

Проф. д-р ВОЛЬФГАНГ ОСТВАЛЬД
(ЛЕЙПЦИГСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

W. O. OSTWALD

КРАТКОЕ
ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
ПО
КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Kleines Praktikum der Kolloidchemie

ОБРАБОТАНО ПРИ УЧАСТИИ
Д-РА П. ВОЛЬСКОГО и Д-РА А. КУМА

Перевод с пятого издания
инж. О. А. РАДЧЕНКО-ШМИД
под ред. проф. Б. В. БЫЗОВА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕНХИМСЕКТОР
ЛЕНИНГРАД
1931

34311
Проф. д-р ВОЛЬФГАНГ ОСТВАЛЬД
(ЛЕЙПЦИГСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Wo. OSTWALD

КРАТКОЕ
ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
ПО
КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Kleines Praktikum der Kolloidchemie

ОБРАБОТАНО ПРИ УЧАСТИИ
д-ра П. ВОЛЬСКОГО и д-ра А. КУНА

Перевод с пятого издания
инж. О. А. РАДЧЕНКО-ШМИД
под ред. проф. Б. В. БЫЗОВА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕНХИМСЕКТОР
ЛЕНИНГРАД

1931

ГОС. ПУБЛИЧНАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА СССР

Ж 663²₆₃
3160

12-я ТИПОГРАФИЯ
О Г И З'а — РСФСР
ЛЕНИНГРАД
Разъезжая, 43

Редактор *Е. Шур*

Технический редактор *Н. Лебединская*

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Настоящая работа имеет целью помочь, в особенности начинающему, близко освоиться с экспериментальной стороной коллоидной химии. В то время как теоретические достижения этой науки получили за последние годы распространение, экспериментальное знакомство с коллоидно-химическими явлениями повидимому не столь распространено.

По крайней мере такое заключение можно вывести из многих „применений“ коллоидной химии в литературе, которые, можно сказать почти с уверенностью, выросли не на почве личного практического знакомства с ее явлениями. Поэтому предлагаемый труд предназначен не только для студентов, но в особенности для преподавателей прикладных наук, желающих ознакомиться путем самообучения с основными явлениями коллоидной химии.

В основу настоящего труда положены испытанные рецепты и заметки, собранные автором для читанных им с 1907 года лекций и практических занятий по коллоидной химии. Выбор из этого сырого материала произведен с 2-х точек зрения: прежде всего принимались рецепты лишь тех опытов, которые были испробованы самим автором, некоторые даже многократно, и которые, следовательно, действительно хорошо „удаются“. Таким образом здесь не встретится опытов, взятых из литературы. Для большей надежности приводимых данных автор во время составления книги повторил большинство опытов при участии кандидата химии П. Вольского, при чем особое внимание обращалось на точное указание концентраций, длительность операций и т. д. Всякому ведь известно, что опыты, легко удающиеся одним, часто не удаются другим именно за отсутствием подобных данных.

Далее по возможности выбирались такие опыты, которые могут быть выполнены сравнительно простыми средствами.

Автор обращается с просьбой к коллегам судить о сделанном им выборе, принимая во внимание его два вышеупомянутых принципа.

Каждому специалисту по коллоидной химии известен, например, формальдегидный метод Р. Зигмонди для получения красных коллоидных растворов золота. Точно также известно,—и Зигмонди и его ученики подробно описали это,— что этот метод в достаточной мере прихотлив, что следует применять для него серебряные холодильники при получении дистиллированной воды и т. п. Поэтому автор счел нелишним изыскать для такого „Руководства для начинающих“ другой метод, который был бы менее капризен, и все же надежно давал ярко красные, чувствительные по отношению к электролитам растворы. Подобным же образом для распыления металлов описано только простое приспособление Бредига вместо более действительного способа Сведберга с колебательными разрядами, так как не везде можно легко достать, в особенности в настоящее время, подходящий индукционный аппарат. Однако в подобных случаях приведены ссылки на соответствующую литературу. Далее следует напомнить,

что явления коллоидной химии по своему богатству и разнообразию не имеют себе подобных. Здесь же дана лишь небольшая избранная часть. Тем не менее автор знает по собственному опыту, что описанных опытов более чем достаточно для начальных практических занятий в продолжение семестра.

Обычно принято вести практические занятия после или параллельно лекциям по данному вопросу. Точно также и при пользовании настоящим руководством рекомендуется предварительное или одновременное изучение какого-либо подробного труда по коллоидной химии. Кроме того, само собой разумеется, руководитель работ будет сопровождать работу ученика соответствующими указаниями. Поэтому здесь выдвинуты на передний план „явления“, „сопровождающий же текст“ по возможности краток. В конце концов ведь именно из-за явлений мы изучаем науку, и на них мы можем и должны отдыхать после длительных теоретических трудностей.

Благодаря тому, что здесь приведены только испробованные самим автором опыты, в некоторых из них, встречающихся у других исследователей, произведены частью небольшие, иногда же значительные изменения, сообразно личному опыту автора. Поэтому, если даже упомянуто при каком-либо опыте имя его первоначального инициатора, то все же по вышеуказанной причине автор целиком берет на себя ответственность за приводимые здесь данные. Приведен также целый ряд не опубликованных до сих пор опытов.

Особенно важно, наконец, указать, что эта непритязательная книжка не претендует быть руководством по новейшим и точнейшим методам в коллоидной химии. В настоящее время еще нет такой книги, и, следовательно, в области коллоидной химии пока принуждены обращаться к оригинальным работам. Однако, прежде чем исследователь приступит к самостоятельному расширению круга наших достижений в данной области, ему чаще всего для ориентировки приходится сначала знакомиться с типичными случаями. Точно также преподавателям нужны для лекций и практических занятий прежде всего простейшие и типичнейшие опыты и методы.

Было бы очень приятно, если бы предлагаемая книга могла быть полезной в указанном смысле не только для начинающих, но также и самостоятельным исследователям и преподавателям коллоидной химии.

В составлении этой книги значительную помощь оказала жена автора—Пия.

В. Оствальд.

Лейпциг. Февраль 1920.
Физико-Химический Институт.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕТВЕРТОМУ ИЗДАНИЮ

Книга эта встретила чрезвычайно радушный прием, так что три издания разошлись за два года. Главной причиной этого явления автор считает то обстоятельство, что после периода теоретического интереса широких кругов к коллоидной химии стало распространяться стремление к более близкому экспериментальному знакомству с этой наукой. Если такое предположение правильно, то это обстоятельство гораздо отраднее и значительнее того факта, что именно данное руководство нашло столь широкое распространение.

Благодаря быстроте смены изданий, дополнения и исправления были до сих пор возможны только в форме приложений. Зато настоящее из-

дание внимательно пересмотрено и во многих местах заново переработано. За последние 4—5 семестров все опыты „Краткого руководства“ были сплошь и притом многократно проделаны по крайней мере двумя младших и старших сотрудников в Лейпцигском физико-химическом Институте под руководством автора и докторов П. Вольского и А. Куна. Само собою понятно, что встречавшиеся в работе ошибки автоматически влекли за собой улучшения, изменения и новые опыты. Все такие возможные или необходимые изменения были тщательно отмечены и приняты во внимание при обработке настоящего издания. Кроме того автором получены советы от специалистов в других областях, о чем он просит и на будущее время. В результате подобной многократной практической переработки этой книги некоторые опыты предыдущих изданий выпущены, зато прибавилось около 15 новых. Точно также вновь добавлены некоторые новейшие методы, более удачные цифровые примеры, наконец, целый новый десятый (X) отдел об анализе „дисперсоидов“.

В критических журнальных статьях—не в лаборатории—было высказано пожелание о прибавлении алфавитно-предметного указателя. Однако автор в этом издании, как и прежде, не поместил такого, и притом по особым причинам и с особой целью. Книга имеет в начале подробный систематический перечень всех описанных в ней опытов. Если „Краткое руководство“ действительно дает общее представление об экспериментальной коллоидной химии, то это влечет за собой ознакомление учащегося с систематикой и по мере выполнения работ. Кто хоть приблизительно проработал опыты этого руководства, тот хорошо знает, в какой главе он найдет нужный ему опыт. Если же он этого не знает, то, отыскивая этот опыт, лучше ознакомится с систематикой явлений. Конечно „Краткое руководство“ не претендует на роль справочника. Однако одной из его целей является—дать учащемуся возможно систематическое представление о материи в коллоидном состоянии.

В. Оствальд.

Лейпциг, май 1922.

І. Приготовление коллоидных растворов)

А. Методы конденсации

Для получения коллоидных растворов по методу конденсации исходят из систем молекулярно-дисперсных, при чем требуемое коллоидное состояние получается путем соединения молекул в большие частицы.

Задача заключается в том, чтобы не допустить выпадения осадка и суметь удержать частицы от дальнейшего соединения, как только они достигнут нужных размеров.

Конденсация путем понижения растворимости

Опыт 1. 5—10 см³ 2—3 процентного спиртового раствора мастики или канифоли прибавляются к 100 см³ дистиллированной воды по каплям и при возможно энергичном взбалтывании. Получаются молочно белые сильно опалесцирующие золи, которые можно освободить от спирта путем нагревания (причем произойдет частичная коагуляция), от более же грубых частиц—путем фильтрования. Золи, не подвергавшиеся нагреву, могут стоять годами.

Для получения гидрозолей параффина аналогичным путем исходят из более разбавленных спиртовых растворов твердого или жидкого параффина, напр., 0,2—0,3 проц., так как иначе большие частицы выпадают из раствора.

Гидрозоль селена получается, например, путем растворения (по Гутбиру) красного осажденного селена (*Selenium rubrum*) в гидрате гидразина (напр., 90%-ном техническом растворе Кальбаума) и вливания нескольких капель полученного раствора в дистиллированную воду. Образуется красный опалесцирующий золь.

Гидрозоль серы можно получить (по П. П. фон Веймарну и Б. Малышеву) посредством вливания насыщенного раствора серы в абсолютном спирте в большое количество воды.

Коллоидные эмульсии, напр., касторового масла, керосина, эфирных масел, вроде розмарина, кассиевого масла и т. п., получают аналогично предыдущему—действием воды на разбавленные спиртовые растворы.

Конденсация путем химических методов осаждения. Элементы в коллоидном состоянии

Коллоидное золото

Во всех нижеописанных опытах исходят из 1 процентного водного раствора ($\text{AuCl}_3\text{H} + 4\text{H}_2\text{O}$, *Aur. chlorat. flavum*) или хлорного золота (AuCl_3 , *Aur. chlorat. fuscum*), при чем его первоначально осторожно доводят до

¹⁾ Подробное описание методов получения коллоидных растворов до 1909 г. дает The Svedberg (*Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen*, Dresden, 1909).

нейтральной или слабо щелочной реакции, по лакмусу, прибавлением возможно чистого K_2CO_3 или Na_2CO_3 . Сохранять раствор хлорного золота для дальнейших опытов следует всегда возможно концентрированным и с кислой реакцией. В случае избытка щелочи раствор медленно разлагается и становится не годным к употреблению; точно также и в случае применения нечистых карбонатов. Таким образом, если желательно исходный раствор сохранить на более или менее продолжительное время, то непосредственно перед выполнением опыта нейтрализуется лишь нужная для него порция, лучше всего при 100 кратном разведении ($= 0,01\%$).

Опыт 2. Красный гидрозоль золота станином. 100 см³ (обыкновенной) дистиллированной воды + 5—10 см³ 0,05 процент. раствора соли золота нагревают в эрленмейеровской колбе до кипения. Затем прибавляют по каплям, с паузами около 30 секунд, при взбалтывании, свежеприготовленный водный раствор таннина до появления интенсивно красной окраски. Можно по желанию прибавлять еще больше хлорного золота и соответственно таннина без появления, даже при довольно значительных концентрациях, грубо дисперсного голубого и грязно зеленоватого осадка металла.

Для этого опыта пригодны только свежие растворы таннина; постоявшие не оказывают желаемого действия даже при прибавлении, наприм., тимола.

Этот опыт особенно хорош для демонстраций, так как раствор при достаточном избытке таннина чрезвычайно нечувствителен к загрязнениям дистиллированной воды; иногда он удаётся даже с сырой водой. Коллоидный раствор золота с таннином сохраняется также годами при применении хлороформа или толуола, при чем в крайнем случае происходит только переход окраски в краснокоричневую.

Если, напротив, желательно иметь чувствительные растворы, напр., для демонстрации дальше описанного явления перехода окраски в голубую, то следует избегать избытка таннина (И. Матула) и при изготовлении гидрозоля пользоваться 0,1 процентным раствором таннина, приливая его осторожно, по каплям.

Опыт 3. Красный гидрозоль золота со спиртом. 100 см³ (обыкновенной) дистиллированной воды + 5—10 см³ 0,05%-ного не нейтрализованного раствора соли золота доводим до кипения. По удалении горелки прибавляем концентрированного спирта, порциями по 5—10 см³, при взбалтывании. Затем продолжаем нагревание не менее 15—20 минут, пока постепенно появляющаяся окраска не станет вишневокрасной. Здесь также можно, уже после образования гидрозоля, прибавлять еще к горячему раствору умеренные количества раствора соли золота и спирта, без заметного изменения красивого красного цвета. Точно также раствор можно сильно выпаривать без потери окраски. Этот раствор очень чувствителен в отношении электролитов; например, от прибавления HCl он в несколько секунд становится синефиолетовым¹⁾.

Опыт 4. Голубой гидрозоль золота с гидратом гидразина (А. Гутбир). К смеси 100 см³ H₂O и около 10 см³ 0,05%-ного не нейтрализованного раствора соли золота прибавляем на холоду несколько капель разведенного раствора гидрата гидразина (1,0 см³ продажного 50%-ного раствора на литр воды).

Подобно гидрату гидразина гидрат хлористого фенилгидразина и гидроксиламинхлоргидрат при тех же приблизительно концентрациях дают голубые гидрозоли.

