана привязывается к эбонитовому

кольцу. Этот диализатор затем вкладывается в звездчатую камеру, так что вода омывает его снаружи тонким слоем, все время возобновляемым, без большой ее затраты. Прибор называется «звездчатым диализатором».

Для усиления эффекта диализа и его ускорения применяется особый метод. Это — процесс э л е к т р о д и а л и з а, соединение диализа с электрическим переносом. Принцип его иллюстрируется рис. 81. Прибор состоит из трех отделений: в среднее наливается коллоидный раствор. Две наружных камеры отделены от средней двумя диализационными мембранами  $M_1$  и  $M_2$ ; в наружных камерах помещены два электрода  $E_1$  и  $E_2$  и установлен постоянный ток воды. Электрический ток переносит электролит в наружные камеры. Эффект еще усиливается благодаря особому способу приготовления мембран.<sup>19</sup>

**54. Ультрафильтрация.** В самом лучшем случае диализ — сравнительно медленный процесс. Чтобы быстро отделить коллоид от интермицеллярной жидкости, можно ускорить диализ, заставляя жидкость проходить через перепонку под давлением. Этот процесс называется ультрафильтрацией. Мембраны делаются из коллодия, растворенного в ледяной уксусной кислоте или смеси спирта с эфиром.

Такой усиленный диализ или осмос (в зависимости от точки зрения) иногда употребляется для препаративных целей. На стр. 99 мы видели, например, что такое отделение интермицеллярной жидкости служит для совершенно определенной цели. Нельзя считать, однако, что ультрафильтрация сама по себе может быть средством определения величины частиц. Подбирая различные концентрации коллодия, получали мембраны разной проницаемости; это относили за счет разной величины пор мембран, служивших как бы ситами.

Такое допущение, повидимому, совершенно неправильно. Действие фильтра и мембраны может быть сравниваемо с действием сита лишь с большими ограничениями, — оно зависит гораздо больше от адсорбции в капиллярах, чем от механических размеров пор. Положительно заряженный коллоид, например, не фильтруется через отрицательно заряженную фильтровальную бумагу, если она более или менее плотна; отрицательный же золь легко проходит. Этот вопрос будет еще обсуждаться в дальнейшем. Беххольд (Bechhold)<sup>20</sup> установил тесную связь между концентрацией коллодия для мембран и величиной задерживаемых ими частиц, но этот факт сам по себе еще не решает вопроса в пользу «просеивающего» действия ультрафильтра. Весьма возможно, что адсорбируемость частиц меняется параллельно их величине. Если иметь в виду вещества, сравнимые по их адсорбируемости и электроадсорбируемости, то прямая зависимость между величиной частицы и характером ультрафильтра может кое-что добавить к нашим сведениям о величине частиц;

но сравнение совершенно непохожих веществ на основании их ультрафильтрации не позволяет делать никаких выводов о величине их частиц.

Ультрафильтрация — просто полезный экспериментальный прием. Она не может служить методом изучения свойств золя.

Теория диализационных мембран была подтверждена опытами Бильца <sup>21</sup> над проницаемостью коллоидных перегородок для анилиновых красок. Бильц пришел к выводу о зависимости проницаемости мембран от числа атомов в молекуле краски. Если число это меньше 45, — краска легко проходит через перегородку; для чисел больше 45 — проницаемость быстро падает; она практически отсутствует для красок, содержащих от 55 до 70 атомов. Для молекул, имеющих больше 70 атомов, мембраны абсолютно непроницаемы.

С первого взгляда кажется, что механические размеры молекул действительно определяют проницаемость, но последующие результаты Бильца разрушают это представление. Указанные пределы повышаются, если в молекуле имеется сульфогруппа, и понижаются в присутствии ализариновых групп. Следовательно, сами по себе размеры молекул не определяют способности к диффузии. Очевидно, явление регулируется физико-химическими свойствами, которые более или менее параллельны размерам молекул, но зависят и от их состава. Имея дело с адсорбцией, мы также видели, что адсорбируемость хотя и увеличивается с размерами молекул, однако зависит от характера их.

Различные методы ультрафильтрации отличаются только по способам придания мембране достаточной прочности, чтобы она могла выдержать давление, применяемое для ускорения фильтрации. Вольфганг Оствальд (Wo. Ostwald) <sup>22</sup> prepares фильтры из мокрой бумаги так, что в порах ее образуются тонкие коллоидионные пленки. Эти так называемые самопроизвольные фильтры позволяют строить фильтрацию при очень небольших давлениях. Зигмонди <sup>23</sup> наносил слой коллодия на пористую фарфоровую пластинку. Беххольд <sup>24</sup> сконструировал много очень удобных приспособлений, употребляя в качестве опоры неглазурованный фарфор.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Zsigmondy, Zur Erkenntniss der Kolloide, стр. 107 (Jena, 1905); Kolloide und das Ultramicroskop.
2. R. Brown, Phil. Mag. 4, 101 (1828).
3. Chr. Wiener, Ann. Physik (2) 118, 79 (1863); S. Exner, Wien. Akad. Sit.-Ber. (2) 56, 116 (1867); G. Gouy, Journ. Phys. 7, 561 (1888). Литература дана The Svedberg, Nova Acta Upsaliens (4) 2, № 4, стр. 125 и E. F. Burton, The Physical Properties of Colloidal Solutions, 2 изд., стр. 94.
4. F. Exner, Ann. Physik. (4), 2, 843 (1900).
5. G. L. de Haas-Lorentz, Диссертация, Leiden, 1912, стр. 74.
6. A. Einstein. Ann. Physik (4) 19, 371 (1906).

7. M. von Smoluchowski, Ann. Physik. (4) **21**, 756 (1906).
8. The Svedberg, Nova Acta Upsaliens. (4) **2**, № 1, стр. 134.
9. J. Perrin, Les atomes (10 изд.), стр. 156; Koll. Beih. **1**, 221 (1910).
10. A. Einstein, Ann. Physik (4) **17**, 549 (1905); **19**, 371 (1906).
11. The Svedberg, Z. physik. Chem. **67**, 105 (1909). Die Existenz der Moleküle, стр. 78 (Leipzig, 1912).
12. J. Perrin, Koll. Beih. **1**, 221 (1910).
13. E. F. Burton a. Miss E. Bishop, Proc. Roy. Soc. A **100**, 414 (1922); E. F. Burton a. J. E. Currie, Phil. Mag. **47**, 721 (1924).
14. A. W. Porter and J. J. Hedges, Trans. Faraday Soc. **18**, 91 (1922).
15. См., например, R. Fürth, Z. Physik. **40**, 351 (1926); W. Weaver, Phys. Rev. **27**, 499 (1926). E. O. Kraemer. Coll. Symp. **5**, 81 (1928).
16. Marks Neidle, J. Am. Chem. Soc., **38**, 1270 (1916).
17. N. Bjerrum a. E. Manegold, Koll. Z. **42**, 97 (1927); **43**, 5 (1927).
- 18. R. Zsigmondy u. R. Heyer, Z. anorg. Chem. **68**, 169 (1910).
19. См. Wo. Pauli, Biochem. Z. **152**, 355, 360; **153**, 253 (1924); **156**, 482 (1925); H. Freundlich u. F. Loeb, там же **150**, 522 (1924).
20. H. Bechhold, Z. physik. Chem. **60**, 257 (1907); о приготовлении фильтров см. у H. Reinboldt, Koll. Z. **37**, 387 (1925).
21. W. Biltz, Gedenboek van Bemmelen (Helder, 1910), стр. 108.
22. Wo. Ostwald, Koll. Z. **22**, 72, 143 (1918).
23. K. Zsigmondy u. W. Bachmann. Z. anorg. Chem. **103**, 119 (1918).
24. H. Bechhold, Z. angew. Chem. **37**, 494 (1924).

## ГЛАВА 10

### Образование золей суспензидов

**55. Классификация.** До сих пор мы не обращали внимания на образование суспензидов. В своем руководстве «Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe» Сведберг<sup>1</sup> дал общие принципы, указав, что, как правило, системы, содержащие коллоидные частицы, могут быть получены двумя различными путями: конденсацией высокодисперсной системы или диспергированием грубо измельченного материала. В качестве примера первого метода можно указать на приготовление золя золота. Исходят из раствора хлорного золота, где золото молекулярно или, вернее, ионно-дисперсно. Путем восстановления хлорное золото переводится в металлическое золото, атомы которого соединяются в большие или меньшие частицы золота; следовательно, этот золь готовится методом конденсации.

Примером дисперсионного метода может служить размалывание под водой какого-либо грубого материала до состояния тонкого измельчения, соответствующего размерам



коллоидных частиц, при чем образующаяся система сохраняет устойчивость.

Эта общая классификация удачно выбрана и очень удобна, если только принимать во внимание существование переходных случаев. Их существование не должно создавать у нас предубеждения против выбранной систематики, так как в основу всякой системы кладутся основные, резко разграниченные понятия.

Общеизвестный метод приготовления золь металлов состоит в создании вольтовой дуги между двумя погруженными в воду проволоками. Происходит раздробление металла. Метод этот можно считать дисперсионным, так как материал электрода диспергируется в тонкий коллоидный золь. Однако, нужно иметь в виду, что в электрической дуге металл сначала испаряется и затем конденсируется, так что в действительности мы пользуемся методом конденсации. О других переходных случаях речь будет дальше.

**56. Методы конденсации.** Прежде чем принять классификацию методов конденсации, предложенную Сведбергом, мы должны представить себе, что может происходить и что в действительности происходит при применении метода конденсации. Во время химического превращения вещества молекулярно-дисперсного в вещество, дающее нерастворимые или плохо растворимые частицы, предполагается существование стадии, когда это последнее вещество также находится в молекулярно-дисперсном состоянии. Например, когда золото из  $\text{AuCl}_3$  восстанавливается до атомов золота, в известный момент получается пересыщенный раствор золота в воде. Из этого пересыщенного раствора частицы золота кристаллизуются, образуя золь.

Образование такой новой твердой фазы из жидкой системы в последние годы очень много исследовалось. Тамман <sup>2</sup> и его ученики изучили кристаллизацию из расплавленного состояния. Их исследования показали, что надо различать две стороны этого процесса, а именно: образование зародышей и скорость кристаллизации. Раз образовавшийся зародыш растет с некоторой скоростью за счет молекулярно-дисперсного вещества. Первая же часть процесса — это соединение атомов и образование зародышей.

Образование зародышей усиливается при температурах ниже точки плавления исследуемого вещества. Рис. 82 дает представление об образовании зародышей в расплавленном бетоле. Ниже температуры плавления  $T_0$  число зародышей вначале возрастает, достигает максимума и снова падает. Форма кривой невольно вызывает предположение о том, что явление это следует теории вероятности. Часто принималось, что зародыши образуются только из атомов, имеющих скорость выше средней. Более правдоподобно, однако, что причина образования зароды-

дышей лежит в местных нарушениях равномерного распределения вещества. В каждом пункте, где сближается большое число атомов, образуя сходную с кристаллической решеткой конфигурацию, появляются зародыши кристаллов.

Опытами Таммана доказано, что присутствие гомогенных или гетерогенных примесей в одних случаях задерживает, в других ускоряет образование зародышей.

Рис. 83 показывает, как меняется с к о р о с т ь кристаллизации с температурой. В точке плавления  $T_0$  она равна нулю; но ниже этой точки сначала быстро возрастает, затем остается постоянной в некотором диапазоне температур, а при еще более низких температурах быстро падает.

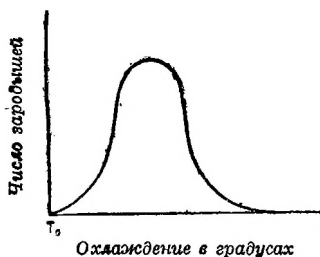


Рис. 82.

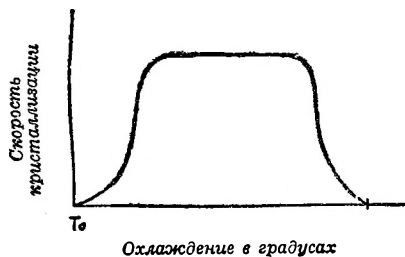


Рис. 83.

Ход кристаллизации вещества, начиная от температуры плавления, определяется 1) числом образовавшихся зародышей и 2) скоростью их роста.

Относительно кристаллизации пересыщенных растворов имеются работы Марка <sup>3</sup> и его сотрудников. Скорость кристаллизации сильно зависит от степени пересыщения и от примесей, особенно если примеси адсорбируются кристаллами (или их зародышами).

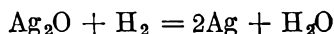
Очевидно, что в случае образования суспензоеидов весь процесс определяется соотношением скоростей — образования зародышей и кристаллизации. Коллоидная система не образуется, если зародышей мало и они быстро растут, так как из зародышей быстро получаются большие частицы. Если же образуется много зародышей и они медленно кристаллизуются, то создаются условия, благоприятствующие образованию коллоидного раствора, если только одновременно существуют и условия для возникновения электрического заряда. Мы уже видели в предыдущих главах, что устойчивость суспензоеидов всецело зависит от электрического заряда.

В описанном на стр. 123 методе при приготовлении золя золота прибавляется раствор, содержащий зародыши; искусственное образование зародышей является причиной того, что с этого момента размеры частиц зависят только от скорости кристаллиза-

ции. Конечно, такая манипуляция возможна только в случае, когда самопроизвольное образование зародышей ничтожно, и число их можно считать зависящим только от концентрации их в прибавленном растворе.

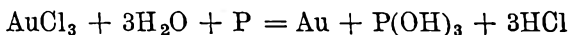
Согласно классификации Сведберга, различные конденсационные методы группируются по типам химических реакций, ведущих к образованию золей. Получаются следующие группы:

1. *Метод восстановления.* Почти все золи металлов получаются таким образом. Употребляются самые разнообразные восстановители. Пользуясь чистым водородом, можно восстановить окись серебра, согласно равенству:



Окись серебра помещается в воду, через которую пускается ток водорода. Растворенная часть окиси восстанавливается, и атомы серебра соединяются в коллоидные частицы. Окись серебра непрерывно растворяется и затем восстанавливается. Очевидно, такой золь будет полидисперсным (содержащим частицы разной величины, в противоположность и золю дисперсному золю, с одинаковыми по размеру частицами), так как восстанавливаемое серебро будет встречать все возрастающее число зародышей. Под ультрамикроскопом этот золь представляет многокрасочную картину, указывающую на его полидисперсность.

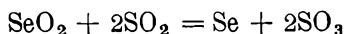
Для приготовления золей золота как восстановитель употребляется фосфор:



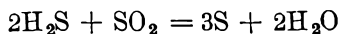
Опыт показал, что этим методом очень медленно получаются высокодисперсные амикроскопические золи. Они употребляются в качестве зародышевых растворов (разд. 48).

Чаще всего употребляется формальдегид или  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в присутствии небольшого количества щелочи, обычно в форме  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Присутствие ионов  $\text{OH}$  очевидно требуется для создания электрического заряда.

Селеновая кислота может быть восстановлена в коллоидный селен с помощью сернистого ангидрида или гидразина:



2. *Метод окисления.* Коллоидная сера получается путем окисления  $\text{H}_2\text{S}$  сернистым ангидридом по следующей реакции:

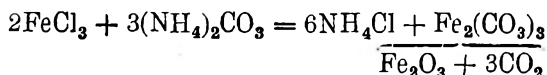


Сера выделяется в коллоидном состоянии. Процесс сложнее, чем его изображает вышеприведенное равенство. В растворе

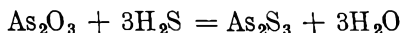
(т. наз. жидкости Wackenroder'a) вместе с серой образуются политионовые кислоты.

3. *Метод гидролиза.* Многие окиси металлов нерастворимы в воде и, получаясь при гидролизе солей этих металлов, часто образуют коллоидные растворы. Золи окисей хрома, железа, алюминия, олова и др. готовятся просто диализом водных растворов их солей. При употреблении нитратов через мембрану проходит азотная кислота, а внутри ее остается коллоидный раствор гидрата окиси металла.

4. *Другие реакции двойного обмена.* Золи окисей могут быть получены путем реакций двойного обмена:



К этой же группе принадлежит образование сульфидов, например:



Очевидно, не всякая реакция пригодна для образования золя, так как мы имеем дело с электролитами, которые могут осадить получающиеся коллоидные частицы. Слишком высокая концентрация электролита недопустима ни в начале, ни в конце реакции. Вторая реакция более удовлетворяет требованиям в смысле конечных продуктов, так как образуется  $\text{H}_2\text{O}$ . Сероводород плохо растворим в воде и, кроме того, под конец удаляется пропусканьем водорода через золь. Во избежание слишком больших количеств  $\text{As}_2\text{O}_3$  в начале реакции его раствор вливается по каплям в воду, через которую пропускается ток  $\text{H}_2\text{S}$ . Электролиты вводятся таким образом в малых количествах и делаются безвредными, превращаясь в коллоид.

Приготовление золь галоидного серебра, описанное на стр. 91, принадлежит к этой же группе. Уже было указано, что для образования этих золь необходимо создать соответственные условия для возникновения электрического заряда. То, что условия эти различны для солей различных галоидов, зависит от индивидуальных различий в скорости кристаллизации и образования зародышей, а может быть и от того, что поверхностные потенциалы различных галоидных солей и по отношению к растворам — различны.

5. *Уменьшение растворимости.* Пятый метод использует уменьшение растворимости при замене органического растворителя водой. Растворение кристаллов серы в спирту приводит к образованию молекулярно-дисперсной системы. Как только этот раствор выливается в воду (в которой сера практически нерастворима), сера конденсируется в коллоидные частицы. Остающийся растворенным в воде спирт можно удалить путем диализа. Тем же способом можно приготовить гидрозоли мастики или дру-

гих органических веществ. Однако, может оказаться необходимым предварительно ввести в воду какой-нибудь пептизатор, чтобы остановить конденсацию, когда образовавшиеся частицы достигнут коллоидных размеров.

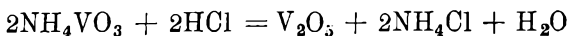
**57. Дисперсионные методы.** Под этим названием объединяются четыре различных метода.

1. *Механическое измельчение.* При измельчении вещества на мельнице до диаметра меньше, чем  $1\ \mu$ , создаются подходящие условия для образования золя. В последние годы в продаже появились разнообразные «коллоидные мельницы». Однако, одного лишь крайне тонкого измельчения еще недостаточно для получения стойкого золя. В мельницу всегда вводится пептизатор (иногда неправильно называемый «диспергатором»). Часто таким пептизатором служит просто защитный коллоид (разд. 31, 2, стр. 80—81).

Бывают случаи, когда не происходит механического измельчения, по метод все же является дисперсионным. В этих случаях первичные частицы коллоидных размеров уже имеются заранее. Происходит пептизация аггломератов таких первичных частиц, примером чего могут служить два следующих метода:

2. *Метод промывания.* В случае присутствия слишком больших количеств электролита во время образования коллоида путем реакции двойного обмена часто выпадает осадок, который можно перевести в состояние коллоидного раствора путем вымывания избытка электролита. В аналитической химии очень часты случаи, когда в результате промывания «осадок проходит через фильтр».

Например, при осаждении пятиокиси ванадия:



получается красновато-коричневый осадок, который можно отфильтровать. При промывании осадка вначале фильтруется чистый раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Постепенно фильтрат становится красновато-коричневым, и получается коллоидный раствор  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

3. *Метод пептизации.* Часто осадок состоит из первичных частиц, которые переходят в коллоидный раствор, как только их поверхностный потенциал будет повышен с помощью пептизирующего электролита (гл. 6). Пропуская сероводород через раствор сулемы, получают осадок  $\text{HgS}$ . Удалив образовавшуюся  $\text{HCl}$  путем повторной декаптации, можно получить черный коллоидный раствор  $\text{HgS}$ , пептизируя осадок сероводородом.

Свежеосажденный  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  можно пептизировать, добавляя  $\text{FeCl}_3$ . Изложенное на стр. 95 делает этот способ понятным.

В случаях 2 и 3 мы, очевидно, имеем дело с коагуляцией, необратимой лишь до известной степени. Если бы она была вполне необратима, то ни отмывание, ни прибавление электролита не

привели бы к образованию золя. Только ограниченное число случаев образования золей относится к этим двум методам.

4. *Электрическое распыление*. Бредиг <sup>4</sup> приготовил коллоидные системы золота, серебра и платины, создавая в воде дугу постоянного тока между электродами из этих металлов. Сведберг <sup>5</sup> расширил этот метод, употребляя переменный ток, так как при распылении в органических жидкостях постоянный ток вызывает обугливание. По способу Сведберга, употребляя органические жидкости (предпочтительно изобутиловый спирт или эфир), можно распылять легкие металлы, реагирующие с водой в тонком измельчении. Сведберг получил коллоидные растворы даже таких металлов, как натрий и калий.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Эта книга, появившаяся впервые в 1912 г., была потом перепечатана и переведена, но переработанного издания не было. В качестве дополнения к классическому руководству Сведберга автор рекомендует монографию Reitschötter'a «Die Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe» (Dresden, 1927), помещенную в «Kolloidchemische Technologie» Liesegang'a.

2. G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen (Leipzig, 1903), стр. 131—161.

3. R. Marc, Z. physik. Chem. **61**, 385 (1908); **67**, 470; **68**, 104 (1909); **73**, 685 (1910); **75**, 710 (1911); **79**, 71 (1912).

4. G. Bredig, Z. angew. Chem. 951 (1898); Z. Elektrochem. **4**, 514 (1898); Anorganische Fermente (Leipzig, 1901).

5. The Svedberg, Nova Acta Upsaliensis (4), 2, № 1.

## ГЛАВА XI

### Исторический обзор развития теории суспензоидов

**58. Введение.** Предыдущие главы представляют собой краткий обзор той теории суспензоидов, которая позволяет в настоящее время наиболее глубоко проникнуть в состояние этих систем. Нельзя закрывать глаза на то, что современные представления далеки от совершенства. Чем больше производится исследований, чем шире охватывают они область суспензоидов, тем яснее становится, как сильно идеализирована имеющаяся картина. Следует ожидать крупного расширения, может быть даже радикального улучшения теории. В конце концов, всякая теория в области естественных наук основывается на совокупности имеющих в известный момент фактов и заменяется другой, лучше согласующейся с истинным положением вещей. Правильнее всего рассматривать данную теорию как звено в длинной цепи последовательных интерпретаций научных фактов; поэтому



данная глава посвящена краткому историческому очерку опытов и теорий, приведших к современным взглядам на суспензоиды.

**59. Девятнадцатый век.** Первым исследователем коллоидных систем часто считают Грэма, но правильнее назвать Франческо Сельми (Francesco Selmi) из Модены, статьи которого, написанные на итальянском языке, недавно появились в английском переводе. <sup>1</sup> Уже в 1845 г. Сельми уяснил себе радикальное отличие коллоидного раствора  $\text{AgCl}$  от истинных растворов, а в последующие годы распространил это представление на золи серы и берлинской лазури. Он был поражен легкостью осаждения этих веществ нейтральными солями, не реагирующими с ними химически, и отсутствием теплового эффекта и изменения объема при выпадении таких осадков. Исходя из этих фактов, Сельми рассматривает коллоидные системы как псевдо-растворы.

Особенную известность получили работы Грэма<sup>2</sup> за исчерпывающее изучение физических свойств коллоидных растворов и в особенности их способности к диффузии. Слабая диффузия коллоидов привела к предположению о значительно большей величине их частиц по сравнению с истинно растворенными молекулами. Диффузия является критерием для отличия коллоидных растворов от истинных. Однако, Грэм был неправ, предполагая, что способность давать коллоидные растворы специфична для определенных типов веществ, а не является общим свойством всех веществ.

Нэгели <sup>3</sup> горячо защищал теорию полимолекулярности коллоидных частиц, которые он назвал м и ц е л л а м и. Особое место в развитии коллоидной химии и теории адсорбции занимает ван Беммелен, <sup>4</sup> изучавший агрономические проблемы, в частности взаимодействие между осажденными коллоидами, водой и растворами солей. Он собрал массу ценных данных (гл. 16) и подготовил почву для современной теории адсорбции. Он пришел к отрицательному, но крайне важному выводу о том, что вода и другие вещества соединяются с коллоидами не в с т е х и о м е т р и ч е с к и х отношениях.

Около 1880 г. были опубликованы первые систематические исследования над осаждением коллоидов. Коагуляция  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  многочисленными электролитами изучалась сначала Шульце <sup>5</sup>, а позже — гораздо подробнее Линдером и Пиктоном. <sup>6</sup> Благодаря их работам, в которых они впервые воспользовались методом катафореза, была выяснена доминирующая роль противоложно заряженного иона и его валентности. <sup>7</sup>

Во второй половине девятнадцатого века появилось много разнообразных теорий, касающихся механизма коагуляции. Уже в 1851 г. Шеерер (Scheerer) <sup>8</sup> предположил, что соли уменьшают вязкость среды, а Туле (Thoulet) <sup>9</sup> предполагал, что частицы, накапливая на своей поверхности соли, становятся тяжелее. Оба исследователя считали коагуляцию ускоренной седиментацией.

Но результаты Шульце, Линдера и Пиктона, Баруса и Шнейдера (Barus u. Schhneider) <sup>10</sup> в свете теории Аррениуса ясно указывали на важную роль ряда свойств электролитов (в особенности валентности) в процессе коагуляции.

Гарди <sup>11</sup> первый заметил зависимость между зарядом и устойчивостью (стр. 61). Относительно причин этой зависимости до сих пор нет единства мнений. Штарк (Stark) <sup>12</sup> предложил теорию поддержки коллоидных частиц приставшими к ним пузырьками воздуха и разрушения этого сцепления электролитами. Работы Бредига и Кёна (Coehn) <sup>13</sup> показали несостоятельность этой теории. Первый из этих исследователей <sup>14</sup> попытался установить связь между процессами, происходящими в капиллярном электрометре, и коагуляцией коллоидов. На стр. 49 указывалось, что капиллярный электрометр показывает наибольшее поверхностное натяжение в отсутствии заряда и уменьшение его с появлением заряда. Основной проблемой коллоидной химии до сих пор остается (стр. 14): почему одно поверхностное натяжение не в состоянии вызвать соединения частиц?

На основании заключений Гарди, Бредиг предположил, что поверхностное натяжение заряженных частиц очень мало и поэтому создаются условия устойчивости. Электролиты, по Бредигу, снимают заряд, увеличивая этим поверхностное натяжение и тем вызывая слияние частиц и затем выпадение осадка. Такие взгляды были несомненно шагом вперед, хотя позднее Эллисом <sup>15</sup> было найдено, что увеличение поверхностного натяжения не является причиной коагуляции даже для жидких частиц (эмульсии масла). Несомненно, однако, что Бредиг первый искал рационального физико-химического объяснения явлению коагуляции.

В то же время производились исследования коагулирующей способности электролитов.

Уитхэм (Whethem) <sup>16</sup> рассуждал так: если для разряжения частицы необходимо присутствие вблизи нее ионов противоположного знака, то одновременно должны присутствовать 2 трехвалентных иона, или 3 двухвалентных, или 6 одновалентных. Так как вероятность одновременного соседства ионов с частицей пропорциональна соответствующей концентрации, Уитхэм пришел к такой формуле для концентраций осаждения ионов разных валентностей —  $c_1, c_2, c_3$ :

$$\frac{1}{c_1} : \frac{1}{c_2} : \frac{1}{c_3} = 1 : x : x^2$$

При  $x = 32$  это отношение =  $1 : 32 : 1024$ ; числа эти соответствуют данным, полученным Шульце, Линдером и Пиктоном для золя  $As_2S_3$ .

В те годы существовала прочная уверенность в том, что коллоидные растворы — это микрогетерогенные системы, образо-

ванные взвешенными, состоящими из многих молекул частицами. Уже Фарадэй (Faraday) <sup>17</sup> утверждал, что золи золота содержат частицы золота, Шульце же еще не был убежден в гетерогенности своих золей. На основе работ Спринга <sup>18</sup> и Лобри де Брюена (Lobry de Bruyn) <sup>19</sup> около 1900 г. казалось, что эффект Тиндала дает довольно сомнительные указания относительно гетерогенности. Гетерогенность была доказана при помощи ультрамикроскопа; этим коллоидная химия была поставлена на прочное основание.

**60. Первое десятилетие 20 века.** Установленная Гарди зависимость между устойчивостью и зарядом стала основой динамики коллоидов, доказанная же при помощи ультрамикроскопа гетерогенность определила их статику.

Бертон <sup>20</sup> рассеял все сомнения <sup>21</sup> относительно правильности принципа Гарди. Фрейндлих <sup>22</sup> подтвердил значение валентности и начал исследования адсорбции <sup>23</sup> с целью уяснения коагуляции. Тогда же Ви. Оставальдом <sup>24</sup> была собрана и критически изучена литература по адсорбции, и Фрейндлих смог показать тесную зависимость между адсорбционными явлениями и устойчивостью коллоидов. Несколькими годами раньше Перрэн <sup>25</sup> опубликовал первое обобщающее исследование электроэндоосмоза, указав на важное значение его для коллоидной химии. В 1910 г. Фрейндлих <sup>26</sup> попытался объяснить разряжение частиц адсорбцией электролитов (см. рис. 35 на стр. 65), охватив этим объяснением особенности правила Шульце, Гарди, Уитхэма и др.

Многочисленные исследования коллоидно-химических процессов, опубликованные в 1900—1910 гг., настолько умножили теоретические построения, что стали появляться обобщающие труды. Уже в 1905 г. Зигмонди написал «Zur Erkenntniss der Kolloide», предметом которой являются его исследования, преимущественно коллоидного золота, <sup>27</sup> с помощью ультрамикроскопа (метод, в котором Зигмонди является пионером). Несколько позже, в 1909 г., появилось два еще более обширных труда: «Основы коллоидной химии» Во. Оствальда (Grundriss der Kolloid chemie; к сожалению, не существует полного второго издания, а только часть, опубликованная в 1911 г.) и «Kapillarchemie» Фрейндлиха. Задачей по следнего труда является положить в основу коллоидной химии капиллярную физику. Эту книгу можно считать типичной физико-химической коллоидной химией (второе издание появилось в 1922 г., третье — в 1924 г. и отличается от предыдущих только включением позднейших данных; четвертое — расширенное и переработанное, в двух томах: I т. в 1930 г., II т. в 1931 г.).

В 1912 г. вышло первое издание «Kolloidchemie» Зигмонди. Оно носило характер систематики, тогда как последующие все больше склонялись в сторону обще-теоретического направления. Последнее немецкое издание в двух томах (пятое издание, Лейпциг, 1928) — является прекрасным руководством.

В течение десятилетия сильно продвинулось изучение статистики коллоидов. Исследования Перрена и Сведберга (упомянутые в гл. 9) проложили путь к уяснению морфологического сходства между коллоидными и истинными растворами и подчеркнули значение представления о степени дисперсности для ясного понимания строения различных систем.

**61. Позднейшее развитие.** В предыдущих главах, по совершенно понятным соображениям, был сделан упор на позднейшие исследования и новейшие теории. Современная коллоидная химия развивается в сторону электрических интерпретаций явлений. Некоторые исследователи, например, Иордис<sup>28</sup> и Дюкло<sup>29</sup> (Jordis, Duclaux), посвятили свое внимание другим явлениям, надеясь установить связь между коллоидными и истинными растворами. Но работы Елисафова, Кройта, Повиса и Эллиса, многочисленные исследования лабораторий Фрейндлиха, Доннана, Банкрофта (Bancroft), а также ряда лабораторий в Индии (между ними выделяются работы Mukherjee) установили большое значение электрического заряда. Природа электрического двойного слоя становится центральной проблемой физико-химической коллоидной химии. Классическая теория Гельмгольца, развитая Гуи (Gouy), приобретает все большее значение. По временам кажется, что роль так стойко защищаемой Фрейндлихом адсорбционной теории значительно уменьшается. Однако, существование зависимости между адсорбцией ионов и зарядом несомненно, хотя сущность ее до сих пор не выяснена. На этот факт указывает Смолюховский в ценной статье, помещенной в «Handbuch der Elektrizität und Magnetismus» Graetz'a;<sup>30</sup> а новейшие теоретические исследования (см. статью Штерна<sup>31</sup>) сходятся на необходимости введения адсорбционного потенциала.

Нельзя отрицать, что идеей «ионной адсорбции» слишком легко оперируют в новейшей коллоидно-химической литературе и что в будущем предстоит экспериментально выяснить весь механизм создания и разрушения двойного слоя.

В последнее время появилось довольно много обзорных трудов. В добавление к уже указанным, обращаем внимание на следующие книги: W. D. Bancroft, Applied Colloid Chemistry; General Theory, 2-е изд., Нью-Йорк, 1926; Paul Bary, Les Colloides, Париж, 1921; E. F. Burton, The physical properties of Colloidal Solutions, 2 изд., Лондон, 1921; The Svedberg, Colloid Chemistry — в русском переводе: Коллоидная химия, Госхимтехиздат, Ленинград, 1930 г. Обширные монографии: R. H. Bogue, The Theory and Application of Colloidal Behavior, Нью-Йорк, 1924 и Jerome Alexander, Colloid Chemistry, Theoretical and Applied, Нью-Йорк, 1926 и 1928. H. Weiser опубликовал две значительные статьи: The Hydrous Oxides и The Colloidal Salts, Нью-Йорк, 1928 и Inorganic kolloid Chemistry, Нью-Йорк, 1935; W. O. Pauli и E.

Val ko, Elektrochemie der Kolloide, Вена, 1923; Н. Ваehold и др., Einführung in die Lehre der Kolloiden, Дрезден, 1934; Liesegang, Kolloidchemische Technologie, Дрезден, 1931; Wo Ostwald, Koll. Wissenschaft, Elektrotechnik und heterogene Katalyse, Лейпциг, 1930.