Опыт 5. Гидрозоли золота со светильным газом. Если пропускать продолжительное время, например, 24 часа, светильный газ

¹⁾ О красных золях золота, полученных при помощи формальдегида, см., напр., R. Zsigmondy, Liebigs Ann. 391, 30 (1898); Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 65 (1906); H. Morawitz, Kolloidchem. Beih. 1, 324 (1910); далее The Svedberg, loc. cit.

через 100 см³ 0,01%-ного нейтрализованного раствора соли золота, то получаются, смотря по составу газа, в частности в зависимости от содержания окиси углерода, красные, фиолетовые или синие золи. При введении чистого СО (полученного, например, нагреванием щавелевой кислоты с серной и пропущенного через две промывательные склянки) получаются в большинстве случаев золи более чистого красного цвета, в особенности если имеется в распоряжении совсем чистая дистиллированная вода (И. Донау).

Опыт 6. Зеленые золи золота, полученные при помощи спирта. Если в опыте 3 взять более концентрированные растворы соли золота, например, 100 см³ 0,01%-ного раствора с прибавлением 5—10 см³ спирта, то получатся золи, кажущиеся в проходящем свете интенсивно синезелеными и прозрачными, а в отраженном—темно-желто-коричневыми и мутными. Эти системы сравнительно грубо дисперсны и легко коагулируются.

Опыт 7. Золи золота, полученные с помощью газообразных продуктов горения. Нальем в фарфоровую чашку 100 см³ Н₂О + 10—20 см³ 0,05%-ного раствора золота. Направим косо на поверхность раствора пламя водорода (И. Донау) или, проще, слабо светящейся бунзеновской горелки ¹⁾, в то же время помешивая раствор стеклянной палочкой. Через 5—10 минут получается гидрозоль красного до красно-фиолетового цвета; реакция продолжается и при удалении горелки, при чем оттенок сдвигается к фиолетовой части.

Опыт 8. Золь золота в твердой дисперсионной среде (И. Донау). Получим по общеизвестному способу шарик буры в платиновом ушке над пламенем горелки. Нальем немного 0,01%-ного (или еще более разбавленного) раствора соли золота на часовое стекло, возьмем немного раствора на шарик и нагреем до прозрачного сплавления. Смотря по количеству взятого раствора золота и длительности нагрева, получатся прозрачные перлы прекрасной рубиновокрасной окраски или же темносиние в проходящем и желто-коричневые в отраженном свете.

Опыт становится еще более наглядным, если расплавить фосфорнонатриевую соль и небольшое количество хлорного золота в достаточно большом фарфоровом тигле и затем дать густому сплаву стекать каплями на стеклянную пластинку. По мере увеличения количества золотой соли окраска шарика меняется от розовой и рубиново-красной до желтой; в проходящем же свете она синяя.

Коллоидное серебро

Опыт 9. Гидрозоль серебра, полученный при помощи танина. Прибавим к 100 см³ 0,002 N раствора AgNO₃ (1 см³ 0,2 N на 100 см³ воды) несколько капель свежеприготовленного 1%-ного раствора танина и несколько капель разбавленного, например, 1%-ного раствора соды. При нагревании получается интенсивно коричнево-красный до желто-красного золь. По отношению к электролитам он не особенно чувствителен.

Опыт 10. Гидрозоль серебра, полученный при помощи гидрата гидразина (А. Гутбир). 100 см³ раствора 1 см³ 0,1 N AgNO₃ в литре воды по прибавлении по каплям разбавленного раствора гидрата гидразина (1,0 см³ продажного 50%-ного раствора на литр воды) и при нагревании дают гидрозоль, окрашенный в проходящем свете в ярко-желтый, в отраженном—в зеленоватый цвет.

О золях серебра других цветов см. опыт 94.

Коллоидная сера. (М. Раффо)

Опыт 11. Растворим 50 г кристаллич. тиосульфата натрия (Na₂S₂O₃ + 5 H₂O) в 30 см³ воды. Отвесим 70 г концентрированной серной кис-

¹⁾ В случае применения сильно светящегося пламени горелки раствор загрязняется выделяющейся копотью.

лоты ($d \approx \text{ок. } 1,84$) в стакан (емкости ок. 300 см^3) и поставим в чашку со льдом. Будем постепенно и при постоянном помешивании вливать наш раствор тиосульфата в серную кислоту, лучше всего посредством капельной воронки. Получится густая желтоватая масса. Затем прибавим $30\text{--}50 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$ и удалим образующийся SO_2 путем нагревания в течение $10\text{--}15$ минут на водяной бане не выше 80° . Масса просветлеет, и получится прозрачная серожелтая жидкость. По охлаждении отфильтровываем (от хлопьев) через стеклянную вату или через тряпку и получим концентрированное коллоидное серное молоко, сильно загрязненное Na_2SO_4 . Полученный золь становится прозрачным при нагревании и мутнеет при охлаждении. Разбавленные серусодержащие растворы могут долго сохраняться без особого разложения. Очищение же путем диализа возможно лишь в ограниченной степени, так как для стойкости этого золя необходима известная концентрация Na_2SO_4 .

Еще легче получить гидрозоль серы (не говоря о понижении растворимости, см. опыт 1) путем нейтрализации очень разбавленного раствора сернистого аммония соляной кислотой. Этот золь обладает особенно ярко выраженной опалесценцией.

О получении серных золей различной степени дисперсности с частицами одинаковой величины см. S. Odén, Koll.-Zeitschr. 8, 196 (1911); 9, 100 (1911).

Коллоидные сернистые металлы

Опыт 12. Гидрозоль трехсернистого мышьяка (Г. Шульце). Приготовим путем длительного кипячения насыщенный водный раствор окиси мышьяка (As_2O_3); для этой цели предпочтительно пользоваться стекловидной разновидностью мышьяковистой кислоты, а не кристаллической, по причине легкой растворимости первой. 50 см^3 полученного раствора, приблизительно 2% -ного, при комнатной температуре разбавим до 200 см^3 ($\approx 0,5\%$). После пятиминутного пропускания сероводорода получится интенсивно-желтый до желто-красного золь, а при большом разведении зеленовато-желтый. Если желательно иметь более концентрированные золи, то можно растворить еще мышьяковистой кислоты в уже готовом гидрозоле, снова осадить и т. д. Выпадающие при этом грубо дисперсные частицы следует отфильтровывать. Очищение производится путем диализа.

Опыт 13. Гидрозоль трехсернистой сурьмы (Г. Шульце). Пропускаем H_2S в раствор $0,2\text{--}0,3 \text{ г}$ рвотного камня ($\text{K}(\text{SbO}) \text{ C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, Tartarus emeticus) в 100 см^3 воды. Получается интенсивно желто-красный гидрозоль. Следует избегать слишком продолжительного пропускания H_2S в виду возможной коагуляции. Очищение еще производится путем диализа.

Опыт 14. Гидрозоль сернистой ртути (А. Лоттермозер). Исходим из холодного насыщенного раствора цианистой ртути [$\text{Hg}(\text{CN})_2$] в воде. При пропускании H_2S как в этот концентрированный, так и в сильно разбавленный раствор, приготовленный вливанием нескольких капель первого в 200 см^3 воды, получают темнокоричневые гидрозоли без хлопьев. Очищение путем диализа возможно лишь в очень ограниченной мере (см. опыт 160).

В случае прибавления сероводородной воды к очень разбавленному раствору цианистой ртути получается красивый прозрачный золь коричневого цвета.

См. далее опыт 35.

Опыт 15. Алкозоль сернистой ртути (А. Лоттермозер). Пропускаем H_2S в насыщенный раствор $\text{Hg}(\text{CN})_2$ в 97% этиловом спирте. Получается темно-коричневый алкозоль, не отличающийся по внешнему виду от гидроболи.

Гидрозоли хлоридов и цианидов

Опыт 16. Гидрозоль иодистого серебра (А. Лоттермосер). Прибавим к очень разбавленному раствору иодистого калия (напр., 2—3 см³ 0,1 N KJ на 100 см³ воды) 1—2 см³ 0,1 N раствора AgNO₃. Получается желтовато-зеленый мутный гидрозоль, который лишь в ограниченной мере может быть освобожден от избыточного KJ путем диализа. Без диализа может сохраняться месяцами.

Более концентрированные, но за то менее стойкие, золи получают при вливании 7—8 см³ 0,1 N AgNO₃ в 20 см³ 0,05 N KJ или же 5—6 см³ 0,1 N KJ приблизительно в 20 см³ 0,05 N AgNO₃. Первый золь более стоек, чем второй. Для успеха опыта очень важен указанный порядок вливания; см. Lottermoser, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 370, 1908; Journ. f. prakt. Chemie **73**, 374, 1906.

Относительно различного электрического заряда получающихся при этом опыте гидрозолей см. опыт 101.

Опыт 17. Гидрозоли хлористого и бромистого серебра. Прибавляем к одной порции воды в 100 см³ 2—3 см³ 0,1 N раствора KCl, а к другой—KBr и хорошенько взбалтываем. Затем прибавляем по 1—2 см³ 0,1 N AgNO₃. У хлористого серебра получается молочно-белый гидрозоль, у бромистого же—несколько переходящий в серую окраску. Относительно стойкости этих гидрозолей см. опыт 44.

Опыт 18. Гидрозоль берлинской лазури. К разбавленному раствору железисто-синеродистого калия [K₄Fe(CN)₆ + 3H₂O, желтая кровяная соль] (напр., 0,1 г на л) прибавляем по каплям немного разбавленного хлорного железа (FeCl₃, Ferr. Sesquichlorat.), свежерастворенного на холоду. Следует прибавлять меньше хлорного железа, чем полагается по молекулярному соотношению FeCl₃ : K₄Fe(CN)₆ = 1 : 2,3.

Можно поступить и иначе: прибавим в маленьком стакане к насыщенному раствору железисто-синеродистого калия концентрированного раствора FeCl₃, опять таки по каплям и при постоянном помешивании. Производим это до тех пор, пока смесь не обратится в густую пасту, не вытекающую из стакана при переворачивании. При введении этой пасты в воду точно так же получают концентрированные и весьма стойкие гидрозоли (см. опыт 43).

Опыт 19. Гидрозоль железисто-синеродистой меди. К 100 см³ применявшегося в предыдущем опыте разбавленного раствора железистосинеродистого калия прибавляем несколько капель разведенного, напр., 1%, раствора сернокислой или хлористой меди. Получается прозрачный коричнево-красный стойкий гидрозоль.

Гидрозоли окисей и гидратов окисей

Опыт 20. Гидрозоль гидрата окиси железа (Крекке). Нагреем в стакане около 200 см³ дистиллированной воды до кипения. Станем прибавлять туда отдельными порциями около 20 см³ свежеприготовленного на холоду раствора FeCl₃, несколько разбавленного, чтобы в пробирке он казался желтым, но не краснокоричневым (напр., 2% раствор). Уже немедленно по прибавлении, но еще сильнее после нескольких минут кипения, получается (вследствие гидролиза) интенсивно красно-коричневый гидрозоль. Так как гидролиз при охлаждении постепенно идет в обратную сторону, то полученный гидрозоль следует немедленно, не давая остыть, подвергнуть диализу.

Опыт 21. Гидрозоль гидрата окиси железа посредством диализа при нагревании. Приготовим сами по описанному в опыте 54 методу гильзовый диализатор и поставим его в подходящий стакан с водой. Нальем в диализатор разбавленный, не крепче 0,01 N раствор

FeCl_3 и станем нагревать стакан на водяной бане. Воду в стакане следует менять до прекращения реакции на хлор. Это удастся при небольших количествах гидрозоля ($30 - 50 \text{ см}^3$) в течение 1—2 рабочих дней, если при этом диализатор на ночь оставляется в теплом месте. Из более концентрированных растворов легко выпадают хлопья.

Опыт 22. Гидрозоль гидрата окиси железа (по Грэму). К разбавленному вдвое насыщенному раствору FeCl_3 прибавляем по каплям приблизительно 2 N раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до тех пор, пока образующийся осадок еще растворяется при взбалтывании. Гидрозоль очищается путем диализа в теплом месте.

О методах получения более концентрированных гидрозолей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ путем дисперсии см. опыты 36 и 102.

Опыт 23. Гидрозоль гидрата окиси алюминия. Разбавим продажный концентрированный (приблизительно 8—10%) раствор уксуснокислого алюминия (*Liquor aluminium acetici*) в 20 раз и будем нагревать его на водяной бане, возмещая испаряющуюся воду, до исчезновения запаха уксусной кислоты. Получившийся гидрозоль $\text{Al}(\text{OH})_3$ бесцветен и почти прозрачен и наружно едва отличается от воды. Присутствие $\text{Al}(\text{OH})_3$ можно доказать, напр., осаждением его при прибавлении $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

О получении более концентрированных гидрозолей методами дисперсии см. опыты 32 и 37.

Опыт 24. Гидрозоль перекиси марганца (по Н. Кюи). Сильно разбавленный (до 0,05N) раствор KMnO_4 доводим до кипения и затем прибавляем очень медленно, по каплям, аммиаку до получения кофейной окраски. Раствор кипятим, добавляя испаряющуюся воду, до исчезновения запаха аммиака. Образовавшийся при реакции гидрат окиси калия не оказывает влияния на гидрозоль, а потому его незачем удалять. Полученный гидрозоль в проходящем свете прозрачен и окрашен в коричневатый цвет; дает в слабой степени конус Тиндаля. При отсутствии воздуха—стойкий. Легко вызвать коагуляцию его путем прикосновения фильтровальной или пергаментной бумаги. Если гидрозоль не полностью восстановлен до MnO_2 , то он не будет стойким. Неполнота восстановления узнается по красноватой окраске, происходящей от неразложенного KMnO_4 , а также потому, что при коагуляции, вызванной, напр., фильтровальной бумагой, сверху отстаивается красноватая жидкость. Далее, подобные гидрозоли при прибавлении спирта приобретают желтую окраску (вследствие восстановления KMnO_4 спиртом). Чтобы сделать гидрозоль стойким, рекомендуется прибавлять немного спирта.