Вышли следующие руководства для лабораторной работы: Е. Н а т с ч е к Laboratory Manual of Elementary Colloid Chemistry, Филадельфия, 1920; Wo. Ostwald, P. Wolski u. A. Kühn, Kleine Praktikum der Kolloidchemie, русский перевод с 5 нем. издания: Краткое практическое руководство по коллоидной химии, Гос. Научное Хим.-Техн. Изд. (Ленхимсектор), 1931 г.; Н. N. Holmes, Laboratory Manual of Colloid Chemistry, 2 изд., Нью-Йорк, 1928; русский перевод: «Руководство к лабораторным работам по коллоидной химии», Научное Хим.-Техн. Изд., 1930 г. (2-ое изд. — 1936 г.).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н а т с ч е к, The Foundations of Colloid Chemistry (London, 1925), стр. 31—62.
2. Классическое исследование золя кремневой кислоты Th. Graham'a помещено в книге Н а т с ч е к'а; другие находятся в т. 179 «Klassiker» Оствальда. Некоторые цитаты из оригинальных работ см. Phil. Trans. 151; 183 (1861); J. Chem. Soc. 17, 618 (1864).
3. C. von Nägeli, Theorie der Gärung (München, 1879), главным образом стр. 97 и сл..
4. J. M. van Bemmelen, отдельные работы, собранные Wo. Ostwald'ом в «Die Absorption» (Dresden, 1910).
5. H. Schulze, J. prakt. Chem. (2) 25, 431 (1882); 27, 320 (1883).
6. S. E. Linder and H. Picton, J. Chem. Soc. 67, 62 (1895); 87, 1906 (1905).
7. S. E. Linder and H. Picton, J. Chem. Soc. 61, 148 (1892); 71, 568 (1897); см. также R. Zsigmondy, Lieb. Ann. 301, 29 (1898).
8. Th. Scheerer, Ann. Physik. (2) 82, 419 (1851).
9. J. Thoulet, Compt. rend. 99, 1072 (1884).
10. C. Barus und E. A. Schneider, Z. physik. Chem. 8, 278 (1891).
11. W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. London 66, 110; Z. physik. Chem. 33, 385 (1900).
12. J. Stark, Ann. Physik. (3) 68, 117 и 618 (1899).
13. G. Bredig und A. Coehn, Z. physik. Chem. 32, 129 (1900).
14. G. Bredig, Anorganische Fermente (Leipzig, 1901).
15. R. Ellis, Z. physik. Chem. 80, 597 (1912).
16. W. C. D. Whetham, Phil. Mag. (5) 48, 474 (1899).
17. M. Faraday, Phil. Trans. (1857), стр. 145; см. также указанную выше книгу Hatschek'a.
18. W. Spring, Rec. Trav. Chim. 18, 153 и 233 (1899).
19. C. A. Lobry de Bruyn et L. K. Wolff, Rec. Trav. Chim. 23, 155 (1904).
20. E. F. Burton, Phil. Mag. (6) 11, 425; 12, 472 (1906); 17, 583 (1909).
21. См., например, J. Billitzer, Z. physik. Chem. 45, 307 (1903).
22. H. Freundlich, Z. physik. Chem. 44, 129 (1903).
23. H. Freundlich, Z. physik. Chem. 57, 385 (1907).

24. W i. O s t w a l d, Lehrbuch der allgem. Chem. 11, 2, стр. 217 и сл.
  25. J. P e r r i n, J. chim. phys. 2, 601 (1904); 3, 50 (1905).
  26. H. F r e u n d l i c h, Z. physik. Chem. 73, 385 (1910).
  27. R. Z s i g m o n d y, Lieb. Ann. 301, 29 (1898); см. также монографию Z s i g m o n d y-T h i e s s e n, Das kolloide Gold (Leipzig, 1925).
  28. См., например, статью E. J o r d i s в Z. Anorg. Chem. 34, 35, и 44 (1903—1905).
  29. См. J. D u c l a u x, Les colloides (Paris, 1920); русск. пер.: «Коллоиды» НХТИ (1924).
  30. G r a e t z, Handbuch der Elektrizität und Magnetismus, том II (1921).
  31. O. S t e r n, Z. Elektrochem. 30, 508 (1924).
-



## ЧАСТЬ III

### ЭМУЛЬСОИДЫ

#### ГЛАВА 12

### Общая характеристика эмульсоидов

**62. Введение.** Характерные различия между суспензоидами и эмульсоидами излагались на стр. 13. Основное различие состоит в том, что у эмульсоидов (лиофильных золей) существует тесная связь между частицей и дисперсионной средой, суспензоиды же лишены этого свойства. По своим физическим характеристикам суспензоиды мало отличаются от воды, тогда как эмульсоиды образуют жидкости, свойства которых значительно отличаются от свойств воды.

Но не для всех физических свойств эмульсоидов существует такое резкое отличие от воды; плотность и преломление света — аддитивные свойства для всех золей, т. е. величина их меняется в зависимости от концентрации коллоидного раствора.<sup>1</sup> Данные относительно поверхностного натяжения слишком неточны, чтобы можно было прийти к каким-либо заключениям. Часто утверждают, что эмульсоиды заметно понижают поверхностное натяжение, тогда как поверхностное натяжение суспензоеидов практически одинаково с поверхностным натяжением дисперсионной среды. В части, касающейся эмульсоидов, это утверждение основано на недоразумении. Говорят, например, что желатина значительно понижает поверхностное натяжение воды, на самом же деле лучшие сорта желатины не дают заметного эффекта. Понижение поверхностного натяжения часто вызывается примесями, образующими истинный раствор. Влияние мыла на поверхностное натяжение будет рассматриваться в 17 главе.

Есть, однако, свойство, определенно отличающее эмульсоиды от служащей им дисперсионной средой — воды. Это свойство — вязкость. А priori можно было бы ожидать, что ее величина аддитивна и зависит от количества диспергированного вещества, в согласии с формулой Эйнштейна<sup>2</sup> для зависимости между вязкостью дисперсной системы  $\eta_s$ , дисперсионной среды  $\eta_0$  и объемом диспергированных частиц  $\Phi$

$$\eta_s = \eta_0 \left( 1 + \frac{5}{2} \Phi \right)$$

Надо отметить, что увеличение вязкости зависит от суммарного объема частиц, независимо от степени дисперсности.

Уравнение это применимо лишь в случае частиц сферических, эластичных и больших по сравнению с молекулами дисперсионной среды. При наличии всех этих условий формула согласуется с результатами измерений.

Банцелен (Bancelin)<sup>3</sup> проверил это уравнение для зелей мастики и пришел к положительным результатам, за исключением небольших отклонений в величине константы.

Формулу Эйнштейна можно написать в следующем виде:

$$\frac{\eta_s}{\eta_0} - 1 = \frac{5}{2} \Phi \quad (1)$$

где дробь  $\frac{\eta_s}{\eta_0}$  выражает относительную вязкость золя, когда вязкость дисперсионной среды принимается за единицу. Тогда  $\frac{\eta_s}{\eta_0} - 1$ , или  $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$  — увеличение относительной вязкости за счет дисперсной фазы; эта величина пропорциональна объему диспергированных частиц.

Переходя к эмульсиям, мы наталкиваемся на странное противоречие. При растворении таких полисахаридов, как, например, агар-агар, получают золи очень высокой вязкости. Относительная вязкость  $2\frac{2}{7}\%$  золя агар-агара по формуле Эйнштейна:

$$1 + \frac{5}{2} \times \frac{2}{7} \times 0,01 = 1,007$$

если удельный объем агар-агара принять за единицу. Экспериментальная же величина для относительной вязкости лежит около 2,400.<sup>4</sup>

Так как единственной переменной является  $\Phi$ , то, очевидно, суммарный объем был недостаточно правильно учтен. Повидимому, объем диспергированных частиц гораздо больше, чем объем сухого вещества, входивший в расчет. Должна существовать какая-то причина увеличения объема частиц золя по сравнению с объемом сухого агар-агара. Объяснить этот факт возможно только, предположив, что частицы агар-агара впитывают большое количество воды, сильно увеличивая свой объем. Исходя из предыдущих вычислений, объем частиц должен быть в 200 раз больше объема сухого вещества. Численное значение этой величины находится под некоторым сомнением. Во-первых, мы увидим, что формула Эйнштейна требует некоторых поправок, во-вторых, она неприменима непосредственно к системам, вязкость которых значительно отличается от вязкости дисперсионной среды. Даже для разбавленных зелей вычисленная и наблюдаемая вязкость не совпадают; следовательно, частички золя агар-агара должны содержать значительные количества воды.

С первого взгляда предположение о существовании такой необыкновенно большой адсорбционной способности частиц по отношению к воде вызывает возражения. Однако, необходимо иметь в виду, что золь, содержащий всего  $1/7\%$  агар-агара, желатинируется при комнатной температуре; а это значит, что агар-агар связывает объем жидкости, в 700 раз превосходящий его собственный объем. Явление застудневания настолько привычно, что мы принимаем его как нечто само собою разумеющееся, и не удивляемся, пока не встретимся со случаем, подобным описанному, когда предполагается, что частица, впитывая воду, увеличивает свой объем в 200 раз.

Неизвестно, как именно происходит связывание воды частицами. Они могут впитывать ее, как губка, или быть окруженными слоем воды. На последнее допущение можно возразить, что сфера действия частиц в этом случае должна быть гораздо больше, чем та, которая определяется их радиусом, так как толщина слоя воды в этом случае безусловно больше, чем диаметр одной молекулы. Далее мы все же будем говорить о слое воды, так как такое допущение позволяет во многих отношениях изображать ряд явлений наиболее наглядно (см. также раздел 72).

**63. Вязкость.** В предыдущем разделе мы установили, что вязкость зольей приводит нас к выводу о существовании в них сильно гидратированных частиц. Является вопрос: можно ли считать вязкость зольей подчиняющейся закону Пуазейля (см. литературу 30, стр. 160).

Вокруг этого вопроса сосредоточилось много споров. Прежде всего нет единообразия в методах измерения вязкости. Можно, конечно, употреблять вискозиметр Оствальда (рис. 84), вполне пригодный для относительных измерений, если только конструкция его такова, что могут быть исключены некоторые систематические ошибки.<sup>5</sup> Ряд исследователей считает исключение этих ошибок невозможным и употребляет вискозиметры, основанные на других принципах. Существует вискозиметр Куэтта (Couette),<sup>6</sup> где измеряется трение вращающегося в жидкости цилиндра, вискозиметр Гесса,<sup>7</sup> в котором испытуемая и стандартная жидкости порознь прогоняются давлением воздуха через капилляры.

Результаты, полученные различными исследователями с разнообразными приборами, сводятся к тому, что эмульсии, как правило, не подчиняются закону Пуазейля,<sup>\*</sup> и в зависимости от скорости протекания через капилляр получаются разные величины вязкости. Такое поведение зольей объясняют тем, что

<sup>\*</sup>  $w = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{r^2 p t}{l \eta}$ , где  $w$  — объем вытекающей жидкости в мл,  $r$  — радиус капилляра в см,  $p$  — давление в динах на см<sup>2</sup>,  $t$  — время в секундах,  $l$  — длина трубки в см,  $\eta$  — коэффициент внутреннего трения.

Прим. ред.

золи обладают не только вязкостью жидкостей, но и известной эластичностью твердых тел.

Автор считает, что эти возражения в большей своей части необоснованы.<sup>5</sup> Если исследовать золь в вискозиметрах соответственной конструкции и внимательно учитывать изменения, происходящие с золем в силу явлений гистерезиса и необратимых процессов, и если затем не брать желатинизирующихся золей, то результаты вполне согласуются с законом Пуазейля. Эластичность совершенно отсутствует. Только в случае частиц, форма которых резко отличается от сферической, например, у золей  $V_2O_5$  (стр. 125), бензопурпурина и возможно у частично желатинизирующихся золей, наблюдается расхождение с формулой Пуазейля.

Можно ожидать, что, прилагая формулу Эйнштейна к различным концентрациям золя, мы найдем простую прямолинейную зависимость между относительной вязкостью и концентрацией. Исследования различных золей приблизительно подтверждают формулу. Небольшие отклонения можно объяснить изменением гидратации частиц в зависимости от концентрации. В следующем разделе (64) мы встретимся

с другим явлением, с электровязкостью, которая также может зависеть от концентрации и поэтому давать несогласие с формулой. За исключением этих небольших отклонений в величинах относительной вязкости, проявляющихся в третьем десятичном знаке, наблюдения над золями агар-агара,<sup>8</sup> гуммиарабика,<sup>9</sup> крахмала<sup>11</sup> и др. с достаточной точностью укладываются в формулу Эйнштейна.

#### 64. Явление электровязкости.

Результаты, полученные при изучении изменения вязкости золя агар-агара в зависимости от концентраций прибавляемого электролита, например, хлористого бария,<sup>10</sup> сведены в график, изображенный на рис. 85. Прибавление первых миллиэквивалентов вызывает сильное падение

вязкости, дальнейшее же увеличение количества электролита практически не меняет вязкости. Эффект, производимый очень маленькими количествами, сильно напоминает капиллярно-электрические явления (гл. 3, стр. 49 и сл.). Золь агар-агара заряжен отрицательно, следовательно, эффект вызывается, вероятно, ионом противоположного знака, т. е.  $Ba^{++}$ . В самом деле, наблюдения над действием катионов разной валентности показывают, что

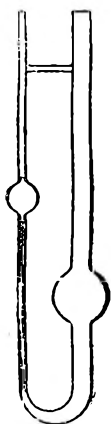


Рис. 84.

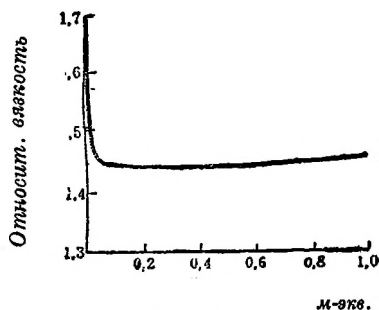


Рис. 85.

понижение относительной вязкости тем больше, чем выше валентность катиона. Рис. 86 изображает изменения вязкости золя крахмала от прибавления различных ионов. Для каждого типа кривой указаны взятые соли.<sup>11</sup> Обозначение «лутео» относится к хлористому лутеокобальтиаку с его трехвалентным ионом. К кривой, обозначенной «тексол», мы вернемся позже.

На рис. 87 приведены кривые для золя агар-агара. Заметно влияние валентности катиона, анионы же дают очень малый эффект. Все найденные экспериментально кривые для одновалентных катионов укладываются в верхнюю черную линию, для двух-

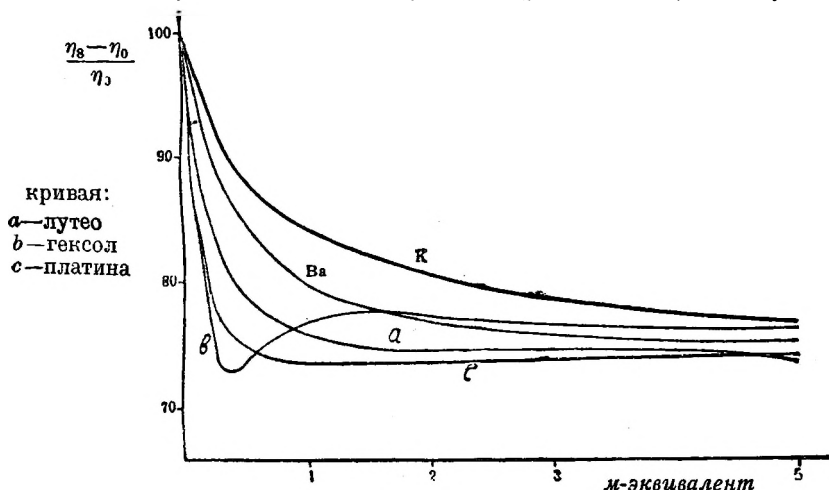


Рис. 86.

валентных — во вторую и т. д. Сходство этих результатов с наблюдениями над капиллярно-электрическими явлениями вызывает предположение о существовании связи между зарядом частиц и вязкостью золя. В 1916 г. Смолуховский показал, что формула Эйнштейна приложима в действительности лишь в случае незаряженных частиц.<sup>12</sup> Если же частицы заряжены, то их как бы окружает сфера отталкивания (стр. 103), при чем их активный объем увеличивается. Это кажущееся увеличение активного объема можно назвать квази-объемным эффектом. Явлением электровязкости мы будем называть увеличение относительной вязкости в силу существования электрического заряда частицы. На существование зависимости между вязкостью и зарядом указывали уже Гарди и Во. Оствальд.<sup>13</sup>

Смолуховский вывел из формулы Эйнштейна следующее выражение:

$$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta} = \frac{5}{2} \Phi \left[ 1 + \frac{1}{\kappa \eta_0 r^2} \left( \frac{\xi D}{2\pi} \right)^2 \right] \quad (2)$$

где  $\kappa$  — удельная электропроводность,  $r$  — радиус частицы,  $D$  — диэлектрическая постоянная и  $\zeta$  — электрокинетический потенциал двойного электрического слоя.

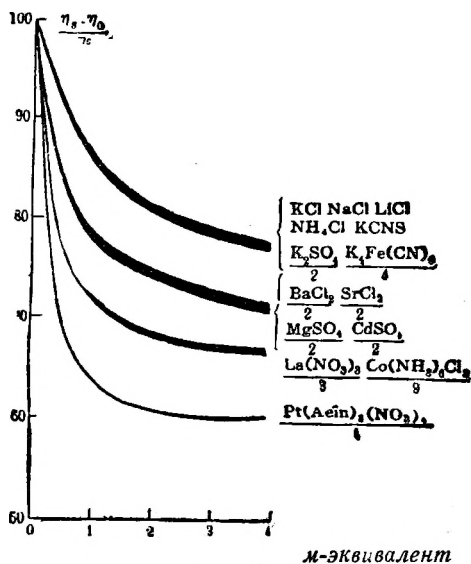
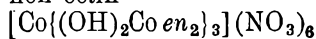


Рис. 87.

В полном согласии с только-что приведенными результатами находятся опыты над золем крахмала, заряд которого можно свести к нулю или даже переменить его знак, действуя многовалентными ионами.

На рис. 86 кривая «гексол», изображает изменение вязкости золя от прибавления комплексной соли



где  $\text{en}_2$  — этилендиамин. Видно, что шестивалентный катион сначала понижает, затем —

в силу перемены знака заряда — повышает вязкость (стр. 103). Поверхностный потенциал  $\zeta$  входит в квадрате в уравнение (2), поэтому знак его безразличен.

**65. Катафорез.** Возможность исследовать электрические явления, измеряя вязкость, значительно упрощает изучение эмульсоидов. Непосредственные наблюдения катафореза трудны в силу бесцветности этих золей. Нельзя поэтому пользоваться прибором Бертона (стр. 56). В крайнем случае можно наблюдать под прямым углом путь луча света, проходящего через трубку для катафореза. Слой эмульсии дает эффект Тиндалля, в противоположность слою воды над ним. Таким образом становится заметным перемещение границы между ними.<sup>9</sup> Сведберг<sup>14</sup> применил иной прием: он освещал прибор ультрафиолетовыми лучами и фотографировал флюоресценцию эмульсоида. При работе с протеинами можно следить за их передвижением, производя катафорез в приборе, состоящем из отдельных частей (рис. 88), соединенных кранами. Белок передвигается из *C* в *A* или *B*, в которых раньше находилась вода. Анализируя содержимое *A* или *B* по спо-

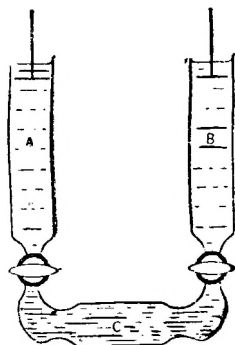


Рис. 88.



собу Кьельдаля, можно судить о количестве перенесенного током эмульсоида.

При попытках применить полученные данные к вычислению потенциала двойного слоя мы сталкиваемся с серьезными затруднениями. Формула, данная на стр. 74:

$$\zeta = \frac{6\pi\eta}{HD} \cdot u \quad (3)$$

предполагает постепенное изменение градиента потенциала вдоль трубки для катафореза. При существовании сужений трубки у крапов это условие не выполняется, и получается ошибка в вычислениях.

Знак заряда протеинов — в отличие от суспензоеидов — зависит сильно от дисперсионной среды. Знак заряда суспензоеида определяется характером вещества частицы. У соединений, подобных окиси олова, заряд обуславливается пептизатором. Только сильно капиллярно-активные ионы, многовалентные или сильно адсорбирующие, могут изменить знак заряда (стр. 79).

Совершенно иначе обстоит дело, например, с альбуминами. Эти золи положительны или отрицательны в зависимости от концентрации водородных ионов в дисперсионной среде. Незначительные изменения в концентрации водородных ионов могут вызвать появление заряда обратного знака (подробн. см. в главе 14).

Измерения электровязкости много раз сравнивались с непосредственными измерениями катафореза и оказывались в количественном согласии с ними.<sup>8, 9, 10</sup> Следовательно, часто оказывается возможным делать выводы о заряде коллоидных частиц из результатов опытов по электровязкости. Кроме того, сравнение электровязкости со скоростью катафореза дает возможность произвести оценку величины эмульсоидных частиц.

**66. Величина частиц эмульсоидов**<sup>11, 12, 13, 14</sup>. Можно составить представление о величине частиц эмульсоида по измерениям электровязкости и катафореза.<sup>15</sup> Если вязкость золя определяется при двух концентрациях прибавленного электролита, то оба результата должны удовлетворять уравнению (2). Определяя скорость катафореза золя  $u$  при тех же концентрациях электролита, можно вычислить поверхностный потенциал с помощью формулы (3).

Подставляя значение  $\zeta$  в первые два уравнения (2), мы получаем два выражения, в которых известны все величины, кроме  $r$  и  $\Phi$ . Исключая  $\Phi$ , вычисляем  $r$ . Опыты с золем крахмала показали, что диаметр частиц — около 14  $\mu$ . Тенделу (Tendeloo)<sup>16</sup> показал, что этот метод дает хорошие результаты и в применении к золям суспензоеидов.

Этим способом мы получаем представление о величине частицы с окружающим ее слоем воды. Зная величину вязкости, можно определить, какая часть активного объема приходится на долю

сухого вещества и какая относится к слою воды, а отсюда — весовое количество сухого вещества. В случае крахмала количество сухого вещества соответствует частицам с диаметром в 6  $\mu$ .

При вычислениях было допущено, что с прибавлением электролита меняется лишь  $\zeta$ , а  $\Phi$  и  $r$  остаются постоянными. К сожалению, нельзя предсказать этого а priori. Результат зависит от соотношения, существующего в поверхностном слое между гидратацией и электрическим потенциалом. Повидимому, для веществ, как крахмал и агар-агар, зависимости между этими величинами не существует, так как величина  $r$  получается одинаковой при разных концентрациях электролита; для гуммиарабика же и протеинов связь между этими величинами существует.

Эти же исследования указывают, что величины частиц таких эмульсоидов, как крахмал, — порядка нормальных размеров коллоидных частиц. Эти величины значительно превосходят размеры молекул; маловероятно поэтому, что мы имеем дело в данном случае просто с диспергированными большими молекулами\*.

Рентгенографические исследования дали метод для определения размеров такого рода м о л е к у л.

На стр. 117 упоминалось о методе Дебая и Шеррера для определения кристаллических свойств частиц суспензоеидов. Частицы эмульсоидов обычно не дают резко выраженных интерференционных колец для рентгеновских лучей. Однако, различные природные волокна дают отчетливые фотограммы. Герцог и Янке (Herzog, Janke),<sup>25</sup> изучали волокна хлопка и рами. Волокна эти оказались состоящими из ориентированных частиц с несомненными кристаллическими свойствами. По рентгенограмме можно определить строение кристаллической решетки и размеры элементарного куба. Предположив, что в таком элементарном кубе находится только одна молекула (вероятно, их больше, так что величина молекул составляет лишь часть приводимого числа), можно вычислить объем молекулы целлюлозы: он оказывается

---

\* Интересные данные о «молекулярном весе» белковых веществ получены в лаборатории Сведберга<sup>17, 18</sup> при использовании ультрацентрифуги. Для монодисперсного белка наименьший «молекулярный вес» [или вес мицеллы по К.Мейеру (K. Meyer)<sup>19</sup>] равен 35 000, при радиусе молекулы — 2,18  $\mu$ . Интересно, что «молекулярные веса» других монодисперсных белков представляют числа кратные 35 000 (в 2,3 и 6 раз больше). С этими данными вполне совпали результаты, полученные в лаборатории Сведберга же, но путем определения осмотического давления в осмометре С. Зеренсена<sup>20</sup> с коллоидной мембраной. Те же величины «молекулярных весов» получены — М. Ансоном и И. Нортропом (M. Anson a. I. Northrop)<sup>21</sup>, а также К. Цейле (K. Zeile)<sup>22</sup> — диффузионным методом. Определение молекулярного веса гемоглобина химическим путем привело Е. Кона, И. Гендри и А. Прентиса (E. Cohn, <sup>23</sup> I. Hendry a. A. Prentiss<sup>24</sup>) к числам несколько меньшим (от 43 362 до 50 814; Сведберг для гемоглобина получил — 68 000); но надо признать, что числа, полученные такими равными методами, являются числами одного порядка.

Прим. ред.

не превосходящим  $0,68 \text{ м}^3$ . Молекула крахмала, вероятно, не крупнее молекул целлюлозы; следовательно, частица эмульсоида состоит из нескольких тысяч <sup>26</sup> молекул.

Недавно появились и химические доказательства в пользу того, что молекула целлюлозы не является исключительной по своим размерам. В органической химии существовало ошибочное предположение о большой величине  $n$  в формуле  $(C_6H_{10}O_5)_n$ ; эта величина совершенно неизвестна, так как мы не умеем определять размеры молекул нелетучих и нерастворимых (т. е. недиспергируемых молекулярно) веществ. Исследования Бергмана <sup>27</sup> и Прингсгейма (Bergmann, Pringsheim) <sup>28</sup> как-будто бы указывают на возможность получения целлюлозы в мономолекулярно-дисперсном состоянии (состояние временное и неустойчивое), когда эбуллиоскопический метод дает  $n = 1$ . Эти химические исследования подтверждают выраженное здесь мнение о полимолекулярности частиц золя. Другие исследования Бергмана <sup>29</sup> говорят за то, что и органическая химия белков будет развиваться в том же направлении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Wintgen, Koll. Beih. 7, 251 (1915).
2. A. Einstein, Ann. Physik. 19, 289 (1906); 34, 591 (1911).
3. M. Bancelin, Compt. rend. 152, 1382 (1911); Koll. Z. 9, 154 (1911).
4. H. G. Bungenberg de Jong, Rec. Trav. Chim. 42, 1 (1923).
5. См. H. R. Kruyt, Zsigmondy Festschrift (Koll. Z. 36, Ergänzungsband), 218 (1925).
6. M. Couette, Ann. chim. et phys. (5), 21, 433 (1890).
7. См. E. Rothlin, Bioch. Z. 98, 34 (1919).
8. H. G. Bungenberg de Jong, диссертация. Utrecht (1922).
9. H. R. Kruyt u. H. G. Bungenberg de Jong, Koll. Beih. 28, 1 (1928). Rec. Trav. Chim. 43, 189 (1924).
10. H. J. C. Tendelaо. Диссертация. Utrecht (1925); H. R. Kruyt u. H. J. C. Tendelaо, Koll. Beih. 29, 413 (1929).
11. H. R. Kruyt u. H. G. Bungenberg de Jong, Z. physik. Chem. 100, 250 (1922); Koll. Beih. 28, 1 (1928).
12. W. Pauli u. S. Walke, Kolloidchemie der Eiweisskörper 2 изд., 1933 (перевод 1936).
13. M. von Smoluchowski, Koll. Z. 18, 190 (1916).
14. W. D. Hardy, Z. physik. Chem. 33, 398-399 (1904); W. Ostwald, Grundr. der Kolloidchemie, 2 изд. (Dresden, 1911), стр. 214.
15. The Svedberg, J. Am. Chem. Soc. 46, 2700 (1924); 48, 2272 (1926).
16. H. R. Kruyt and H. J. C. Tendelaо, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 27, 377 (1924).
17. H. J. C. Tendelaо, Koll. Z. 41, 290 (1927).
18. The Svedberg, Trans. Farad. Soc. 26, 740 (1930); Koll. Z. 36; Ergänzungsband 53 (1925); 51, 10 (1930); 67, 1 (1934); Nature (London) 128, 999 (1931).
19. The Svedberg и сотрудники, J. Am. Ch. Soc. 48, 308 (1926); 49, 2920 (1926); 50, 525, 1399, 3318 (1928); 51, 550, 2170, 3573 (1929); 52, 241, 279, 701, 2855, 3650, 5187 (1930).
20. K. Meyer, Biochem. Z. 214, 254 (1929).

20. S. Sørensen, Middel. Carlsberg Lab. Kjöbenhavn 12, 255 (1917); Koll. Z. **53**, 101 (1930).
21. M. Anson a. I. Northrop, J. gen. Physiol. **11**, 343 (1929).
22. K. Zeile. Biochem. Z. **258**, 347 (1933).
23. Mc. Bain, C. Dawson a. H. Barker, J. Am. Ch. Soc. **56**, 1021 (1934).
24. A. Tiselius u. D. Gross, Koll. Z. **66** 11 (1934).
25. R. O. Herzog u. W. Janke, Z. Physik. **3**, 196 и 343 (1920); **5**, 61 (1921); Ber. **53**, 2162 (1920).
26. Литература этого предмета обширна. Хорошая сводка имеется в книге K. Hess u. J. R. Katz: «Die Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter» (Leipzig, 1928) (имеется русский перевод).
27. M. Bergmann u. E. Knehe, Lieb. Ann. **448**, 76 (1926).
28. H. Pringsheim, Papier Fabr. **24**, 258 (1926).
29. M. Bergmann, Lieb. Ann. **455**, 1 (1925); Z. angew. Chem. **38**, 1141 (1925); Naturwiss. **13**, 1045 (1925).
30. Обширное обсуждение вязкости и связанных с нею вопросов можно найти у Bingham «Fluidity and Plasticity» (New York, 1922).
31. Э. Гатчек, Вязкость жидкостей (1932).
32. Органическая химия и коллоидная химия Koll. Z. **53**, 1 (1930) (статьи: K. Meyer, H. Staudinger u. H. Mark, Herzog, Wo. Paoli, K. Hess, S. Sørensen u. R. Pummerer).
33. Martin Fischer a. M. Hooker, The lyophilic Colloids.
34. Jos. Sibre. Die Viscosität v. Emulsionen. Trans. Faraday Soc. **26**, 104 (1930).

## ГЛАВА 13.

### Устойчивость эмульсидов

**67. Общая характеристика.** Несмотря на то, что белки давно считались наиболее типичными эмульсидами, тем не менее их рассматривали в многочисленных статьях и учебниках как растворы электролитов с большим молекулярным весом.<sup>1</sup> В предыдущем разделе мы видели, что величина частиц эмульсидов неизмеримо больше самых крупных молекул и что, с другой стороны, нет никаких оснований считать молекулы различных веществ, образующих эмульсионные растворы, особенно крупными. Несомненно, что коллоидная частица может быть построена из маленьких молекул; золь золота состоит из частиц, образованных атомами золота; молекулы  $As_2S_3$  невелики, хотя сернистый мышьяк в воде образует частицы коллоидного размера.

Есть, однако, особая причина, заставившая многих исследователей считать эмульсиды молекулярно-дисперсными системами, точнее растворами электролитов; а именно, тот факт, что очень многие свойства растворов белков могут быть объяснены, если рассматривать их как амфотерные электролиты. В следующей главе мы разберем эти взгляды и покажем их несостоятельность. Надо указать, что отнесение эмульсидов к ионнодисперсным системам противоречит существованию ти-

пично коллоидных свойств у этих систем. Мы не знаем растворов ни одного электролита, который бы таким образом (явление Тиндала) рассеивал свет, у которого отсутствовало бы понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения и который давал бы при минимальных концентрациях растворы такой большой вязкости. То, что растворы белков не проходят через мембраны, можно объяснить большим количеством атомов в их молекуле (стр. 136), но все остальные упомянутые здесь свойства не могут быть объяснены большим молекулярным весом, пока мы находимся в области обычных химических представлений.

Главное возражение против взгляда на растворы протеинов как на электролиты состоит в том, что этот взгляд разрушает непрерывность перехода от суспензидов к эмульсоидам. Иными словами, мы внесли бы дуализм в объяснение явлений коллоидной химии, что, конечно, было бы крайне нежелательно. Электрические свойства суспензидов объяснялись бы на основании электро-адсорбционных явлений, создаваемых ионами пептизатора, распределяющимися между частицами и средой соответственно адсорбционной изотерме; для растворов же протеинов надо было бы принять ионное равновесие диссоциировавших на ионы молекул одного вида, при чем степень диссоциации должна подчиняться закону разбавления Оствальда. Эта дуалистическая точка зрения в коллоидной химии нашла, как уже говорилось, значительную поддержку в специфических особенностях растворов белков. Для ясного понимания состояния эмульсоидов лучше начать не с изучения белков, которые создают возможность рассматривать эмульсоиды как растворы электролитов, а с исследования соответствующих свойств высших углеводов.

В предыдущей главе мы видели, что изучение эффекта электровязкости ясно указывает на существование у типичных эмульсоидных зольей, таких как агар-агар и крахмал, заряда, ничем не отличающегося от заряда суспензидов. Следовательно, было бы нерационально строить электрохимию эмульсоидов и суспензидов на разных основаниях. Некоторые исследователи делали попытки перестроить электрохимию суспензидов, рассматривая, например, частицу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  как комплексный ион. Надо сказать, что это — нездоровая мысль, приводящая к неудовлетворительным заключениям. Непосредственный вывод очевиден: коагуляцию коллоидов (включая суспензиды) надо рассматривать как результаты превышения произведения растворимости. Такая точка зрения совершенно разрушает связь между капиллярно-электрическими явлениями и коагуляцией, в то время как тесная зависимость между этими явлениями привела к удовлетворительному объяснению коагуляции суспензидов (глава 4 и 5). Никто никогда не подходил вплотную к последствиям применения произведения растворимости для объяснения коагуляции.

Наши знания относительно электровязкости приводят к трактовке эмульсоидов наравне с суспензоидами. В следующем разделе мы увидим, что это можно сделать без всяких затруднений.

**68. Два фактора устойчивости.** Существенное различие между суспензоидами и эмульсоидами состоит, как мы видели, в том, что последние, будучи лишены заряда, не коагулируют. Именно это и привело к отделению статик эмульсоидов от статик суспензоидов.

Для объяснения этого различия необходимо подыскать гипотезу, поддающуюся экспериментальной проверке. Очевидно, существует какой-то второй фактор устойчивости эмульсоидов, задерживающий коагуляцию разряженных частиц. Так как отсутствие коагуляции означает, что вероятность сцепления очень мало отличается от нуля (стр. 103—104), приходится признать особый характер второго фактора, предохраняющего непрестанно сталкивающиеся частицы от соединения. Если, как показано на стр. 151, характерное различие между суспензоидами и эмульсоидами обусловливается гидратацией частиц, то мы предполагаем, что вторым защитным фактором является слой воды. Таким образом эмульсоиды могут быть защищены от коагуляции и зарядом своих частиц и их гидратацией. Мы увидим позже (разд. 72, стр. 170), почему гидратация может предотвращать соединение столкнувшихся частиц.

Спирт известен как сильно дегидратирующее вещество, по-видимому, благодаря образованию в его растворах гидратов в значительных концентрациях. На это указывает ясно выраженный максимум кривой вязкости растворов воды и спирта.<sup>2</sup> Гидратация спирта — явление, подчиняющееся закону действующих масс, так как им определяется равновесие между гидратами спирта и продуктами их распада.

Прибавляя спирт к раствору хотя бы агар-агара,<sup>3</sup> мы видим, что несколько процентов первого вызывают лишь очень небольшой эффект. Приближаясь к концентрациям, отвечающим значительному образованию гидратов, когда вода крепко связывается со спиртом и поэтому отнимается им от частиц агар-агара, мы замечаем любопытное явление. Свойства золя резко изменяются по двум направлениям, а именно: резко уменьшается вязкость, и оптические свойства приближаются к свойствам суспензоидов. Золь приобретает голубоватый оттенок золя мастики (явление Тиндаля). Под ультрамикроскопом неясный тиндалевский колус исходного золя изменяется в хорошо дифференцированную картину, — такую, какая известна для суспензоидов. Короче говоря, прибавление спирта видоизменило эмульсоидный золь в суспензоидный, благодаря дегидратации частиц агар-агара. О подобном явлении уже упоминал Скарпа (Scarpa)<sup>4</sup> в 1913—14 г.

Этот факт, замечательный сам по себе, дополняется другим. Дегидратацией золя мы удалили второй фактор устойчивости,



но первый — заряд — оставили нетронутым. Для коагуляции золя достаточно небольшого количества электролита, уничтожающего капиллярно-электрический эффект. В самом деле, золь агар-агара, дегидратированный спиртом, так же чувствителен к электролитам, как и любой суспензоид из описанных во II части этой книги.

В таблице 24 приведены концентрации коагуляции дегидратированного золя. Тотчас же обнаруживаются характерные разряжающие свойства электролитов, зависящие от валентности иона, заряженного противоположно коллоиду.

Таблица 24

1 объем золя агар-агара + 5  
объемов спирта

Электролит	Концентрация коагуляции в миллимолях на литр
KCl	1,25
BaCl <sub>2</sub>	0,05
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>	0,03

Мы уже видели, что прибавление очень малых количеств электролита снижает заряд золя агар-агара, но не уменьшает его устойчивости. После прибавления к такому разряженному золю спирта замечается немедленная коагуляция. Все это доказывает, что в обоих случаях мы имеем дело с двумя факторами устойчивости, при чем безразлично, в каком порядке они удаляются. Удаление одного из них можно осуществить без видимого результата, но удаление обоих неизбежно приводит к коагуляции.

На стр. 61 мы утверждали, что для коагуляции суспензоидов нет необходимости в полном уничтожении заряда. Чтобы вызвать осаждение, достаточно снизить потенциал до критической величины. То же самое можно сказать и о гидратации. Так как оба эти фактора определяют вероятность сцепления и так как для осаждения эта вероятность должна подняться до величины близкой к единице, — оба фактора можно понизить одновременно, и тем вызвать коагуляцию, т. е. мы можем говорить о критической гидратации (в отсутствии заряда), так же, как говорили о критическом потенциале (в отсутствии гидратации). Между этими величинами можно найти ряд состояний, в которых коагуляция возможна при одновременном уменьшении и заряда гидратации, но не до критических величин.

Этим объясняются сильно варьирующие «алкогольные числа» для различно заряженных эмульсоидов. Алкогольное число можно определить как число миллилитров спирта, которое нужно прибавить к 5 мл золя, чтобы обеспечить его коагуляцию. Очевидно, это число тем больше, чем выше заряд золя. К этому пункту мы еще вернемся (стр. 179).

Надежным путем для получения представления о дегидратации частиц с помощью спирта является изучение относительной

вязкости золь в присутствии возрастающих количеств спирта. Понижение относительной вязкости означает уменьшение  $\Phi$ , следовательно, уменьшение слоя воды, окружающего частицы. Необходимо подчеркнуть выражение «относительная» вязкость, так как спирт значительно изменяет вязкость самой воды. Рис. 89 дает изменение обеих систем: вода — спирт и золь агар-агара — спирт. Деля соответствующие вязкости одну на другую, получаем изменение относительной вязкости, а именно:

$\frac{\eta_{\text{золя}}}{\eta_{\text{дисп. среды}}}$ , изображенные на рис. 90. Мы видим, что дегидратация становится очень заметной при концентрациях спирта около 45% по весу.<sup>5</sup>

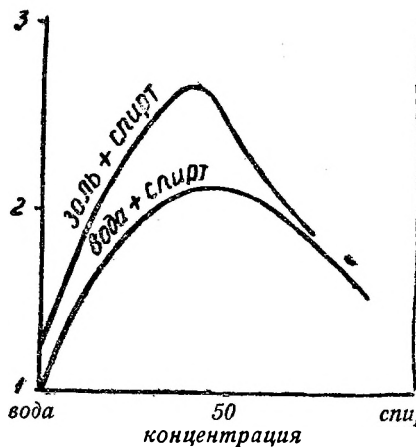


Рис. 89.

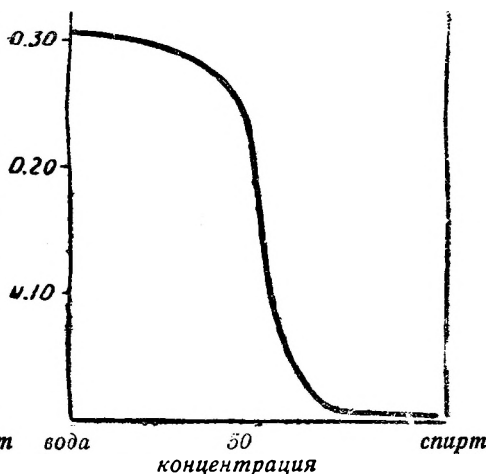


Рис. 90.

Аналогичным водуотнимающим средством служит ацетон, дающий сходные результаты. Можно употреблять и другие вещества, например, серную кислоту или ледяную уксусную кислоту, но эти последние, являясь электролитами, влияют и на гидратацию и на заряд. Результат такого двойного действия будет разобран в разделе 69.

**69. Высаливание.** Мы уже видели раньше (стр. 14), что эмульсоиды можно осаждать электролитами, но для этого нужны гораздо большие количества их, чем для суспензоидов. Это явление называется «высаливанием», и само выражение указывает на процесс совершенно иного характера, чем коагуляция.

Есть некоторые соли, особенно подходящие для высаливания эмульсоидов:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Эти соли хорошо растворимы, поэтому их можно употреблять в сравнительно высоких концентрациях. Однако, растворимость не единственный фактор, определяющий пригодность соли для высаливания.

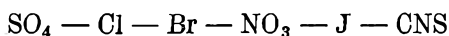
$\text{MgSO}_4$  менее растворим, чем  $\text{MgCl}_2$ , тем не менее его можно употреблять для высаливания агар-агара; хлористый же магний не пригоден даже в самых высоких концентрациях.

Было указано, что высаливающая способность зависит от природы как катиона, так и аниона. Различные катионы можно разместить в ряд по уменьшающейся слева направо высаливающей способности при одинаковых молекулярных концентрациях. Такие же ряды образуют и анионы. Эти ряды называются **лиотропными рядами**.

Ряд катионов:



Ряд анионов:



Эти лиотропные ряды встречаются не только при высаливании эмульсоидов, но характерны и для многих других физико-химических явлений. Влияние нейтральных солей на скорость инверсии сахара и других реакций идет в порядке лиотропных ионных рядов. Та же последовательность замечается в смещении максимума плотности воды (при  $4^\circ$ ), в изменении растворимости неэлектролитов, например, мочевины в воде, и во влиянии на поверхностное натяжение воды.<sup>6</sup> В следующих главах мы разберем другие свойства, связанные с лиотропными рядами.

Значение лиотропных ионных рядов становится лучше всего понятным по связи его с другим явлением, где также выступают эти ряды, а именно, — с гидратацией ионов. Исследование подвижности различных ионов<sup>7</sup> привело к заключению, что эти ионы обычно увлекают с собою молекулы воды. Оказывается, что по степени их гидратации ионы располагаются в порядке лиотропных рядов; поэтому надо рассматривать лиотропные ряды, как указание на порядок степени гидратации ионов. Гидратация ионов является реакцией, подчиняющейся закону действующих масс. Только что упомянутый факт объясняет действие солей на растворимость других веществ: чем больше воды требуется для самих ионов, тем меньше остается растворителя для другого вещества. Практически это равнозначно удалению растворителя. Влияние на скорость реакции (увеличение действующей массы) также понятно; но изменения поверхностного натяжения и смещение максимума плотности (воды) нельзя объяснить гидратацией ионов. Общепринято, что эта последняя тесно связана с ассоциацией молекул воды:  $n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_n$ . Действие, оказываемое ионами, очевидно таково, что ионы, находящиеся на одном конце лиотропного ряда, благоприятствуют ассоциации, а занимающие другой конец — в сильной степени

благоприятствуют диссоциации воды. Так как поверхностное натяжение тесно связано с величиной молекул жидкости, то очевидно, что изменение поверхностного натяжения происходит в зависимости от натяжения иона в тех же лиотропных рядах.

Мы приходим таким образом к выводу, что лиотропные ряды выражают порядок, в каком располагаются ионы по их способности связывать воду и влиять на ее ассоциацию или диссоциацию.

Высаливание, естественно, зависит от способности ионов присоединять воду, благодаря этому вначале создалось впечатление, что действие электролитов на эмульсоиды состоит только

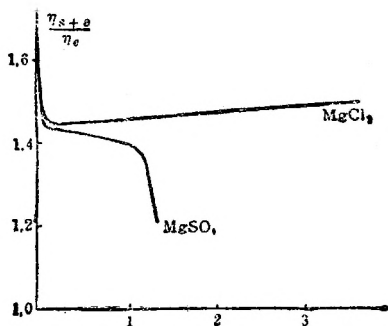


Рис. 91.  
Концентрация в молях

в обезвоживании золя, тогда как влияние их на суспензоиды рассматривалось как связанное с капиллярно-электрическими явлениями. В свете описанных в предыдущих разделах опытов действие электролитов на эмульсоиды оказывается менее односторонним. Для нас теперь ясно, что первые небольшие количества электролита полностью выполняют свою работу в отношении капиллярно-электрического эффекта, а затем

следует удаление воды, зависящее от места ионов электролита в лиотропных рядах. Эти представления легко проверить, изучив изменения относительной вязкости как функцию от концентрации соли.

Рис. 91 представляет изменение относительной вязкости золя агар-агара с прибавлением  $MgCl_2$  и  $MgSO_4$ . Кривая показывает, что прибавление нескольких миллимолей уничтожает эффект электровязкости. Валентность иона  $Mg$  является здесь определяющей величиной, и обе кривые совпадают. При более высоких концентрациях проявляется эффект дегидратации, больший для сульфат-иона, чем для иона хлора, соответственно их положению в лиотропных рядах. Мы видим, что кривая для сульфата лежит ниже и вскоре резко опускается, проявляя в этом сходство с кривой дегидратации спиртом (рис. 90). Разница между ними та, что в случае спирта дегидратации не предшествует удаление заряда и дегидратированный золь сохраняет устойчивость. Сульфат же магния дегидратирует разряженный эмульсоид и потому вызывает коагуляцию. Его кривая не может быть продолжена в своей спускающейся части, так как вискозиметр скоро наполняется хлопьями.

Излагаемая здесь теория указывает, следовательно, на то, что высаливание состоит из разряжения и следующей за ним дегидратации, т. е. оно равнозначно удалению обоих факторов устойчивости, и данное явление находится в согласии с точкой зрения, развиваемой в этой главе.

Нет необходимости рассматривать отдельно действие серной и уксусной кислот, упоминавшихся в конце разд. 68, так как они ведут себя подобным же образом. Другая сторона вопроса о лиотропности будет разобрана далее, на стр. 213.

**70. Дегидратация таннином.** Известно, что растворы таннина осаждают золи различных эмульсоидов. Взаимное осаждение таннина и желатины — обычная качественная реакция, а превращение эмульсоидов (в частности белков) с помощью таннина в нерастворимую форму долго служило основой теории дубления.

Некоторые другие золи, например агар-агар или крахмал, могут быть также осаждены таннином.<sup>8</sup> Тщательные исследования показали, что прибавление таннина к золям, свободным от электролитов, не всегда вызывает коагуляцию, но если таннин прибавляется к золью агар-агара, золь переходит в состояние суспензоида. Золь с таннином имеет молочно-мутный вид (явление Тиндаля), показывает хорошо дифференцированную ультрамикроскопическую картину и обладает вязкостью, мало отличающейся от вязкости воды. Золь становится крайне чувствительным к электролитам, и вызываемый электролитами эффект зависит только от валентности ионов противоположного знака. Короче, мы имеем дело с золем, обладающим чисто суспензоидными свойствами; обработанный таннином золь агар-агара обнаруживает большое сходство с золем, дегидратированным спиртом. Приняв во внимание уменьшение вязкости, мы с уверенностью можем утверждать, что таннин обладает дегидратирующими свойствами и действует до некоторой степени аналогично спирту.

На исчезновение эмульсоидных свойств указывает то, что обработанный таннином золь агар-агара перестает желатинироваться при охлаждении. Желатинирование — характерное свойство для гидратированных частиц (стр. 192 и сл.).

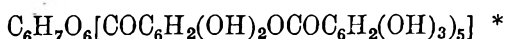
Однако, между дегидратацией таннином и спиртом есть резкая разница. Таннин вызывает дегидратацию в минимальных количествах, действие же спирта становится заметным только в присутствии приблизительно 50% его по весу. Всего один процент таннина оказывает такое же действие, и поэтому механизм действия таннина и спирта должен быть совершенно различен. Различия можно объяснить следующим образом.

Мы уже видели, что вызываемая спиртом дегидратация является результатом взаимодействия между спиртом и водой (стр. 162), подчиняющегося закону действующих масс. Таннин

является веществом, значительно понижающим поверхностное натяжение; следовательно, он сильно адсорбируется. Сильное действие его в малых концентрациях вызывается, вероятно, адсорбцией танина коллоидными частицами.

Можно доказать, что это действительно так. Прибавление к золю агар-агара, обработанного предварительно танином, какого-либо вещества, оказывающего вытесняющее действие освобождает частицы, хотя и не вполне, от адсорбированного танина; вследствие этого должны вновь проявиться эмульсионные свойства. Любопытно, что для этой цели можно употребить спирт. Исследования показали, что прибавление небольших количеств спирта к дегидратированному танином золю агар-агара увеличивает относительную вязкость и возвращает способность желатинизоваться. Прибавление примерно 50% спирта снова способствует осаждению золя уже в силу дегидратации спиртом.

Все это показывает, что действие танина на эмульсоиды согласуется с нашими представлениями об их устойчивости. Танин — дегидратирующее вещество. Но принцип его действия отличается от принципа действия спирта. Объясняя действие танина, надо указать на то, что танин — эфир глюкозы и дигалловой кислоты — пентадигаллоил-глюкоза:



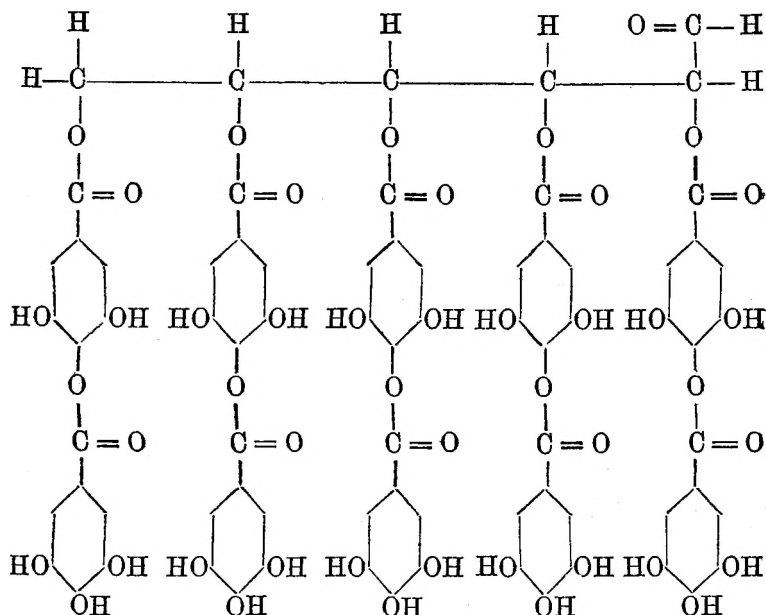
Когда это вещество адсорбируется, оно, вероятно, поворачивается глюкозным концом цепи к частице золя и фенольными группами к воде, согласно теории Лангмюира и Гаркинса (стр. 41). Внешний слой частицы покрыт теперь не ее собственными лиофильными молекулами, а фенольными группами. Так как простейший фенол лишь частично смешивается с водой, а растворимость сложных фенолов меньше, очевидно, гидрофильный характер частиц агар-агара значительно ослабляется вследствие изменения поверхностного слоя. В щелочной среде фенольные группы переходят в группы — ONa, которые ионизируются и являются в значительной степени гидрофильными. Поэтому дубление в щелочной среде не сопровождается дегидратацией.

Эта замечательная особенность процесса дубления в большей или меньшей степени наблюдается для всех дубителей. Исследования Бунгенберг де Йонга (Bungenberg de Jong) <sup>8</sup> привели к новому методу дегидратации, а именно — путем адсорбции веществ с определенной молекулярной конфигурацией. Существенные видоизменения, вызываемые при этом в системе, в частности в смысле чувствительности к электролитам, могут служить

\* Структурную формулу см. стр. 169.



основанием для объяснения различных реакций осаждения в природе.



**71. Резюме.** Наше представление об устойчивости простейших типов золей эмульсоидов, таких как агар-агар или крахмал, можно изобразить на приведенном наглядном чертеже (рис. 92).

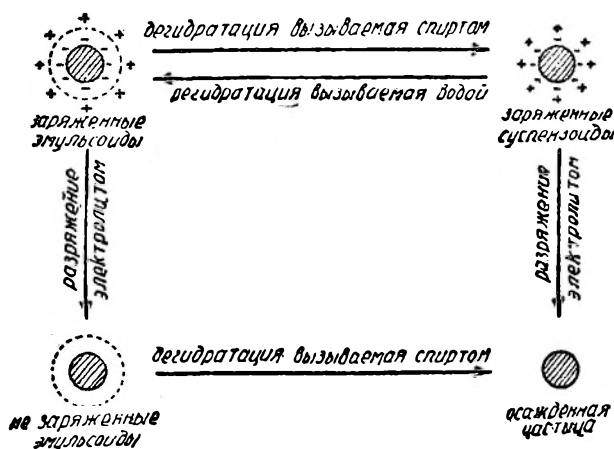


Рис. 92.

Дегидратация заряженной части представлена обратимой, удаление же заряда — необратимым (по крайней мере простым путем).

Далее, дегидратация разряженных эмульсоидов является необратимой коагуляцией, и очень похожа на коагуляцию суспензоидов, так как раз образовавшиеся хлопья из вторичных или более сложных частиц нельзя простым способом разбить на первичные частицы.

**72. Коасервация.** В действительности коагуляция эмульсоидов не так проста, как представляется из предыдущего. Давно известно, что высаливание вызывает отделение не твердого, а жидкого агрегата.<sup>9</sup> В этих случаях часто образуются не два отчетливых слоя, а многочисленные вязкие капли разных размеров. Повидимому, такое отделение жидкости в той или другой форме является не специфической особенностью некоторых систем, а возможно во всех тех случаях, когда наблюдается коагуляция. Действительно, отделение жидких агрегатов имеет место всегда, если только условия опыта выбраны достаточно тщательно. Оба явления — и образование жидкой фазы и обычная коагуляция — требуют известной степени разрыхления и дегидратации. Образовавшиеся капельки, очевидно, еще содержат первичные частицы, так как новые гидратирующие воздействия восстанавливают состояние золь. Частицы золь только сгруппировались, собрались в отдельные капли. Этот процесс хорошо выражается термином коасервация (*асерvus* по-латыни куча).<sup>10, 11</sup>

Для ясного понимания первой стадии коагуляции необходимо вполне отчетливо обрисовать явление гидратации и его значение для устойчивости эмульсоидов.

В главе 1, разд. 4 был поставлен вопрос, почему коллоидные частицы, обладая поверхностной энергией, не соединяются? В случае суспензоидов мы знаем, что столкновению препятствуют электрические силы, но нет никаких оснований предполагать, что гидратация действует подобным же образом. Более правдоподобно предположение о влиянии гидратации на поверхностную энергию. Поверхностное натяжение между водой и водой равно нулю, следовательно, чем больше воды связывает частица, в особенности на своей периферии, тем больше у нее сходства со средой, или тем меньше поверхностное натяжение и вероятность сцепления.<sup>12</sup>

Некоторые замечания относительно механизма гидратации были сделаны на стр. 152, в разд. 62. Гидратация состоит в набухании частиц подобно губке, а затем в присоединении окружающего слоя воды. Поверхностное натяжение, стремящееся соединить частицы, сосредоточивается в этом слое. Исследования лиотропности (о чем более подробно см. стр. 213) говорят в пользу того допущения, что гидратация является просто ориентацией дипольных молекул воды. Ориентация происходит таким образом, что первый слой, так называемый **плотный слой**,

прочно связан с коллоидной частицей, а последующие слои молекул воды связаны менее прочно и все менее ориентированы, так как ориентирующие силы становятся все слабее, и все больше выступает действие тепловое движение. Назовем все эти слои, составляющие переход от ориентированной к неориентированной воде, «диффузным водным слоем». У частиц, имеющих и плотную и диффузную водную оболочки, свободная поверхностная энергия очень мала, и вероятность сцепления почти отсутствует. Таким образом эти частицы стабилизированы.

Постепенно дегидратируя частицы, мы, очевидно, сначала удаляем диффузный водный слой. Золь уже неустойчив (по крайней мере, если отсутствует электрический заряд), так как образуется раздел между ориентированной и неориентированной водой и значительная разница в количествах свободной энергии. Частицы, окруженные

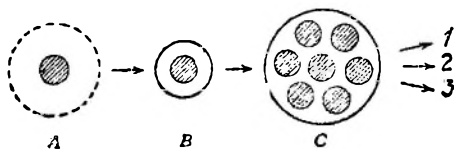


Рис. 92 bis.

только плотным слоем воды, стремятся соединиться, и получающиеся скопления образуют капли или жидкий слой, упоминавшийся в начале этого раздела. С продолжением дегидратации капли превращаются в твердые хлопья. Повторное оводнение, хотя бы от прибавления спирта к обезвоженному тапнинному золь (стр. 168) или ионов, благоприятствующих гидратации, таких как  $J'$  или  $CNS'$ , — восстанавливает золь.

Механизм процесса схематически воспроизведен на рис. 92 bis, где А — частица, окруженная диффузной водной оболочкой (пунктирная окружность), а В — та же частица с одним только плотным слоем воды. Тотчас с началом дегидратации (или вообще — десольватации) диффузная оболочка сокращается, пока не достигнет размеров плотного слоя, обозначенных сплошной окружностью В. Если поверхностные слои обладают достаточным запасом свободной энергии, частицы собираются и образуют скопление, как представлено на рис. 92 bis С. В зависимости от времени, какое продолжается процесс агломерации, получается либо типичная коагуляция, либо микро- или макрокоасервация, т. е. либо образуются твердые хлопья, либо капли, сливающиеся в слои (макрокоасервация), либо капельки, видимые только в микроскоп (микрокоасервация). Данная в этом разделе картина гидратационной оболочки сильно напоминает представление Гун о двойном электрическом слое. Это неудивительно в виду близости этих двух проблем: говоря о двойном слое, мы имеем дело с ионами (в наружной обкладке), которые удерживаются в определенном положении ионами противоположного знака, прилегающими к стенке; при гидратации же молекулы, вероятно, оказываются ориентированными благодаря химическим силам.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Например: J. L o e b, *Proteins and the Theory of Colloidal Behaviour* (New-York, 1922); (русский перевод: Ж а к Л е б, Белки и теория коллоидных явлений. Гизлегпром, 1933); W o. P a u l i, *Kolloidchemie der Eiweisskörper* (Dresden u. Leipzig, 1920).
2. См. A. E. D u n s t a n, *Z. physik. Chem.* **49**, 590 (1904).
3. H. R. K r u y t u. H. G. B u n g e n b e r g d e J o n g, *Z. physik. Chem.* **100**, 250 (1922); *Koll. Beih.* **28**, 1 (1928).
4. O. S c a r p a e d ' A q u i n o, *Rend. Soc. Chim. Ital.*, **II**, **5**, 370 (1913); O. S c a r p a, *Koll. Z.* **15**, 8 (1914).
5. Небольшое понижение при малом процентном содержании спирта нужно приписать изменению электровязкости. С первого взгляда может показаться странным изменение эффекта электровязкости под влиянием неэлектролитов, однако, необходимо помнить, что в формулу (3) на стр. 139 входит диэлектрическая постоянная  $D$ , совершенно разная для воды и спирта. Спирт сильно изменяет величину  $D$ . Изменение  $\zeta$  объясняет небольшое добавочное понижение. То же самое нашел L i e r (H. R. K r u y t u. H. L i e r, *Koll. Beih.* **28**, 407 (1929)) для казеина и T e n d e l o o для гумми арабика (H. R. K r u y t a. H. J. C. T e n d e l o o, *Koll. Beih.*).
6. См. C o n m a r R o b i n s o n, Диссертация Utrecht (1929).
7. См. E. W. W a s h b u r n, *Jahrb. Radioact. Electronik*, 493 (1908); 69 (1909); см. также W a s h b u r n a. E. B. M i l l a r d, *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 694 (1915).
8. H. G. B u n g e n b e r g d e J o n g, *Rec. Trav. Chim.* **42**, 437 (1923); **43**, 35 (1924); **46**, 727 (1927); **48**, 494 (1929). Последняя статья указывает, что приводимое здесь объяснение требует дополнений, так как оказывается, что в поверхностном слое происходит разделение.
9. См. W o. O s t w a l d, *Koll. Z.* **43**, 131 (1927); **47**, 258 и 357 (1929).
10. H. G. B u n g e n b e r g d e J o n g a. H. R. K r u y t, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam* **32**, 849 (1929).
11. H. R. K r u y t, *Bull. Soc. Chim. de Belg.* **43**, 559 (1934).
12. D. R. B r i g g s (не опубликовано).
13. Н. П. П е с к о в, Устойчивость лиофильных золей. *Ж. Ф. Х.* **1**, 605 (1930).
14. А. В. Д у м а н с к и й (о связанной воде). *Изв. Г. Н. И. Ин-та Колл. Х. Воронеж* **2**, 12 (1934).

## ГЛАВА 14

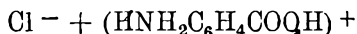
## Золи протеинов

**73. Аминокислоты в истинных растворах.** В этой главе будет показано, что поведение золей протеинов вполне согласуется с общими условиями устойчивости, разобранными в предыдущей главе. Ход рассуждения и сделанные выводы значительно отличаются от обычно излагаемых до сих пор в учебниках физиологической химии. Как указывалось на стр. 160, эти учебники обычно рассматривают золи белков как растворы электролитов, т. е. системы молекулярно- или ионно-дисперсные.

Известно, что белки ведут себя как аминокислоты. Размеры их молекул обычно неизвестны, и потому можно предполагать, что

они совпадают с размерами частиц в коллоидных растворах. Впоследствии мы еще вернемся к рассмотрению этой точки зрения (стр. 175); пока же мы предполагаем, что растворы белков — коллоидные системы. В самом деле, они являются классическими примерами коллоидов; следовательно, их частицы состоят из многих молекул; все химические процессы, в которых они участвуют, протекают на поверхности этих частиц, так что здесь, как и везде до сих пор, мы имеем дело с поверхностными явлениями. В предыдущих главах мы выяснили, что в поверхностном слое происходит либо простая чистая адсорбция, либо электро-адсорбция, сопровождаемая капиллярно-электрическими явлениями. В случае протеинов эти явления также играют важную роль, и знание поведения аминокислот, например, аминобензойной кислоты в истинных растворах, оказывается очень ценным для понимания взаимодействия между наружными молекулами частицы и окружающей жидкостью. Рассмотрим прежде всего свойства аминокислот как амфотерных электролитов в истинных растворах.

Амфотерным электролитом называется такой, который может отщеплять как водородные, так и гидроксильные ионы, а остальная его часть может быть либо катионом, либо анионом, что имеет место, например, в случае аминобензойной кислоты. В сильно кислых растворах (HCl) она расщепляется на такие ионы:



а в сильно щелочных (NaOH) на ионы:



Аминокислоты могут находиться в равновесии и с  $\text{H}^+$  и с  $\text{OH}^-$  ионами; но эти ионы сами по себе находятся в равновесии, подчиненном хорошо известному уравнению диссоциации воды:

$$C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = K_w \quad (K_w = 0,64 \cdot 10^{-14} \text{ при } 18^\circ)$$

Обозначив константу диссоциации аминобензойной кислоты, когда она реагирует как кислота, через  $K_a$ , а константу диссоциации ее как амина через  $K_b$ , получим три уравнения, применимых к аминокислоте:

$$C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = K_w \quad (1)$$

$$C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{R}^-} = K_a \cdot C_{\text{R}} \quad (2)$$

$$C_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{R}^+} = K_b \cdot C_{\text{R}} \quad (3)$$

где  $C_{\text{R}}$  концентрация недиссоциированных молекул аминокислоты, а  $C_{\text{R}^+}$  и  $C_{\text{R}^-}$  концентрации ее катиона и аниона.

Так как кислотный характер аминокислот обычно выражен сильнее щелочного, то  $K_a$ , как правило, больше  $K_b$ .

Если создать такие условия, что  $C_{R+} = C_{R-}$ , то количество положительных ионов аминокислоты становится равным количеству отрицательных (кроме так называемых амфотерных «Zwitter»-ионов), электрический ток не вызывает видимого перемещения аминокислот в таких растворах. Такое состояние называется **изоэлектрическим состоянием** аминокислот.

Для случая  $C_{R+} = C_{R-}$  из уравнений (2) и (3) получаем:

$$\frac{C_{H+}}{C_{OH-}} = \frac{K_a}{K_b} \quad (4)$$

Так как  $K_a > K_b$ , то концентрация ионов  $H^+$  в изоэлектрической точке также должна быть больше, чем концентрация ионов  $OH^-$ , поэтому изоэлектрическая точка лежит в области слегка подкисленных растворов. Кроме того, можно сделать вывод, что в изоэлектрической точке имеет место минимум диссоциации аминокислоты. Само собою очевидно, что это условие достигается лишь в слабо кислых растворах, так как введение ионов  $H^+$  должно уменьшать диссоциацию слабой аминокислоты. Этот вывод может быть получен при решении уравнения (1) относительно  $C_{OH-}$

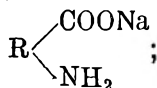
$$C_{OH-} = \frac{K_w}{C_{H+}}$$

и подстановкой полученной величины в уравнение (4):

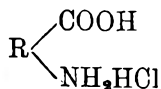
$$C_{H+}^2 = \frac{K_a \cdot K_w}{K_b}$$

Следовательно, концентрация ионов водорода в изоэлектрической точке определяется тремя константами равновесия и не зависит от концентрации аминокислоты, т. е. изоэлектрическая точка достигается при одной и той же концентрации ионов водорода независимо от того, имеем ли мы деци- или сантинормальный растворы аминокислоты.

Реагируя со щелочами, аминокислоты образуют соли типа:



с кислотами же они дают кислые соли типа:



С нейтральными солями они или совсем почти не реагируют, являясь слабыми кислотами, на которые нейтральные соли



сильных кислот и совсем не действуют, кроме разве уменьшения ионизации в случае общего иона.

**74. Коллоидный характер растворов протеинов.** Является вопрос: имеют ли растворы протеинов характер, описанный в предыдущем разделе? Несомненно, они содержат молекулы аминокислот, и некоторые электрические явления так же хорошо объясняются с точки зрения, развитой в разделе 73, как и исходя из представления, что частица протеина, — соединение многих молекул, могущее подвергаться катафорезу.

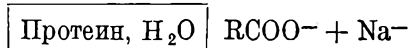
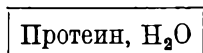
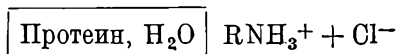
При передвижении золь протеина к аноду, при пропускании электрического тока одинаково возможно, что мы имеем дело или с анионами протеина, или с отрицательными коллоидными частицами. В обоих случаях протекать будет смещение в сторону анода.