Опыт 25. Гидрозоль и гидрогель кремневой кислоты. Нальем разбавленного (напр., 5%-го) раствора силиката натрия при помешивании в стакан, содержащий, напр., 100 см^3 0,1 N соляной кислоты. Так как необходим все время большой избыток кислоты, между тем как продажные препараты кремнекислого натрия содержат различные количества щелочи, то целесообразно подкрасить раствор последнего несколькими каплями фенолфталеина и затем следить, чтобы дальше смесь все время оставалась бесцветной ¹⁾. На 100 см^3 0,1 N HCl следует давать не более 10 см^3 5%-го растворимого стекла ²⁾; лучше всего внести в диализатор бесцветный гидрозоль с избытком кислоты, так как в противном случае легко может наступить застывание в студень. Для качественного доказательства присутствия коллоидной SiO_2 можно ее осадить аммиачным

¹⁾ Можно также путем предварительной пробы установить, сколько см^3 раствора силиката натрия вызывают немедленное застывание, и взять $\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$ этого количества (Р. Зигмонди).

²⁾ Концентрация продажных растворов силиката натрия сильно колеблется; отпускаемый Е. Мерком для фармац. целей (*Liquor natr. silicici*) значит 10%-м. Указываемые в тексте концентрации относятся к содержанию в растворе остатка при высушивании и прокаливании.

раствором окиси меди или баритовой водой. В обоих случаях получаются студнеобразные осадки.

Если, напротив, желательно продемонстрировать получение гидрогеля кремнекислоты, то следует исходить из продажного 10%-го растворимого стекла (D. A. B.) и более концентрированной, напр., 2 N, соляной кислоты; к последней прибавляется равный объем раствора силиката, при постоянном помешивании. В большинстве случаев, еще во время приливания получается сначала прозрачный, затем опалесцирующий гидрозоль кремнекислоты.

Коллоидные растворы солей щелочных и щелочно-земельных металлов

Опыт 26. Бензолозоль хлористого натрия (Пааль). Натромалоновый эфир и хлороуксусный эфир при нагревании реагируют друг с другом, давая NaCl и триэтиловый эфир этилентрикарбоновой кислоты. Прежде всего приготовим себе бензольный раствор натромалонового эфира: прибавим 5 г малонового эфира (этиловый эфир малоновой кислоты $\text{CH}_2[\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]_2$) к 30 г бензола, высушенного над натрием; введем туда же 0,7 г натрия в виде проволоки и будем нагревать на водяной бане с обратным холодильником до полного растворения натрия. По охлаждении раствора натромалонового эфира прибавляем к нему 4 г хлороуксусного эфира (этиловый эфир монохлоруксусной кислоты $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$) и нагреваем на водяной бане, взбалтывая от времени до времени. Если бензол был свободным от воды, то получается желтоватая, сильно опалесцирующая жидкость, бензолозоль NaCl¹⁾. При продолжительном стоянии, в особенности же при применении водосодержащего бензола, желтоватый высокодисперсный бензолозоль превращается в беловатый с более грубыми частицами, постепенно оседающими; впрочем, если сосуд плотно закупорен, он может еще годами сохраняться в сравнительно высокодисперсном состоянии²⁾.

Опыт 27. Гель хлористого натрия. Чрезвычайно удобный для демонстрации красивый гель хлористого натрия можно получить на основании предложенной Л. Карчагом реакции, значительно упростив ее. Хорошо высушим в сушильном шкафу 15—20 г салициловокислого натрия — от этого зависит стойкость получаемого дальше геля. Выливаем в сосуд с притертой пробкой 20 г хлористого тионила (SOCl_2 , напр., в оригинальной упаковке в бутылочках по 20 г Кальбаума); затем ссыпаем на жидкость высушенные 15—20 г салициловокислого натрия. Ставим сосуд со слабо вставленной пробкой под тягу (выделение SO_2), не взбалтывая его. По прошествии некоторого времени нижние слои салицилата начинают обращаться в прозрачный зеленооранжевый, опалесцирующий студень. По большей части через 24 часа уже все содержимое сосуда перейдет в студень, чрезвычайно красивой окраски, консистенции жидкого мыла. При хорошей укупорке студни эти держатся, по крайней мере, несколько недель, но затем становятся мутными и некрасивыми.

Опыт 28. Алкозоль углекальциевой соли (Нейберг). Возьмем свеженпрокаленную и истертую в порошок известь (CaO); 2—3 г ее внесем в 50 см³ абсолютного — лучше всего свеженперегнанного метилового спирта, и будем под тягой пропускать через полученную суспензию в течение нескольких часов углекислый газ, лучше всего из бомбы. Большая часть CaO переходит при этом в раствор. Осадок декантируем. Получается молочный органозоль CaCO_3 с прекрасной голубовато-желтой опалесценцией, проходящий сквозь фильтр без разложения. Здесь точно

¹⁾ Иногда получается красивый опалесцирующий студень.

²⁾ Автор обладает препаратом, изготовленным им в 1910 году, и который еще до сих пор (1923) имеет молочный вид.

также могут иногда получиться студни, напр., при большом преобладании СаО в смеси, а по Нейбергу и просто при долгом стоянии на льду, но в большинстве случаев они не стойки, тогда как жидкие, опалесцирующие золи при хорошей укупорке могут держаться несколько недель.

Б. Дисперсионные методы

Для получения коллоидных растворов по методу дисперсии исходят из вещества грубо или даже вовсе не дисперсного и переводят его в коллоидное состояние путем прогрессивного деления частиц. Нередко при этом методе явления дисперсии и конденсации тесно сплетаются друг с другом, так что иногда только путем сравнения начального и конечного состояний можно квалифицировать данный процесс получения коллоида, как „дисперсию“.

Образование коллоидного раствора механической дисперсией

Опыт 29. В то время как суспензия картофельного крахмала в холодной дистиллированной воде разделяется баритовым фильтром, так что фильтрат не показывает крахмальной реакции на иод, можно достичь получения гидрозоля крахмала путем терпеливого растирания в агатовой ступке небольшого количества крахмала, смоченного водой; он в значительной мере проходит через фильтр, что доказывается интенсивной иодной реакцией фильтрата (Г. Вегелин).

Подобным же образом и другие хрупкие вещества, как, напр., аморфный кремний, мышьяк, сурьма и даже графит, путем растирания с водой могут хотя бы в незначительной части перейти в гидрозоли, в особенности, если растирание производится в присутствии небольшого количества вещества, удерживающего коллоид в растворе, каков, напр., танин.

Опыт с крахмалом допускает возражения. По частному сообщению Льюэрсса и Линтнера возможно, что зерна крахмала содержат внутри составные части, которые при освобождении моментально образуют коллоидный раствор.

Химические методы дисперсии

При химических методах дисперсии в большинстве случаев исходят из свежее-осажденного осадка того вещества, которое желательно перевести в коллоидное состояние. Свежеприготовленный осадок содержит в себе электролиты, полученные при осаждении в качестве побочных продуктов (напр., серная кислота при осаждении нейтрального сернокислого кадмия сероводородом); они действуют в сторону коагуляции, следовательно, противодействуют образованию коллоидного раствора. Поэтому их следует в первую голову удалить декантацией. Для образования и стойкости многих коллоидных растворов необходима некоторая определенная средняя концентрация сопровождающего коллоид иона, так сказать, „коллоидообразующего иона“. Таким образом, наряду с удалением электролитов, препятствующих образованию коллоидного раствора, задача химических дисперсионных методов заключается еще в достижении этой оптимальной концентрации. Осадок может содержать слишком много коллоидообразующих ионов. Тогда оптимальная концентрация, а с ней и получение гидрозоля, достигается просто путем промывания водой, если только вместе с тем достаточно удаляются коагулирующие побочные продукты реакции (опыты 30—34). Или же приходится сначала совершенно освободить осадок от указанных продуктов промыванием, т. е. декантацией, и затем уже путем обработки его разбавленным раствором коллоидо-

образующего иона получить гидрозоль посредством пептизации (опыты 35—39).

а. Химическая дисперсия путем вымывания

Опыт 30. Гидрозоль хлористого серебра, приготовленный путем вымывания (достижение вымыванием коллоидообразующей концентрации). Осаждаем 20 см³ 0.01N раствора AgNO₃ прибавлением на холоду в количестве, несколько большем теоретического, 2N раствора NH₄Cl (около 15 капель) и фильтруем. Последние стекающие порции прозрачны. Если теперь начать промывать осадок на фильтре водой, то стекает густая молочно-белая жидкость — гидрозоль AgCl. По мере дальнейшего промывания, прохождение его через фильтр прекращается (перейден нижний предел оптимальной коллоидообразующей концентрации).

Опыт 31. Гидрозоль сернистого кадмия путем промывания. Прибавим к 5—10%-ному раствору CdSO₄ + $\frac{8}{3}$ H₂O концентрированного аммиака до растворения появляющегося сначала осадка. Затем минут 5-10 пропускаем сероводород. По истечении некоторого времени выпадает объемистый осадок; жидкость над ним почти прозрачна и слабо окрашена в желтоватый цвет. Станем промывать осадок декантацией; он все труднее и труднее будет отстаиваться, так как образуется концентрированный гидрозоль, что можно доказать фильтрованием.

Опыт 32. Гидрозоль гидрата окиси алюминия, приготовленный достижением оптимальной концентрации коллоидообразующего иона путем выпаривания (В. Крум, И. Гани). Разбавим концентрированный (8—10%-ный, продажный раствор уксуснокислого алюминия (Liqu. alum. acetici) до двойного объема уксусной кислотой и нагреем на водяной бане. Через некоторое время образуется беловатый зернистый осадок. Сливаем отстоявшуюся жидкость и несколько раз промываем осадок дистиллированной водой, лучше всего на центрифуге. После многократного промывания осадок начинает переходить в раствор. Если полученную мутную, не слишком концентрированную, суспензию вновь нагреть, то получится прозрачный бесцветный гидрозоль. Слишком концентрированные суспензии дают лишь мутноватые растворы, разбавленные же золи можно концентрировать довольно сильно путем выпаривания без наступления помутнения. Для удаления избыточной уксусной кислоты золи приходится днями нагревать на водяной бане, восполняя испаряющуюся воду.

Другой более быстрый метод см. опыт 37.

Опыт 33. Гидрозоль пятиокиси ванадия (по В. Бильцу). Растирают в ступке аммонийную соль ванадиевой кислоты (около 0,5 г) с несколькими каплями разбавленной соляной кислоты; отфильтровав полученный красный осадок на обыкновенном фильтре, будем его промывать, пока не начнет протекать темно-красная жидкость. Как только осадок пептизован, смоем его с фильтра в эрленмейеровскую колбу и дольем 200 см³ воды; через несколько часов при повторном взбалтывании получится довольно прозрачный раствор темнокрасного цвета в проходящем свете.

Опыт 34. Гидрозоль конгорубина. Получение и исчезновение золя при изменяющейся концентрации H⁺. Осадим избытком соляной кислоты около 20 см³ 0,1%-ного раствора продажного красителя конгорубина (Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin) и оставим смесь стоять подольше, например, 24 часа, чтобы дать осадку хорошо осесть. По декантации отстоявшейся жидкости переносим осадок на два плотных фильтра (баритовые или фильтры Шлейхера и Шюлля № 602 е. н.). Если стекающая жидкость не будет бесцветной, то следует налить на фильтр немного соляной кислоты, приблизительно 2N (лучше

даже более разбавленной), пока фильтрат не потеряет окраски; затем несколько раз промываем осадок на обоих фильтрах дистиллированной водой, причем декантацией можно промывание ускорить (осадок обычно сильно пристает к фильтру). После многократного промывания начнет стекать гидрозоль интенсивно темно-синего цвета¹⁾.

Когда содержание обоих фильтров уже будет в стадии образования гидрозоля, нальем на один из них вместо воды слабой соляной кислоты. Очень быстро золеобразование вновь прекращается, и стекает бесцветный фильтрат. Таким образом мы имеем один из осадков в состоянии золеобразования, в другом же концентрация соответственного иона слишком высока. Нетрудно вызывать эти состояния попеременно с одним и тем же осадком: прибавление слабой соляной кислоты на фильтр с синим фильтратом обесцвечивает последний; напротив, бесцветный фильтрат вновь становится синим при промывании дистиллированной водой. Эту смену можно вызывать многократно.

Для демонстрации удобнее всего производить опыт с двумя фарфоровыми отсасывательными воронками и с водяным насосом.

б. Химическая дисперсия путем пептизации

Опыт 35. Гидрозоль сернистой ртути путем промывания и пептизации. Пропускаем через 20 см³ насыщенного раствора сулемы сероводород до тех пор, пока первоначальный светлосерый осадок не станет черным. Тогда отфильтровываем осадок (или декантируем) и промываем несколько раз дистиллированной водой. Затем часть осадка вновь разбалтываем в воде и обрабатываем вторично около 10 минут сероводородом. При этом значительная часть его перейдет в коллоидный раствор, что легко может быть обнаружено фильтрованием.

Опыт 36. Гидрозоль гидрата окиси железа, пептизация путем добавления золеобразующих ионов. Прибавим по каплям к раствору хлорного железа (например, 5 см³ насыщенного раствора FeCl₃ на 100 см³ H₂O) аммиаку до обесцвечивания жидкости. Промываем осадок лучше всего двух или трехкратной декантацией, затем смываем его в эрленмейеровскую колбу, добавляем около 40 см³ H₂O и взбалтываем до получения приблизительно однородной кашицы. Отбираем пипеткой одинаковые количества ее, например, по 5 см³ в ряд эрленмейеровских колб. В каждую добавляем одинаковое количество воды, например, по 100 см³. Колбу первую оставляем без изменения для сравнения. Во 2-ую колбу добавляем 5, в 3-ю 10 капель 0,1N HCl, а в 4-ю и 5-ю 5 и 10 капель исходного раствора (FeCl₃). Затем все колбы хорошенько взбалтываем. Чаше всего уже по прошествии 5—10 минут, во всяком случае через 1—2 часа, отстоявшаяся над осадками жидкость в колбах с добавлениями окажется более не бесцветной, а окрашенной, благодаря образованию гидрозоля, в коричнево-красный цвет. При удачном подборе количества добавляемого иона после продолжительного стояния весь осадок растворяется в интенсивно окрашенный гидрозоль.