Тем не менее, и в предыдущем разделе и в главе 13 были выдвинуты доказательства в пользу второго взгляда. В разделе 76 будут приведены еще некоторые соображения в пользу этой точки зрения.

Некоторые выводы раздела 73 неприменимы к коллоидным системам. Например, разбирая уравнение (4), мы видели, что изоэлектрическая точка и с т и н н о -растворенной аминокислоты отвечает определенной концентрации водородных ионов, не зависящей от концентрации раствора аминокислоты. Исследования Паули и Замека (Pauli, Samec)<sup>1</sup> показали, что в случае золь протеинов это не имеет места; концентрация водородных ионов в изоэлектрической точке меняется с концентрацией протеина. Из этого вытекает, что коллоидная частица протеина состоит из большего числа молекул, только часть которых находится на поверхности. Наружные молекулы могут взаимодействовать с окружающими их веществами и определяют электрическое состояние частицы. Все сказанное об аминокислотах в разд. 73 более или менее справедливо и в отношении этих молекул.

В зависимости от степени кислотности или щелочности среды ионизация молекул поверхностного слоя определяется либо группой  $\text{RNH}_3^+|\text{Cl}^-$ , либо  $\text{RCOO}^-|\text{Na}^+$ . Если вспомнить, что электрически полярные молекулы ориентируются, где это возможно, под прямым углом к поверхности (стр. 40), то становится ясно, что заряд частицы определяется концентрацией водородных ионов среды. На рис. 93 представлено состояние частицы: во-первых, при концентрации ионов водорода, сильно превышающей изоэлектрическую точку (рис. 93-а); во-вторых, при малой концентрации водородных ионов (рис. 93-с). Эти схемы изображают, каким образом частица может быть положительна или отрицательна в зависимости от концентрации водородных ионов, а также существование такой концентрации, когда частица ни положительна, ни отрицательна (рис. 93-б). Пользуясь симво-

лами, употреблявшимися на стр. 95, можно представить эти три возможности таким образом:



Работы Паули, Леба (Loeb) <sup>2</sup> и др. показали, что желатина не перемещается в трубке для катафореза, если концентрация ионов водорода в интермицеллярной жидкости отвечает  $\text{pH} = 4,7$ .

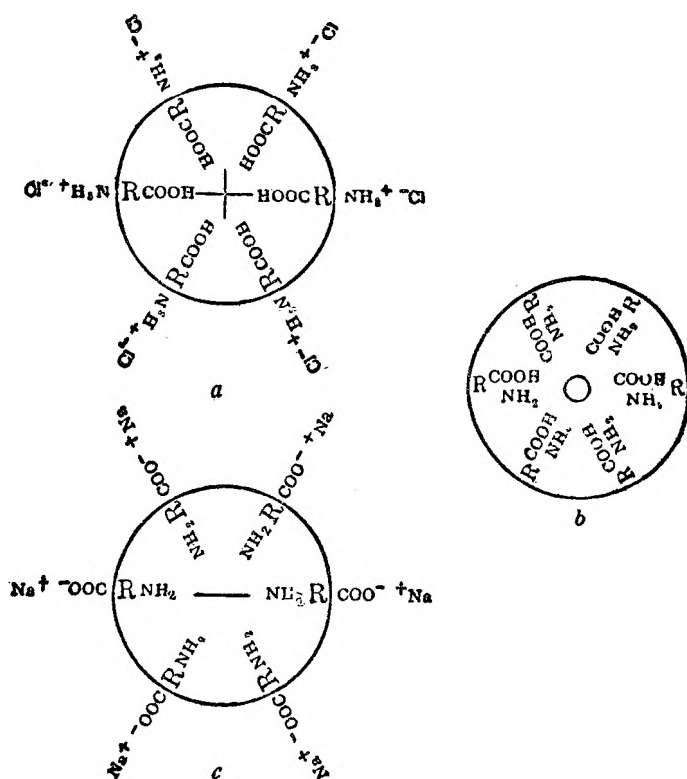


Рис. 93.

Для чистой воды  $\text{pH} = 7$ . Согласно сказанному в разделе 73, минимум диссоциации лежит при  $\text{pH} = 4,7$ . При этом  $\text{pH}$  число групп  $-\text{NH}_3\text{Cl}$  равно числу групп  $-\text{COONa}$ , и вообще число электрополярных групп минимально. Иначе говоря, заряд частиц равен нулю. В соответствии с вышесказанным, мы видим также,

что изоэлектрическая точка желатины лежит в слабо кислой области. 3, 4, 5

Очевидно, природный белок, подвергнутый продолжительному диализу, становится коллоидом с концентрацией ионов водорода в интермицеллярной жидкости, отвечающей  $pH = 7$ . Паули давно уже нашел, что продолжительный диализ сильно понижает заряд протеинов. В химической литературе мы часто встречаемся с неправильным утверждением, что можно получить таким путем нейтральный белок. Сам Паули утверждал, что путем продолжительного диализа получается с л а б о о т р и ц а т е л ь н ы й золь белка. Это вполне естественно, так как здесь мы находимся на отрицательной стороне от изоэлектрической точки. Строго нейтральный белок получается при диализе в воде, подкисленной до концентрации изоэлектрической точки. Леб нашел, что все зольные составные части протеинов лучше всего удаляются при употреблении такой жидкости. Надо заметить, однако, что если адсорбированные вещества и удаляются, их замещают другие в силу адсорбции вытеснения. Мы не можем поэтому согласиться с тем утверждением Леба, что желатина, обработанная  $\frac{1}{1042}$  н. соляной кислотой или  $\frac{1}{128}$  н. уксусной, совершенно свободна от посторонних веществ. При употреблении соляной кислоты легко обнаруживается вошедший в желатину хлор.

Вышеизложенные представления о структуре протеинов вполне согласуются с соображениями, приведенными в предыдущей главе, и удовлетворительно объясняют поведение зольей протеинов.

Разберем теперь зависимость вязкости растворов желатины от концентрации водородных ионов. Леб необычайно широко изучил эту зависимость. Он обратил особое внимание на концентрацию водородных ионов интермицеллярной жидкости, не ограничив своих исследований концентрациями прибавляемых кислот и оснований. По ходу своих исследований он постепенно оставлял первоначальную точку зрения на растворы электролитов; автор уверен, что если бы преждевременная смерть не прекратила работы Леба, то он уже давно пришел бы к излагаемой здесь теории. Последние опыты Леба над скоростью катафореза желатины были явно направлены в эту сторону. Вероятно, он был бы принужден отказаться от сделанных им в предыдущие годы ошибочных утверждений. В период времени от 1918 по 1923 г. он не раз менял свои исходные точки зрения.

Общий характер изменения вязкости с изменением концентрации водородных ионов указан на рис. 94. В изоэлектрической точке заряд равен нулю, поэтому и эффект электровязкости в этой точке минимален; повышение вязкости, начиная от этой точки, может вызываться и увеличением и уменьшением концентрации

ионов водорода. Увеличение вязкости обуславливается таким образом, в первую очередь, эффектом электровязкости. То, что увеличение дает два максимума по обе стороны от изоэлектрической точки, находится в полном согласии с предыдущими положениями о капиллярно-электрических процессах (стр. 75), т. е. что всякое действие заряда достигает сначала некоторых максимальных величин, а затем наступает понижение. Кривая вязкости имеет аналогичный ход (рис. 94).

Ниже будет показано, что гидратация также зависит от заряда и что, следовательно, на вязкость влияют два фактора.

Согласно этим взглядам, ион водорода, как таковой, не играет особой роли. По мнению же Леба, этот ион определял все; Леб считал, что оказать какое-либо действие может лишь ион, определяющий химическое поведение протеина. Однако, поверхностный заряд

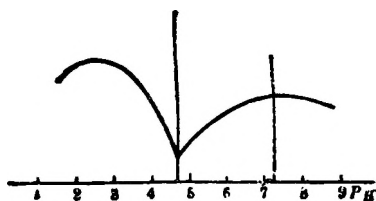


Рис. 94.

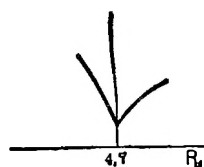


Рис. 95.

изменяется не только благодаря химическим реакциям, но и в силу адсорбции противоположно заряженных ионов, в особенности многовалентных. Кройт и Тенделу<sup>6</sup> недавно нашли, что ход кривой вязкости, изображенной на рис. 94, определяется не одними только ионами водорода. Например, вязкость золя желатины, имеющего  $pH = 4,4$ , положительно заряженного и представленного на кривой точкой слева от изоэлектрической, понижается с прибавлением  $K_3Fe(CN)_6$  с его тривалентным анионом. При концентрации в  $1\frac{1}{4}$  миллиэквивалента на литр достигается минимум вязкости. При более высоких концентрациях вязкость снова возрастает;  $pH$  же остается неизменным. Следовательно, изоэлектрическая точка может быть достигнута либо тем, что  $pH$  среды доводится до 4,7, либо тем, что при  $pH = 4,4$  прибавляется  $1\frac{1}{4}$  миллиэквивалента иона  $Fe(CN)_6^{3-}$ . Тот же самый эффект получается при  $pH = 4,9$  и прибавлении 0,2 миллиэквивалента  $[Co(NH_3)_6]^{+++}$  (катион хлористого лутео-кобальтника). Эти опыты убедительно показывают, что ионы  $H$  и  $OH$  не занимают обособленного положения, а лишь участвуют в действии катионов и анионов вообще. Действие это более резко выражено, если ион и вещество дисперсной частицы химически родственны (например,  $H$ -ион и белок).

Относительно влияния спирта на устойчивость золь желатины Леб нашел, что при изоэлектрической точке золи эти крайне чув-

ствительны к спирту. Этот результат совпадает с высказанными выше положениями. На стр. 182 было обращено внимание на обезвоживающее действие спирта и на его роль в удалении одного из факторов устойчивости. После прибавления достаточного количества спирта золь может существовать постольку, поскольку он несет заряд. В изоэлектрической точке мы имеем минимум заряда, и, очевидно, требуется крайне малая дегидратация для полного уничтожения устойчивости золя. На рис. 95 так называемые спиртовые числа нанесены на ординате, на абсциссе же — показатели степени концентрации ионов водорода. Под спиртовым числом Леб разумел число миллилитров спирта, вызывающее осаждение 5 мл золя белка.

В изоэлектрической точке лежит также минимум электропроводности золя. Электропроводность тем больше, чем выше потенциал двойного слоя, т. е. чем больше полярных групп составляют этот слой. Поэтому само собой разумеется, что в изоэлектрической точке лежит минимум электропроводности.

Минимум осмотического давления в изоэлектрической точке будет рассмотрен в следующей главе (см. стр. 188).

Леб особенно подчеркивал тот факт, что количества различных кислот, действующих на растворы белка, находятся в стехиометрических отношениях между собой. Леб считал этот факт сильным аргументом в пользу молекулярно-дисперсного характера зольей белков. Автор склонен считать этот взгляд ошибочным, так как то же самое будет наблюдаться и для полимолекулярных частиц, где реагируют лишь молекулы поверхностного слоя. Конечно, они будут реагировать пропорционально их количеству. Такой взгляд вполне объясняет стехиометрические отношения, на которые обратил внимание Леб.

Существует другой факт, совершенно непонятный с точки зрения теории Леба, но легко объяснимый в свете развиваемых нами взглядов, а именно, — большое различие свойства различных зольей желатины. Если бы все они были молекулярно дисперсны, их состояние, а следовательно, и их свойства были бы совершенно определенными. В силу же полидисперсности этих систем их конечные свойства всецело зависят от случайных обстоятельств во время приготовления зольей. Для этих обратимых коллоидов условия пептизации просты, но свойства конечного продукта очень сильно зависят от небольших изменений в методике изготовления, в предварительном набухании, температуре растворения, скорости нагревания, размешивании. Каждая серия опытов Леба проводилась с каким-нибудь одним раствором желатины, и поэтому разница между ними незаметна. Тот, кто предполагает, что два однопроцентных раствора желатины стехиометрически одинаковы, — делает ошибку. Опыт немедленно опровергнет это предположение. Опыты Леба в лучшем случае доказывают, что в данном растворе желатины в разнообразных

реакциях участвует одно и то же число молекул (находящихся в поверхностном слое); эти опыты никак не подтверждают того, что реагируют все молекулы, находящиеся в системе. Более того, Гофман и Гортнер <sup>7</sup> (Hoffman, Gortner) показали, что не существует даже и первого простого предположения.

В заключение дадим беглый очерк условий устойчивости зольей протеинов типа желатины. Рис. 96 выясняет отличие зольей желатины, заряд которого определяется аминокислотным характером компонентов двойного слоя, от зольей типа агар-агара (рис. 92, стр. 169). На рис. 96

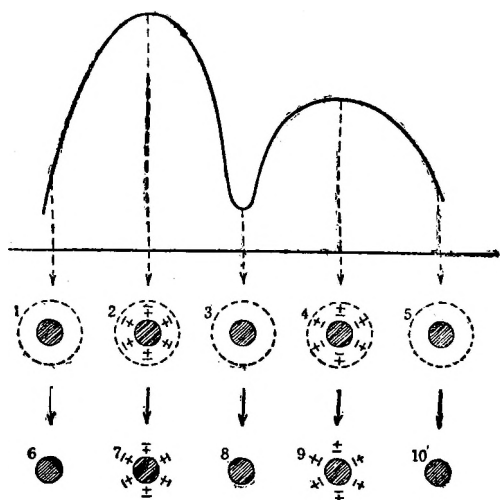


Рис. 96.

под номерами 1—5 изображены гидратированные частицы при различных концентрациях ионов водорода; 3 — обозначает незаряженную частицу в изоэлектрической точке, 2 — состояние частицы в более кислой среде и 4 — в более щелочной. Избыток кислоты вызывает понижение заряда (как показывает рис. 96, 1); то же самое явление вызывает избыток щелочи (5). Эти пять схем вполне согласуются с кривой вязкости (рис. 94).

Если к золю в этих различных состояниях прибавлять спирт для дегидратации, то мы получаем положения под номерами 6—10. В случаях 7 и 9 образуется стойкий суспензоид. В случаях 6, 8 и 10 имеет место коагуляция, так как отсутствуют оба фактора устойчивости — и заряд, и гидратация.

Рис. 96 иллюстрирует все возможные положения устойчивости и коагуляции, развитые в предыдущей главе. Он показывает, что теория всесторонне освещает динамику зольей протеинов. <sup>8</sup>

Явление коасервации, изложенное в разделе 72, конечно, может иметь место как промежуточная стадия. Для упрощения эти стадии на рисунке опущены.

**75. Золи типа казеина.** В предыдущем изложении подчеркивалось, что золь может существовать либо благодаря одной только гидратации, либо исключительно благодаря заряду, что существуют некоторые протеины, гидратированные недостаточно для того, чтобы только в силу этого быть устойчивыми; в таких случаях требуется известная ионизация молекул поверхностного



слоя для сообщения достаточного заряда и компенсации недостатка устойчивости. Примером является золь казеина, который может существовать только в кислых или щелочных растворах, но не растворяется в воде, вследствие чего золь обычно коагулирует при нейтрализации его.

Это состояние золь может быть изображено графически (рис. 97 и 98), при чем потенциал двойного слоя нанесен на ординату, а отношение концентрации спирта и воды (не сама гидратация) — на абсциссу.

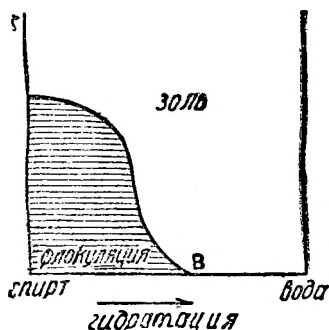


Рис. 97.

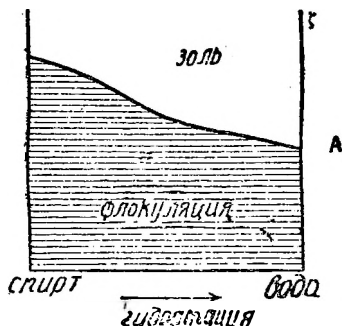


Рис. 98.

Гидрозоль желатины (рис. 97) устойчив при всяком заряде, даже при заряде, равном нулю. Если же дегидратируется незаряженный золь, то в точке *В* происходит коагуляция, и мы попадаем в заштрихованную зону осаждения. При более высоких зарядах для того, чтобы вызвать коагуляцию, требуется более сильная дегидратация, что также показано на рисунке.

Рис. 98 тем же способом иллюстрирует поведение казеина. Эта система устойчива только в том случае, если заряд поверхностного слоя превышает заряд, изображенный точкою *А*. Дегидратация спиртом увеличивает возможность коагуляции, как это схематически указано на рисунке.

Тщательное изучение<sup>9</sup> показало, что казеин ведет себя как эмульсоид, но эмульсоид с гораздо более слабыми лиофильными свойствами, чем золи агар-агара и желатины. Его можно рассматривать как золь с преобладающими суспензоидными свойствами и поместить как переходный между типичными суспензоидами и типичными лиофильными золями. По своему поведению он подобен окиси олова (стр. 92 и сл.), которая также может быть пептизирована и в кислой и в щелочной среде; золь окиси олова — суспензоид, по своим электрическим свойствам похожий на протеины. Окись олова, как и протеины, обнаруживает до известной степени амфотерные свойства.

**76. Выводы.** Кратко суммируя наши взгляды на устойчивость суспензоеидов и эмульсоеидов, мы приходим к следующим заключениям, лучше всего иллюстрируемым с помощью четырех характерных золей: 1) золя золота, 2) золя окиси олова, 3) золя агар-агара и 4) золя желатины.

Устойчивость этих золей зависит либо от заряда, либо от гидратации, либо и от того и от другого вместе. У двух первых золей гидратация практически отсутствует; это суспензоеиды, устойчивость которых зависит исключительно от их заряда. Два последние золя могут существовать в силу одной только значительной гидратации их, хотя обычно они бывают стабилизированы и зарядом и гидратацией.

Между золями 1 и 2 существуют различия, подробно обсуждавшиеся на стр. 93—94. Атомы золота на периферии частицы сами по себе не могут образовать двойного слоя, — для сообщения им заряда нужен внесенный извне пептизирующий электролит. \* Коагуляция такого золя происходит почти согласно теории Фрейндлиха, разобранный на стр. 64—65. Внутренняя обкладка двойного слоя золя окиси олова образована ионами самого золя. Так как эта внутренняя обкладка может быть и положительна и отрицательна в зависимости от стабилизирующего электролита, — возможны два вида золей.

Почти такое же различие существует между двумя вышеупомянутыми эмульсоеидами. Углевод агар-агара сам по себе не образует двойного слоя. Следы электролитов (может быть из зольного остатка) создают двойной слой, и разряжение золя обычно происходит согласно теории Фрейндлиха. С другой стороны, золь желатины, обладающий ионогенными молекулами, может образовывать двойной слой как в кислой, так и в щелочной среде, проявляя в этом отношении большое сходство с зодем окиси олова.

Следовательно, между золями 1 и 2, а также между 3 и 4, существует разница, а именно: двойной слой золей 1 и 3 создается совершенно посторонними веществами, а во втором и четвертом случаях один из компонентов двойного слоя происходит из самой частицы.

Мы видим, что наши соображения привели к обобщениям относительно устойчивости коллоидов, — обобщения приложимы и к суспензоеидам и к эмульсоеидам. Несмотря на большое различие свойств коллоидных веществ, был приведен ряд соображений, сводящих широкую область коллоидной химии к сравнительно

\* Если для мицеллы золя золота принять то строение, которое приводилось на стр. 96 и которое можно считать доказанным работами Паули и Фукса, то никакой принципиальной разницы в строении мицелл золя Au и золя  $\text{SnO}_2$  — нет. Не должно быть поэтому ничего принципиально отличающегося и в механизме коагуляции этих двух гидрофобных золей.

*Прим. ред.*

небольшому количеству основных положений. Мы смогли проследить эту мысль, подробно разобрав четыре характерных предельных случая. В разделе 92 будет отведено место некоторым коллоидам, лежащим между этими предельными случаями. До сих пор наше внимание было, в первую очередь, сосредоточено как раз на предельных случаях, хотя мы вполне отдавали себе отчет в том, что существуют многочисленные промежуточные системы.

**77. Особенности золь желатины.** Золь желатины часто употреблялся как наиболее типичный лиофильный золь, хотя золь агар-агара — еще более простого типа, на что не раз указывалось на предыдущих страницах, и золь агар-агара следовало бы предпочесть в качестве классического примера этой группы коллоидов.

Желатина, однако, имеет ряд особенностей, делающих ее золи очень интересными.

Во-первых, термин «желатина» имеет неопределенное значение, так как свойства продуктов разложения коллагена сильно меняются с переходом от твердой желатины к клею. Очевидно, мы встречаемся с последовательными стадиями расщепления компонентов коллагена.

Каждый образец желатины оказывается смесью продуктов разложения.

У желатины существует, однако, особенность, которая отсутствует у растворов других протеинов: это равновесная реакция, имеющая место ниже  $50^{\circ}$ , с небольшой, но вполне заметной скоростью.

Существование этой реакции проявляется различными путями, наиболее характерно в изменении вращения плоскости поляризации, тщательно изученного Смитом (Smith).<sup>10</sup> Угол вращения свежеприготовленных растворов медленно меняется со временем, достигая зависящей от температуры конечной величины. Другой метод изучения этого явления применял Шредер (Schroeder)<sup>11</sup> к гидрозольм желатины и Арисц (Arisz)<sup>12</sup> — к ее глицерозольм. Они нашли, что вязкость является функцией предшествовавшей истории золя, т. е. функцией температуры, при которой сохранялся золь, и скорости достижения окончательной температуры.

Эта особенность желатины, повидимому, не имеет коллоидно-химического характера, а является реакцией, протекающей внутри молекул дисперсных частиц. Явление вращения подробно изучено у молекулярно-дисперсных систем,<sup>13</sup> например, у сахара; системы же с динамическими изомерами<sup>14</sup> вполне соответствуют системам, изученным Арисцем. Золи желатины — системы со специфическими особенностями, и было бы ошибкой считать их поведение характерным для лиофильных золь в общем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. См. W o . P a u l i , Kolloidchemie der Eisweisskörper (Dresden u. Leipzig, 1920), стр. 35 и сл.; книга переведена (2 изд. 1933 г.) ОНТИ, 1936 г.
2. I . L o e b , Die Eiweisskörper, Berlin (1924).
3. L . M i c h a e l i s , Die Wasserstoffionenkonzentration, 3 изд., 1923 г. (перевод). Bioch. Z. 19, 181 (1909); 47, 251 (1912).
4. L . M i c h a e l i s и сотрудники, Biochem. Z. 33, 456 (1911); 41, 402 (1912); 41, 373 (1912); 47, 260 (1912); 118, 144 (1921).
5. P . S ö r e n s e n , Erg. Physiol. 12, 503 (1912); Z. physiol. Ch. 103, 492 (1918); P . S ö r e n s e n , K . L i n d e r s t r ö m - L a n g u . E . L u n d , C . R . Lab. Carlsberg 17 (1927).
6. H . R . K r u y t a . H . J . C . T e n d e l o o , J. Phys. Chem. 29, 4303 (1925); H . K r u y t u . A . B o e l m a n , Koll. Beih. 35, 165 (1932).
7. W . A . H o f f m a n a . R . A . G o r t n e r , Coll. Symp. Monograph. II, 209 (1924—25).
8. H . L i e r . Диссертация (Utrecht, 1924); H . R . K r u y t u . L i e r , Koll. Beih. 28, 407 (1929).
9. N . M a r i n e s c o , J. chim. phys. 28, 51 (1931).
10. C . R . S m i t h , J. Am. Chem. Soc. 41, 135 (1919); J. Ind. Eng. Chem. 12, 878 (1920); см. также E . O . K r a e m e r a . J . R . F a n s e l o w , J. Phys. Chem. 29, 1169 (1925).
11. J . v . S c h r ö d e r , Z. physik. Chem. 45, 75 (1903).
12. L . A r i s z . Диссертация (Utrecht, 1914), Koll. Beih. 7, 1 (1915).
13. C . J . T a n r e t , Bull. Soc. chim. France (3) 13, 728 (1895); 15, 349 (1896).
14. См., например, А . Ф и н д л e й , Правило фаз и его применение, стр. 134. Гос. Научно-Техн. Изд-во, 1932.

## ГЛАВА 15

## Осмотические явления

**78. Осмотические явления у коллоидов.** Осмотическое давление занимает особое историческое место среди физико-химических величин: оно является отправным пунктом теории разбавленных растворов Вант-Гоффа. Сама по себе эта величина играет, повидимому, важную роль в биологических процессах, и хотя прямые измерения ее сравнительно немногочисленны, она имеет — законно или нет — известный исторический престиж, особенно у биологов.

Согласно теории разбавленных растворов, осмотическое давление принимается пропорциональным молекулярной концентрации. Если учесть связь осмотического давления с понижением температуры замерзания и повышением температуры кипения, то оказывается, что осмотическое давление позволяет тремя методами определять размеры молекул растворенного вещества.

Измерения понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения для коллоидов не дают никаких результатов. Осмотическое же давление коллоидов, в частности протеинов,

измерялось бесчисленное количество раз. На стр. 133 были указаны затруднения, которые при этом должны быть обойдены. Даже в случае истинных растворов недостаточно измерения одного только осмотического давления, чтобы прийти к выводам о числе и размерах осмотически активных частиц.

**79. Теория Доннана.** Поместим в осмометр такое вещество, как конгорот, распадающееся на ионы Na и конгорот; из них первый свободно проходит через перепонку из коллодия, второй же не может пройти. В 1911 г. Доннан (Donnan)<sup>1</sup> предложил теорию, объясняющую действие прибавленных электролитов на осмотическое давление, даже если эти электролиты сами свободно проходят через перепонку. В качестве примера Доннан берет водный раствор конгорота в присутствии хлористого натрия.

Обозначим буквой  $i$  концентрацию внутри осмометра и буквой  $o$  наружную концентрацию. Ионы не могут проходить через мембрану порознь, поэтому каждый  $\text{Na}^+$  должен передвигаться в паре с  $\text{Cl}^-$ ; в противном случае создались бы мощные электрические поля, мешающие диффузии.

Частота ударов, производимых ионами хлора и натрия одновременно на единицу площади перепонки внутри осмометра, зависит от произведения концентраций ионов, т. е.  $[\text{Na}^+]_i \cdot [\text{Cl}^-]_i$ . Та же величина для наружной стороны перепонки осмометра пропорциональна произведению  $[\text{Na}^+]_o \cdot [\text{Cl}^-]_o$ .

Когда количество пар ионов, проходящих в единицу времени в противоположных направлениях через мембрану, станет одинаковым — устанавливается равновесие:

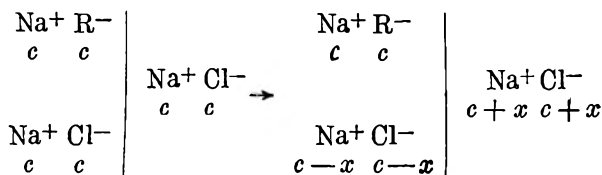
$$[\text{Na}^+]_i \times [\text{Cl}^-]_i = [\text{Na}^+]_o \times [\text{Cl}^-]_o \quad (1)$$

Из этого следует, что произведения концентраций ионов  $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$  внутри и снаружи осмометра должны быть равны. Но ионы  $\text{Na}^+$  внутри осмометра принадлежат, кроме соли, еще и конгорот, внося таким образом усложнение в равновесие  $\text{NaCl}$  по обе стороны мембраны.

Изобразим исходное состояние системы левой частью приводимой ниже схемы, где слева от вертикальной линии обозначена жидкость внутри осмометра, а справа — наружная жидкость. Конгорот обозначено как NaR. Предположим, что исходные концентрации одинаковы —  $c$ .

Исходное состояние

Состояние равновесия



Из уравнения (1) очевидно, что вначале внутри осмометра существует избыток ионов  $\text{Na}^+$ ; поэтому часть соли проходит наружу, и изменение концентрации обозначается через  $x$ . Конечное состояние изображено справа и дается следующим отношением, полученным из уравнения (1) подстановкой величин из правой части схемы:

$$(2c - x) \times (c - x) = (c + x)^2$$

или

$$2c^2 - 3cx + x^2 = c^2 + 2cx + x^2$$

откуда

$$x = \frac{1}{5}c$$

т. е. равновесие наступает тогда, когда концентрация хлористого натрия внутри становится равной  $\frac{4}{5}c$ , а снаружи  $\frac{6}{5}c$ .

При подсчете осмотически активных частиц оказывается, что внутри осмометра их  $3\frac{3}{5}cN$ , а снаружи —  $2\frac{2}{5}cN$  ( $N$  — число Авогадро).

Если не принимать во внимание приведенных рассуждений и считать, что присутствие соли не имеет никакого значения, так как она свободно проходит через перепонку, то мы получим для осмотического давления:

$$\pi = 2cRT$$

тогда как, по теории Доннана, совершенно очевидно, что осмотическое давление

$$\pi = \left(3\frac{3}{5} - 2\frac{2}{5}\right)cRT, \text{ т. е. } 1\frac{1}{5}cRT$$

Расчеты, основанные на теории Доннана, приводят к величинам осмотического давления на 40% меньше, чем при простом применении закона Вант-Гоффа.

Таблица 25

Начальные концентрации			Конечные концентрации		
$\text{NaR}_i$	Весь $\text{NaCl}$	Отношение $\frac{c_1}{c_2}$	% $\text{NaCl}_i$	Отношение $\text{NaCl}_o : \text{NaCl}_i$	Конечное $\frac{\pi_D}{\pi_H}$
0,01	1	0,01	49,7	1,01	0,50
0,1	1	0,1	47,6	1,1	0,52
1	2	0,5	40	1,5	0,60
1	1	1	33	2	0,67
1	0,1	10	8,3	11	0,92
1	0,01	100	1	99	0,99

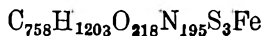




рому применимо уравнение (1) (стр. 185), хотя коллоидная мицелла никоим образом не является электролитом типа конгорот.

Леб (Loeb)<sup>2</sup> проделал многочисленные измерения осмотического давления для золя желатины и, применяя вывод, предложенный Проктором и Вильсоном,<sup>3</sup> сравнил полученные результаты с результатами вычислений по Доннани. Результаты его очень хорошо согласуются с теорией, так как он имел дело с только что упомянутым случаем. Леб совершенно ошибочно заключил, что его система принадлежит к типу конгорот, т. е. является истинно растворенным электролитом, один ион которого (желатина) не может пройти через перепонку. Возражения против такого взгляда были уже высказаны. Здесь же мы имеем право отрицать убедительность доказательств, основанных на осмотических измерениях, просто потому, что теория Доннана так же хорошо приложима к коллоидам, находящимся в адсорбционном равновесии с пептизирующим электролитом, как и к электролитам типа конгорот.<sup>4</sup>

**81. Измерения.** Из предыдущего следует, что измерения осмотического давления не имеют большого значения для определения размеров частицы. Неизбежное присутствие пептизирующих электролитов, вызывающее отклонение от закона Вант-Гоффа, лишает вычисления достоверности. Между тем не всегда возможно точно знать концентрацию этих электролитов, и поэтому нельзя воспользоваться теорией Доннана. Измерения Дюкло,<sup>5</sup> Бильца, Лилли (Biltz,<sup>6</sup> Lillie<sup>7</sup>) и др. не дают совершенно никаких данных для суждения о величине частицы. Методы, описанные в разд. 66, гораздо вернее приводят к величине частицы, чем осмотические измерения, как бы ни были важны эти последние для изучения молекулярно и ионно-дисперсных систем. Тем не менее, необходимо упомянуть один случай, привлечший внимание тем, что результаты, полученные различными методами, дали очевидное совпадение. Случай этот относится к гемоглобину. Лилли на основании осмотических измерений получил значение молекулярного веса = 16 000. Предполагаемая эмпирическая формула гемоглобина:

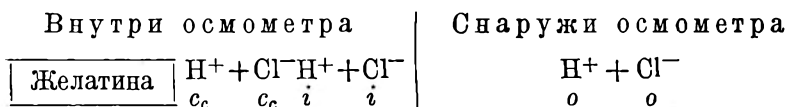


Предположив, что в молекулу входит только один атом железа, мы находим молекулярный вес равным 16 666. Предположив, что одна молекула гемоглобина поглощает одну молекулу СО, на основании измерения поглощенных количеств получаем молекулярный вес 16 721. Из константы диффузии получается цифра 20 000. Осмотические измерения Рофа (Roaf) дают более высокую цифру: 32 000.

Несмотря на то, что все эти цифры совпадают, хотя бы лишь в смысле порядка величин, автор склонен думать, что совпаде-

ние чисто случайное. Упомянутые выше химические факты так же хорошо объясняются и с адсорбционной точки зрения. Последнее объяснение более правдоподобно, чем основанное на стехиометрических отношениях молекулярно-дисперсных систем.

Различные исследователи (Паули, Леб и др.) нашли, что осмотическое давление протеинов, желатины и т. п. меньше всего в их изоэлектрической точке. Это становится понятным из предыдущего. Пусть мы имеем систему желатина + HCl с  $p_n = 4$ . Мы имеем частицу и двойной слой типа, представленного на рис. 93а, с двойным диффузным слоем ионов Cl<sup>-</sup>; часть из них свободно движется и участвует в осмотическом равновесии. Обозначим эту часть —  $\alpha$ , общую концентрацию —  $c$ . По достижении равновесия мы имеем следующее:



Согласно уравнению равновесия Доннана:

$$[H]_i \times \{[Cl]_i + \alpha c_c\} = [H]_o \times [Cl]_o$$

При  $\alpha c_c = 0$  свободная HCl должна находиться в равных концентрациях снаружи и внутри осмометра, и осмотическое давление, вызываемое одними мицеллами, практически должно быть равно нулю, что и имеет место в изоэлектрической точке (рис. 93б). Осмотическое давление падает, когда  $p_n$  возрастает по направлению к изоэлектрической точке. То же самое происходит при подходе к изоэлектрической точке со стороны высоких концентраций NaOH (см. рис. 93с); снова осмотическое давление достигает минимальной величины, практически — нуля, в момент отсутствия двойного слоя. Тогда уравнение имеет вид:  $[H]_i \times [Cl]_i = [H]_o \times [Cl]_o$  и указывает, что концентрации HCl внутри и снаружи равны  $[HCl]_i = [HCl]_o$  и осмотическое давление равно нулю.