Сравни далее опыт 102 (отрицательный гидрозоль гидрата окиси железа).

Опыт 37. Гидрозоль гидрата окиси алюминия (путем пептизации соляной кислотой). Осаждаем разбавленный, например, 0,01N раствор AlCl₃ или Al₂(SO₄)₃ аммиаком, даем осадку отстояться или центрифугируем его, затем декантируем и промываем многократно (по крайней мере 5 или 6 раз) дистиллированной водой. Добавлением нескольких капель разбавленной HCl, значительным разведением и более

¹⁾ В большинстве случаев в качестве переходной ступени к настоящему образованию гидрозоля фильтрат сначала принимает фиолетовую окраску.

или менее продолжительным нагреванием можно большую часть осадка привести в взвешенное состояние, так что через баритовый фильтр будет проходить красивый опалесцирующий гидрозоль. Частицы его более грубы, чем в полученных по опытам 23 и 32 практически прозрачных золях.

Опыт 38. Гидрозоль берлинской лазури (путем пептизации щавелевой кислотой). Добавим к 10 см^3 $0,05N$ раствора FeCl_3 около 5 см^3 насыщенного раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, отфильтровываем полученный осадок берлинской лазури и промываем его. Если несколько раз влить на фильтр $0,1N$ щавелевой кислоты, то через фильтр станет проходить синий гидрозоль.

Опыт 39. Гидрозоль оловянной кислоты (путем пептизации аммиаком). Пропускаем в разбавленный раствор хлористого олова, например, $1\text{ г SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Stann. chloratum) на 300 см^3 воды, в течение 2–3 дней, воздух; можно, например, влить раствор в отсасывательную колбу, снабдив последнюю пробкой с длинной стеклянной трубкой, нижний конец которой находится в жидкости, и затем соединить с водяным насосом, так что тягой последнего просасывается воздух через раствор. Сначала мутный, он скоро просветляется, но после долгого просасывания воздуха становится светлосерым и снова мутнеет. По Зигмонди воздух следует пропускать до образования осадка, который декантируется и промывается. В случае, если раствор не особенно разбавлен, этот процесс продолжается несколько дней. Цель достигается скорее, если помутневший уже от пропускания воздуха раствор подвергнуть краткому нагреву. Получается грубохлопьевидный осадок, легко поддающийся декантации и промыванию на фильтре. Промываем его горячей водой до исчезновения реакции на хлор. Если теперь прибавить несколько капель разбавленного аммиака и слегка нагреть, то осадок перейдет в бесцветный прозрачный раствор — гидрозоль кислоты. Избыток может быть удален нагреванием.

Значительно быстрее получается этот гидрозоль, если исходить из хлорного олова (SnCl_4 , Stannum bichloratum) (Р. Зигмонди). Оно дает осадок при простом прибавлении его малыми частями к большому количеству воды. Этот осадок обрабатывается, как выше описано, аммиаком. Удобнее всего пользоваться не безводным SnCl_4 , а твердым гидратом (например, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Приблизительно 5%-ный (прозрачный) раствор этой соли прибавляем по каплям в стакан с кипящей водой (аналогично приготовлению коллоидного гидрата окиси железа, опыт 20); получится тяжелый хлопьевидный осадок, дающий при вышеописанной обработке гидрозоль. В этом случае все приготовление длится всего около часу, при чем наибольшее количество времени отнимает промывание (по возможности при отсасывании).

Полученный гидрозоль коагулируется нейтральными солями, щелочами и слабыми кислотами. Характерна способность этого золь пениться.

О получении гидрозолей оловянной кислоты с изменяющейся степенью дисперсии см. В. Мекленбург, Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 207 (1912).

Электрические методы дисперсии

Опыт 40. Получение коллоидных металлов и окисей металлов путем распыления электричеством (Г. Бредиг). Этот метод основан на распылении проволочных электродов при образовании электрической дуги между ними. Пропустим две серебряные проволоочки, диаметром $0,5\text{—}1\text{ мм}$, через стеклянные или резиновые трубки, в целях изоляции, и снабдим зажимами для проведения тока.

Подведем к ним постоянный ток в 110 V, пропустив его через реостат, дающий 4—12 А. Вводим оба электрода в чашку или стакан с водой, содержащей лед (или охлаждаем сосуд снаружи льдом). Концы электродов должны быть удалены друг от друга на 2—3 мм. Можно закрепить один или оба электрода в штативы. При включении тока и при подходящем расстоянии между электродами возникает светящаяся зеленым светом дуга. Одновременно образуется темное коричневое или оливково-зеленое облако диспергированного серебра (или окиси его). Дуга легко тухнет, так что ее нужно постоянно вновь вызывать, осторожно пододвигая один из штативов или сгибая электрод стеклянной палочкой.

Значительно легче и с большим успехом происходит образование коллоидных растворов, если прибавить к воде несколько капель разбавленного, напр., 2% раствора соды. Легче всего происходит распыление серебра и платины, но возможно таким же образом получить золи золота, далее, весьма просто получить золи окиси меди путем вызывания дуги между двумя обыкновенными изолированными медными проволоками.

Опыт 41. Получение коллоидного свинца путем электролиза (Г. Бредиг и Ф. Габер). Нальем в стакан разбавленного, напр., 1—2% раствора едкого натра и вставим в качестве анода свинцовую пластинку. Катодом служит закрепленная в штативе свинцовая проволока в 1—2 мм диаметром — на несомненно большом расстоянии от анода. Если производить электролиз постоянным током в 220 V, то проволока начнет распыляться черным облаком. Получается дисперсный свинец, частью коллоидный, т. е. проходящий через фильтр. Однако, полученный гидрозоль быстро разрушается, благодаря окислению и коагуляции.

Опыт 42. Пирозоли свинца в твердом хлористом свинце (по Р. Лоренцу). Расплавим в запаянной трубке хорошо высушенный хлористый свинец. Бросим в сплав несколько кусочков чистого листового свинца (напр., аккумуляторного). При этом получится следующее: сначала эти кусочки покроются коркой твердой соли и упадут на дно. Но затем соль расплавится, а свинцовые кусочки стянутся вместе в каплю, похожую на ртуть. Одновременно от нее начнет подниматься облако высокодисперсного свинца от черного до коричневого цвета. Оно распределяется по сплаву и окрашивает его понемногу в темный цвет. Происходит ли здесь образование золя путем конденсации молекулярно-дисперсных паров, или же, напротив, жидкий свинец прямо растворяется в сплаве, — вопрос еще не разрешенный.

Иллюстрации к теории образования коллоидных растворов

Закон фон-Веймарна гласит, что степень дисперсности осадка в реакциях осаждения изменяется вместе с концентрациями реагентов в том направлении, что при крайних концентрациях (т. е. при сильном разбавлении и при очень высокой концентрации) получаются наиболее дисперсные осадки, при средних же концентрациях — грубые формы.

Опыт 43. Исходим из насыщенных растворов FeCl_3 (около 47%) и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (около 20%) и производим реакцию получения берлинской лазури при различных концентрациях реакционной смеси.

а) К 200 см³ воды прибавляем 1 см³ раствора желтой соли и 2—4 капли хлорного железа. Получается совершенно прозрачный, стойкий гидрозоль.

б) К 200 см³ воды добавляем 1,5 см³ раствора желтой соли и 1 см³ хлорного железа. Темносиняя смесь выделяет приблизительно через полчаса тяжелый осадок, выше стоящая жидкость становится светло-

голубой, а после более или менее продолжительного стояния совершенно бесцветной.

с) К 10 см^3 насыщенного раствора желтой соли в небольшом стакане прибавляем по каплям при постоянном помешивании стеклянной палочкой около 2 см^3 насыщенного раствора хлорного железа. Получается твердая паста, так что можно повернуть стакан без того, чтобы что-нибудь вылилось. Если перенести минимальное количество этого осадка помощью стеклянной палочки в 200 см^3 воды, то точно так же получится совершенно прозрачный, стойкий гидрозоль.

Стойкость и молекулярная растворимость коллоидных систем

Чем больше молекулярная растворимость какого либо осадка, тем менее стойка его коллоидная форма. Ибо молекулярная растворимость влечет за собой рост больших частиц за счет меньших, т. е. в конечном счете ведет к увеличению осажденных частиц. Известно, что в аналитической химии в целях увеличения частиц трудно фильтрующихся, т. е. высоко дисперсных осадков, повышают их растворимость и ускоряют рост частиц, напр., длительным нагревом. Отсюда можно обратное вывести, что при прочих равных условиях (концентрациях, условиях осаждения и т. д.) осадки могут быть переведены в коллоиднорастворимое состояние тем легче, чем меньше их молекулярная растворимость.

Опыт 44. Растворимость галоидных солей серебра при 20° равна:

AgCl :	0,0016	г в литре
AgBr :	0,00084	" "
AgI :	0,000028	" "

Прибавим к нескольким порциям в 100 см^3 воды 5 см^3 $0,1N \text{ KCl}$, $0,1N \text{ KBr}$ и $0,1N \text{ KJ}$ и затем после взбалтывания растворов — в каждой из них по 3 см^3 $0,1N \text{ AgNO}_3$. Получатся три довольно грубо дисперсных золя, которые по прошествии 1—2 дней оседают и постепенно просветляются в указанном выше порядке убывающей растворимости.

Образование коллоидных растворов в присутствии защитных коллоидов

В присутствии эмульсоидов, особенно гидратизированных, каковы желатина, белок, танин, декстрин и т. п. можно получать коллоидные растворы сильно дисперсные, а также могущие при выпаривании быть переведенными в твердое состояние, из которого вновь растворяются при соприкосновении с водой. Известный пример представляет собой технический колларгол (Dem.). Влияние защитных коллоидов в сторону получения возможно высокодисперсного осадка иллюстрируют, напр., следующие опыты.

Опыт 45. Прибавим к 20 см^3 воды две капли $0,1N \text{ AgNO}_3$ и разольем раствор поровну в две пробирки. В пробирку А прибавим 1 см^3 $0,5\%$ раствора желатины, к пробирке В 1 см^3 воды; обе взболтаем. Далее к обоим растворам добавим по 3 капли $0,1N \text{ KCl}$ и вновь взбалтываем. В то время как в пробирке В появится густая белая муть, в пробирке А жидкость останется сначала совершенно прозрачной¹⁾. Лишь минут через 10—20 в последней обнаружится опалесценция, усиливающаяся через несколько часов, но без выпадения осадка, как в В. Раствор азотно-кислого серебра следует подкислять четырьмя каплями $2N \text{ HNO}_3$.

Опыт 46. Прибавим к 100 см^3 H_2O 5 см^3 насыщенного раствора PbCl_2 ; разделим раствор в две эрленмейеровские колбы. В одну из них

¹⁾ Конечно, следует применять промытую, не содержащую хлора желатину,

добавляем 2—3 см³ незадолго перед тем нагретого 1% раствора желатины и затем пропускаем в обе колбы сероводород в течение нескольких минут. В то время как в растворе без желатины выпадает осадок, второй обращается в темнокоричневый, прозрачный в тонком слое весьма стойкий гидрозоль сернистого свинца.

Опыт 47. Получение гидрозолей фотохлоридов. Оба приготовленные по опыту 45 гидрозоль AgCl подвергаем солнечному или интенсивному свету вольтовой дуги. Золь *A* даст прекрасный, прозрачный, высоко дисперсный фотохлорид красно-коричневого цвета (AgCl — коллоидное Ag), а золь *B* — серофиолетовый грубо-дисперсный и мутный.

II. Диффузия, диализ, ультрафильтрация

Диффузия

Коллоидные растворы практически неспособны к диффузии или же диффундируют чрезвычайно медленно. Количественное определение коэффициентов диффузии крайне трудно выполнимо. Для качественного и полук количественного исследования скорости диффузии систем различной степени дисперсности пользуются известным еще Т. Грэму фактом, что разбавленные студни, напр., желатины, агар-агара, кремневой кислоты, — мало влияют на скорость диффузии, в особенности в первые дни по изготовлении их.

Опыт 48. Приготовим, как указано ниже, 2—3%-й раствор желатины и разольем его еще горячим в ряд пробирок, наполняя их до половины. По застывании, которое должно происходить не на льду, а при комнатной температуре¹⁾, нальем сверх студней исследуемые растворы. Если последние окрашены, то можно непосредственно наблюдать за их проникновением в студень. В случае же бесцветных растворов прибавляем заранее к студню нужный реактив, напр., NaCl при диффузии AgNO_3 ²⁾, или же осторожно удаляем застывшую массу из пробирки путем краткого нагревания через более или менее продолжительные промежутки времени, смываем в ледяную воду, разрезаем на продольные слои и действуем на полученные таким образом полоски соответственными реактивами.

В первом приближении можно судить о коэффициентах диффузии $\frac{\text{см}}{\text{день}}$, наклеив узкую полоску миллиметровой бумаги вдоль стенки пробирки.

Проследим, напр., диффузию следующих растворов:

черная тушь (разведенная)	} не диффундируют
гидрозоль золота или серебра	
гидрозоль железа	
гидрозоль сернистой ртути	
щелочная голубая (Alkaliblauf)	
ночная голубая (Nachtblau)	
красное конго	} слабо диффундирует
Конгорубин	
метилвиолет	} хорошо диффундируют
фуксин С	
бриллиантовая зелень	
метиленовая синь	
насыщенный раствор медного купороса	

¹⁾ В противном случае замечается отделение желатины от стенки пробирки.

²⁾ О неправильностях, возникающих иногда при таких реакциях, см. опыт 128.

Интересно явление переходных систем; напр., конгорубин через 3—4 дня обнаруживает ясную диффузию, красное конго, по большей части, лишь по прошествии 1—2 недель.

Опыт 49. Анализ полидисперсных смесей при помощи диффузии. Прибавляем к раствору ночной голубой (Nachtblau) слабо щелочного раствора эозиновонатриевой соли, пока не получится темно-фиолетовая до синей окраска. Подвергнем смесь диффузии по выше-описанному методу; уже через 24 часа красный эозин прсинкает в студень, в то время как ночная голубая останется на поверхности.

Другие подходящие для этого смеси:

щелочная голубая + пикриновая кислота — из зеленой смеси диффундирует только желтая часть;

щелочная голубая + фуксин С — из синефиолетовой смеси диффундирует только красный краситель.

Опыт 50. Прибавим к желатине (не содержащей хлора) перед ее застыванием немного азотносеребряной соли; когда она застынет, заставим в нее диффундировать сначала продажный (Ferr. oxyd. dialys.), а затем очищенный посредством диализа гидрозоль гидрата окиси железа. В первом случае получится осадок хлористого серебра, во втором — нет.

Опыт 51. Перед застыванием желатины прибавим к ней несколько капель фенолфталеина и NaOH, — получится студень красного цвета. Дадим диффундировать в него слабо подкисленному раствору щелочной голубой; начнется обесцвечивание благодаря быстро диффундирующему иону H, так что получится три слоя: фиолетовый, бесцветный и красный.

Диализ

Сведения о продажных диализаторах различной конструкции можно почерпнуть из проспектов фирм химических аппаратов. Описание большого числа диализаторов можно найти в статье Е. Цунца, в „Справочнике биохимических методов“ Абдергальдена, III, 1, стр. 165—189, 1910; далее, в статье Г. Рейнболда в „Методах органич. химии“ Вейль-Губена, 2 изд. 1921, I, 428.

При выборе диализатора следует различать, нужен ли он для препаративных целей, в частности для очищения больших количеств зелей, или же для коллоидно-химического анализа, напр., для определения положительного или отрицательного отношения к диализу.

В первом случае рекомендуются старые Грэмовские чашечные или колоколообразные диализаторы (обтянутые пергаментной бумагой стеклянные кольца или цилиндры)¹⁾; затем весьма удобны и хорошо работают, если только они достаточно плотны, пергаментные трубки²⁾, наконец, так называемый, звездный диализатор Зигмонди. Очень рекомендуются также хорошо промытые, специально обезжиренные эфиром свиные пузыри. Еще проще для больших количеств растворов диализаторы, описанные в следующих опытах.

Опыт 52. Простые диализаторы для препаративных целей. Вырезаем большой круг из пергаментной бумаги и складываем его над эрленмейеровской или круглодонной колбой в виде мешка (на

¹⁾ Для уплотнения рекомендуется расплавленная сургучная замазка, каучуковый клей, напр., так назыв. Chatterton-compound, далее пичени, канадский бальзам, клей Jordis-Kitt (равные объемы коллодия [D. A. B.] и концентрированного спиртового раствора шелка) и т. д.

²⁾ Поставщики: Десага, Гейдельберг, доктор Грюблер и Ко, Лейпциг. — Пергаментные трубки не должны висеть свободно; их следует опирать на дно диализационного сосуда или, еще лучше, класть их в сосуде на бок, так как иначе они легко становятся проницаемыми.

манер ридикюля „помпадур“). Вливаем наш коллоидный раствор в этот мешок, затягиваем последний шнуром и помещаем его в дистиллированную, по возможности, текучую воду, напр., в описанную в опыте 53 диализационную воронку по Леше (фиг. 1а). Пример: наливаем в диализатор продажный гидрозоль гидрата окиси железа (*Ferr. oxyd. dialysatum*, 5%) и обнаруживаем при помощи AgNO_3 ион хлора в окружающей воде уже по прошествии 1—2 часов. После продолжительного диализа эта реакция исчезает, при чем в большинстве случаев золь коагулируется.

Еще лучший вид мешочного диализатора изображен выше на рисунке 1. Вырежем круг из пергаментной бумаги, сделаем по краю дырочки и продернем через них 1 или 2 нитки, наподобие табачного кисета. Когда бумага смочена, мешочек может быть затянут при помощи этой нити.

Опыт 53. Складываем из пергаментной бумаги обычным способом слоеный фильтр и помещаем его в соответствующую воронку. На

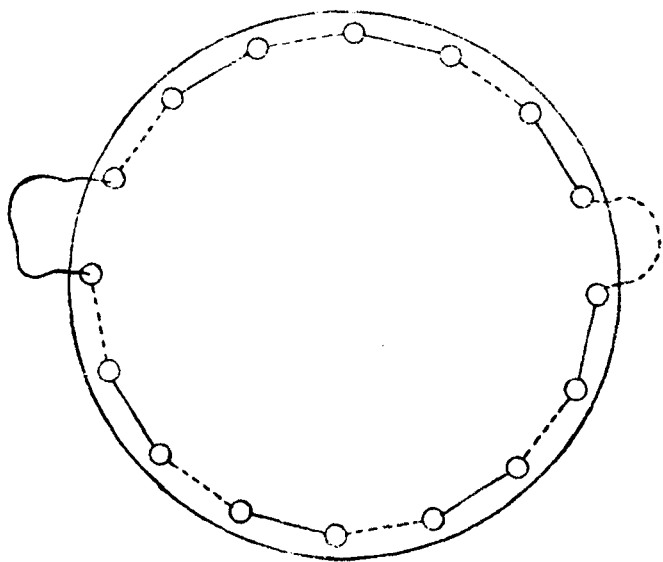


Рис. 1.

конец последней надеваем каучуковую трубку, заканчивающуюся стеклянным наконечником с винтовым зажимом. Наливаем испытуемый раствор на фильтр так, чтобы он не доходил до краев, и накрываем воронку стеклянной пластинкой или часовым стеклом. Заполняем пространство между фильтром и воронкой при закрытом зажиме дистиллированной водой. Из поставленной несколько выше бутылки можно постоянно доливать воду в это пространство, приоткрыв при этом соответствующим образом зажим. Таким способом удастся сравнительно быстро промыть „снаружи“ около 150—200 см^3 коллоида. Можно обойтись и без зажима, если пользоваться воронкой Леше¹⁾, ножка которой изогнута и снабжена на указанном месте отверстием (фиг. 1а). Независимо от быстроты притекания, вода постоянно будет оставаться на показанном пунктиром уровне, так как отверстием уничтожается действие сифона.

Пример. Наливаем в диализатор технический концентрированный раствор ночной голубой (*Nachtblau*) и при помощи BaCl_2 констатируем в наружной воде постепенное исчезновение прибавочного Na_2SO_4 .

Обе эти простейшие формы препаративных диализаторов, в противоположность таким же с уплотнением, могут употребляться и при повы-

¹⁾ Можно достать через Ф. Гугерсгоффа, Лейпциг, Karolinenstrasse 13.

шенных температурах, что является значительным преимуществом для ускорения очистки.

Можно также самим изготовить себе препаративные диализаторы, могущие служить более продолжительное время и притом употребляться по нескольку раз.

Для коллоидо-аналитических целей применяются небольшие куски пергаментных трубок (так как их легче уплотнить, чем большие), так наз., кондомы (Fischblasen-Kondoms), являющиеся в действительности препарированными овечьими кишками. Их прикрепляют, напр., к кончику воронки так же, как и получаемые у Шлейхера и Шюлля пергаментные гильзы из цельного куска. Значительно дешевле, особенно последних, диализаторы собственного изготовления, допускающие к тому же большое разнообразие размеров.

Опыт 54. Простые диализаторы для анализа коллоидов. Возьмем экстракционные гильзы из бумажной массы, какие, напр., часто употребляются для экстрагирования жиров и имеются у Шлейхера

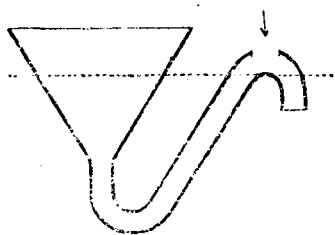


Рис. 1а.

и Шюлля самых разнообразных размеров; смачиваем их горячей дистиллированной водой и удаляем избыток последней. Еще до охлаждения гильз наполняем первую раствором коллодия (напр., D. A. B. = 4%), немедленно переливаем его во вторую и т. д., получая таким образом возможно тонкий первый слой коллодия. Оставшийся коллодий выливается, причем нужно следить, чтобы на дне гильз не оставалось капли его. После 5 минутного высушивания таким же образом наносится опять таки возможно тонкий второй слой при тех же

предосторожностях. По вторичном высушивании в течение 5—10 минут гильзы окунают целиком в холодную воду на 20—30 минут, после чего диализаторы готовы к употреблению. Целесообразно заготавливать себе зараз 5—6 диализаторов, так как при этом избегается потеря времени на сушку и т. д.

При употреблении более разбавленных, напр., 2%-ных, растворов коллодия (приготовленных разведением продажного раствора равным объемом смеси из 7 частей эфира и 1 части абсолютного спирта) получаются менее плотные и потому быстро действующие диализаторы. Такие же быстро действующие диализаторы получаются при менее нагретых жидкостях и сокращении времени сушки.

Диализаторы калибруются разбавленным, напр., 0,05%-ным, раствором ночной голубой. Они чрезвычайно долговечны. После употребления их можно мыть в текучей воде, слегка обмывая пальцем или комочком ваты. Ими можно пользоваться также и при повышенной температуре.

Ввиду того, что имеются экстракционные гильзы большого формата, напр., на 200—300 см³, эти диализаторы годятся и для препаративных целей.

Опыт 55. Иллюстрация различной диализационной способности красителей. Поставим несколько изготовленных по вышеописанному методу диализаторов в маленькие стаканчики и наполним на $\frac{3}{4}$ растворами, напр.: ночной голубой, конгорубина и пикриновой кислоты (др. примеры см. выше, опыт 48) и нальем чистую воду в окружающее пространство. Через 24 часа в воде обнаруживается много пикриновой кислоты, немного конгорубина и вовсе не оказывается ночной голубой.

Иначе можно подвергать диализу указанные в опыте 49 смеси красителей, напр., смесь 1%-ой ночной голубой + щелочной раствор эозина. Через 24 часа красный краситель окажется в окружающей воде, в то время как ночная голубая останется в диализаторе.

Фильтрация

Типично коллоидные растворы проходят через бумажные фильтры без разложения (помимо явления адсорбции). Тем не менее бумажные и фарфоровые фильтры представляют здесь известный интерес, поскольку они применяются для отделения типично коллоидных систем от более грубо дисперсных. Нижеследующая таблица дает обзор величины пор некоторых фильтров.

Приводимые цифры дают величину наибольших пор; средний диаметр в большинстве случаев меньше. №№ 602 и 602 е. н. представляют собою, так называемые, баритовые фильтры, т. е. такие, которые удерживают, по крайней мере частично, свежесажженные на холоду осадки сернокислого бария, щавелевокислого кальция и т. п.

Величина пор фильтров

(по Г. Бехгольду и Р. Лукасу)

Фильтры Шлейхера и Шюлля.

№ 1450	около 4,8 μ
" 598	" 3,3 μ
обычная плотная фильтр. бумага	" 3,3 μ
№ 597	" 2,9 μ
" 602h (плотные)	" 2,2 μ
" 566	" 1,7 μ
" 602eh (особо плотные)	" 1,5 μ
свечи Chamberland	около 0,2—0,4 μ
" Рейхеля	около 0,16—0,18 μ

Опыт 56. Разложение полидисперсного фильтрованием через бумажный фильтр. Прибавим к 0,05—0,1%-му раствору конгорубина очень небольшое количество разбавленной соляной кислоты (или уксусной) до появления синефиолетовой окраски. Раствор фильтруется без разложения через обыкновенный бумажный фильтр. Фильтры же N 602 е. н. (Шлейхер и Шюллер) пропускают жидкость от красного до слабо краснофиолетового цвета, которая только после нового прибавления концентрированной кислоты становится фиолетовой.

Ультрафильтрация

Весьма простые ультрафильтры, но превосходящие по своему действию большинство продажных приспособлений, можно изготовить по тому же принципу, который описан выше для диализаторов. Это так называемые самодействующие ультрафильтры, т. е. такие, для фильтрации через которые достаточно гидростатического давления содержащегося.

Опыт 57. Обычные ультрафильтры для анализа коллоидов; ультрафильтры-копиачки. Обыкновенный гладкий фильтр плотно вкладывают в чистую воронку, обильно смачивают горячей водой и удаляют избыток последней. Наливают на мокрый фильтр около 20—30 см³ предварительно осторожно подогретого раствора обыкновенного аптечного (4%) коллодия. Путем быстрого вращения воронки на фильтре получится первый слой коллодия (так называемый, „губчатый слой“). При этом надо следить, чтобы коллодий только раз прошелся по поверхности, иначе получаются излишне толстые, медленно фильтрующие слои. Избыток коллодия осторожно сливается так, чтобы на кончике фильтра не оставалось его ни капли. Высушивают 5—10 минут на воздухе и затвердевший фильтр на время вынимают из воронки. Затем точно таким же образом тем же раствором наносится второй слой, при чем опять таки

нужно следить за тщательным выливанием избытка коллодия. После 5—10 минутного просыхания на воздухе фильтр помещается в дистиллированную воду. Через 20—30 минут он готов к употреблению.

Еще удобнее для приготовления и часто даже действительнее ультрафильтры, в которых носителем слоев коллодия является не круглый кусок бумаги, а изготовленные из одного куска фильтры-колпачки Шлейхера и Шюлля. Эти колпачки имеются самой разнообразной величины, так что из них можно готовить фильтры вплоть до 200—300 см³ емкости.

Перед употреблением фильтры рекомендуется промывать дистиллированной водой в целях устранения малейшей мути от коагулированного коллодия. Калибруют фильтры разбавленным раствором ночной голубой или гидрозолем мастики. Фильтры эти весьма долговечны и могут повторно быть употребляемыми в течение месяцев. Мыть их можно пальцем или комочком ваты под медленно текущей струей воды, при чем, конечно, нужно остерегаться царапать или сгибать их.