**82. Потенциал мембраны.** В разделе 79 мы видели, что осмотическое равновесие устанавливается при неравномерном распределении электролитов между жидкостями, находящимися по обе стороны перепонки. В результате создается разность потенциалов между противоположными сторонами мембраны.

Представим себе осмометр, в котором установилось равновесие типа, описанного в разделе 79, с неодинаковым распределением хлор-иона между осмометром и наружной жидкостью. Вводя в осмометр и наружную жидкость по каломелевому электроду, мы получаем концентрационный элемент, состоящий из двух хлорных электродов, опущенных в растворы с различ-

ной концентрацией ионов хлора; поэтому к нему можно приложить формулу Нернста:

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{c_1}{c_2}$$

дающую величину разности потенциалов между противоположными сторонами мембраны. Можно рассчитать получаемые таким образом потенциалы. Очевидно, прибавляемые электролиты, изменяя концентрацию ионов, влияют на потенциалы мембраны.

Вильсон (Wilson), Леб и др. считают, что разность потенциалов между частицами желатины и интермицеллярной жидкостью принадлежит к типу мембранных потенциалов. В таком случае прибавленные электролиты изменяют потенциал, согласно уравнениям, приведенным в 79 разделе, и формуле Нернста. Эта мысль радикально отличается от изложенного в 13 главе, где подчеркивалась роль капиллярно-электрических процессов. Мы сталкиваемся здесь со смещением поперечной разности потенциалов  $\epsilon$  и тангенциальной разности потенциалов  $\zeta$ , о которых шла речь в 6 главе; мембранные потенциалы не могут дать оснований для объяснения электростабильности лиофильных коллоидов, что было недавно выяснено опытами самого Леба.<sup>8</sup>

**83. Аномальный осмос.** Неоднократно наблюдался переход жидкости через перегородку, разделяющую две жидкости, в направлении, обратном предполагаемому на основании осмотических соображений. В таких случаях «аномального осмоса» жидкость передвигается от раствора гипертонического к раствору гипотоническому. Можно было бы предположить, что мы имеем дело не со строго «полупроницаемой» мембраной; но ведь в большинстве случаев, с которыми имеют дело биологи, нельзя

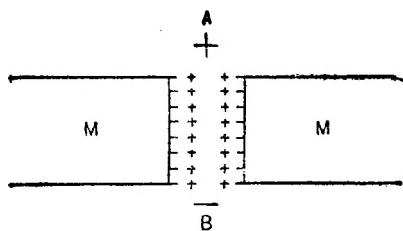


Рис. 99.

бывает с уверенностью сказать, что осмотические перепонки действительно полупроницаемы. Является вопрос: чем же обуславливаются эти обратные токи?

Пусть  $M$  (рис. 99) — перегородка, разделяющая две жидкости  $A$  и  $B$ . В перегородке имеются капиллярные ходы, один из которых изображен на рисунке. В случае разбавленных растворов электролитов в капилляре может установиться  $\zeta$  потенциал, если только через капилляр проходит замкнутый электрический ток. Для этого необходимо, чтобы мембрана не была изолятором. У мембраны в этом случае должна возникнуть электродвижущая сила концентрационной пары, о чем говорилось в предыдущем разделе. Если эта электродвижущая сила такова, что гиперто-

нический раствор *A* положителен по отношению к гипотоническому *B* и если перегородка заряжена отрицательно относительно жидкости в капилляре, то появляется электро-эндоосмотическое движение жидкости от гипертонического к гипотоническому раствору. Это явление называется аномальным осмосом.

В гл. 5 мы видели, что все капиллярно-электрические явления, в том числе и электроэндоосмос, исчезают при достаточном увеличении концентрации электролита. Однако, минимальные концентрации повышают  $\zeta$ -потенциал. То же заметил Леб<sup>9</sup> и для аномального осмоса; более того, концентрации, дающие максимум электроэндоосмоса, часто совпадают с максимумом аномального осмоса. С другой стороны, следы  $Al^{+++}$  иона, в очень малых концентрациях снимающего  $\zeta$  заряд, также прекращают аномальный осмос.

В литературе имеется много сильно различающихся между собою объяснений этого явления. В последние годы этот вопрос основательно изучил Шрейнемакерс.<sup>10</sup> Он пришел к заключению, что аномальный осмос вполне нормальное явление. В большинстве случаев движение жидкости от гипертонического к гипотоническому раствору надо рассматривать как нормальный равновесный процесс. Даже в тех случаях, когда процесс не равновесен, можно найти объяснение для него.<sup>11</sup>

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. G. Donnan, Z. Electrochem. **17**, 572 (1911); **99**, 1554 (1910).
2. Loeb Proteins and the Theory of Colloidal Behaviour, стр. 169 и сл.
3. H. R. Proctor, J. A. Wilson, J. Chem. Soc. **109**, 307 (1916).
4. Недавно Donnan сам выдвинул это возражение; см. Chemical Reviews **1**, 73 (1924); см. также H. Rinde, Phil. Mag. (7) **1**, 32 (1926).
5. См. Duclaux, Les colloides (1920); имеется русск. пер. «Коллоиды». Ленинград, НХТИ (1924).
6. W. Biltz, Z. physik. Chem. **68**, 357 (1909); **73**, 481 (1910); **77**, 91 (1911); **83**, 625 и 683 (1913); **91**, 705 (1916).
7. R. S. Lillie, J. Physiol. **20**, 127 (1908); см. также В. Могеа. Н. Е. Роаф, Biochem. J. **2**, 34 (1906).
8. J. Loeb, J. Gen. Physiol. **5**, 505 (1923); **6**, 307 (1924).]
9. Там же **2**, 255, 563, 659 (1920).
10. F. A. H. Schreinemakers, Proc. Roy. Acad. Amsterdam **27** и сл. тома, многочисленные статьи; см. также J. Gen. Physiol. **11**, 701 (1928); **12**, 555 (1929).
11. См. F. E. Bartell, Coll. Symp. **1**, 120 (1923).

## ГЛАВА 16

## Гели

**84. Желатинирование.** Явление желатинирования легко наблюдать на зольях желатины. Если, например, растворить 4 г желатины в 100 мл воды и затем охладить, то при комнатной температуре золь застывает в твердый гель. Желатинированием называется отвердевание всей системы, т. е. и дисперсионной среды и дисперсной фазы, в одну внешне однородную твердую массу.

Макроскопически именно это совместное отвердевание обеих фаз отличает желатинизацию от коагуляции, так как при коагуляции фазы эти разделяются (см. стр. 10).

Агар-агар при понижении температуры желатинируется подобным же образом.

Кроме желатинирования, вызванного изменением температуры, существует желатинирование, вызываемое прибавлением электролитов, например, у зольей окиси алюминия, двуокисей церия и кремния. Почти тотчас же по прибавлении достаточного количества электролита золи эти желатинируются.

Таблица 27

$Al_2O_3$ <sup>1</sup> положительно заряженный		$CeO_2$ <sup>2</sup> положительно заряженный		$SiO_2$ <sup>3</sup> отрицательно заряженный	
Электролит	Концентр., вызыв. желатинирование в миллимолях на литр	Электролит	Концентр., вызыв. желатинирование в миллимолях на литр	Электролит	Концентр., вызыв. желатинирование в миллимолях на литр
NaCl	77	NaBr	5	NaCl	100
CKCl	80	NaClO <sub>4</sub>	5	$\frac{1}{2}$ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,28	NaCl	3,5	BaCl <sub>2</sub>	15
K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,36	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,15		
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	0,10	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,16		
K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	0,08				

В табл. 27 приведены концентрации электролитов, вызывающие через определенное время желатинизацию этих трех зольей. Несмотря на то, что для разных зольей были приняты разные критерии желатинизации, таблица показывает, что количества электролитов зависят от валентности иона, заряженного противоположно золю. В этом отношении очевиден параллелизм между желатинированием и коагуляцией. Можно предположить, что желатинирование — это просто коагуляция сильно гидратированных частиц. В таком случае гель можно считать коагулятом,



содержащим между хлопьями много воды. На примере золя двуокиси церия ( $\text{CeO}_2$ ) выясняется, что желатинирование является особенностью лиофильных зольей. Золи двуокиси церия могут быть двух родов, <sup>4</sup> один из которых получается при диализе церий-аммоний-нитрата ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) и, судя по его вязкости, сильно гидратирован. Таблица 27 содержит данные по его желатинированию. При нагревании золя в течение некоторого времени до  $100^\circ$  его относительная вязкость понижается до единицы (при комн. температуре), и его лиофильный характер, видимо, исчезает. Прибавление электролитов вызывает уже не желатинирование, а обычную коагуляцию.

Возникает вопрос: не является ли желатинирование при понижении температуры точно так же процессом коагуляции, т. е. не является ли желатинирование во всех случаях осаждением гидратированных частиц? На этот вопрос ответил Бахманн (Bachmann), <sup>5</sup> изучавший процесс желатинирования при помощи ультрамикроскопа. Он готовил 2%-ный раствор



Рис. 100.

желатины и наблюдал его в ультрамикроскоп во время охлаждения. Вначале наблюдалась обычная для эмульсоидов картина, но дальше были замечены следующие явления:

1. Сперва наблюдалось рассеянное свечение и лишь немного отдельных частиц, повидимому, каких-то загрязнений.

2. Через три часа в световом конусе появилось мерцание, указывающее на появление видимых частиц.

3. Немного позже стали ясно видимы светлые, оживленно движущиеся субмикроны.

4. Постепенно броуновское движение частиц замедлялось, становилось все более и более вялым, очевидно вследствие увеличения размеров частиц.

5. Частицы стали настолько большими, что сохранилось лишь колебательное броуновское движение, поступательное же совсем прекратилось.

6. Все поле зрения покрылось слившимися неподвижными частицами. Желатинированный золь дает изображение, резко отличающееся от изображения скоагулировавших частиц (рис. 100).

Таким образом было показано, что видимая часть состоит из субмикронов и, возможно, отчасти из амикроскопических частиц.

Отраженный свет отчетливо поляризован; следовательно, можно сказать, что гель желатины образуется амикроскопическими частицами, соединяющимися в более крупные агрегаты, которые могут быть различимы в микроскоп (Бючли).

Наблюдения Бахманна говорят о том, что процесс желатинирования при охлаждении сопровождается соединением первичных

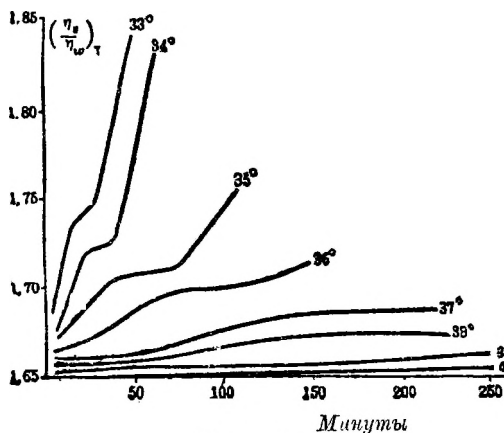


Рис. 101.

ных частиц в более крупные агрегаты, что совпадает с объяснениями, данными явлению желатинирования под действием электролитов. Однако, трудно представить себе, каким образом оба фактора устойчивости — заряд и гидратация — изменяются во время описанного Бахманном процесса.

Относительно первого фактора — гидратации — было найдено

экспериментально, что понижение температуры повышает и абсолютную ( $\eta_s$ ) и относительную вязкость ( $\frac{\eta_s}{\eta_0}$ ), следовательно, гидратация увеличивается с понижением температуры.

Процесс желатинирования исследовался главным образом путем наблюдения изменений вязкости во время перехода золя в гель. Как только при определенной температуре начинается желатинирование, сейчас же становится заметным постепенно возрастающее увеличение вязкости. Рис. 101 изображает кривые изменения вязкости во времени при различных температурах (для золя агар-агара). Выше 40° эти кривые идут практически параллельно оси абсцисс, на которой отложено время;

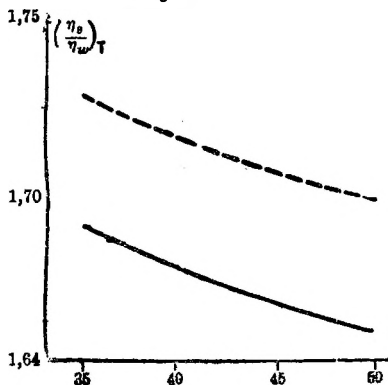


Рис. 102.

при более низких температурах отчетливо виден рост вязкости со временем. Нужно иметь в виду, однако, что вязкость может быть правильно измерена лишь в начальной стадии процесса,

так как, желатинируясь, золь перестает следовать закону Пуазейля (стр. 153).

Если золь агар-агара на несколько минут охладить ниже  $40^{\circ}$ , а затем снова поднять температуру выше  $40^{\circ}$ , то вязкость возрастает. Пунктирная линия рис. 102 изображает, как меняются свойства такого видоизмененного золя выше  $40^{\circ}$ . Видно, что в этом случае при желатинировании  $\eta$  остается все время увеличенной. Это становится понятным, если предположить, что активный объем вторичных частиц (подобно коасервации, стр. 170) больше, чем объем образовавших их первичных частиц. Здесь играют роль отклонения от сферической формы и включенная вода (схематически изображено на рис. 103). Запунктированная часть представляет окружающую частицы воду, а пунктирная линия активный (в смысле вязкости) объем. Нагревание золь агар-агара до  $100^{\circ}$  (они готовятся при этой температуре) вызывает раздробление до первичных частиц, как уже отмечалось для обратимых коллоидов (стр. 13).

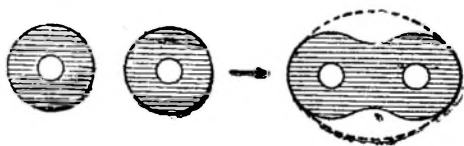


Рис. 103.

Постепенное увеличение вязкости при желатинировании привело к представлению о переходе золя в гель, как о непрерывном процессе. Такое представление является наивной интерпретацией результатов поверхностного наблюдения. Прежде всего к вязкости, как таковой, постепенно присоединяются и свойства эластичности. Гель обладает не только высокой вязкостью, но и эластичностью, которой нет у золя. Кроме того, исследованиями Бахманна установлено, что гель образуется путем аггломерации первичных частиц в сложные, так что даже с этой точки зрения процесс сложнее, чем казался вначале.

Процесс желатинирования можно рассматривать с совершенно иной точки зрения. Мы видели на рис. 102, что гидратация растет с падением температуры. Можно рассуждать следующим образом: желатинизация происходит тогда, когда частицы так сильно гидратированы, что не остается свободной воды для образования золя. Это утверждение также встречает непреодолимые возражения, так как оно означает, что при  $35^{\circ}$  в  $1/7\%$ -ном золе агар-агара вся вода является гидратной водой, т. е. что такой золь не может существовать ниже  $41^{\circ}$ .  $2/7\%$ -ный золь агар-агара не должен был бы существовать уже при  $41^{\circ}$ , тогда как опыт доказывает обратное. Между температурой желатинирования и концентрацией существует отдаленная зависимость, — настолько слабая, что ее нельзя принимать во внимание.

Единственным удовлетворительным объяснением желатинирования является уже намеченное: желатинирование — это аггломерация гидратированных частиц, удерживающих остав-

шуюся воду в капиллярных пространствах между ними. У золей типа гидрата окиси алюминия такая аггломерация, происходящая под действием электролитов, необратима; в случае же желатинирования под влиянием температуры происходит обратимый процесс. Говоря об обратимости желатинирования, надо отметить, однако, что температуры желатинирования и «плавления» никогда не совпадают. Например, 4%-ный золь желатины застывает при  $28^{\circ}$ , полученный же золь плавится только около  $31^{\circ}$ . Для агар-агара эти пределы еще шире: желатинирование происходит около  $40^{\circ}$ , плавление — около  $85^{\circ}$ .

Существует правдоподобная рабочая гипотеза относительно динамики коагуляции, предложенная Бунгенберг де Йонгом (Bungenberg de Jong)<sup>7</sup> и объясняющая ряд фактов (см. стр. 109—

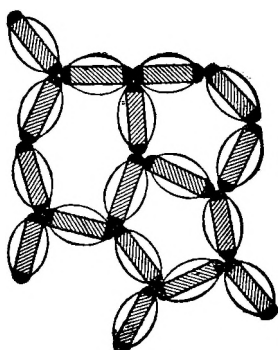


Рис. 104.

110). Ионг делает то допущение, что водный слой не расположен на поверхности частиц равномерно, а сосредоточивается в некоторых участках. Это положение изображено на рис. 104, где частицы представлены в виде палочек только для более ясного понимания основной идеи данной гипотезы, а не в силу предпочтения какой-либо особой формы. Сами частицы заштрихованы, за исключением гидрофобных участков, которые зачернены, тогда как водная оболочка оставлена белой. Желатинирование под влиянием электролитов состоит только в удалении заряда с гидрофобных

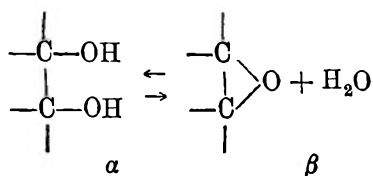
участков, благодаря чему происходит коагуляция того типа, который изображен на рис. 104; из него вытекает: 1) что частицы еще гидратированы и 2) что интермицеллярная жидкость заключена между ними.

Можно сделать еще и другое допущение, а именно, что частицы, защищенные только гидратацией, желатинируются тотчас же по удалении «центров гидратации» (зародышей гидратации). В качестве примера (из области индустрии) можно упомянуть вискозу; сама целлюлоза слишком слабо гидратирована, чтобы образовать стойкий золь в воде или в щелочи, \* но введение ксантогеновых радикалов создает группы ксантогената натрия, действующие как центры гидратации. В результате получается сильно щелочной, крайне вязкий золь вискозы. По мере хода процесса созревания вискозы ксантогеновые радикалы

\* Целлюлоза легко пептизируется только в растворах, сильно способствующих гидратации, а именно, в растворах, содержащих ионы, являющиеся крайними членами лиотропных рядов, таких, как раствор  $\text{NaI}$  или  $\text{LiCNS}$ .<sup>8</sup>

постепенно отщепляются, и в конце концов золь желатинируется. Это означает, что образовавшиеся после удаления ксантогеновых радикалов гидрофобные участки снова соединяются. Особенности золь вискозы и послужили исходной точкой гипотезы Ионга.

Остается еще один вопрос: что же происходит при желатинировании, которое вызывается понижением температуры? Мы видели, что уменьшение гидратации при понижении температуры невозможно. Так как происходит агрегация частиц, то, следовательно, должна возрасти вероятность сцепления гидрофобных участков. Поэтому можно предположить, что изменение температуры вызывает соответственное изменение в количестве гидрофобных участков, не влияя на гидратацию в целом. Возможно, что кое-где, в молекулах частицы, происходит обратимая реакция, хотя бы типа:



при чем спиртовые группы  $\alpha$ -модификации более гидрофильны, чем эфирные группы  $\beta$ -модификации. При понижении температуры молекулы на периферии, переходя из  $\alpha$  в  $\beta$ , приобретают участки с уменьшенной гидратацией, следовательно, с меньшим диффузным водным слоем и может быть с менее плотной оболочкой. В этих особых участках частицы будут соединяться (локализованная коасервация или коагуляция) и образовывать гель типа, представленного на рис. 104. Повышение температуры возобновляет предшествовавшее молекулярное состояние и восстанавливает золь. Тот факт, что температуры желатинирования и образования золя не совпадают (стр. 195), не удивителен, так как восстановление прежней молекулярной структуры не обязательно приводит к той же дисперсности, что и прежде. Возможно, что для этого требуется более сильное тепловое движение.

Изменение молекулярной конфигурации может вызвать появление вращающей способности, — но это отнюдь не обязательно. Вращение плоскости поляризации зольями желатины как-раз перед достижением температуры желатинирования (стр. 183) показывает, что в этом случае молекулярное изменение безусловно предшествует желатинизации. Следует еще рассмотреть, можно ли показать наличие внутримолекулярных изменений в других золях другими физико-химическими методами.

Бахманн выяснил еще один важный факт в отношении сильно разбавленных и потому не застывающих золь. Золь желатины  $1/4\%$ -ный не желатинируется при комнатной температуре. Ультрамикроскопически Бахманн проследил три первых стадии желати-



нирования и для этих золей. Процесс заканчивается образованием хлопьев, плавающих в окружающей жидкости. Этот факт находится в полном согласии с высказанными выше предположениями. Объем остающейся воды так велик, что полное сближение частиц затруднено, и тем самым исключается возможность удерживания воды в капиллярных пространствах. Поэтому надо иметь в виду, что процесс желатинирования может протекать без макроскопически видимого образования геля. Это уже подчеркивалось на стр. 154.

**85. Тиксотропия.** Недавно Фрейндлихом<sup>9</sup> и его учениками был изучен удивительный переход геля в золь сначала для желатинирования под влиянием электролитов, а затем и для температурного желатинирования. Концентрированный золь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  желатинируется после прибавления к нему электролитов; встряхивая гель, мы замечаем переход в жидкое состояние, но через некоторое время образовавшийся золь снова желатинируется. Многие другие золи, в роде золя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , после желатинирования дают то же явление, т. е. меняют свое состояние, если к ним прикоснуться. Этот процесс назван тиксотропией (от греческого *thixis* — трогать, касаться и *tropein* — меняться). Золи желатины ведут себя так же, но наблюдать это явление здесь труднее, чем в случае золя  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Мы уже видели, что гель образуется путем соединения частиц теми участками, для которых вероятность сцепления достаточно велика. На остальной же поверхности условия устойчивости остаются неизменными. Очевидно, механическое воздействие разрушает этот слабый контакт, а период покоя восстанавливает нормальную коагуляцию.

Особый характер этих тиксотропных явлений хорошо иллюстрируется следующим исследованием Фрейндлиха и Абрамсона.<sup>10</sup> Изучая катафорез микроскопически видимых частиц (цинка, кварца, кровяных шариков) в золях желатины до и после желатинирования, они нашли, как это ни странно, что скорость катафореза практически одинакова и в жидком золе и в твердом геле. Катафоретическое движение вызывает, повидимому, тиксотропное ослабление структуры геля, — частицы движутся как бы по узкому каналу золя, закрывающемуся после их прохождения.

**86. Классификация гелей.** В разд. 84 высказывались общие взгляды на структуру гелей, приложимые ко всем гелям, как бы были значительны их индивидуальные различия. Практически удобнее разделять гели на две группы: а) — эластичные (или набухающие); б) — неэластичные (ненабухающие). Явление набухания будет детально разобрано в разд. 89. Подвешенный в воде гель желатины присоединяет воду и заметно увеличивается в объеме. Вынутая из воды разбухшая желатина легко отдает воду и сморщивается. Не все гели обладают способностью изменять объем при потере или присоединении воды. Так, гель



кремневой кислоты при известных условиях, теряя или приобретая воду, не изменяется в объеме. Ненабухающий гель несколько проще набухающего. Поэтому при изучении структуры гелей мы сначала обратимся к простейшим случаям и рассмотрим классический гель кремнекислоты.

**87. Гель кремневой кислоты.** Этот гель был предметом многолетних исследований вследствие особых изменений его оптических свойств и упругости пара при оводнении и обезвоживании. Ван Беммелен провел ряд детально разработанных экспериментов над этим гелем,<sup>11</sup> а исследования новейшего времени, проведенные в лаборатории Зигмонди, помогли понять результаты ван Беммелена.

При коагуляции золя кремневой кислоты получается гель, содержащий во много раз больше молекул воды, чем кремнезема. Помещая такой гель в эксикатор с серной кислотой, наблюдают постепенное уменьшение отношения между количествами воды и кремнезема. Таблица 28 дает представление об изменениях внешнего вида геля в процессе дегидратации.

Таблица 28

Число молей воды на 1 моль $\text{SiO}_2$	Свойства гидрогеля
40—30	Гель настолько плотен, что его можно разрезать
20	Гель вполне твердый
12	Гель можно растереть в порошок
8	Гель слегка эластичен
6	Гель внешне совершенно сух

После дальнейшего уменьшения содержания воды (меньше 6 молей) исследование становится крайне интересным. Результаты ван Беммелена схематически изображены на рис. 105. Упругости пара воды, находящегося в равновесии с гелем, нанесены на оси ординат, отношение числа молекул воды к числу молекул кремнезема — на оси абсцисс. Диаграмма дана для  $15^\circ$ . Упругость водяного пара при  $15^\circ$  равна 12,7 мм, что изображается горизонтальной линией. Богатый водою гель находится в равновесии с водяным паром при давлении несколько меньшем 12,7 мм. С удалением воды давление пара падает по кривой  $WO$ . В точке  $O$ , так называемой первой точке перехода, происходит интересное явление. Прежде всего в этой точке прекращается уменьшение объема геля от удаления воды, и дальше объем геля остается постоянным; во-вторых, уменьшение упругости пара после точки  $O$  гораздо слабее, чем до нее; и наконец, вначале про-

зрачный гель постепенно становится мутным. Помутнение все увеличивается, пока гель не станет белым, как мел. После этого мутность начинает уменьшаться, и в точке  $O_1$ , второй точке перехода, гель снова становится совершенно прозрачным. Продолжая дегидратацию над все более концентрированной серной кислотой, мы следуем по кривой  $O_1O_2$ . Небольшие количества воды, остающиеся в точке  $O_2$ , удаляются лишь при прокаливании. Если обезвоженный гель снова оводнять, последовательно помещая его в эксикаторы с все более и более разбавленной кислотой, он снова проходит кривую  $O_2O_1$ , являющуюся таким образом обратимой. Однако, начиная от точки  $O_1$ , упругости паров образуют новую кривую  $O_1O_3$ ,

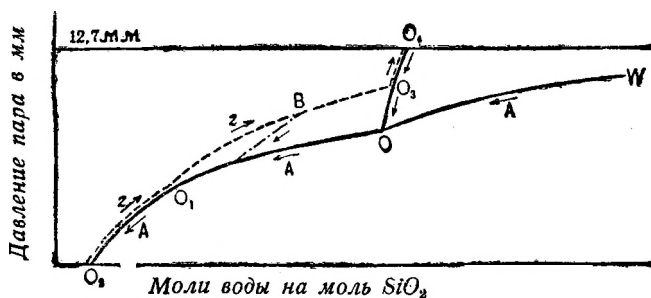


Рис. 105.

лежащую выше  $O_1O$ . Дальнейшее оводнение, начиная с  $O_3$ , вызывает резкое увеличение упругости пара, доходящее до максимума (в  $O_4$ ). Новое обезвоживание следует по кривой  $O_4O_3OO_1$ , а обратный путь обозначается  $O_1O_3O_4$ . Если повторное оводнение прервать в точке  $B$ , то обезвоживание пойдет по пути  $BA$ .

Таким образом упругость водяного пара геля  $SiO_2$  прodelывает странный цикл. Гидратация идет по одной серии кривых, обезвоживание же по другой, и лишь небольшой участок  $O_1O_2$  — обратим.

Честь объяснения этого явления принадлежит Зигмонди<sup>12</sup> и его ученикам, значительно расширившим наши знания о гелях. Они повторили опыты ван Беммелена в усовершенствованных приборах,<sup>13</sup> подтвердили большую часть его результатов и дали наблюдаемым фактам приводимое ниже объяснение.

Исследования Бахманна, рассмотренные в разд. 84, показывают, что гель состоит из амикроскопических и субмикроскопических частиц. Гель с одними лишь ультрамикроскопическими капиллярами может быть совершенно прозрачным, так как размеры капилляров меньше длины световой волны. Такая прерывистость может вызвать лишь эффект Тиндаля, действительно наблюдающийся в гелях. Предположения ван Бемме-

лена (и Бюкли) о м и к р о с к о п и ч е с к и видимой ячеистой структуре оказались ошибочными уже потому, что гели, будучи прерывной системой, тем не менее совершенно прозрачны.

Посмотрим, что происходит в первой точке перехода. До достижения этой точки капилляры заполнены водой, но в точке  $O$ , когда дегидратация уже не вызывает уменьшения объема, в капиллярах начинают образовываться пустоты. Вода, наполняющая капилляры, находится под большим капиллярным давлением. Образующиеся в результате удаления воды вакуоли при исследовании под микроскопом, оказывается, получаются сперва внутри геля: вода непрерывно всасывается капиллярами по направлению к поверхности, как это изображено схематически на рис. 106.<sup>14</sup> Вакуоли скоро достигают размеров микроскопической видимости; перерывы становятся больше длины световой волны, и гель становится мутным. При погружении такого геля в воду выделяются пузырьки газа, чем подтверждается происхождение мутности.



Рис. 106.

При дальнейшем обезвоживании капилляры все более опустошаются и во второй точке перехода оказываются целиком заполненными воздухом, сохраняя лишь адсорбированную стенками влагу. Снова получается система, прерывистое строение которой может быть обнаружено только у л ь т р а м и к р о с к о п и ч е с к и. Гель снова становится прозрачным. Разница между состоянием геля в точках  $O$  и  $O_1$  та, что в первом случае капилляры наполнены водой, во втором — воздухом. Обезвоживание дальше точки  $O_1$  удаляет адсорбированную воду. Этот процесс обратим, а отрезок  $O_1O_2$  имеет характер адсорбционной изотермы.

Перейдем к процессу оводнения. Начиная с  $O_2$ , происходит о б р а т и м ы й переход по адсорбционной изотерме. От  $O_2$  капилляры постепенно наполняются водой. Остается объяснить, почему теперь упругость пара б о л ь ш е, чем при обезвоживании. И еще один вопрос: почему упругость пара оводненного геля вообще ниже, чем у чистой воды? Зигмонди решил оба вопроса, исходя из одного и того же отправного пункта.

Как уже указывалось (стр. 17), маленькие капли имеют б о ́льшую упругость пара, чем крупные. Упругость пара кривой поверхности отличается от упругости пара плоской согласно следующей формуле:

$$\Delta p = \frac{d_D}{d_L - d_D} \cdot \sigma \frac{2}{R}$$

где  $\Delta p$  — разность упругостей пара кривой и плоской поверхностей,  $d_L$  и  $d_D$  — плотности жидкостей и пара,  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $R$  — радиус кривизны. Если  $R$  — положительно, упругость пара увеличивается, как, например, у капель; когда  $R$  — отрицательно, упругость пара уменьшается.

Это происходит при помещении жидкости в капилляр (рис. 107а).

Мы видели, что структура золя подобна губке с ультрамикроскопическими капиллярами. В капиллярах, расположенных на периферии, мениск вогнутый. Этой вогнутостью и объясняется то, что в примере, изображенном на рис. 105, упругость пара

меньше, чем 12,7 мм, хотя капилляры наполнены жидкостью.

В точке  $O$  гель достигает определенного объема. Между  $W$  и  $O$  гель все время находится под давлением: капиллярные силы выжимают воду из капилляра (рис. 107а), а стенки капилляров испытывают давление, направленное в противоположную сторону; сжатие геля продолжается от  $W$  до  $O$ , где гель принимает окончательную форму. Тогда ка-

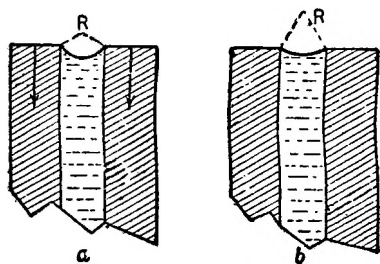


Рис. 107.

пилляры наполнены, и давление пара имеет даваемую уравнением величину. Вначале это давление почти не меняется, так как периферические капилляры остаются заполненными, а пустоты образуются в н у т р и геля. Этим объясняется незначительность наклона кривой влево от  $O$ .

П о в ы ш е н н а я упругость пара при повторном оводнении зависит от меньшей, чем при обезвоживании, кривизны мениска в капиллярах. Известно, что мениск жидкости, соприкасающийся с сухой стенкой, имеет меньшую кривизну, чем тогда, когда стенка предварительно смочена. Это положение приведено на рис. 107 б. Для мениска с большим радиусом кривизны — величина  $R$  увеличивается, и п о н и ж е н и е упругости пара становится меньше, т. е. давление пара больше, чем в первом случае. Как только достигается точка  $O_3$ , капиллярные промежутки оказываются заполненными до конца, дальнейшее прибавление воды ведет к образованию слоя ее вокруг геля. Упругость пара немедленно становится равной упругости пара плоской поверхности воды ( $O_4$ ).

Зигмонди с учениками вычислили величину радиуса  $R$  из понижения упругости пара. Если положение таково, как изображено на рис. 107, то вычисление непосредственно дает диаметр капилляров, равный  $2R$ . Для геля кремнекислоты диаметр приблизительно равен  $5\mu$ .

Андерсон (Anderson)<sup>15</sup> вычислил диаметр капилляров из упругости паров различных жидкостей, при чем им были получены следующие результаты:

$2R$ для воды	5,20 $\mu$
„ спирта	5,08 „
„ бензола	5,58 „

Такое прекрасное совпадение говорит в пользу теории Зигмонди<sup>16</sup>.

Зная, что диаметр капилляра золя кремнекислоты около 5  $\mu$ , можно вычислить капиллярное поднятие из формулы:

$$h = \frac{2\sigma}{d_L R}$$

Для воды величина  $h$  достигает нескольких километров, что и подтверждает наше предположение относительно громадной силы всасывания воды в капиллярные поры.