Как уже упоминалось, такие фильтры ультрафильтруют самовольно, т. е. под одним только давлением содержимого. Нетрудно изготовить фильтры, пропускающие при содержании около 100 см³ по 1—2 см³ и даже больше в минуту, при условии, что фильтруемый коллоид немногим более вязок, чем вода. Наконец, можно достичь и больших скоростей, если вложить ультрафильтр в воронку с углом точно в 60° или еще лучше в 59°, и вставить последнюю в отсасывательную колбу, соединенную с водяным насосом. При слишком энергичном отсасывании кончик фильтра может оторваться.

Если 40% раствор коллодия развести смесью 7 частей эфира + 1 часть спирта, то при том же способе работы можно получать ультрафильтры с большей скоростью фильтрации, но зато и с большей проницаемостью. Для многих целей рекомендуются, напр., 2—3% растворы, которые дают быстрее фильтрующие, но еще не пропускающие ночной голубой фильтры. Можно также брать больший процент спирта, так как тогда можно работать с нагретым раствором коллодия, чем тоже достигается получение более тонкого слоя его.

Важно то, что проницаемость фильтров можно установить помощью трех продажных, но тем не менее сравнительно постоянных коллоидов различной степени дисперсности. Это: ночная голубая, красное конго и колларгол; применять всегда следует свежеприготовленные растворы. Если 40% фильтры приготовить без погрешностей, то у всех трех растворов фильтраты должны быть бесцветными и прозрачными. 30% фильтры в большинстве случаев не пропускают лишь ночную голубую, а иногда и красное конго, наконец, 20% большей частью задерживают одну ночную голубую, если только они приготовлены не с большим процентом спирта. Свежий колларгол по определениям Зигмонди имеет величину частиц около 20 мμ.

Опыт 58. Приготовление сосалок-ультрафильтров. Для получения большей поверхности фильтрации и для возможности применения большей отсасывательной силы можно монтировать ультрафильтровальные пластинки по методу опыта 51 на известных фарфоровых воронках Бюхнера. Прежде всего для этого нужно подыскать воронки с возможно ровным горизонтальным дном. Для ультра-плотного прикрепления фильтра по краю внутренней стенки воронки создают кольцевой резиновый слой. С этой целью готовят приблизительно 20% раствор сырого каучука в эфире, при чем каучук нарезают возможно мелко, поливают эфиром и оставляют стоять в теплом темном месте. На свету раствор разлагается и портится. Из отстоявшегося прозрачного раствора каучука наливают около 2 см³ по внутреннему краю Бюхнеровской воронки и затем посредством поворачивания и испарения получают чрез-

вычайно тонкое резиновое кольцо. Так как назначение его заключается только в том, чтобы служить склеивающим посредником между фарфором и бумагой или коллодием (коллодий не склеивается со стеклом или фарфором), то оно должно быть возможно тонким. Затем накладывают на горизонтально поставленное дно воронки хорошо подходящий, главное не слишком большой, кружок фильтровальной бумаги и наливают дистиллированной воды. Когда вода стечет, осторожно придавливают фильтр по краям. Складки недопустимы; совсем маленькие расправляются сами, если дать бумаге сохнуть в течение четверти часа. После этого тщательно удаляют оставшиеся капли воды, поставив воронку наклонно, что дает возможность подобрать собравшуюся, если таковая окажется, каплю фильтровальной бумагой; следует остерегаться, чтобы не повредить при этом резинового кольца. Вновь поставив воронку в прежнее положение, наливают, как выше описано, первый слой подогретого раствора коллодия. Здесь точно так же надо следить, чтобы последняя капля избытка коллодия была удалена, напр., опять таки ставят воронку косо и т. д. Если у края останется более толстый слой коллодия, то там может получиться течь. После 5—10 минут подсыхания наливают второй слой коллодия, причем снова обращают особое внимание на полное вытекание остатка. После 5—10 минут сушки, слой коагулируется небольшим количеством воды, так как водяной столб толщиной более 1—2 см слишком бы придавил этот еще мягкий „губчатый слой“, ухудшив этим действие фильтра. После этой обработки водой фильтр способен самопроизвольно фильтровать; первые капли фильтрата загрязнены коагулированными частицами коллодия. Калибровка производится растворами ночной голубой и гидрозоля мастики. Эти фильтры также можно мыть водой и работать с ними месяцами.

Если пользоваться этими сосалками-ультрафильтрами с отсасывательной колбой и водяным насосом, то можно достигать значительных скоростей фильтрации. Напр., автору удалось отфильтровать в 1 минуте более 200 см³ разбавленного раствора ночной голубой, причем получился совершенно бесцветный фильтрат. Однако, если в этом нет необходимости, рекомендуется работать с меньшими давлениями и скоростями, так как от сильного присасывания слишком сжимается особенно важный в работе „губчатый слой“ и портится от длительного употребления.

Опыт 59. Ультрафильтрация коллоидов различной степени дисперсности. Приготовим ряд ультрафильтров-колпачков и рядом с каждым из них обыкновенный бумажный фильтр. Нальем в каждую такую пару по одному из растворов, употребленных в опытах 48 и 55 для иллюстрации явлений диффузии и диализа. Оказывается, что, напр., ночная голубая, разбавленная тушь, хорошо очищенный диализом гидрозоль гидрата окиси железа и т. д. проходят через обыкновенный фильтр, не разлагаясь, но целиком задерживаются ультрафильтром. Далее найдем, что, смотря по плотности ультрафильтра, красное конго и колларгол задерживаются целиком или частично, а разбавленный раствор конгорубина дает сначала бесцветный фильтрат, но после нескольких см³ начинает проходить и краситель. Наконец, можно констатировать, что молекулярно дисперсные растворы, каковы фуксин С, пикриновая кислота, метилвиолет и т. д., проходят сквозь ультрафильтры так же хорошо, как и сквозь бумажные фильтры.

Опыт 60. Разделение коллоидных и молекулярно-дисперсных фаз посредством ультрафильтрации. Прибавляем к раствору ночной голубой немного NaCl и Na₂SO₄, ультрафильтруем и обнаруживаем в фильтрате ионы Cl' и SO₄'.

Ультрафильтруем, с одной стороны, продажный, а с другой, — очищенный диализом раствор гидрата окиси железа. В первом случае получим желтоватый ультрафильтрат, в котором можно обнаружить как ион же-

леза, так и хлора. Во втором случае бесцветный прозрачный фильтрат не дает ни одной из этих реакций, либо лишь в слабой степени.

Опыт 61. Разделение смесей красителей путем ультрафильтрации. Употребленные в опыте 43 смеси красителей (ночная голубая + щелочной эозин, щелочная голубая + пикриновая кислота или фуксин С) фильтруем параллельно через бумажные и ультрафильтры. Все три смеси проходят неразложенными через первые. Через ультрафильтр из первой, темно-фиолетовой — смеси получается светло-красный фильтрат, из второй — синего до темнозеленого цвета — светложелтый; наконец из третьей — синефиолетовой — красный фильтрат.

Опыт 62. Анализ при помощи ультрафильтрации полидисперсной смеси из трех составных частей. Прибавим к 100 — 200 см³ коллоидного раствора графита (напр., графит Эксона или другой продажный препарат) столько концентрированного раствора щелочной голубой, чтобы, несмотря на адсорбцию красителя графитом, жидкость была сильно окрашена в синий цвет. При этом коллоидный графит коагулируется и дает грубо дисперсную суспензию. Затем прибавляем несколько см³ насыщенной пикриновой кислоты, чтобы жидкость в тонком слое (напр., в менiske у стенки) казалась зеленой. После взбалтывания вся смесь должна быть черной и непрозрачной. Приготовим рядом три воронки, — под каждой по эрленмейеровской колбе. Первую покрываем кусочком холста, во вторую вставляем обыкновенный бумажный фильтр, в третью — ультрафильтр. Профильтруем жидкость через все три воронки поочередно. Первая пропускает черную смесь без изменения; вторая — освобожденную от графита зеленую смесь красителей, наконец, третья — отфильтрованную от щелочной голубой желтую пикриновую кислоту.

Опыт 63. Применение ультрафильтрации к распознаванию небольших изменений в степени дисперсности. Нейтральные растворы конгорубина, как выше упомянуто, понемногу проходят через ультрафильтры. Если к 0,01—0,1% раствору его добавить следы кислоты, то цвет его станет синим, но он останется в большинстве случаев прозрачным при наблюдении простым глазом. Если теперь этот голубой раствор подвергнуть ультрафильтрации, то, смотря по количеству прибавленной кислоты и по возрасту самого раствора, получится или совершенно бесцветный или же розовый (до фиолетового) фильтрат.

III. Поверхностное натяжение и внутреннее трение

Поверхностное натяжение

Простейшим прибором для определения поверхностного натяжения коллоидных растворов (как и жидкостей вообще) является специальная капельница (сталагмометр). В самом простом виде он состоит из пипетки или стеклянной трубки с оттянутым кончиком и нанесенными на ней двумя метками, при помощи которых отмеряется любой определенный объем. Кончик трубки оттянут в виде капилляра или, еще лучше, соединен смывкой с капилляром для того, чтобы жидкость даже из полной пипетки вытекала только каплями. Отверстие должно быть возможно правильно круглое и плоское, например, отшлифованное (рис. 2). Если дать какой либо жидкости вытекать из такой трубки, то она, если бы не обладала поверх-

ностным натяжением у отверстия, стала бы вытекать прямой струей. Однако, вследствие поверхностного натяжения явление происходит иначе: жидкость сначала собирается в каплю, которая отрывается, как только вес ее превысит собой удерживающую силу поверхностного натяжения (равную произведению из поверхностного натяжения на окружность основания капли). Следовательно, чем больше капля, тем больше и поверхностное натяжение. Таким образом, если сосчитать число капель, полученных из определенного объема жидкости, то это число, очевидно, явится мерой поверхностного натяжения данной жидкости. Чем больше отдельная капля и чем меньше, следовательно, число капель, на которое распадается данный объем, тем больше поверхностное натяжение. Следовательно, при сравнении с числом капель чистой воды, увеличение числа будет означать понижение поверхностного натяжения, уменьшение, наоборот, — повышение его. Конечно, этим способом можно получить только относительные значения поверхностного натяжения, которых, однако, совершенно достаточно для многих исследований в коллоидной химии.

Поверхностное натяжение очень мало понижается при повышении температуры, поэтому термостаты, в большинстве случаев, являются излишними. Напротив того, натяжение немного изменяется со скоростью истечения, а именно — оно обычно больше при очень медленном, чем быстром истечении. Поэтому при более точных измерениях следует стремиться к более или менее одинаковой скорости истечения.

Измерение производится, например, следующим образом. К обыкновенной пипетке на 3 или 5 см³, снабженной нижней меткой (нанесенной, например, жирным карандашом), прикрепляем при помощи резиновой трубки кусочек ровно отшлифованного на конце капилляра, имеющего такую длину и ширину, чтобы жидкость вытекала из него только по каплям. Сталагмометр закрепляется вертикально в штативе на такой высоте, чтобы легко можно было считать капли, падающие в чашечку или колбу. При косом положении получается больше капель, например, 124 вместо 120 и т. п. Испытуемую жидкость следует всосать на порядочный кусок выше верхней метки и затем начать считать в тот момент, когда мениск проходит через эту метку. Измерение это легко повторить. Так как точность результатов увеличивается прежде всего с увеличением абсолютного числа капель, то следует брать для измерений объемы, дающие не менее 100 капель для чистой воды.

Простые сталагмометры этого типа изготовляет Р. Гётце в Лейпциге. Более точные приборы можно получить, например, у С. Гергарда в Бонне.

Опыт 64. Поверхностное натяжение мыльных растворов. Приготовим приблизительно 0,1%-ный раствор какого либо мыла при кратком нагревании и последующем охлаждении. Если, например, чистая вода дала 60 капель, то у мыльного раствора будет найдено 90 или еще больше. Определим число капель для промежуточных концентраций (после тщательного ополаскивания сталагмометра); увидим, что даже чрезвычайно малые концентрации мыла вызывают сильное уменьшение поверхностного натяжения.

Опыт 65. Сталагмометрическое исследование коллоидно-химических реакций (Траубе). Измерим число капель раствора голубой; оно больше, чем у чистой воды. Отмерим несколько порций этого раствора по 10 см³ и прибавим к ним возрастающие количества KJ.



Рис. 2.

Примесь				Число капель (примерное)
Вода				124
0,2%-ный раствор ночной голубой				144
10 см ³ ночной голубой	+ 5 капель	0,001 N KJ		142
"	+ 1 "	0,01 "		140
"	+ 2 "	" "		130
"	+ 5 "	" "		120
"	+ 1 "	0,1 "		119
"	+ 1 "	" "		127
"	+ 2 "	" "		126
"	+ 6 "	" "		125
Коагуляция				
Вода				124

В последнем столбце находятся числа из опыта Р. де Изагирра. В подобном же опыте с KBr получены соответственно следующие цифры.

Примесь				Число капель
Вода				124
0,2% раствор ночной голубой				144
10 см ³	+ 1 капля	0,1 N KBr		137
"	+ 1 "	" "		124
"	+ 1 "	" "		119
"	+ 2 "	" "		117
"	+ 2 "	" "		116
"	+ 3 "	" "		131
"	+ 6 "	" "		128
"	+ 8 "	" "		127
"	+ 15 "	" "		126
"	+ 30 "	" "		125
Коагуляция				

Вообще влияние, оказываемое галоидными солями щелочных металлов на поверхностное натяжение раствора ночной голубой, изображено

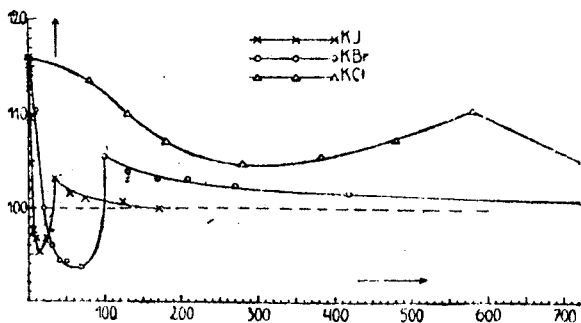


Рис. 3.