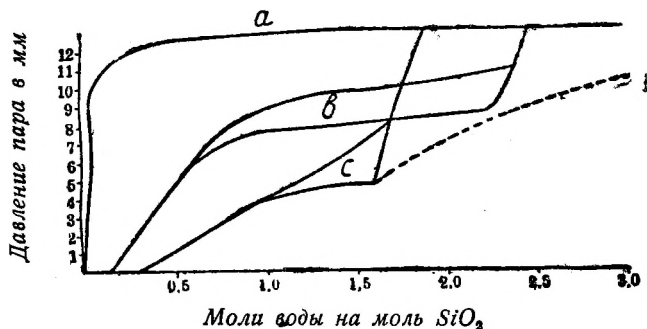


Рис. 108.

$a$  — гидрофан;  $b$  — возраста  $2\frac{1}{2}$  лет;  $c$  — свежий.

Изменения, изображенные на рис. 105, при употреблении состарившихся гелей кремнекислоты, были предметом интересных исследований. На рис. 108 указано направление происходящих изменений. Предельную величину дает кривая гидрофана (природная форма кремнезема). Очевидно, его капилляры постепенно исчезли, и кривая для старейшего геля почти совпадает с изобарой плоской водной поверхности. Причиной этого безусловно является нестойкость коллоидной структуры. Рентгенографические исследования показали, что свежеприготовленный гель кремнекислоты вряд ли кристалличен, но с течением времени постепенно появляется правильное расположение молекул  $\text{SiO}_2$ , группирующихся в кристаллическую решетку; капилляры и связанные с их существованием явления исчезают.

В данное время силикагель играет важную роль в качестве адсорбента (Патрик). Из предыдущего очевидно, что высушенный

силикагель обладает большой поверхностью — качеством, необходимым для адсорбента. Последнее время высушенный силикагель находит обширное применение для обесцвечивания.

**88. Гель желатины.** Этот гель отличается от геля кремнекислоты отсутствием состояния, отвечающего точке *O* на рис. 105. Это происходит в силу непрерывного сморщивания стенок капилляров геля желатины по мере удаления воды. В точке *O* стенки капилляров силикагеля тверды, у геля же желатины — гибки и эластичны. Причиной этой эластичности может быть присутствие воды не только в капиллярных трубках, но и в самих стенках капилляров. Надо отличать адсорбированную стенками воду от впитываемой порами (рис. 104). При расчете диаметра капилляров геля желатины по понижению упругости пара не получается постоянных значений; числа непрерывно уменьшаются. Кроме того, с различными жидкостями получаются разные цифры. Тем не менее, между опытами над упругостью пара гелей желатины и кремнекислоты есть сходство, только в первом случае явление усложняется сморщиванием стенок капилляров.<sup>17</sup>

Непрерывная деформация стенок геля желатины тесно связана с фактом увеличения объема многих гелей при впитывании ими воды. Это явление называется *набуханием*.

**89. Набухание.** Бывают случаи, когда высушенный гель, помещенный в закрытый сосуд и покрытый жидкостью, например, водой, интенсивно впитывает ее. Древний способ раскалывания древесных стволов и состоял в помещении в щели их сухого гороха и поливания его водой; набухающий горох с силой расщепляет дерево.

Процесс набухания характеризуется двумя особенностями: увеличением объема и давлением набухания.

В отношении первого необходимо уточнить наше определение. Под увеличением объема вообще подразумевается разность *суммарного* объема всех компонентов до и после процесса. Изменение объема, происходящее при растворении хлористого аммония, не является разностью объемов воды и раствора, а учитывается по отношению к объему раствора, с одной стороны, и сумме объемов сухой соли и воды — с другой; поэтому, судя по увеличению объема погруженного в воду геля, нельзя говорить о том, что процесс набухания происходит с увеличением объема. Надо сравнивать объемы набухшего геля и сухого геля + вода. Такое сравнение приводит к выводу об *уменьшении* объема при набухании. Этот факт совершенно очевиден: какова бы ни была природа набухания, во всяком случае вода с силой вбирается капиллярными пространствами, а как мы видели на стр. 17, увеличение поверхности вызывает сжатие дисперсной фазы.

Касаясь влияния давления на набухание, надо отличать два положения: первое — гель и жидкость сдавливаются *вместе*,



увеличение давления способствует, согласно теореме Вапт-Гоффа-Ле-Шателье, процессам, ведущим к уменьшению объема; следовательно, при таком **равномерном** давлении на всю систему набухание увеличивается. Однако, обычно изучается другой случай: давление набухшего геля измеряется таким образом, что сохраняется возможность свободного передвижения воды. Здесь мы имеем дело с **неравномерным** (для различных частей системы) давлением, и при таком одностороннем давлении процесс набухания будет задерживаться, так как объем геля увеличивается при набухании.

В последнем случае мы имеем равновесный процесс,<sup>18</sup> так как, применяя неравномерное одностороннее сдавливание набухшего геля, можно остановить дальнейшее набухание. Если прилагаемое давление меньше давления набухания, то набухание будет продолжаться до выравнивания обоих давлений. В случае же, если давление, производимое нагель, больше давления набухания, из геля выжимается вода, пока оба давления не сравняются.

Очевидно, малая впитывающая способность геля связана с большим давлением набухания, и наоборот, при малых давлениях удерживаются большие количества воды. Позняк (Poznjak)<sup>19</sup> изучил эти отношения с помощью прибора, схематически изображенного на рис. 109.

Пористый сосуд *A* прикреплен к стеклянной трубке *C* при помощи замазки *B*. Трубка накрыта колпаком *D* и соединена с градуированным капилляром *E*. Поэтому капилляру в *C* может передаваться давление, производимое сжатым газом из баллона *F*. Давление газа измеряется манометром *M*.

Позняк исследовал набухание сырого каучука (*Para rubber*) в различных органических жидкостях. Для этого он помещал маленький каучуковый кружок в трубку *C*, где кружок этот падал на пористое дно. В трубку вливалась ртуть до тех пор, пока трубка и отчасти отходящий от нее капилляр не наполнились ртутью. Пористый цилиндр помещался в стакан с органической жидкостью. Набухание каучукового кружка, вызываемое проходившей через пористый сосуд жидкостью, отмечалось путем наблюдения перемещения ртути в капилляре *E*. Кроме того, можно было определить давление газа, препятствовавшее дви-

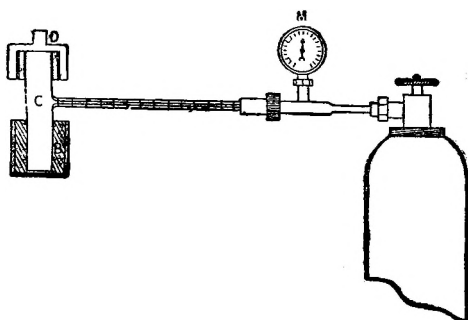


Рис. 109.

жению ртути, и таким образом найти давления, соответствующие различным степеням набухания.

Результаты, полученные Позняком, воспроизведены графически на рис. 110. Абсциссы обозначают количества поглощенной каучуком жидкости, выраженной в виде отношения числа грамм жидкости (поглощенной) к числу грамм каучука. Ордината представляет собою соответственные давления набухания в миллиметрах ртутного столба. Различные кривые относятся к различным жидкостям.

Тщательное рассмотрение любой из этих кривых подтверждает положение Позняка относительно зависимости между количеством поглощенной жидкости и давлением набухания. Для хлористого этилена давление достигает 7 атм, при содержании в каучуке поглощенной жидкости в количестве в полтора раза большем, чем вес самого каучука. Позняк не мог распространить свои опыты на более высокие давления, так как их не выдерживал пористый сосуд. Общий ход кривых ясно показывает огромное давление набухания для начальных порций поглощаемой жидкости.

Другое, что поражает при изучении рис. 110, — это практически параллельный ход кривых; следовательно, в поведении этих разнообразных органических жидкостей при набухании нет ничего специфического. Фрейндлих указал, что к процессу применимо следующее эмпирическое уравнение:

$$P = P_1 c^k \text{ или } \log P = \log P_1 + k \log c$$

где  $P$  — давление набухания,  $c$  — концентрация каучука в набухшем геле,  $P_1$  — величина  $P$  при  $c = 1$ , а  $k$  — константа. Все логарифмические кривые оказываются параллельными друг другу прямыми линиями, так как величина  $k$  одинакова для всех. Оказывается что величина  $k$  для разных гелей колеблется в незначительной степени. В то время как для каучука и ряда органических жидкостей  $k$  меняется в пределах от 2,5 до 3,3, для системы желатина + вода Позняк нашел величину 3,1.

Природа процесса набухания до сих пор достоверно не выяснена.<sup>20</sup> Тем не менее, изложенные в предыдущих разделах факты заставляют предполагать, что набухание первоначально вызывается капиллярным всасыванием (стр. 201). Это всасывание может, как мы видели, создавать давления в несколько километров водяного столба. Для эластичных гелей, — таких, как желатина, всасывание вызывает боковое давление на стенки сосудов. Стенки раздаются и в то же время вбирают жидкость. Чем уже поры, тем больше капиллярное давление, тем более выражено давление набухания.

Катц (Katz)<sup>21</sup> изучил рентгенографически изменение элементарного куба в набухающих волокнах. Из его исследований выте-

кает, что эта единица (размеры куба) не меняется, но что элементарные кубы отодвигаются друг от друга, — это вполне совпадает с предложенным выше объяснением.

Процесс набухания чаще изучался при обычном равномерном давлении на всю систему, а не так, как это делал Позняк.

Многие гели набухают только до известного предела, так называемого максимума набухания; другие же набухают бесконечно, пока вся система не становится жидкой (например, гуммиарабик).

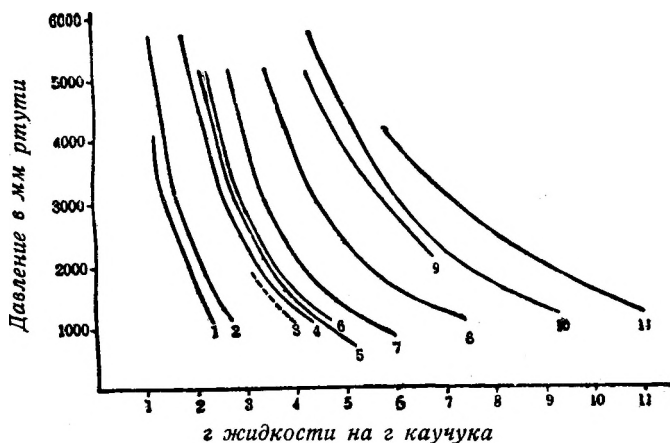


Рис. 110.

- |                     |                               |
|---------------------|-------------------------------|
| 1. Эфир             | 7. Тioфен                     |
| 2. Этилен хлористый | 8. Ацетилен двуххлористый     |
| 3. Кумол            | 9. Ацетилен четыреххлористый  |
| 4. Цимол            | 10. Хлороформ                 |
| 5. Бензол           | 11. Углерод четыреххлористый. |
| 6. Толуол           |                               |

Максимум набухания оказывается крайним пределом, до которого может быть растянут остов геля, — пределом, зависящим конечно от температуры. Гель желатины при набухании, казалось, обнаруживает стремление к пределу; но тщательные исследования Арисца<sup>22</sup> показали, что набухание желатины, представленное в виде функции от времени, не может быть выражено кривой, имеющей горизонтальную часть, как на рис. 111, а идет по пунктирной линии. Оказывается, что существует тенденция к набуханию только до известного максимума, но какой-то другой процесс создает видимую бесконечность набухания. Надо учитывать: 1) капиллярное давление воды, проникающей в интермицеллярные пространства, и 2) предел эластичности скелета геля, в особенности в гидрофобных участках (рис. 104). В том случае, когда эластичность мала, набухание ведет к раз-

жижению (гумми-арабик); при большей эластичности достигается состояние равновесия (максимум набухания), тогда как при очень больших (но в конце концов уменьшающихся) величинах предела эластичности получается набухание, характерное для геля желатины (рис. 111).

Большинство исследований набухания производилось путем погружения пластинок разных веществ, — таких, как желатина,

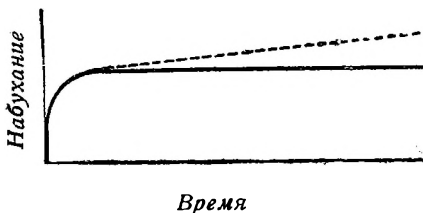


Рис. 111.

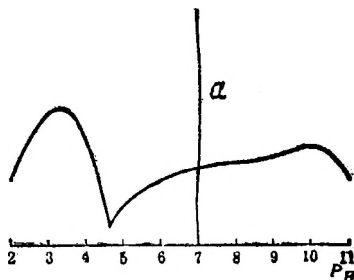
в различные жидкости и определения увеличения их веса через определенные промежутки времени. Такие опыты проведены Гофмейстером, <sup>23</sup> Во. Оствальдом <sup>24</sup> и др.

Наиболее широко изучалось влияние водных растворов электролитов на набухание. Леб <sup>25</sup> проделал ряд

тщательных опытов над влиянием концентрации водородных ионов на набухание желатины.

Имея дело с этими исследованиями, мы должны различать два разных метода. Часть исследователей изучала действие прибавленной кислоты, подвешивая пластинку клея, являющуюся гелем состава: клей + чистая вода, в растворы разной концентрации. Другие предварительно вводили кислоту в гель, а затем давали ему набухать в воде или в растворе кислоты.

Леб применял последний метод и получил результаты, изображенные графически на рис. 112. Минимум набухания находится в изоэлектрической точке (см. стр. 177), и увеличение и уменьшение концентрации водородных ионов благоприятствуют набуханию. По мысли

Рис. 112. *a* — набухание.

Вильсона, Леб пытался объяснить это явление на основе равновесия Доннана, рассматривая жидкость, содержащуюся в геле, как находящуюся в осмометре, а жидкость, в которой происходит набухание, как наружную. Этим путем ему удалось получить полуколичественное совпадение между теорией и опытными данными.

Гофмейстер и Оствальд, пользуясь первым методом, обнаружили сравнительно сложное действие нейтральных солей на набухание. Можно утверждать вообще, на основании опытов, что порядок, в каком соли влияют на набухание, указывается ли о-

тропными рядами катионов и анионов; а именно, если  $\text{CNS}$ -ион сильно способствует набуханию, то ион  $\text{SO}_4$  в сильной степени его задерживает. Поэтому лиотропные ряды называются также рядами Гофмейстера. Леб рассматривает все явления как результат влияния солей на концентрацию водородных ионов. Не отрицая этого влияния, автор хотел бы подчеркнуть специфическое действие ионных рядов как в этом, так и других случаях (стр. 165 и 213). По его мнению, одно изменение концентрации водородных ионов вряд ли может объяснить явление.

**90. Синерезис.** Явление, обратное набуханию, обычно называется синерезисом. Оно заключается в отделении воды от геля. Когда застывает золь желатины, получается твердая масса геля, сжимающаяся при стоянии и выделяющая из себя жидкость. Количество жидкости увеличивается по мере сжатия геля. Это явление наблюдается и у набухших пластинок желатины, на поверхности которых появляются маленькие капли. В некоторых случаях желатинирования под влиянием электролитов явление синерезиса прямо поразительно. Прибавление электролита к золю  $\text{CeO}_2$  ведет к образованию куска геля, заполняющего весь сосуд. Вскорегель сжимается, и через несколько дней остается лишь маленький кусочек геля в окружающей его жидкости.<sup>26</sup> То же самое случается с желатинировавшейся вискозой.

В упомянутых случаях, вероятно, происходит следующее: желатинирование, как уже объяснялось (стр. 193), — это коагуляция сильно гидратированных частиц, образующих слитную массу геля. Коагуляция может быть и не полной и может явиться только первым звеном в цепи последовательных изменений. Фрейндлих и Шухт (Schuch),<sup>27</sup> а также Гаазе (Haase)<sup>28</sup> показали, что величина частиц скоагулировавших суспензидов непрерывно возрастает. То же самое, повидимому, имеет место и для золя  $\text{CeO}_2$ . Вода, удаляющаяся из пор геля, и есть вода синерезиса. Аналогичное постепенное возрастание размеров частиц может происходить у геля агар-агара. Здесь также явление синерезиса вызывается выталкиванием воды из пор. Это хорошо иллюстрируется рис. 104 (стр. 196). В случае, если частица имеет несколько гидрофобных участков, что весьма возможно (для простоты на каждой частице изображено только по два участка), они постепенно будут сцепляться, вызывая сжатие геля и выталкивание воды из пор.

**91. Оптические свойства гелей.** В предыдущих разделах были сделаны некоторые указания на оптические свойства гелей, поскольку это касалось прозрачности и эффекта Тиндаля (см. стр. 113, 114, 193 и 200). Существует, однако, особенность, много изучавшаяся и заслуживающая отдельного обсуждения, а именно: появляющееся при известных условиях двойное лучепреломление.

Было указано, что золя  $V_2O_5$  проявляет двойное лучепреломление (стр. 125), незаметное, однако, до тех пор, пока частицы размещены беспорядочно. Ориентировка частиц в параллельные ряды тотчас вызывает двойное лучепреломление. Это явление надо приписать «индивидуальному или собственному двойному лучепреломлению» частиц, составляющих золь.

Кусок стеклянной пластинки, изогнутой в одну сторону, становится двупреломляющим; то же относится и к волокнистой глине, которая не состоит из двупреломляющих частиц, но содержит асимметричные частицы. Они могут получить ориентировку в одном направлении, и это обуславливает двойное лучепреломление. Амброн<sup>29</sup> нашел, что это двойное лучепреломление зависит от разности между показателями преломления частичек и окружающей среды. Следовательно, это так называемое «двойное лучепреломление положения» можно исключить, выбрав для частиц среду с близким по величине показателем преломления.

Изучая двойное лучепреломление гелей, мы замечаем, что односторонняя деформация гелей желатины или целлоидина вызывает двойное лучепреломление. Мыслимы оба вышеупомянутых типа двойного лучепреломления. Возможно, что изгибание создает силовые линии, вдоль которых ориентируются палочкообразные частицы так, как это происходит в золе  $V_2O_5$ . Вторая возможность — сами частицы золя обладают способностью к двойному лучепреломлению.

Замечательное исследование в этой области произвел Амброн.<sup>30</sup> Кусочки вишневого клея в форме кубиков становились двупреломляющими при сжатии, но со временем это двойное преломление постепенно меняется, хотя давление остается тем же самым.

Это указывает на медленное перемещение частиц, и отсюда можно сделать вывод о наличии обоих явлений: и индивидуального двойного лучепреломления и двойного лучепреломления положения. С прекращением давления оба эти преломления последовательно исчезают.

Исчерпывающее исследование Вэхтлера (Wächtler)<sup>31</sup> показало, что и в золе целлоидина играет роль двойное лучепреломление двух типов. Это было доказано погружением геля в жидкости с постепенно возрастающими показателями преломления.

Рентгенографическими исследованиями<sup>32</sup> установлен факт кристаллической структуры многих гелей, так что предположение о существовании индивидуального двупреломления имеет прочное обоснование.

Было, например, найдено, что каучук дает рентгенограмму с одними только так называемыми аморфными кольцами. Растягивание геля каучука вызывает появление рентгенограммы из



линий и точек, характерной для ориентированных кристаллических образований.<sup>33</sup> Золь желатины дает то же явление.<sup>34</sup> Интерференционные спектрограммы, даваемые набухающими гелями, как будто бы родственны спектрограммам, получаемым для гелей, ориентация которых вызвана натяжением.<sup>35</sup>

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. G a n n, Koll. Beih. 8, 64 (1916).
2. H. R. K r u y t et Miss J. E. M. van der M a d e, Rec. Trav. Chim. 42, 277 (1923).
3. H. R. K r u y t et J. P o s t m a, ibid. 44, 765 (1925).
4. A. F e r n a u u. W o. P a u l i. Koll. Z. 20, 20 (1917); H. R. K r u y t et Miss J. E. M. van der M a d e, Rec. Trav. Chim. 42, 277 (1923).
5. W. B a c h m a n n, Z. anorg. Chem. 73, 125 (1912).
6. H. G. B u n g e n b e r g d e J o n g, Диссертация. Utrecht (1921).
7. H. G. B u n g e n b e r g d e J o n g, Z. physik. Chem. 130, 205 (1927).
8. P. P. v o n W e i m a r n, Koll. Z. 11, 41 (1912).
9. Прекрасная сводка с полными указаниями литературы дана Ф р e y n d l i c h o m в Koll. Z. 46, 289 (1928).
10. H. F r e u n d l i c h u. H. A. A b r a m s o n, Z. physik. Chem. 128, 25 (1927); 133, 51 (1928); W. H e l l e r, Koll. Z. 50, 125 (1930).
11. Суммировано у J. M. v a n B e m m e l e n, «Die Absorption» (Dresden, 1910). О силикагеле см. стр. 196 и сл. См. также Z. anorg. Chem. 13, 234 (1896).
12. Z. anorg. Chem. 71, 356 (1911).
13. J. S. A n d e r s o n, Z. physik. Chem. 88, 491 (1914).
14. Взято из Kolloidchemie, Z s i g m o n d y, 3 изд., стр. 220.
15. Z. physik. Chem. 88, 491 (1914).
16. Данные для самых крупных капилляров; это не те числа, которые дает A n d e r s o n, а данные, полученные Z s i g m o n d y с помощью более точного способа вычисления (см. Z s i g m o n d y, Kolloidchemie, 3 изд., стр. 229).
17. W. B a c h m a n n, Z. anorg. Chem. 100, 1 (1917).
18. Более общее обсуждение этих разнообразных вопросов у H. W. B a k h u i s R o o z e b o o m, Die heterogenen Gleichgewichte I, стр. 213 и сл. (Brunswick, 1901), или J. J o h n s t o n u. L. H. A d a m s, Z. anorg. Chem. 80, 281 (1913).
19. G. P o s n j a k, Koll. Beih. 3, 417 (1912).
20. Сводка различных теорий набухания см. у F. E. B a r t e l l and L. B. S i m s, J. Am. Chem. Soc. 44, 289 (1922).
21. J. R. K a t z, Ergebnisse exakt. Naturw. 3, 316 (1924). Biochem. Z. 257, 385, 397 (1933); 259, 233 (1933); 261, 45, 47, 433 (1933); 262, 272, 355 [1933]; 263, 223, 241 (1933); 271, 54 (1934).
22. L. A r i s z. Koll. Beih. 7, 1 (1915); в особенности стр. 52.
23. F. H o f m e i s t e r, Arch. Pathol. Pharmacol. 28, 210 (1891).
24. W o. O s t w a l d, Pflüg. Archiv. 108, 563 (1905); 111, 581 (1906).
25. J. L o e b. Proteins and the Theorie of Colloids, стр. 76 (New York, 1922).
26. H. R. K r u y t et Miss J. E. M. van der M a d e, Rec. Trav. Chim. 42, 277 (1923).
27. H. F r e u n d l i c h u. H. S c h u c h t, Z. physik. Chem. 85, 660 (1913).
28. H. F r e u n d l i c h u. E. H a a s e, Z. physik. Chem. 89, 417 (1915).

29. Н. А m b r o n n, Koll. Z. **6**, 222 (1910); см. также W. К r a u s e, Koll. Beih. **21**, 282 (1926).
30. Н. А m b r o n n, Ber. deutsch. botan. Ges. **7**, 403 (1889).
31. М. W ä c h t l e r, Koll. Beih. **20**, 157 (1925); см. также А. F r e y, *ibid.*, стр. 209 и Н. N e u b e r t, *ibid.*, стр. 244.
32. Исследования R. O. H e r z o g'а и его сотрудников; см., например, Naturwissenschaften, **9**, 320 (1921); Koll. Z. **37**, 355 (1925); J. R. K a t z, Ergebnisse exakt. Naturw. **3**, 316 (1924).
33. J. R. K a t z, Koll. Z. **36**, 300 (1925).
34. J. R. K a t z u. O. G e r n g r o s s, Koll. Z. **39**, 480 (1926).
35. См. J. R. K a t z в «Die Chemie der Zellulose» К. H e s s'а (Leipzig, 1928).

## ЧАСТЬ IV

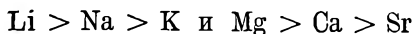
### ОСОБЫЕ СЛУЧАИ

#### ГЛАВА 17

### Особые коллоидные системы

**92. Системы, промежуточные между суспензоидами и эмульсоидами.** До сих пор мы резко отличали лиофильные золи от лиофобных. В действительности мы конечно часто встречаем золи, которые не могут быть отнесены полностью ни к одному из этих типов. Тем не менее, мы поступили правильно, проведя сперва теоретическое разграничение между различными коллоидными системами, чтобы затем сравнить более сложную действительность с этими предельными случаями.

Пока мы допускали, что заряд является мерой устойчивости суспензоеидов, в случае же эмульсоеидов — определяющими устойчивостью факторами являются и заряд и гидратация. Если бы это было так, то коагуляция суспензоеидов зависела бы исключительно от валентности противоположно заряженных ионов и не зависела бы от их положения в лиотропных рядах. Последнее оказывало бы влияние только на эмульсоеиды. Внимательное изучение табл. 8 (стр. 63), где даны концентрации коагуляции для типичного золя  $As_2S_3$ , показывает, что хотя предельные величины несомненно, в первую очередь, зависят от разряда катионов, тем не менее, существуют несомненные доказательства в пользу слабого лиотропного эффекта. Порядок концентраций для ряда катионов одинаковой валентности таков:



Лиотропный эффект, отчетливо заметный в табл. 8, еще сильнее выступает в случае некоторых других зоей. В следующей таблице даны первые концентрации коагуляции, т. е. концентрации электролита, вызывающие первое помутнение, для зоей  $Mo_2O_5$  и  $V_2O_5$ .<sup>1</sup> Хотя значение валентности катиона и проявляется (оба золя заряжены отрицательно), однако влияние лиотропных рядов оказывается определенно выраженным. Вспомнив, что эти золи дают студенистые осадки и что золь  $V_2O_5$  легко образует гель, очень похожий на гель  $Al_2O_3$ , мы склонны связать эти явления с гидратацией частиц и считать эти золи переходными между

суспензоидами и эмульсоидами. Доказательством в пользу этого предположения может служить недавнее исследование, показавшее, что прибавление спирта к золю сильно понижает влияние лиотропных рядов на концентрацию коагуляции.<sup>2</sup> Следовательно, ослабление гидратации уменьшает и лиотропное влияние.

Автор не считает, однако, это удовлетворительным решением вопроса. Если бы причиной была только дегидратация, можно было бы ожидать, что сильно гидратированный ион лития явится лучшим коагулятором, чем слегка гидратированный ион калия. На самом деле имеет место как-раз обратное. На стр. 166 лиотропное действие приписывалось двум факторам: гидратации самих ионов и изменению молекулярного состояния воды.

Таблица 29

Первые концентрации коагуляции

Электролит	Золь $\text{Mo}_2\text{O}_5$	Золь $\text{V}_2\text{O}_5$
$\frac{1}{2} \text{Li}_2\text{SO}_4$	500	—
$\text{LiCl}$	—	130
$\text{NaCl}$	60	50
$\text{KCl}$	12	17
$\text{RbCl}$	5	7,7
$\text{CsCl}$	2,6	—
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1,8	0,56
$\text{CaCl}_2$	0,77	0,25
$\text{SrCl}_2$	0,61	0,28
$\text{BaCl}_2$	0,19	0,23
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0,22	0,013
$\frac{1}{2} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,14	0,005

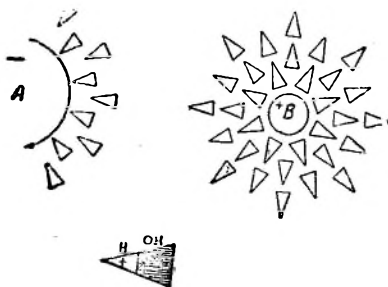
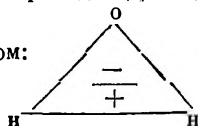


Рис. 113.

A — коллоидные частицы;  
B — ионы лития.

Позднейшие исследования и недавно выдвинутые теории связали лиотропное влияние с третьим действующим фактором. Молекулы воды, испытывающие влияние иона и являющиеся как бы гидратной водой этого иона, вероятно, полярно ориентированы, наподобие того, как это схематически изображено на рис. 113. Молекулы воды представлены в виде треугольников с ионом водорода в вершине и ионом OH, образующим основание.\*

\* Треугольная модель молекулы воды, к которой приходит Дебай, может быть схематично изображена следующим образом:



положительный конец диполя расположен в области водородных атомов, отрицательный — в области кислородного атома. Соответственно этой модели требуется иное расположение треугольников на схемах явления гидратации.

Прим. ред.

Диполи воды ориентируются вокруг катиона так, что отрицательная часть молекулы воды повернута к иону, а положительная — от него. Сильно гидратированный ион лития вызывает хорошо выраженную ориентацию. Отрицательно заряженная коллоидная частица также ориентирует окружающие молекулы воды, но в обратном направлении. Рис. 113 показывает, что гидратация хорошо адсорбирующего иона Li благоприятствует гидратации отрицательной частицы; прибавление иона лития увеличивает гидратацию частицы, и критический потенциал, при котором имеет место коагуляция, будет ниже для LiCl, чем для KCl. Следовательно, наивысшую концентрацию коагуляции имеет LiCl, и получается такой ряд:  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ . Порядок ионов обратен тому, какой имел бы место, если бы высаливание играло какую-нибудь роль.

Таблица 30

Концентрации коагуляции  
золя S по Одену

Электролит	Концентрация коагуляции
LiCl	750
NaCl	190
KCl	85
RbCl	80
CsCl	95 *
MgCl <sub>2</sub>	1,5
CaCl <sub>2</sub>	1,5
BaCl <sub>2</sub>	1,5
CeCl <sub>3</sub>	0,06

Лиотропное действие не сводится, вероятно, просто к гидратации, а это — гидратация, сопровождающаяся ориентировкой диполей воды. Этим сразу объясняется почему в случае протеинов лиотропные ряды приобретают обратный порядок при перемене положительного заряда частицы на отрицательный.<sup>3</sup>

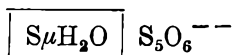
Здесь также порядок лиотропных явлений определяется сходством или различием в ориентировке молекул гидратирующей воды.

Другой пример того же типа, что и приведенные выше золи окисей, — это золь серы. Его концентрации коагуляции представлены в табл. 30. Мы снова замечаем, что существует несомненный лиотропный эффект, по крайней мере для одновалентных катионов, хотя золь заряжен отрицательно.

Однако, к этому типу принадлежат не все золи серы; есть золи, приготовленные из SO<sub>2</sub> и сероводорода или из тиосульфата и кислоты; с другой стороны, существуют золи, приготовленные растворением серы в спирту и вливанием этого раствора в воду. Золи, упомянутые первыми, объединены под названием зольей Одена (Oden) и ведут себя так, как показывает табл. 30. Другой вид зольей, приготовленных по Веймарну (стр. 141), имеет нормальный суспензоидный характер. Фрейндлих и Шольц<sup>4</sup> нашли, что двойной слой зольей Одена образован пентатионовой кисло-

\* Неясно, почему величины для Cs несколько высоки.

той (стр. 96). Эта кислота получается при реакциях, ведущих к получению золей серы, — в качестве либо побочного, либо промежуточного продукта. Особенности золей Одена, повидимому, обусловлены именно этой политионовой кислотой, находящейся в тесном родстве с частицами серы, благодаря содержанию серы в ней самой. Она сильно гидрофильна и сообщает золю ясно выраженную способность к гидратации. Существование гидратации окончательно доказано измерениями вязкости.<sup>5</sup> Далее, золи Одена имеют большое содержание аморфной серы  $S_{\mu}$ .<sup>6</sup> Золь же, приготовленный по методу Веймарна, содержит преимущественно кристаллическую серу,  $S_2$ . Изображая структуру золей Одена по способу, изложенному на стр. 94, получаем следующее:



Очевидно, здесь мы снова встречаемся с зависимостью между гидратацией золя и влиянием лиотропных рядов на концентрации коагуляции. Разбираемые золи характеризуются более или менее обратимой коагуляцией. Золь Одена в сильной степени обладает этим свойством. Прибавление к золю электролита вызывает коагуляцию. Достаточно последующего разбавления водой, чтобы растворить осадок. Оден пользовался этим для очистки своих золей. Найдя, что концентрация коагуляции является функцией величины частицы, он с помощью фракционированного осаждения смог разделить свои золи на фракции с определенной величиной частиц.

Золи  $Mo_2O_5$  и  $V_2O_5$  также обратимы в том смысле, что полученный центрифугированием осадок можно растворить после одного или нескольких промываний.<sup>1</sup> Эта повторная пептизация лучше всего происходит в том случае, если золь был скоагулирован небольшим избытком одновалентного катиона с малой коагулирующей способностью. Если осаждение происходит в присутствии большого избытка электролита или от прибавления многовалентных катионов, то повторная пептизация наступает только после продолжительной обработки водою, а иногда и вовсе не наступает. То же самое относится и к сере, где вызывающие коагуляцию электролиты сильно задерживают восстановление золя.<sup>5</sup>

Мы, естественно, ищем связи между обратимостью и гидратацией. Последняя является, как мы видим, фактором устойчивости, но сама по себе еще устойчивости не обеспечивает. Необходим еще небольшой заряд. Кроме того, гидратация мешает окончательному уничтожению первичных частиц, так что промывание осадка вскоре после осаждения повышает заряд еще не скоагулированных частиц и тем делает возможным восстановление золя.

Явление повторной пептизации снова наводит на мысль о неравномерном распределении заряда на поверхности частицы



(см. стр. 196), по крайней мере тотчас же после прибавления коагулирующего электролита. В самом деле, легко можно предположить, что коагулирующие частицы соприкасаются только разряженными участками, остальные же остаются заряженными и производят отталкивание. Увеличение этих зарядов путем удаления электролитов из непосредственной близости с частицами (промыванием чистой водой) усиливает отталкивание и дает возможность восстановить состояние начальной дисперсности. Вообще, это возможно всегда. Даже коагуляция золя  $As_2S_3$  или золота обратима в течение очень короткого промежутка времени. Это можно видеть, разбавив золь, обработанный раствором электролита, тем же золем (исходным) так, чтобы конечная концентрация электролита была ниже концентрации коагуляции. На несколько мгновений получаются местные концентрации, превосходящие предельную величину, и в этих местах золь коагулирует. Взабалтывание жидкости возвращает золь в прежнее состояние. Если же оставить на некоторое время скоагулировавший  $As_2S_3$ , то коагуляция продолжается все это время и поэтому необратима. У золей типа  $V_2O_5$  обратимость сохраняется более продолжительное время, так как гидратация этих золей, по нашим предположениям, так же сосредоточена на некоторых участках (стр. 196—197), что способствует их устойчивости.<sup>6a</sup>

Положительный золь окиси железа, рассмотренный на стр. 67, также обнаруживает несомненные лиотропные явления. Табл. 11 на стр. 67 указывает на следующий порядок коагуляции одновалентными ионами:  $J > NO_3$  и  $Br > Cl$ . Для этого золя также существует обратимость, подобная только что излагавшейся, найденная много лет тому назад Линдером и Пиктоном.<sup>7</sup> Концентрированные золи окиси железа в особенности проявляют заметную обратимость. Фрейндлих и Розенталь<sup>8</sup> наблюдали возвращение скоагулировавшего гидрата окиси железа в состояние золя путем простого встряхивания сосуда, в котором он находится; при стоянии золь снова желатинируется. Это — классический пример тиксотропии, разобранный в разд. 85. Далее было найдено, что эта желатинизация имеет характер коагуляции и что ее можно рассматривать как обратимую коагуляцию. Тесная связь таких коагуляционных явлений с желатинированием неоднократно выявляется при обсуждении упоминаемых в этом разделе золей.

**93. Мыла.** В разд. 92 мы рассматривали коллоидные растворы, сочетающие свойства суспензоеидов со свойствами эмульсоидов. Раствор же мыла соединяет состояние истинного раствора с коллоидным раствором. Под мыльным раствором в житейском смысле разумеется раствор с моющими свойствами. Мы увидим сейчас, что эти свойства особенно сильно проявляются у щелочных солей высших жирных кислот. Замечательно, что только жирные кислоты, содержащие свыше двенадцати атомов углерода

в молекуле, образуют растворы, которые проявляют особенности капиллярного<sup>9</sup> и электрического<sup>10</sup> характера, свойственные обычным растворам мыла. Из солей, о которых идет речь, больше всего изучались калиевые и натриевые соли олеиновой, стеариновой и пальмитиновой кислот.

В спиртовых растворах мыла ведут себя, как истинно растворенные вещества.<sup>11</sup> Водные же растворы дают настолько необыкновенные явления, что прежние исследования приводили к крайне спутанным представлениям о структуре этих систем. Новые исследования, в частности опыты Мак Бэна (Mc. Bain) за последнее десятилетие,<sup>12</sup> значительно расширили наши знания в этой области.

Изучая структуру раствора мыла с помощью измерения повышения температуры кипения (определение точки росы дает, как оказалось, лучшие результаты), можно рассчитать, по формуле Вант-Гоффа, коэффициент активности  $i$ . Величина  $i$  для растворов мыла оказывается меньше единицы. С первого взгляда можно заключить, что электролитическая диссоциация отсутствует, так как при наличии ее, конечно,  $i$ , больше единицы. Такому заключению, однако, не соответствует прекрасная электропроводность мыльных растворов.

С давних пор эти особенности растворов мыла обычно приписывались существованию гидролиза. Гидролитически отщепленная жирная кислота или ее кислая соль были бы осмотически неактивны; повышение температуры кипения и электропроводность относились бы исключительно за счет образовавшейся при гидролизе щелочи. Однако, опыты Мак Бэна показали, что концентрация свободных ионов ОН в этих растворах сравнительно мала. Не принимая во внимание возможности адсорбции ионов гидроксила,<sup>13</sup> мы должны из этого вывести заключение о незначительной роли гидролиза в мыльном растворе.

Результаты измерения точки росы и электропроводности могут быть согласованы лишь при допущении одновременной электролитической диссоциации и образования коллоидов. Величина  $i$ , близкая к единице, получается благодаря взаимной компенсации этих двух факторов. Совершенно очевидно, что часть мыла находится в истинном растворе, при чем тем больший процент его, чем сильнее разбавлен раствор. Остается один вопрос: в какой форме существуют коллоидные компоненты раствора мыла?

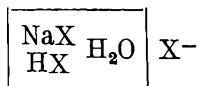
Мак Бэн предполагает существование двух форм коллоида: часть, называемая им *нейтральным коллоидом*, состоит из недиссоциированных молекул мыла; другая часть, характерная для растворов мыла, — *ионные мицеллы*. Это — агрегаты анионов кислоты, составляющие один многовалентный анион, находящийся в равновесии с соответственным числом свободных ионов щелочных металлов. Осмотические

свойства растворов зависят в таком случае от небольших количеств мыла в истинном растворе и от катионов ионной мицеллы. Остальные компоненты практически осмотически неактивны.

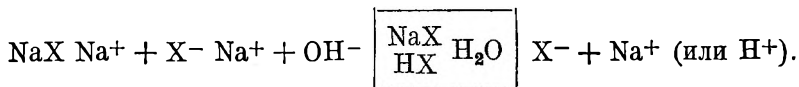
Автору кажется, что такое дуалистическое представление излишне. Коллоидный компонент можно рассматривать совершенно с той же точки зрения, как и протеины в предыдущей главе (стр. 175). Коллоидные частицы мыла, вероятно, состоят из ядра, образованного молекулами соли. Из них ионизированы и участвуют в образовании двойного слоя только молекулы, находящиеся на поверхности. Кроме того, частицы эти, вследствие слабого гидролиза, несомненно содержат еще небольшие количества свободных жирных кислот.

Осмотический эффект зависит от наружной диффузной оболочки двойного слоя, как уже было указано на стр. 188. Все данные Мак Бэна можно объяснить на основе этого простого допущения: Лэйнг (Miss Laing)<sup>14</sup> произвела измерение электрического переноса мыла, вполне согласующееся с данными Варга и Винтгена, детально обсуждавшимися на стр. 99.

Коллоидный компонент раствора мыла можно изобразить так:



где X — радикал жирной кислоты. Следовательно, в растворе мыла мы имеем такие компоненты:



Другой особенностью мыльных систем являются свойства затвердевших зольей. Исследования Мак Бэна<sup>15</sup> показали, что приходится различать два случая, а именно: осаждение в виде геля и образование творожистого сгустка, при чем гель прозрачен, а сгусток — мутен. Один и тот же золь при известных условиях осаждается в виде геля, при других же — затвердевает в мутный сгусток. Например, золь 0,6 н. олеата натрия, медленно охлажденный от 25° до 6°, образует прозрачный гель, который после продолжительного стояния (2 дня) переходит в творожистую массу. Быстрое охлаждение ниже 6° сразу вызывает образование творожистого сгустка. Переход из золя в гель происходит без изменения электропроводности, тогда как после образования сгустка электропроводность возрастает. И золь и гель ультрамикроскопически пусты, хотя сгусток содержит длинные нити или иглы. Очевидно, гель состоит из гидратированных мицелл, беспорядочно расположенных; частицы же сгустка распадаются в виде удлиненных кристаллов,

как и частицы состарившегося золя  $V_2O_5$ . Интермицеллярная жидкость сгустка в действительности является насыщенным истинным раствором, а образование сгустка — просто кристаллизацией из пересыщенного раствора. Это согласуется с сильным уменьшением растворимости при понижении температуры.

Моющее действие мыла прежде приписывалось главным образом отщепляемой при гидролизе щелочи. Шеврейль объяснял действие мыла омылением жиров под влиянием свободной щелочи, однако такое представление совершенно неудовлетворительно и не может объяснить смывание других веществ кроме жиров. Последние годы, особенно со времени работы Спринга,<sup>16</sup> моющее действие объясняется тем, что всякое загрязнение может быть эмульгировано действием мыла и таким образом переведено с очищаемого предмета в раствор мыла. Эта точка зрения вполне приемлема в свете теории поверхностных явлений, разбивавшейся на стр. 40, 84 и 173.

**94. Эмульсии.** Под эмульсиями обычно понимают систему, образованную одной жидкостью, диспергированной в другой. Последнее время эти системы привлекали большое внимание. Клейтон (Clayton)<sup>17</sup> составил обстоятельный обзор эмульсий. Эмульсии имеют также и большое техническое значение.<sup>18</sup>

Довольно хорошо изучены системы, образуемые диспергированным в воде маслом. Такие системы, вообще неустойчивые, стойки лишь при малых концентрациях масла. В этих случаях, согласно теории Смолуховского, частицы масла соединяются крайне медленно (стр. 105 и сл.). В предыдущих главах мы несколько раз встречались с такими эмульсиями (стр. 55, 61 и 76). Следует напомнить, что исследования Доннана,<sup>19</sup> Эллиса,<sup>20</sup> Повиса<sup>21</sup> и других показали, что эти (всегда сильно разбавленные) эмульсии масла в воде имеют характер суспензоеидов, так как их устойчивость определяется исключительно зарядом. Поэтому механизм этих систем нам хорошо знаком. Более концентрированные эмульсии не могут быть получены простым встряхиванием компонентов. Для увеличения устойчивости необходимо прибавление стабилизирующего вещества, которое называют э м у л ь г а т о р о м. Особенно пригодны для этой цели щелочные мыла.

С другой стороны, существуют эмульсии совершенно иного типа: вместо масла, в качестве дисперсной фазы, и воды — в качестве дисперсионной среды, можно получить, наоборот, — воду, диспергированную в масле. В этом случае капельки воды распределяются в масляной фазе. Слово «масло» употребляется здесь в широком смысле, обозначая органическую жидкость, несмешивающуюся с водой.

Чрезвычайно важно уметь отличить систему: вода в масле от системы — масло в воде. Рис. 114 схематически изображает обе системы; масло обозначается заштрихованной частью. Один из методов различения состоит в прибавлении к эмульсии неболь-

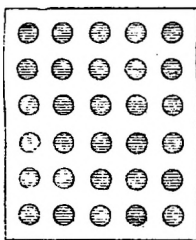
шого количества краски, растворимой в масле, но нерастворимой в воде, например, судана III. Система — масло в воде — не окрашивается, так как краска не может проникнуть к каплям масла; система же — вода в масле — легко окрашивается.

Другой путь таков: капля эмульсии помещается на стеклянную пластинку рядом с каплей воды. Когда капли соприкоснутся, то слияние их произойдет лишь в случае эмульсии масла в воде; система — вода в масле — сольется не с водой, а с маслом. Разницу легко обнаружить под микроскопом.

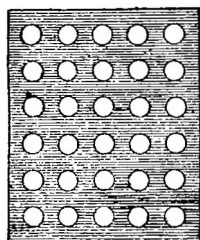
Третий метод исходит из измерения электропроводности. Если дисперсионной средой является вода, электропроводность довольно значительна благодаря присутствию в воде электролитов. Если же дисперсионная среда — масло, то электропроводность крайне мала.

Прежде думали, что получение того или другого типа эмульсий всецело зависит от соотношения между количествами обеих фаз. Предположим, что все капли эмульсии соприкасаются друг с другом. Тогда, по теории сложенных в кучу шаров, не более

74% всего объема будут заняты этими сферами, если только они одинаковых размеров и несжимаемы. Вальтер Оствальд<sup>22</sup> первый предположил, что могут образоваться обе эмульсии в зависимости от того, лежит ли отношение между двумя фазами выше или ниже 0,74. Пиккеринг (Pickering)<sup>23</sup> экспериментально доказал несостоятельность этой гипотезы, так как он смог приготовить эмульсии, в которых дисперсионные среды занимали только 1% общего объема. Капли, очевидно, так сближены, что дисперсионная фаза образует только тонкие прослойки между ними. Позднейшими исследованиями выяснено, что количество обеих фаз играет подчиненную роль, а определяющим тип эмульсии фактором является прибавленный эмульгатор. Опыты Клойеса (Clowes)<sup>24</sup> и Батнагара (Bhatnagar)<sup>25</sup> показали, что мыла щелочных металлов способствуют образованию систем — масло в воде, а мыла щелочноземельных металлов, Fe, Al и Zn, благоприятствуют образованию эмульсий — вода в масле. Так, например, если система, состоящая из равных объемов воды и масла, стабилизирована натровым мылом, то прибавление небольших количеств хлористого бария нарушает устойчивость. Когда количества натрового мыла и хлористого бария становятся эквивалентными



Масло в воде.



Вода в масле.

Рис. 114.



и образуется бариевое мыло, — система неустойчива. Прибавление хлористого бария в количестве большем, чем эквивалентное, вызывает превращение системы в эмульсию — вода в масле.

Эти системы типа — вода в масле (в сильно концентрированных растворах), как правило, очень вязки или, выражаясь более точно, пластичны. Они образуют пасты, наподобие масла или маргарина.

Для того же, чтобы выяснить, какой фактор определяет способность эмульгатора содействовать образованию того или другого типа эмульсий, мы должны прежде всего знать, как действует эмульгатор.

На этот вопрос можно ответить прямым приложением теории Лангмюира и Гаркинса. Ярко выраженный гетерополярный характер, большая капиллярная активность и сильное эмульгирующее действие мыла прямо наталкивают на решение вопроса этим путем. Теория эмульгирования была разработана в этом направлении Гильдебрандом (Hildebrand)<sup>26</sup> и его сотрудниками. Независимо от некоторых возражений по поводу методов проверки этой теории, можно отнестись скептически ко всем этим выводам, так как вещества, не имеющие выраженной полярности, как каучук, или вещества совершенно неполярные — уголь (сажа), например, эмульгируют так же хорошо, как и мыло. Следовательно, ни гетерополярность, ни образование мономолекулярного слоя не могут играть роли. Уголь не растворяется ни в воде, ни в масле и поэтому должен оказывать эмульгирующее действие на обе фазы, образуя с ними гетерогенные системы.

Мы можем спросить себя: не является ли типичный эмульгатор всегда веществом, нерастворимым ни в одной фазе? Все данные за положительный ответ. Правда, Холмс и Вилльямс (Holmes, Williams)<sup>27</sup> нашли несколько типичных гетерополярных веществ, растворяющихся или только в водной или только в масляной фазе (спирты, жирные кислоты), — однако, эти вещества не являются подлинными энергичными эмульгаторами. Полученные с их помощью эмульсии сохраняют типично суспензoidalный характер, и устойчивость их сильно зависит от заряда частиц, тогда как это не имеет места у истинных стойких эмульсий, эмульгированных примесями, не растворяющимися в обеих фазах. К этому виду мы отнесем мыла, несмотря на то, что они при высоких температурах истинно растворяются в воде, так как с повышением растворимости они становятся все менее пригодными для эмульгирования. Все хорошие эмульгаторы микрогетерогенны или коллоидно-дисперсны, и их эмульгирующее действие, повидимому, зависит от их гетерогенности, благодаря которой они скопляются на поверхности эмульгируемых частиц. Это легко наблюдать под микроскопом на стабилизированных сажею эмульсиях.



Давно искали зависимость между эмульгирующей способностью и смачиваемостью эмульгатора водою или маслом. Рисунки 115—118<sup>23</sup> показывают, в какой мере способность смачивать определяет эмульгирование.

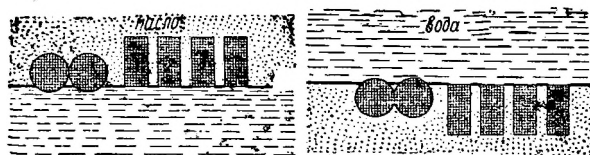


Рис. 115 — 116.

На рисунках одна жидкость (пусть это будет вода) обозначается прерывистыми линиями, другая (масло) представляется покрытой точками площадью, а эмульгатор изображен двойной штриховкой. Допустив, что эмульгатор лучше смачивается маслом, чем водою, мы находим, что эмульгирующие частицы на раздѣле воды и масла остаются на стороне масла. Это состоя-

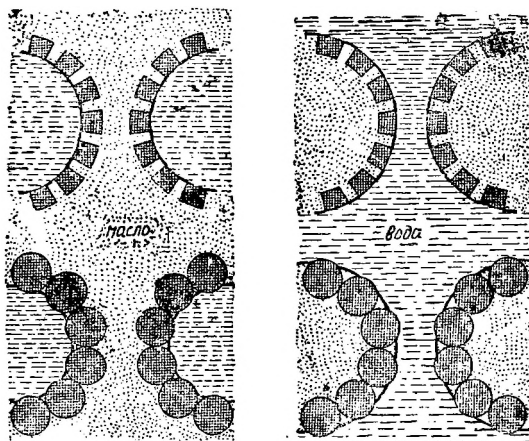


Рис. 117 — 118.

ние схематически показано на рис. 115 и 116. Рис. 116 — тот же рис. 115, только перевернутый, чтобы сделать более ясной разницу между рис. 117 и 118.

Что же происходит при эмульгировании обеих фаз? На рис. 117 показаны капли воды в масле, а на рис. 118 — капли масла в воде. Более сильная смачиваемость маслом выражена на рисунке помещением эмульгирующих частиц на масляной стороне раздела. Сразу становится очевидным, что эмульсия, отвечающая рис. 117, — устойчива, а рис. 118 — нестойка. В последнем

случае создаваемые броуновским движением столкновения сильно увеличивают возможность соприкосновения масла с маслом же, что вызывает слияние капель. Увеличенные капли имеют прежний характер и, сталкиваясь с другими, снова сливаются, т. е. эмульсия разрушается. Состояние, изображенное на рис. 117, исключает возможность соприкосновения капель воды, так как этому препятствуют частицы эмульгатора. Поэтому эмульгатор, лучше смачивающийся маслом, будет стабилизатором для систем — вода в масле, и наоборот, эмульгатор, сильнее смачивающийся водой, стабилизирует системы — масло в воде.

Действительно, щелочные мыла лучше смачиваются водой, щелочноземельные — органическими жидкостями. Исследования Бартелля (Bartell),<sup>29</sup> проведенные при помощи очень остроумных приборов, значительно расширили наши знания относительно смачиваемости. Уголь смачивается водою гораздо меньше, чем органическими веществами, и соответственно эмульгирует воду в масле. Кремнекислота гораздо лучше смачивается водою, чем маслом. Поэтому песок эмульгирует масло в воде.

Другой важный вопрос таков: как образуются эмульсии? Для этого должны быть выполнены два необходимых условия: 1) одна из жидкостей должна быть тонко распределена; 2) образовавшиеся капли должны быть достаточно стабилизированы, предохранены от слияния. Первая часть вопроса вообще не играет роли при рассмотрении суспензидов, так как наличие отдельных первичных частичек является там необходимой предпосылкой, и приготовление суспензидов, поскольку оно производится дисперсионным методом (стр. 143), сводится просто к процессу пептизации. В случае эмульсии, раздробление исходной непрерывной фазы происходит с такой минимальной затратой механической энергии, что при приготовлении необходимо принимать во внимание второй фактор. Одна из жидкостей или обе в присутствии эмульгатора мелко раздробляются механическим способом (встряхиванием или продавливанием жидкости через узкие отверстия в другую жидкость, как это делается в гомогенизаторах). Встряхивание, очевидно, так распределяет жидкости одну в другой, что одновременно образуются обе системы — и вода в масле и масло в воде (часто очень сложная система — вода в масле в системе — масло в воде). Рис. 117 и 118 показали, что эмульгатор стабилизирует только один тип эмульсии, другой же быстро разрушается. Вполне понятно, почему для совершенного эмульгирования необходимо частое встряхивание, перемежающееся с частичным разделением слоев.

Таким образом мы видим, что при стабилизации эмульсий играет роль совершенно новый фактор — величина механического характера, зависящая от капиллярных свойств обеих жидкостей и эмульгатора (смачиваемости). В добавление к этому фактору надо учитывать уже хорошо знакомые величины —

заряд и гидратацию. Однако, во многих случаях механический фактор один может стабилизировать эмульсию.

**95. Коагуляция несколькими электролитами.** Концентрации коагуляции для отдельного электролита разбирались в 4 главе. Чтобы не прерывать хода доказательств, автор опустил те усложнения, которые вносятся совместным действием нескольких электролитов. Последние годы этот вопрос много изучался, <sup>30</sup> главным образом в целях уяснения специфического антагонизма, проявляемого некоторыми катионами в физиологических процессах. Может ли изучение концентраций коагуляции действительно разрешить этот вопрос, — является спорным; поэтому здесь мы будем разбирать совместное действие исключительно с коллоидно-химической точки зрения. Если для данного золь концентрации коагуляции KCl достигает 100 миллимолей на литр, — суммарная концентрация KCl и NaCl также будет равна 100 миллимолям. В том случае, если коагулирующие ионы не так близки, как калий и натрий, концентрация коагуляции для смеси не будет аддитивной. Интересно отметить, что прибавление второй соли не понижает концентрации коагуляции первой, а наоборот, — повышает. Приняв концентрацию коагуляции солей, действующих порознь, за 100, мы из данных табл. 31 (стр. 226) видим, что концентрации коагуляции смеси часто превышают 100. Две соли до известной степени взаимно мешают коагулирующей активности каждой из них. В то время как золь  $As_2S_3$  коагулирует от 0,8 миллимоля  $MgCl_2$  на литр (в таблице — 100), после прибавления LiCl, в половинном количестве от предельной величины, требуется 1,25 миллимоля  $MgCl_2$  (отвечающих табличной величине — 156).

Из приведенных в табл. 31 (стр. 226) примеров выясняется, что прибавление хлористого лития значительно увеличивает (против аддитивного) количество смеси, необходимое для разряжения золь до критического потенциала. Это подтверждает предположение о том, что прибавление первой соли повышает потенциал. Мы действительно встречались (стр. 75) со случаями повышения поверхностного потенциала от прибавления солей. Очевидно то же относится к солям, упоминаемым в табл. 31. Специальные исследования катафореза золь подтвердили это предположение. <sup>31</sup> Другое обстоятельство, останавливающее внимание при рассмотрении чисел таблицы, — это то, что ионы, сильно увеличивающие заряд, в этом случае как-раз те, которые всегда сильно повышают отрицательный заряд, например,  $SO_4^{--}$  и  $Fe(CN)_6^{--}$ .

Проблема коагуляции смесями электролитов сводится поэтому к следующему: если соль повышает заряд, ее прибавление повышает также и концентрацию коагуляции второй соли. Тогда возникает новый вопрос: почему повышает заряд первая соль? Раньше об этом не говорилось. Можно сказать, что в таком случае анионы адсорбируются сильнее катионов. Может быть ион

хлора, например, адсорбируется сильнее иона калия и в еще большей степени сильнее лития, что, в свою очередь, наталкивает на связь с лиотропными рядами. Так как в случаях, где важную роль играет адсорбция вытеснения, трудно дать экспериментальные доказательства того, каким путем протекает адсорбция, то мы должны пока ограничиться установлением связи между повышением заряда и увеличением концентрации и коагуляцией.

Таблица 31

Золь $As_2S_3$		Золь $HgS$		Золь $HgS$	
$LiCl$	$MgCl_2$	$K_4Fe(CN)_6$	$MgCl_2$	$K_4Fe(CN)_6$	$MgCl_2$
		4		3	
0	100	0	100	0	100
25	138	12,5	180	33	130
50	156	20	190	66	60
72	180	25	200	100	0
100	0	44	230	—	—
—	—	62	60	—	—
—	—	100	0	—	—

Золь $HgS$		Золь $HgS$		Золь $Se$	
$K_2SO_4$	$MgCl_2$	$KCl$	$MgCl_2$	$K_4Fe(CN)_6$	$MgCl_2$
2				4	
0	100	0	100	0	100
16	110	16	110	8	112
33	120	33	120	16	116
100	0	100	0	25	122
—	—	—	—	33	122
—	—	—	—	50	100
—	—	—	—	100	0

**96. Фото-коллоидная химия.** Относительно действия на коллоидные системы света и других излучений известно сравнительно мало. Надо упомянуть о работах Ферно (Fernaу)<sup>32</sup> и Паули над действием  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучей на золь  $SeO_2$  и исследования Фрейндлиха и Натансона<sup>33</sup> над влиянием света на золь  $As_2S_3$ .

Нам больше знакомо действие света на фотографическую пластинку.<sup>34</sup> Так называемая фотографическая эмульсия (слово эмульсия имеет здесь иное значение, чем в разд. 94 этой главы) состоит из галоидного серебра, диспергированного в геле желатинины. Можно употреблять любые галоидные соли серебра, например,  $AgCl$ , для диапозитивов и смесь  $AgBr$  с  $AgJ$  — для пластинок и пленок. Эти эмульсии можно приготовить, вливая в один и тот же сосуд разбавленные растворы  $AgNO_3$  и галоидной соли щелочного металла в присутствии желатинины и давая всему

застыть. Образуется галоидное серебро такой высокой степени дисперсности, что эмульсия реагирует крайне медленно. Для получения светочувствительных пластинок служит процесс созревания, во время которого маленькие зерна вырастают в более крупные. Мы до сих пор не уверены, является ли причиной чувствительности рост зерна или какая-либо побочная реакция. Рост зерна, в основном, — процесс перекристаллизации.

Результатом выставления фотографической пластинки на свет является образование так называемого скрытого изображения и соответствующее восстановление частиц галоидного серебра. Долго существовали сомнения, происходит ли восстановление до субгалоидного серебра или до металла. Новейшие исследования показали, что пластинка после экспозиции содержит зерна галоидного серебра с крошечными зародышами металлического серебра. При проявлении пластинки восстанавливаются только те частицы галоидного серебра, которые содержат эти крошечные зародыши серебра. Сведберг<sup>35</sup> выяснил, что в действительности течение процесса таково: один зародыш серебра в зерне бромистого серебра делает все зерно пригодным для последующего проявления; зерна же без зародышей остаются неизменными, если только не соприкасаются с зерном, имеющим подобный центр<sup>36</sup>. Пластинка после экспозиции представляет собой особо сложную коллоидную систему, а именно: гель желатины с диспергированными зернами бромистого серебра, часть которых содержит один или несколько зародышей металлического серебра.

В последние годы был затронут новый вопрос: каков механизм действия света, вызывающего образование ядер серебра? Прежде действие падающего света измерялось степенью почернения пластинки, в последние же годы стало возможным, употребляя пластинки с ординарным слоем зерен галоидного серебра, подсчитать число зерен, затронутых при определенном количестве излучения. Сведберг<sup>37</sup> нашел, что при употреблении  $\alpha$ -лучей (т. е. заряженных атомов гелия) каждое зерно, о которое ударилась  $\alpha$ -частица, становится способным к последующему проявлению. Относительно таких излучений, как  $\beta$ -лучи или обычный свет, неизвестно, играет ли каждый квант света такую же роль, как и  $\alpha$ -частица. Наоборот, разнообразные исследователи указывают на то, что нельзя искать в этом направлении подтверждений теории квант. Некоторые опыты Кларка (Clark)<sup>38</sup> указывают, что раствор мышьяковистокислого натрия действует так же, как свет.

Следовательно, теперь нет еще ничего достоверного относительно механизма отделения серебряного зародыша от галоидного серебра. Особенно интересно, почему некоторые части зерна более пригодны для образования зародышей, чем остальные. Получается впечатление, что определенным точкам фотографической эмульсии благоприятствует присутствие какого-то ката-

лизатора, способствующего появлению серебряных зародышей скрытого изображения. Недавно Шеппард (Sheppard) <sup>39</sup> показал, что желатина действительно содержит продукты разложения, сильно благоприятствующие чувствительности эмульсии. Возможно, что эти катализаторы помещаются в известных точках зерна, и в этом лежит причина его локализованного предрасположения к восстановлению. Проблема фотографической эмульсии находится в первой стадии развития, и то обстоятельство, что здесь мы имеем дело с очень сложными дисперсными системами, заставляет думать, что ключ к решению этой проблемы, несомненно, призвана найти коллоидная химия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Freundlich u. W. Leonhardt, Koll. Beih. 7, 172 (1915).
2. Н. R. Kruyt a. Conmar Robinson, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 29, 1244 (1927); C. Robinson, The lyotropic series, диссертация, Utrecht (1929).
3. S. Posternak, Ann. Inst. Pasteur 15 (1901); Wo. Pauli, Beitr. Chem. Physiol. Path. 3, 225 (1903); R. Hoerber, ibid. 4, 35 (1904).
4. Н. Freundlich u. P. Scholz, Koll. Beih. 16, 234 (1922).
5. Sven Oden, Der kolloide Schwefel, Nova Acta Ups. (4) 3, № 4 (1913).
6. Alex. Smith, Z. physik. Chem. 42, 469 (1903); 54, 257 (1906); 57, 685; 61, 209 (1907); Н. R. Kruyt, ibid. 64, 513 (1908); 81, 726 (1913).
- 6a. Н. R. Kruyt, Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 32, 857 (1929).
7. S. E. Linder a. H. Picton, J. Chem. Soc. 87, 1906 (1905).
8. Н. Freundlich u. A. Rosenthal, Koll. Z. 37, 129 (1925).
9. F. G. Donnan u. H. E. Potts, Koll. Z. 7, 208 (1910).
10. J. W. Mc. Bain, Miss M. E. Laing a. A. F. Titley, J. Chem. Soc. 115, 1279 (1919).
11. F. Krafft, Ber. 32, 1584 (1899).
12. См. главным образом J. W. Mc. Bain a. C. S. Salmon, J. Am. Chem. Soc. 42, 426 (1920); Third Report on Colloid Chemistry, Britt. Ass. Adv. Sc., стр. 2 (1920).
13. W. D. Bancroft, Trans. Am. Electrochem. Soc. 27, 184 (1915).
14. Miss M. E. Laing, J. Phys. Chem. 28, 673 (1924).
15. Miss M. E. Laing a. J. W. Mc. Bain, J. Chem. Soc. 117, 1506 (1920).
16. W. Spring, Koll. Z. 4, 461 (1909); 6, 11, 109 и 164 (1910).
17. W. Clayton, The Theory of Emulsions and Emulsification (London, 1923).
18. Cm. O. Lange, Technik der Emulsionen, Berlin (1929).
19. F. G. Donnan, Z. physik. Chem. 31, 42 (1899).
20. R. Ellis, Z. physik. Chem. 78, 321 (1911); 80, 597 (1912); 89, 145 (1915).
21. F. Powis, Z. physik. Chem. 89, 91, 179 и 186 (1915).
22. Walter Ostwald, Koll. Z. 6, 103 (1940); см. также ibid. 7, 64 (1910).
23. S. U. Pickering, J. Chem. Soc. 91, 2002 (1907).
24. G. H. A. Clowes, J. Phys. Chem. 20, 704 (1916).
25. S. S. Bhatnagar, J. Chem. Soc. 117, 542 (1920); 1191, 760 (1921).
26. Ph. Finkle, H. D. Draper a. J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. 45, 2780 (1923).



27. H. N. Holmes a. H. A. Williams, Coll. Symp. 2, 138 (1925).
28. Эти числа взяты из докторской диссертации J. L. van der Minne (Utrecht, 1928), содержащей обширное исследование эмульсий.
29. F. E. Bartell a. H. J. Osterhof, Coll. Symp. 5, 113 (1927); J. Ind. Eng. Chem. 19, 1277 (1927).
30. H. Freundlich u. P. Scholz, Koll. Beih. 16, 267 (1922); H. B. Weiser, J. Phys. Chem. 25, 665 (1921); 28, 232 (1924); J. Mukherjee, J. Indian Chem. Soc. 1, 213 (1924); S. Gosh a. N. Dhar, J. Phys. Chem. 29, 435 и 659 (1925); K. C. Sen, Z. anorg. Chem. 149, 139 (1925); J. Phys. Chem. 29, 517 (1925).
31. Взято у H. R. Kruyt a. P. C. van der Willigen, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 29, 484 (1925).
32. A. Fernau u. W. Pauli, Koll. Z. 20, 20 (1917).
33. H. Freundlich u. A. Nathanson, Koll. Z. 28, 258 (1921).
34. См. дискуссию, происходившую в Faraday Society (Лондон, май 1923), опубликованную отдельно, а также в Trans. Faraday Soc. 19, 241 (1923). Особенно заслуживает внимания общее введение (W. D. Bancroft). Кроме того, см. The Svedberg. Коллоидная химия (Москва, 1930); Lürro-Cramer, Kolloidchemie und Photographie (Dresden u. Leipzig) и монографии по теории фотографии, выпущенные Research Laboratory of the East-man Kodak Company.
35. The Svedberg, Phot. J. 62, 183 (1922).
36. A. P. H. Trivelli, F. L. Richter a. S. E. Sheppard, Phot. J. 62, 407 (1922).
37. The Svedberg, Phot. J. 61, 325 (1921); см. также S. E. Sheppard и сотрудники: J. Franklin Inst. 194, 485 (1922); 195, 337 (1923); 196, 779 и 802 (1923); 198, 507 и 629 (1924) и 200, 51 (1925).
38. W. Clark, Brit. Phot. J. 69, 462 (1922); 70, 227 (1923).
39. S. E. Sheppard, Phot. J. 65, 380 (1925). О позднейшем развитии имеются данные в статье Sheppard: Hurter and Driffield Memorial Lecture, Phot. J. 68, 397 (1928); Lederer Kolloidchemie der Seifen, Hamburg, 1934.

---

Список книг на русском языке, которые могут быть использованы в качестве учебников и учебных пособий

*Книги советских авторов*

1. А. В. Думанский, Учение о коллоидах, Москва (1935).
2. В. Л. Наумов, Химия коллоидов. 3 изд. Ленинград—Москва (1932).
3. Н. П. Песков, Физико-химические основы коллоидной науки (1932).
4. А. И. Рабинерсон, Курс коллоидной химии, изд. Лен. Хим.-Техн. Ин-та, ч. I (1932), ч. II.
5. С. М. Липатов, Учение о коллоидах. Москва (1933).
6. М. К. Попова, Учебник коллоидной химии. Ленинград, НХТИ, (1931).
7. Морозов и Путилова, Практикум по коллоидам. Москва (1934).
8. П. Н. Антипов-Каратаев и А. И. Рабинерсон, Почвенные коллоиды. Акад. Сельск.-хоз. наук. Ленинград (1930).