на чертеже 3, из которого видно, что непосредственно перед достижением того же числа истечения, что и у воды, наступает выпадение красителя.

Внутреннее трение

Под внутренним трением (вязкостью) подразумевается свойство жидкости противостоять движению ее частиц; так, глицерин обладает большой, эфир — малой вязкостью. В первом приближении мерой этой величины является время истечения определенного объема жидкости че-

рез данный капилляр. В частности, относительная вязкость, имеющая преимущественное значение в коллоидно-химических анализах, пропорциональна произведению времени истечения на уд. вес жидкости и далее обратно пропорциональна некоторой константе, характерной для данного прибора и обозначающей время истечения из него чистой воды. Во многих случаях можно пренебречь изменениями удельного веса. Если к тому же принять внутреннее трение воды за 1, то относительная вязкость исследуемого коллоида выразится просто через частное от деления времени истечения коллоида на время истечения воды.

Для многих, например, однородных жидкостей измеренная таким образом величина вязкости в широких пределах независима от давления при котором происходит истечение из капилляра (закон Гаген-Пуазейля), хотя при высоких давлениях и скоростях внутреннее трение даже и у воды заметно изменяется. Однако, по исследованиям Е. Гатчека, В. Гесса, Е. Ретлина и др., у некоторых коллоидов, в частности у растворенных эмульсоидов, даже при малых изменениях давления или скорости истечения, замечаются отклонения от закона Гаген-Пуазейля. Поэтому даже в случае относительных измерений следует работать при известном или, по крайней мере, постоянном давлении, например, всегда брать точно одинаковую разность уровней; лишь тогда будут получаться строго сравнимые между собой результаты.

Общепотребительным прибором для измерения вязкости является прежде всего вискозиметр Вильг. Оствальда, который выделяется специально у Р. Гетце в Лейпциге и притом самых разнообразных размеров. Он состоит из U-образной трубки, одно колено которой подобно пипетке с капилляром, и в котором ниже и выше шарика пипетки нанесены метки (рис. 4). В широкое колено помещается всегда одинаковый объем жидкости, затем он всасывается в капиллярное колено, и по секундомеру отмечается время истечения объема, находящегося между метками. Для более вязких жидкостей, каковы сольватизированные эмульсоиды, применяются вискозиметры с более широкими капиллярами, например, с временем истечения воды в 20 и даже менее секунд.

Так как вязкость сильно уменьшается с повышением температуры, то целесообразно прикреплять вискозиметр к штативу и опускать в прозрачную водяную баню (хотя бы большой стакан). Трубки вискозиметра лучше всего очищать путем просасывания воды, хромовой смеси и т. п. через капиллярное колено при помощи водяного насоса. При всасывании испытуемой жидкости в капиллярное колено следует остерегаться, чтобы в него не попали пузырьки воздуха, так как они заметно влияют на результат измерений. Весьма удобно для этого заткнуть широкое колено резиновой пробкой, через которую проходит изогнутая стеклянная трубка с куском резиновой трубки на конце; сдавливая последнюю, не трудно поднять жидкость в другое колено.

Вискозиметр имеет весьма широкое применение в коллоидной химии, так что уже Грэм называл его „коллоидоскопом“¹⁾. Следующие опыты являются лишь небольшой избранной частью из большого числа возможных применений.

Вискозиметрические опыты с растворами желатинны

В виду того, что желатина является наиболее доступным из сольватизированных эмульсоидов, преимущественно будут описаны вискозиметрические опыты именно с этим коллоидом, хотя, повидимому, свойства

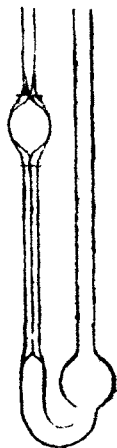


Рис. 4

¹⁾ См. также сообщения Фарадеевского общества (Koll Zeitschr. 12, 213, 1913), относящиеся исключительно к вязкости коллоидов.

некоторых других белковых веществ, в особенности же альбумина, изучены еще подробнее. Будем исходить из 1%-ного раствора желатины, который (как и вообще растворы желатины) скорее всего приготовить следующим образом: отвешиваем, например, 2 г листочков желатины (еще лучшие обрезки, продаваемые для фотографий, или порошок) и вымачиваем в холодной дистиллированной воде. Если желательно получить особенно чистый раствор, то воду следует несколько раз менять. Затем взвешиваем стакан и нагреваем в нем до кипения ок. 150 см³ воды, куда по удалении горелки вносим разбухшую желатину (без воды). При постоянном помешивании стеклянной палочкой она растворится в течение нескольких минут. При таком способе избегается вредное продолжительное нагревание до высоких температур, приставание желатины к стенкам сосуда и т. д. После растворения и охлаждения стакан снова взвешиваем и доводим вес содержимого до 200 г.

Для опытов с желатиной рекомендуются вискозиметры, имеющие время истечения для чистой воды не больше 30—40 сек. при комнатной температуре. Кроме того, большое значение имеет качество желатины. У очень хорошей желатины, т. е. дающей твердые студни уже при малых концентрациях, целесообразно брать 0,5%-ный раствор вместо 1%-ного.

Опыт 66. Влияние возраста на вязкость. Измерим вязкость раствора желатины непосредственно по изготовлении, т. е., конечно, когда она остынет до температуры водяной бани, в которую помещен вискозиметр. Повторим затем измерение через полчаса, при чем в промежутке раствор может оставаться в приборе; только в этом случае надо перед измерением протянуть его раза 2 или 3 через капиллярную трубку. Окажется, что от одного стояния вязкость раствора значительно возрасла. 1%-ные растворы обычно через 24 часа уже столь вязки, что не протекают сами по себе через вискозиметр.

Опыт 67. Влияние предварительной механической обработки на вязкость. Оставим приблизительно 0,5%-ный раствор желатины на 24 часа в вискозиметре и затем осторожно измерим его вязкость, втягивая его очень медленно в капиллярное колено. После этого энергично перемешаем раствор, протянув его быстро несколько раз через капилляр или прогнав через него пузырьки воздуха. Повторное измерение вязкости обнаружит явственное уменьшение времени истечения. Внутреннее строение даже сильно разбавленных растворов, являющееся причиной этого явления, обуславливает собой необходимость перед каждым измерением вязкости такого коллоида протягивать раствор 2 или 3 раза через вискозиметр, прежде чем установить окончательно время истечения.

Опыт 68. Влияние предварительной термической обработки на вязкость. Измерим вязкость 0,5—1%-ного раствора желатины любого возраста. Отберем, например, 200 см³ этого раствора в коническую колбу и нагреем на кипящей водяной бане. В целях возмещения воды, теряющейся путем испарения, снабжаем колбу обратным холодильником или, еще проще, отмечаем первоначальный уровень жирным карандашом и затем доливаем воду до этой метки. Через каждые полчаса отбираем пробы по 20 см³ в пробирки, не забывая при этом наносить новые метки ¹⁾.

По охлаждении проб определяем их вязкость. Оказывается, что по мере продолжительности нагревания она значительно понижается.

Более точные и наглядные результаты можно получить, если нагревать больший объем раствора желатины, отбирать большие пробы и по

¹⁾ Концентрацию раствора можно также сохранять в достаточной мере постоянной при помощи взвешивания колбы до и после нагревания, а также до и после каждого взятия пробы и соответственных доливаний.

этим пробам определять кривые увеличения вязкости с возрастом. Получим ряд кривых, из которых кривая дольше всего нагревавшегося раствора покажет наименьший подъем или даже никакого.

Опыт 69. Влияние концентрации на вязкость. Приготовим следующие смеси, исходя из горячего 1% раствора желатины и горячей воды, или же приготовим холодные смеси и затем поставим их на 5 минут в кипящую водяную баню, после чего охладим постепенно до температуры опыта:

20 см ³ желатины	15 жел.	10 жел.	5 жел.	2 жел.
0 см ³ воды	5 воды	10 воды	15 воды	18 воды

Целесообразно перед измерением дать смесям постоять несколько часов и затем подвергнуть испытанию быстро друг за другом. Вычертим кривую, показывающую возрастание внутреннего трения с концентрацией, и отметим ее крутой подъем.

Опыт 70. Влияние температуры на вязкость. Измерим время истечения 0,5% раствора желатины в ледяной воде, оставив предварительно наполненный вискозиметр в этой воде, по крайней мере, в течение получаса. Затем заменяем ледяную воду водой в 20° температуры, в которой вновь оставляем вискозиметр на полчаса. Поступаем так же с третьим измерением при 40°. Начертим соответствующую кривую и отметим крутое падение внутреннего трения при повышении температуры.

Опыт 71. Влияние примесей на вязкость. Приготовим следующие смеси:

1 20 см ³ 1% желатины	+ 20 см ³ воды
2 "	+ 20 см ³ N Na ₂ SO ₄ (или K ₂ SO ₄ , MgSO ₄)
3 "	+ 20 см ³ N KJ (или KBr)
{ 4 а	+ 18 см ³ Н ₂ O + 2 см ³ 0,1N HCl (= ок. 0,005 N HCl)
{ 4 б	+ 16 см ³ Н ₂ O + 4 см ³ N HCl (= ок. 0,1N HCl)
{ 5 а	+ 16 см ³ Н ₂ O + 4 см ³ 0,1N NaOH (= ок. 0,01N NaOH)
{ 5 б	+ 16 см ³ Н ₂ O + 4 см ³ N NaOH (= ок. 0,1N NaOH)

После тщательного перемешивания и длительного стояния определяем время истечения, или же, как в оп. 66 и 68, построим кривые зависимости вязкости от возраста для каждой смеси. Оказывается, что примесь сернокислых солей явственно повышает вязкость по сравнению с чистой желатиной, в то время как в присутствии иодистых и бромистых солей вязкость значительно понижается. В сторону повышения (на продажную желатину) действуют также соли угольной, фосфорной, щавелевой, уксусной, лимонной и т. д. кислот; в сторону понижения — цианистые и роданистые соли. Для хлористых, хлорноватых и азотнокислых солей явление сложнее, так как эти соли, смотря по своей концентрации, а также по возрасту желатины, могут действовать на вязкость последней как повышающая, так и понижая ее; см. П. фон-Шрёдер, Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 75 (1903).

В случае примеси кислот и щелочей в вышеприведенных слабых концентрациях получается возрастание вязкости: у более высоких концентраций — снова понижение ее. Так, напр., вискозиметр с водяным числом 150 (пятых долей секунды) дал для чистого 0,5% раствора желатины время истечения около 700, с примесью HCl (концентрации = 0,005 N) — около 3—4000, а концентрация 0,1N HCl всего 300. Примесь 0,01N NaOH вызывает возрастание времени истечения до 2—3000, а 0,1N NaOH — уменьшение до 500 и т. д. Действие на вязкость столь велико, что можно с успехом применять даже более разведенные, напр., 0,1% растворы желатины. — Вычертим полные кривые для вязкости растворов желатины при различных концентрациях HCl и NaOH, а также NaCl, при чем измерения производим через 24 часа по изготовлении смесей.

Вискозиметрия изменений физического состояния

Опыт 72. Вязкость в момент коагуляции гидрозоля гидрата окиси алюминия (И. Гани). Измерим вязкость возможно концентрированного гидрозоля $Al(OH)_3$, приготовленного по оп. 30 или 34. Так как вязкость этого гидрозоля лишь незначительно выше, чем у воды, то следует применять весьма чувствительные вискозиметры с сравнительно большим временем истечения, напр., 60—80 секунд. Прибавим к 8 см³ нашего золя 2 см³ 2 N раствора KCl (получается = 0,4N)¹⁾ и измерим изменение вязкости в зависимости от времени. Получится, напр.:

Начальное значение	393	пятых секунды
через 15 мин.	406	"
" 55 "	417	"
" 90 "	427	"
" 160 "	445	"
	и т. д.	

По наступлении коагуляции (которая, смотря по роду и концентрации гидрозоля, наступает при различных концентрациях прибавленной примеси и через различные промежутки времени) вязкость смеси (перемешанной) вновь падает. Вышеприведенный пример по прошествии приблизительно 16 часов, после энергичного перемешивания частично выпавших хлопьев, дал время истечения 415 пятых секунды.

Опыт 73. Вискозиметрия схватывания гипса (Вольфг. Оствальд и П. Вольский. Koll. Zeitschr. 27, 78, 1921). Приблизительно 5% суспензию хорошего продажного гипса, еще раз растертого в ступке, набираем немедленно по изготовлении в вискозиметр. Пропускаем некоторое время через нее воздух, чтобы избежать отстаивания. Определяем время истечения через определенные промежутки времени; окажется, что оно увеличивается, как видно из черт. 5. Таким образом можно проследить за ходом процесса схватывания. Подходящие размеры вискозиметра для этого опыта, напр., 20 см³ наполнения, диаметр капилляра 0,7—1,0 мм, и 100—150 пятых секунды времени истечения воды.

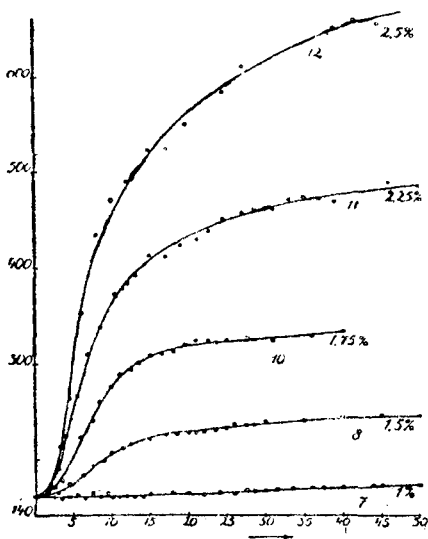


Рис. 5.