9. Д у б и н и н, Физико-химические основы сорбционной техники. Москва (1935).  
10. И л ь и н, Молекулярные силы и их электрическая природа. Москва (1928).

*Книги иностранных авторов*

1. О с т в а л ь д, Мир обойденных величин. Ленинград НХТИ (1930).  
2. Д ю к л о, Коллоиды. Ленинград НХТИ (1924).  
3. Э и г м о н д и, Коллоидная химия, 2 изд. Харьков—Киев (1933).  
4. С в е д б е р г, Коллоидная химия. 2 изд. Москва (1930).  
5. С в е д б е р г, Образование коллоидов. Ленинград НХТИ (1927).  
6. Р а й д и л, Химия поверхностных явлений. Ленинград Химтеорет (1936).  
7. Г о р т н е р, Основы биохимии, часть 1. Коллоиды. Москва—Ленинград (1933).  
8. М е н ь е, Коллоидная химия и ее применение в промышленности (1926).  
9. П а у л и и В а л ь к о, Коллоидная химия белковых веществ, перев. со 2 изд. Москва (1936).  
10. П а у л и и В а л ь к о, Белки и теория коллоидных явлений. Москва (1933).  
11. Л е б, Белки и теория коллоидных явлений. Москва (1933).  
12. Г и б б с, Аэрозоли. Ленинград, НХТИ (1929).  
13. М а к-Б э н, Сорбция газов и паров твердыми телами (1934).  
14. Б л ю и Ш т а р к, Адсорбция. Ленинград Госхимтехиздат (1933).  
15. А д а м, Физика и химия поверхности (переводится).  
16. Г а т ч е к, Вязкость жидкостей. Москва (1932).  
17. М а р к, Физика и химия целлюлозы. Ленинград, Химтеорет, (1935).  
18. К. М е й е р и Г. М а р к, Строение высокополимерных органических естественных соединений. Ленхимсектор (1932).  
19. О с т в а л ь д, Краткое практическое руководство по коллоидной химии. Ленинград, Ленхимсектор (1931).  
20. М и х а э л и с и Р о н а, Практикум по физической и коллоидной химии. Ленинград Госхимтехиздат (1933).  
21. Х о л м с, Руководство по лабораторным работам по коллоидной химии. Ленинград Химтеорет (1936). 3-е изд.

## ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абрамсон 198, 211  
 Авогадро 104, 123, 129, 186  
 Адам 42, 230  
 Adams 211  
 Aquino 172  
 Alexander 72, 103, 148  
 Амбронн 126, 210, 212  
 Андерсон 203, 211  
 Anson 158  
 Антипов 58, 229  
 Ариш (Arisz) 183, 184, 207, 211  
 Аркель, ван 106, 107, 124, 127  
 Arkel-Adriani, van 84  
 Арпенниус 7, 146  
  
 Bain 228  
 Bakhuis-Roozeboom, см. Roozeboom  
 Bancelin 152, 159  
 Банкрофт 148, 228  
 Бартелль 40, 48, 188, 191, 224, 229  
 Барус 146, 149  
 Bary, Paul 148  
 Bhatnagar 221, 228  
 Бахманн 138, 194, 195, 197, 200, 211  
 Beans 77, 84  
 Beckenrath 103  
 Беммелен, ван 39, 48, 71, 138, 149, 199  
 Bendien 84  
 Бенсон 20, 47  
 Berenyi 47  
 Бергман 160  
 Бертон (Burton) 56, 57, 58, 59, 60, 61, 72, 132, 147, 148, 149  
 Беххольд 48, 136, 138  
 Billitzer 72, 149  
 Бильц 119, 125, 127, 137, 138  
 Bingham 160  
 Бинс 77  
 Bishop 138  
 Bjercke 47  
 Bjerrum 138  
 Блю 230  
 Bogue 148  
 Boer 31, 47  
 Бозе 127  
 Больцман 86  
 Бойль-Мариотт 28, 43  
 Бредиг 102, 144, 146, 149  
 Бриггс 54, 58, 72, 78, 84, 172  
  
 Brinkmann 47  
 Бросса 82, 84  
 Броун 127, 137  
 Brown 48  
 Browne 72  
 Брэгг В. 116, 127  
 Брэгг В. Л. 97, 116, 127  
 Брюин, Лёбри де 113, 126, 147, 149  
 Bungenberg de Jong см. Jong  
 Бэн 218, 219  
 Бючли 194, 201  
  
 Ваальс, ван дер 15, 16, 47  
 Wackenroder 142  
 Walden 84  
 Валько 230  
 Warburg 48  
 Вагра (Varga) 99, 101, 103, 219  
 Washburn 172  
 Weaver 138  
 Weigert 126  
 Weiser 72, 148, 229  
 Веймарн 211, 215  
 Вестгрен 107, 109, 112, 132  
 Вигнер 108, 112, 127  
 Виллиген, ван дер 59, 77, 78, 84, 98, 102, 229  
 Вилльямс 222, 229  
 Вильсон 188, 191, 208  
 Винер 126, 137  
 Винтген 99, 101, 103, 219  
 Вольский 113, 126, 149  
 Wollf 126, 149  
 Вэхтлер (Wächtler) 127, 210, 212  
  
 Гаазе (Haase) 209, 211  
 Габер (Haber) 86, 87, 102  
 Галецкий 108, 112  
 Gann 72, 84  
 Гарди (Hardy) 60, 61, 62, 63, 64, 78, 88, 146, 147, 149, 159  
 Гаркинс (Harkins) 41, 44, 46, 47, 48, 91, 94, 168, 222  
 Geitel 127  
 Гейер 135, 138  
 Гейнц (Heinz) 77, 92, 102  
 Гельмгольц (Helmholtz) 57, 84, 85, 89, 102, 148

- Гиббс 20, 21, 26, 47, 230  
 Гитторф (Hittorf) 7, 101  
 Глестон 48  
 Гортнер 180, 184, 230  
 Ghosh 229  
 Гоффман (Hoffman) 180, 184  
 Гофмейстер (Hofmeister) 208, 209, 211  
 Гофф, вант (Hoff, van't) 7, 37, 133, 134, 184, 186, 187, 188, 205, 218  
 Graetz 59, 102, 148, 150  
 Grinten, van der 59  
 Гриффин 44, 48  
 Грэм (Graham) 10, 12, 77, 83, 134, 145, 149  
 Гуи (Gouy) 88, 137, 148, 171  
 Гиёмант 86, 102  
 Гюнкель (Hückel) 7, 31, 47, 74, 83, 88  
  
 Davies 48  
 Dallwitz 47  
 Dhar 229  
 Дебай 7, 12, 74, 76, 83, 88, 96, 117, 126, 127, 158, 214  
 Дево (Devaux) 44, 48  
 Desaga 134  
 Диссельхорст 125, 127  
 Doerinkel 72  
 Доннан 47, 134, 148, 185, 191, 220, 228  
 Дорн 50, 57  
 Draper 228  
 Driffield 229  
 Дубинин 230  
 Дуин, ван (Duin) 40, 48  
 Думанский 172, 229  
 Dunstan 172  
 Дюкло 96, 99, 102, 148, 150, 188, 191, 230  
  
 Елисафов 51, 52, 58, 91, 102, 148  
 Elster 127  
 Exner 137  
  
 Jaeger 47  
 Johnston 211  
 Jong, H. G. Bungenberg 159, 168, 172, 196, 211  
 Жюльен (Julien) 98  
  
 Замек (Samek) 175  
 Зигмонди (Zsigmondy) 81, 84, 92, 93, 95, 102, 103, 106, 110, 118, 123, 124, 126, 127, 137, 138, 147, 150, 200, 201, 230  
 Зидентопф 118, 127  
  
 Ильин 31  
 Ирдис 148, 150  
 Иахимсон 69, 72  
  
 Истлак (Eastlak) 77, 84  
 Ishizaka 112  
  
 Каратаев 229  
 Каргин 69, 95, 102  
 Катц 160, 206, 211, 212  
 Chatelan 47  
 Кларк (Clark) 227, 229  
 Клейтон (Clayton) 220, 229  
 Клеменшевич 86, 87, 102  
 Климовицкая 95, 102  
 Кловс (Clowes) 221, 228  
 Кнехе 160  
 Кольрауш 7, 99  
 Coehn 92, 102, 146, 149  
 Conmar 172, 228  
 Kohnstamm 47  
 Коржиниовский 26, 30, 47  
 Коттон (Cotton) 122, 127  
 Koch 48  
 Краемер 138, 184  
 Krause 212  
 Krafft 228  
 Cremer 102  
 Крестинская 48, 95, 102  
 Кройт 40, 48, 54, 58, 59, 71, 72, 77, 78, 83, 84, 87, 94, 98, 99, 102, 103, 107, 109, 111, 112, 127, 148, 159, 172, 184, 211, 228, 229  
 Куэтт (Couette) 153, 159  
 Kühn 127, 149  
 Къельдаль 157  
 Кэрри (Currie) 57, 59, 138  
  
 Labes 54, 58  
 Lachs 48  
 Laing 219, 228  
 Lange 228  
 Лангмиюр 29, 30, 31, 38, 41—47, 48, 50, 91, 94, 168, 222  
 Лаплас 15, 16  
 Лауэ 97, 116  
 Ле Шателье 37, 205  
 Леб (Loeb, J.) 172, 176, 177, 178, 179, 184, 188, 189, 190, 191, 208, 209, 211  
 Lenard 47  
 Leonhardt 127, 228  
 Lier 172, 184  
 Liesegang 144  
 Лилли 188, 191  
 Линдер 12, 60, 71, 72, 145, 146, 149, 217, 228  
 Липатов 229  
 Loeb, F. 138  
 Losev 48  
 Lottermoser 103, 112  
 Lüppo-Cramer 229  
 Льюис 27, 47

- Made, van der 48, 211  
Majorana 127  
Максвелл 61, 112  
Manegold 138  
Марк (Marc) 35, 47, 140, 144  
March 94, 102  
Марселен 44, 48  
Матсуно 67, 72  
Матьюс 71, 72  
Мекленбург 92, 102  
Менье 230  
Ми 114, 126  
Millard 172  
Миллер 40, 48  
Minne, van der 229  
Михаэлис 40, 48  
Моравиц 65, 72  
Moore 191  
Морозов 229  
Мэкерджи (Mukherjee) 98, 103, 148, 229  
Муттон 122, 127  
Мюллер 88, 107, 108, 112
- Натансон 226, 229  
Наумов 229  
Негели 96, 103  
Neidle 183  
Neisser 84  
Нернст 49, 91, 190  
Neubert 212  
Neumann 48  
Nichols 127  
Nouÿ, Lecomte de 47
- Обер 68, 72  
Оден 127, 215, 216, 228  
Ом 74  
Оствальд Ва. 221, 228  
Оствальд Ви. 7, 147, 150, 153, 161  
Оствальд Во. 11, 48, 126, 137, 149, 150, 155, 159, 172, 208, 230  
Osterhof 229
- Paneth 103  
Патрик 27, 47, 203  
Паули 96, 102, 138, 175, 176, 177, 182, 184, 189, 211, 226, 228, 230  
Пенниквик 96, 102  
Perlak 102  
Перрен 52, 54, 58, 129, 130, 132, 147, 148, 150  
Песков 172, 229  
Пиккеринг 221, 228  
Пиктон 12, 60, 72, 146, 217, 228  
Повис 55, 58, 59, 61, 72, 76, 78, 83, 102, 112, 148, 220, 228  
Позняк 205, 206, 207  
Pockels 48
- Поланьи 31, 47  
Попова 229  
Портер 132, 138  
Posternack 228  
Postma 211  
Potts 228  
Прингсгейм 159, 160  
Проктор 188, 191  
Пуазейль 153, 154, 195  
Путилова 229
- Рабинерсон 58, 229  
Рабинович 69, 88, 102  
Рауль 7  
Raydt 102  
Reinboldt 138  
Рейндерс 84, 126, 127  
Рейтштоттер 107, 112, 144  
Righter 229  
Rinde 191  
Richards 47  
Robinson 172, 228  
Рона 40, 48, 86, 87, 102  
Розенталь 217, 228  
Rozeboom, Bakhuis 211  
Rothlin 159  
Роф 188, 191  
Рэлей (Rayleigh) 41, 42, 113, 114, 126
- Salmon 228  
Сведберг 58, 116, 124, 126, 127, 130, 138, 139, 141, 144, 148, 159, 227, 229, 230  
Сельми 145  
Sen 229  
Sims 211  
Скарпа 162, 172  
Смит 183  
Smith, Alex. 228  
Смолуховский 59, 84, 103 и сл., 120, 138, 148, 155, 159, 220  
Соклет 135  
Sørensen 160  
Spek, van der 48  
Спринг 113, 126, 147, 149, 220, 228  
Стокс 124, 129
- Тамманн 140, 144  
Tanret 184  
Тенделу (Tendeloo) 59, 159, 178, 184  
Thiessen 102, 150  
Тиндаль 9, 10, 13, 56, 113, 114, 147, 156, 162, 200, 209  
Tiselius 160  
Томас 77, 84  
Toth 48  
Traube 47

Trivelli 229  
Туле 145, 149  
Туорила 58, 108, 112

Уайтней (Whitney) 68, 72  
Уитхэм (Whetham) 146, 149

Фарадэй 103, 147, 149  
Fanselow 184  
Фаянс 98, 103  
Ферно (Fernau) 226, 229

Фикк 130  
Финдлей 184  
Finckle 228  
Франц 77, 92, 102  
Фрейндлих 24, 25, 30, 31, 48, 58,  
64, 65, 68, 69, 72, 78, 82, 83, 84,  
86, 87, 89, 91, 96, 102, 111, 112,  
125, 126, 127, 138, 147, 148, 149,  
150, 182, 198, 206, 209, 211, 226,  
228, 229

Frey 212  
Friedemann 84  
Фриден 77, 84  
Фрумкин 50, 58, 102  
Vorwerk 103  
Фукс 96, 102, 182  
Fürth 84, 138

Haas-Lorentz 137  
Hahn 127  
Hatschek 149  
Хеджес (Hedges) 132, 138  
Henkeler 48  
Hildebrand 222, 228  
Hoeber 228  
Holmes 149, 222, 229, 230  
Horowitz 102  
Hull 127

Hulshof 47  
Hurter 229

Zawidsky 47  
Zachmann 47  
Zeh 84  
Zocher 127

Чеквари (Szegvari) 126, 127

Шеврейль 220  
Scheerer 145, 149  
Шеппард (Sheppard) 228, 229  
Шеппер 12, 96, 126, 127, 158  
Schleicher 134  
Шмидт 38, 48  
Шнейдер 146, 149  
Шольц 84, 96, 102, 215, 229  
Шрейдер 184  
Шрейнмекерс (Schreinmakers) 191  
Штарк 146, 149  
Штебинг (Steubing) 116, 127  
Штерн (Stern) 88, 102, 148, 150  
Schüll 134  
Шульце 55, 64, 88, 145, 146, 147,  
149  
Schuster 127  
Шухт 65, 72, 84, 209, 211

Эйнштейн (Einstein) 129, 130, 137,  
138, 151, 152, 153, 154, 155, 159  
Эллис (Ellis) 55, 58, 59, 77, 146,  
148, 149  
Эрлих 122  
Эттиш (Ettisch) 69, 72, 83

Яковлева 95, 102  
Янке (Janke) 158, 160



## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- А вогадро число (постоянная) 123, 129, 186  
 Агар-агара дегидратация 162, 163  
   — желатинирование 195  
   — золь 152, 153, 154, 155, 162, 163, 167, 168, 182, 183, 194, 195  
 Адсорбционная изотерма 26, 28, 33, 36  
 Адсорбция, влияние растворителя 37  
   — в напильярах 136  
   — вытеснение 38, 39, 40  
   — общее рассмотрение 20—26  
   — скорость 32, 35  
   — смещение равновесия 32  
   — характер двойного обмена 40  
   — электролитов 40, 44, 45  
 Алкогольные числа 163  
 Альбуминов заряд 157  
 Алуминия окиси золь 142, 192  
 Амикроп 10  
 Амикрокопический золь золота 123  
 Аминокислот диссоциация 173, 174  
 Амфотерный ион 174  
  
 Белок 156, 159, 161, 172, 173, 177  
 Боза теория роя 126  
 Броуновское движение 40, 127, 128, 129  
 Быстрая коагуляция 106, 107  
  
 Валентность, влияние на коагуляцию 13, 67, 145, 146  
 Ванадия пятиокись 125, 126, 143, 210, 213, 217, 220  
 Вероятность столкновения 61, 71, 103  
   — сцепления 61, 71, 103, 106, 109, 110, 111, 112  
 Взаимная коагуляция 80  
 Вискоза 196  
 Вишневый клей 210  
 Внешняя среда 11  
   — фаза 10  
 Внутренняя фаза 10  
 Воды равновесие  $\text{pH}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_n$  165  
 Восстановления метод 141  
 Вращение плоскости поляризации золь желатины 183  
  
 Высаливание 164—167  
   — белков 14  
 Вытеснение адсорбции 38, 39, 40  
 Вязкость 153—156  
   — золь агар-агара, крахмала 154  
   — золь протеинов 177, 178  
   — и Пуазейля закон 153  
   — относительная 164  
  
 Гели 10, 192—211, 219  
   — классификация 198  
 Гидратация как фактор устойчивости 162  
   — и лиотропный ряд 165, 208, 209, 213, 214  
   — — обратимость 196  
   — — электрический заряд 161, 163  
   — — эмульсоидов 151, 152, 170, 171  
 Гидролиза метод 142  
 Градиент потенциала 73  
 Гранула 11, 96  
 Гумми-арабика золь 154  
 Гуммигут 129  
  
 Двойное лучепреломление, явление 126  
   — — золь 124—126  
   — — гелей 209, 210  
 Двойной слой, диффузный 86  
   — — заряд 61  
   — — природа 95  
   — — составные части 91  
   — — теория 84, 98, 182  
 Дегидратация эмульсоидов спиртом и др. 162, 163  
   — — таннином 167—169  
   — — электролитами 164—167  
 Диализ 13, 134—136, 142  
   — с электрическим переносом 136  
 Диспергатор 143  
 Дисперсионная среда 10  
   — фаза 11  
 Дисперсионные методы 138, 143, 144  
 Диффузии константа 130  
 Диффузный водный слой 171  
   — двойной слой 86

- Доннана теория 185—188  
Дорна эффект 50, 57  
Дым 11
- Желатина** 180  
— в фотографии 225—227  
**Желатинирование** 192—198  
— вызываемое электролитами 192, 194  
**Желатины** гель 204, 207, 208, 210  
— защитное действие 81  
— золь 178, 180, 181, 182, 183, 192  
— U-число 81—82  
**Железа окиси золь** 12, 67, 71, 95, 124, 142, 143, 198  
**Жидкость в капиллярах, высота поднятия (или опускания)** 18
- Зародышей образование** 139  
**Заряд и капиллярно-электрические явления** 49—58  
**Заряд и потенциал** 57  
— и устойчивость 60—69, 73—83  
— суспензидов 14  
— эмульсидов 156—183  
**Защитное действие** 81  
**Звездчатый диализатор** 136  
**Зеркальный конденсор** 121  
**Золи двупреломляющие** 124—126  
**Золота золь** 60, 62, 63, 65, 80, 81, 96, 110, 111, 114, 115, 122, 123, 124, 132, 133, 141, 182  
**Золота цвет** 115  
**Золотое число** 81  
**Золь** 10
- Излучение и коллоиды** 226—228  
**Изодисперсные золи** 107, 141  
**Изоэлектрическая точка** 61, 175—180  
**Иммерсионный ультрамикроскоп** 122  
**Интермицеллярная жидкость** 11, 99, 133, 136  
**Ионная атмосфера** 86, 88  
**Ионные мицеллы** 218  
**Истинный раствор** 8, 9
- Казеина золи** 180—181  
— — защитное действие 81  
— — U-числа действие 81  
**Калия золь** 144  
**Капиллярно-электрические явления** 49—58  
**Капиллярный электрод** 49  
— электрометр 49  
**Капилляры в гелях** 200, 201, 204  
**Кардионд конденсор** 121  
**Каскадное электричество** 51
- Катафорез** 55—57, 60, 74, 75, 156, 157  
— золь золота 60  
— и заряд 75  
— эмульсий масла 61, 76  
— эмульсидов 156, 157  
**Кинетика коагуляции** 103—112  
**Кинетическая теория газов** 130  
**Классификация дисперсных систем** 11  
**Коагуляции концентрация** 13, 62, 64, 65, 66, 67—71, 109, 110, 163, 213, 225, 226  
**Коагуляция** 10, 13, 14, 61—72, 79, 83, 92—95, 103—112  
— изменение объема при 71, 145  
— медленная 108  
— механизм определения 62  
— продолжительным диализом 77  
— сравнение с желатинированием 192, 193  
— тепловой эффект 71, 145  
— эмульсидов 14, 161, 162, 170  
**Коасервация** 170, 171, 197  
**Кобальта соли как коагуляторы** 67  
**Колодионные мембраны** 135—137  
**Коллоидные мельницы** 143  
**Конденсации методы** 139—142  
**Концентрация коагуляции для агара агара дегидратированного** 163  
**Концентрация коагуляции для золота** 62, 63  
— — — окиси железа 67  
— — — сернистого мышьяка 62—69  
— — — сернистой ртути 65, 66  
— — и концентрация золя 69—71  
— — несколькими электролитами 225  
— — определение 62  
**Крахмала золь** 154, 156  
**Кремневой кислоты гель** 199—204  
**Кремнекислоты золь** 149  
**Кристаллизации скорость** 140—141  
**Кристаллоиды и коллоиды** 12, 117, 118  
**Критическая гидратация** 163  
**Критический потенциал** 61, 67, 78, 79, 80, 90, 110, 111, 163
- Лиотропные ряды** 164, 166, 196, 208, 210, 213, 215  
**Лиофильные и лиофобные коллоиды** 13  
**Литература по коллоидам** 148, 149
- Максвелла закон распределения** 61  
— теория 112  
**Марганца двуокиси золь** 94  
**Масла эмульсии** 61  
**Мастики золь** 79, 82, 113, 129—132

- Медленная коагуляция 108  
Мембраны потенциал 189, 190  
Мерцание зольей 126  
Механическое измельчение 143  
Микрорутильные весы 196  
Микроны 10  
Мицеллы 11, 96, 145, 189  
— ионные 218  
Молекулы большие или коллоидные частицы 158, 159  
— размеров определение 42, 43  
Молибдена окиси золь 216  
Моющее действие мыла 217, 280  
Мыла 217—220  
Мышьяк сернистый 8, 13, 62—68, 82, 95, 118, 142, 217,  
— — золь 213, 225, 226  
Мюллера теория коагуляции 107, 108  
  
Набухание 204—209  
Наибольшего давления пузырьков метод 19  
Натрия золь 144  
Неофуксин как коагулятор 65, 80  
Неправильные ряды 79, 80, 82  
  
Образование зольей суспензидов 138—144  
Обратимые процессы 14, 196, 197, 216  
Обратные золотые числа 81  
Объема изменение при коагуляции 71, 145  
Окисления метод 141  
Окраска суспензидов 114—116  
Олова окиси золь 94, 99—101, 142, 181  
Оптические пустые жидкости 113  
Оптические свойства гелей 209—210  
— явления в гелях 193, 194  
— суспензидов 113—126  
Ориентация диполей воды 214, 215  
— молекул 41—47, 84—101, 175, 176, 214, 215  
Ортогональное освещение 120  
Ортокинетическая коагуляция 108  
Осаждение суспензидов 13, 14  
Осаждения величина см. Концентрация коагуляции  
Осмоз 132—134  
Осмотическая ячейка 134  
Осмотические явления 184—190  
— — аномальные 190, 191  
Осмотического давления величина 133  
Осмотическое давление суспензидов 132, 133  
  
Осмотическое давление эмульсидов 188  
Отрыва метод 26  
  
Падения метод для определения размера частиц 124  
Параболоид-конденсор 121  
Паров упругость в капиллярах 17, 200, 201  
— — маленьких кристаллов 17  
Пена 11  
Пептизаторы 77, 78, 95, 161  
Пептизация 77, 94, 98, 99, 143, 224  
— метод 143  
Платины золь 144  
Плотность зольей 151  
— — влияние на поверхностное натяжение 18  
Поверхностное натяжение 17, 18, 19, 44  
— — зольей 20, 21  
— — растворов 23—26  
— — электролитов 165  
Поверхностный слой, явления 15—47  
Поверхность раздела жидкость-газ 15—19  
— — жидкость-жидкость 26—27  
— — жидкость-твердое тело 32—38  
Полидисперсный золь 141  
Поляризация тиндалевского света 113, 114  
— флюоресцирующего света 113  
Полярная адсорбция 40  
Порог коагуляции 67  
Потенциал двойного слоя 58  
от передвижения 50, 51, 57  
— — течения (потока, протекания) 50, 54, 75  
— термодинамический 87  
Потенциала градиент 73  
— падение между стеклом и водным раствором 86  
Правило Шульце-Гарди 63, 64, 145  
Предельная величина осаждения 13 см. также Концентрация коагуляции  
Промывания метод 143  
Протеинов заряд 157  
— золи 172—183  
— растворов коллоидный характер 175—180  
— строение 172—178  
Протеины 172  
Прохождение коллоидных растворов через фильтр 9, 10  
Пузырьков воздуха теория 146

- Радиус сферы притяжения 107  
Распыление электрическое 144  
Растворы истинные и коллоидальные 145—148, 161, 172, 175  
Рентгеновы лучи 116, 117, 158  
Ртуті сернистой золь 65, 69, 143, 226  
Рубиновое стекло 11  
Самопроизвольные фильтры 137  
Свет, влияние на коллоиды 226, 227, 228  
Сгусток творожистый 219  
Селена золь 106, 124, 141, 226  
Сенсибилизация суспензoidных золь 82  
Серебра галоидного золи 91, 97, 142  
Серы золь 82, 96, 142, 215, 216  
Синерезис 209  
Скорость коагуляции 103—112  
— кристаллизации 139, 140  
— образования зародышей 139  
Скрытое изображение 227  
Смачиваемость 223  
Смещение равновесия при адсорбции 32  
Смещение частиц, определение 129  
Сольватация см. Гидратация  
Спиртовые числа см. Алкогольные числа  
Стагмометр 18  
Стехиометрические отношения в коллоидах 8  
Стехиометрия в адсорбционном слое 67, 68  
— — коллоидах 9, 71, 145  
Субмикрон 10  
Суспензии 11  
Суспензoidов устойчивость 60—67  
Суспензoidы 60—150, 213—217  
— и эмульсoidы 13, 160—162  
Таннином дегидратация 167—169  
Температура желатинирования 192—197  
Теория роя Боза 126  
Тепловой эффект при коагуляции 71, 145  
Термодинамический потенциал 89  
Тиксотропия 198  
Тиндаля явление (эффект) 9, 10, 113, 119, 156  
Туман 11  
Ультрамикрон 10  
Ультрамикроскоп 118—122  
— иммерсионный 122  
— щелевой 120, 121  
— числа 81, 82  
Ультрафильтрация 136, 137  
Ультрацентрифуга 124  
Фото-коллоидная химия 226—228  
Фотография 227  
Фотографическая эмульсия 226  
Фракционированное осаждение 216  
Хрома окиси золь 142  
Цвет неба 114  
Целлоидин 210  
Целлюлоза 158, 159, 196  
Церия двуокиси золь 193, 209, 226  
Частиц величины определение 117, 122—124, 157, 158, 188  
Эквивалент агрегации 100, 101  
Эластичные гели 198, 206, 207  
Электрическое распыление 144  
Электровалентность двойного слоя 99—102  
Электровязкости явления 154—156  
Электродиализ 136  
Электрокинетический потенциал 89, 156  
Электролиты, увлекаемые коагулирующим золем 67—69  
Эмульгатор 220, 221  
Эмульсия 220—224  
— катафорез 55, 76  
Эмульсoidы 13, 151—191  
— и суспензoidы 13, 14, 162

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора к русскому изданию . . . . .	Стр. 5
--	-----------

## I. ОБЩЕЕ ВВЕДЕНИЕ

Глава 1. Предварительный обзор коллоидных систем . . . . .	
1. Коллоидные системы. Дисперсность. 2. Электрические свойства 3. Два типа коллоидов. 4. Общие проблемы коллоидной химии	
Глава 2. Явления в поверхностном слое . . . . .	15
5. Поверхность раздела жидкость-газ. 6. Смеси. 7. поверхность раздела жидкость-жидкость. 8. Поверхность раздела твердое тело-газ. 9. Поверхность раздела жидкость-твердое тело. 10. Адсорбция электролитов. 11. Теория Лангмюира и Гарринса.	
Глава 3. Капиллярно-электрические явления . . .	49
12. Капиллярный электрод. 13. Капиллярно-электрические явления. 14. Электроэндосмос. 15. Потенциал от потока 16. Катафорез. 17. Потенциал от передвижения (эффект Дорна). 18. Заряд и потенциал.	

## II. СУСПЕНЗОИДЫ

Глава 4. Устойчивость суспензоеидов . . . . .	60
19. Заряд и устойчивость. 20. Электролиты, увлекаемые коагулирующим водем. 21. Концентрация коагуляции (величина осаждения) и концентрация воля. 22. Тепловой эффект и изменение объема при коагуляции. 23. Резюме.	
Глава 5. Устойчивость и заряд . . . . .	73
24. Электроэндосмос и заряд. 25. Катафорез и заряд. 26. Потенциал от потока и заряд. 27. Измерение поверхностных потенциалов. 28. Значение описанных явлений для коллоидной химии. 29. Резюме. 30. Неправильные ряды. 31. Влияние волей друг на друга.	
Глава 6. Строение двойного слоя . . . . .	84
32. Двойной слой. 33. Составные части двойного слоя. 34. Золь окиси олова. 35. Аналогичные случаи. 36. Дальнейшее развитие приведенных выше взглядов. 37. Пептизация. 38. Электровалентность двойного слоя.	
Глава 7. Кинетика коагуляции . . . . .	103
39. Теория коагуляции Смолуховского. 40. Быстрая коагуляция. 41. Теория коагуляции Мюллера. 42. Медленная коагуляция. 43. Некоторые приложения вышеприведенных взглядов.	
Глава 8. Оптические свойства суспензоеидов . . . .	113
44. Явление Тиндала. 45. Окраска суспензоеидов. 46. Применение лучей Рентгена. 47. Ультрамикроскопия. 48. Определение величины частицы. 49. Двупреломляющие золи.	

	Стр
Глава 9. Свойства суспензоеидов с кинетической точки зрения . . . . .	127
50. Броуновское движение. 51. Диффузия. 52. Осмос. 53. Диализ, 54. Ультрафильтрация.	
Глава 10. Образование зелей-суспензоеидов . . . . .	138
55. Классификация. 56. Методы конденсации. 57. Дисперсионные методы.	
Глава 11. Исторический обзор развития теории суспензоеидов . . . . .	144
58. Введение. 59. Девятнадцатый век. 60. Первое десятилетие 20 века. 61. Позднейшее развитие.	

### III. ЭМУЛЬСОИДЫ

Глава 12. Общая характеристика эмульсоеидов . . . . .	151
62. Введение, 63. Вязкость. 64. Явление электровязкости, 65. Катафорез. 66. Величина частиц эмульсоеидов.	
Глава 13. Устойчивость эмульсоеидов . . . . .	160
67. Общая характеристика. 68. Два фактора устойчивости 69. Высаливание. 70. Дегидратация таннином. 71. Резюме. 72. Коасервация.	
Глава 14. Золи протеинов . . . . .	172
73. Аминокислоты в истинных растворах. 74. Коллоидный характер растворов протеинов. 75. Золи типа казеина. 76. Выводы. 77. Особенности золя желатинны.	
Глава 15. Осмотические явления . . . . .	184
78. Осмотические явления у коллоидов. 79. Теория Доннана. 80. Приложение теории Доннана к коллоидам. 81. Измерения. 82. Потенциал мембраны. 83. Аномальный осмос.	
Глава 16. Гели . . . . .	192
84. Желатинирование. 85. Тиксотропия. 86. Классификация гелей. 87. Гель кремневой кислоты. 88. Гель желатинны. 89. Набухание. 90. Синерезис. 91. Оптические свойства гелей.	

### IV. ОСОБЫЕ СЛУЧАИ

Глава 17. Особые коллоидные системы . . . . .	212
92. Системы промежуточные между суспензоеидами и эмульсоеидами. 93. Мыла. 94. Эмульсии. 95. Коагуляция несколькими электролитами. 96. Фото-коллоидная химия.	
Список книг на русском языке, которые могут быть использованы в качестве учебников и учебных пособий . . . . .	229
Именной указатель . . . . .	231
Предметный указатель . . . . .	235

Редактор Е. И. Шур.

Техн. редактор Е. А. Гелютин.

Договор 172. Тираж 6000. Сдано в набор 2 сентября 1936 г. Подписано к печати 16 октября 1936 г. Формат бумаги 60×92. Уч.-авт. листов 15,8. Бум. листов 71½. Печатн. знаков в 1 бум. листе 912000. Заказ № 954. Леноблгорлит № 70.

4-я типография ОНТИ НКТП СССР «Красный Печатник», Ленинград, Международн. пр., 75а.



# **Опечатки**

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Следует</i>
31	12 сверху	еон	неон
87	2, 3 снизу	с падением потенциа- ла электрокапил- лярных процессов	с падением электро- кинетического потен- циала
98	15 сверху 13 снизу	вандер Виллиген	ван дер Виллиген
178	16 снизу	трехахлетным	трехвалентным

К р о й т. К о л л о и д н ы е,