Опыт 74. Вискозиметрия клейстеризации картофельного крахмала. Суспендированные системы, напр., грубые суспензии крахмала в холодной воде, показывают сравнительно небольшое увеличение вязкости дисперсионной среды, протекающее сначала пропорцио-

нально содержанию суспендированного вещества. Наоборот, сольватизированные эмульсоиды в особенности показывают сильно как абсолютное, так и относительное возрастание вязкости с увеличением концентрации. Во время клейстеризации картофельного крахмала, происходящей, как известно, между 55° и 65°, суспензоидная система превращается в эмульсоидную. При нагревании суспензии крахмала вязкость сначала будет падать, соответственно известному понижению вязкости при повышении темпе-

¹⁾ В этом опыте применяется эмпирически найденная концентрация KCl, при которой в течение около получаса не замечается признаков наступающей коагуляции.

ратуры дисперсионной среды, т. е. воды. Между 55° и 65° это падение уступает место резкому возрастанию вязкости, наиболее заметному признаку клейстеризации, т. е. радикальному превращению водно-крахмальной системы.

Чтобы измерять вязкость свободно оседающего дисперсоида типа неклеястеризованной суспензии крахмала, следует применять вискозиметры с возможно большой скоростью истечения по сравнению со скоростью отстаивания ¹⁾. Таковы трубки малой емкости с короткими узкими капиллярами или же трубки большой емкости с длинными широкими капиллярами. В первом случае можно работать с разбавленными, напр., 0,5 — 10%, суспензиями крахмала, во втором же применяются концентрированные — 5 — 10%.

Нагревание производится в прозрачной водяной бане (напр., в большом стакане), при чем термометр помещается не в баню, а прямо в широкое колено U-образной трубки, так как температура жидкости значительно отстает от температуры бани. До 50° нагревание можно вести быстро, при чем через каждые 10° производится определение вязкости. Начиная с 55° нагревание должно идти медленно, напр., на 1° в 5 минут. Соответственно нагревающее пламя держим маленьким, непрерывно измеряем вязкость и отмечаем температуру после каждого перемешивания бани. Конечно, перед каждым измерением следует основательно перемешать крахмальную суспензию при помощи продувания воздуха.

Если подобраны подходящие концентрация и вискозиметр, то в продолжение короткого температурного интервала падение вязкости переходит в возрастание, как показывает следующий пример.

Продажная „картофельная мука“ около 0,5% суспензии; маленький вискозиметр, водяное число при 25° около 365 пятых секунды, наполнение 10 см³.

Температура в градусах	τ (время истечения)	$\log \tau$
55,3	230	2,36 173
55,5	228	35 793
56,2	226	35 411
56,6	225	35 218
57,3	224	35 025
57,7	221	34 439
58,1	220	34 242
58,4	222	34 635
58,8	228	35 793
59,4	235	37 107
59,5	240	38 021
59,7	244	38 739

Поворот в изменении вязкости, т. е. клейстеризация, находится между 58,1 и 58,4°. О более точном графическом определении температуры клейстеризации см. ниже.

Если вискозиметр недостаточно чувствителен, или же концентрация суспензии крахмала слишком мала, то наблюдается следующее явление: в течение интервала, напр., в 10°, время истечения вместо того, чтобы увеличиваться или уменьшаться, практически остается постоянным, как видно из следующего примера.

¹⁾ См. об этом вопросе Вольфг. Оствальд и Г. Люэрс, Koll. Zeitschr. 25, 82, 116 (1919).

5%-ная картофельная мука; слишком большой вискозиметр с водяным числом приблизительно около 150 пятых секунды при 25° и около 20 см³ наполнения.

Темпер. 41 49 53 55 57 59 61 63 64 65.
112 106 103 101 100 100 100 100 101 113.

Конечно, для более или менее точных определений температуры клейстеризации целесообразно путем подбора подходящего вискозиметра, насколько возможно, сузить температурные границы поворота вязкости.

Далее наблюдается, что по переходе за температуру клейстеризации вязкости, измеренные непосредственно друг за другом, уже не постоянны, но возрастают скачком в соответствии с тем явлением, что процесс клейстеризации требует времени.

Можно, конечно, и это явление использовать в качестве признака температуры клейстеризации; устанавливаем, напр., при какой температуре три измерения вязкости, сделанные в течение 10 минут, покажут явственное возрастание. Быстрее и точнее, несомненно, применение более чувствительного вискозиметра ¹⁾).

Значительную помощь в определении температуры клейстеризации приносит графическое изображение измеренных величин следующим образом. В качестве абсцисс наносятся температуры, в качестве ординат — логарифмы времен истечения. Получим, как показывает фиг. 6 для приведенного на предыдущей таблице примера, две практически прямые ветки, которые при продолжении их пересекаются в одной точке ²⁾, благодаря этому удастся очень точно определить температуру клейстеризации вискозиметрическим путем. Так, для вышеприведенного примера получается температура клейстеризации 58,2—58,3°. При наличии горизонтального промежутка между двумя ветвями кривой, т. е. при менее хорошо приспособленном вискозиметре или при слишком низкой концентрации раствора, можно обе ветви продолжать до точки пересечения, абсцисса которой и даст нужную температуру; однако, в этом случае измерение, очевидно, менее точно, чем при возможно малом горизонтальном промежутке.

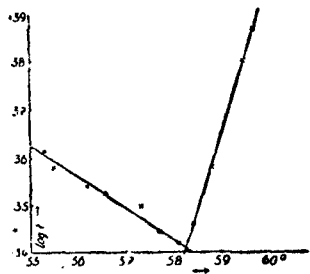


Рис. 6.

Опыт 75. Вискозиметрия деклейстеризации (М. Самек). Приготовим приблизительно 1%-ный раствор крахмала следующим образом: смешаем 4 г крахмала с небольшим количеством соды, вольем затем смесь при хорошем перемешивании в 200 см³ горячей, но не кипящей воды, разбавим вдвое, заставим кипеть в течение получаса на песочной или, еще лучше, паровой бане и, наконец, по охлаждении, дополним до 400 см³. Раствор профильтруем и нальем сверху предохранительный слой толуола. Непосредственно по изготовлении (и достаточном охлаждении) измерим в первый раз вязкость. Затем будем повторять измерение через каждые 1—2 дня, причем обнаружится быстрое уменьшение вязкости, приближающееся через 1—2 недели асимптотически к вязкости воды.

¹⁾ Подобные опыты, между прочим, указывают на то, что можно только практически говорить об определенной температуре клейстеризации, как физико-химической константе. Строго говоря, вероятно, имеется лишь некоторый температурный промежуток, во время которого скорость клейстеризации чрезвычайно быстро возрастает.

²⁾ Другой пример см. у Вольф. Оствальда, Koll-Zeitschr. 12, 215 (1913).]

Опыт 76. Вискозиметрия свертывания раствора яичного белка при нагревании. Возьмем свежее яйцо, отделим белок и взобьем его в пену. После стояния в течение ночи большая часть пены обратится в прозрачную жидкость, в то время как пленки и т. д. останутся в пене. Одно яйцо дает около 20 см³ жидкости. Эту жидкость, смесь альбумина и глобулина, применяем для опыта непосредственно или же предварительно разбавляем его вдвое слабым, напр., физиологическим, раствором (0,7%) поваренной соли. При разбавлении чистой водой раствор помутнел бы вследствие частичного выделения глобулина.

Если подвергнуть этот раствор испытанию на вязкость, постепенно повышая при этом температуру (поступаем при этом точно так же, как с суспензией крахмала в оп. 74, в особенности, что касается равномерной скорости повышения температуры), то окажется, что сначала время истечения падает, затем, около 60°, смотря по концентрации раствора и чувствительности вискозиметра, начинает обнаруживаться удлинение времени истечения, или же оно некоторое время будет оставаться постоянным (опять таки подобно оп. 74). После 70° вязкость снова начнет падать. Во время возрастания ее в большинстве случаев замечается начинающееся помутнение раствора.

Температура	τ белка	τ воды	Δ
51,0	311	233	78
55,0	292	220	72
56,3	286	217	69
57,0	283	215	68
57,6	281	213	68
58,3	277	212	65
59,2	275	210	65
60,3	270	206	64
61,0	267	205	62
61,6	268	204	64
62,6	267	202	65
62,8	267	200	67
63,5	266	199	67
63,7	267	198	69
64,5	266	196	70
66,0	252	192	60
66,9	247	190	57
69,5	238	185	53

Изменение вязкости резко бросается в глаза, если вместо измерения времени истечения обратить внимание на относительную вязкость (т. е. время истечения раствора, деленное на время истечения чистой воды при соответствующей температуре) или даже просто на увеличение времени истечения по сравнению с водой (т. е. время истечения раствора минус таковое для воды при данной температуре). Для этого начертим кривую изменения вязкости с температурой для чистой воды в том же вискозиметре, что представляет собой быструю и легкую работу. По этой кривой можно отсчитывать значения времени истечения для воды, соответствующие измеренным значениям для белкового раствора при данных температурах. Затем, как выше указано, делим вторую величину на первую или вычитаем одну из другой. Следующий (не особенно точно измеренный) пример иллюстрирует простейший случай, когда даны разности значений времен истечения для белкового раствора и воды при повышении температуры.

Исходный раствор: натуральный яичный белок, разбавленный вдвое 0,7%-ным раствором NaCl; небольшой вискозиметр на 365 пятых секунд истечения чистой воды.

Рис. 7 представляет собой графическое изображение этого опыта ¹⁾. Из данных таблицы и кривой можно для практических целей вывести, что свертывание белка происходит приблизительно при 61°. Впрочем и здесь, как в опыте 74, нанесение логарифмов разностей A , с одной

стороны, и температур, с другой, даст приблизительно 2 прямые ветви, пересекающиеся под острым углом. Однако, при более строгом исследовании здесь особенно нужно принять во внимание упомянутый уже при опыте 74 факт, что свертывание белка есть явление, требующее времени, и скорость которого только сильно возрастает при определенных температурах. Поэтому определение „температуры свертывания“ имеет значение лишь для практических целей, притом при соблюдении одинаковых условий опыта. Однако, в этом критическом температурном промежутке

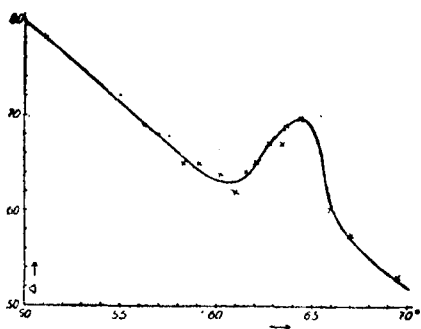


Рис. 7.

вискозиметрический метод может быть применен в качестве кинетического метода, напр., для изучения влияния примесей кислот, щелочей и солей на явления свертывания ²⁾.

IV. Оптические свойства

Оптическая неоднородность

Оптическая неоднородность дисперсных систем выражается макроскопически помутнением различного рода; микроскопически — в так называемых ультрамикроскопических явлениях.

Помутнение лучше всего наблюдать на черном фоне, например, на фоне оклеенного черной бумагой картона, поставленного позади сосуда с испытуемым раствором. Еще более отчетливые результаты получаются, если применять интенсивное одностороннее освещение на черном фоне, напр., если сосуд с испытуемой жидкостью поставить в темной комнате в световой конус солнечного света или проекционного фонаря (конус Фарадея-Тиндала). В крайнем случае достаточна сильная лампочка накаливания, обернутая в черную бумагу с маленьким отверстием. Важно, чтобы свет из источника не попадал прямо в глаз наблюдателя.

Приготовим для полукачественных целей сравнительную шкалу, напр., из золь молока ³⁾ или мастики, исходя из концентрированного молочного золя, который дальше соответственно разбавляем.

¹⁾ Другой пример см. Вольф. Оствальд, Koll-Zeitschr. 12, 214 (1913).

²⁾ Подробности относительно этого вопроса можно найти в монографии Г. Чика и К. И. Мартина, Kolloidchem. Beih. 5, 49 (1913).

³⁾ Смеси молока с водой особенно рекомендуются для сравнений, так как по измерениям Н. Менца (диссертация, Марбург 1885) они обладают замечательно равномерным поглощением волн всякой длины. Напр., молоком пользовался Ф. Б. Юнг, Phil. Mag. [6], 20, 793 (1910), при определении силы помутнения эфира в критической области.

По наблюдениям автора золи мастики замечательно стойки в отношении степени мутности, если только применять не свежие, а постоявшие золи. Правда, этим путем можно измерять степень мутности только „бесцветных“ коллоидов. Для более точных измерений мутности (т. е. отношения света, отраженного под углом, к пропущенному свету) сконструированы так называемые нефелометры, тиндальметры и т. д. ¹⁾ Точно также можно пользоваться обычно употребляемыми колориметрами ²⁾.

Опыт 77. Распознавание малейших помутнений при помощи конуса Фарадея-Тиндаля. Целый ряд дисперсных систем кажется при наблюдении простым глазом, особенно в проходящем свете, прозрачным, однако дает совершенно явственно конус Тиндаля. Возьмем, напр., красный золь золота, свежерастворенный колларгол, свежеприготовленный золь трехсернистого мышьяка и берлинской лазури, наконец, 1%-ый, нагревавшийся в течение 30 минут, крахмальный клейстер и сравним их в проходящем свете, а затем в луче проекционного фонаря, суженном достаточно большой линзой и пропущенном через маленькое отверстие экрана. При этом удобнее всего пользоваться сосудами с параллельными стенками, несколько хуже обыкновенными стаканами; впрочем, в большинстве случаев годятся и другие сосуды, даже пробирки.

Насыщенный на холоду раствор тростникового сахара также дает голубовато-белый световой конус.

Следует отметить, что явление конуса Тиндаля зависит не от присутствия отдельных взвешенных частиц, от которых очень трудно освободиться; это усиленное свечение, распространенное по всей жидкости и не разложимое микроскопически, является признаком ничтожно-малых частиц.

Опыт 78. Поляризация светового луча в конусе Тиндаля. Внесем сильно-мутный коллоид, напр., гидрозоль мастики, в световой конус проекционного фонаря, при чем разбавим его так, чтобы конус Тиндаля имел свои определенные границы, не размытые слишком интенсивным свечением. При наблюдении через перпендикулярный к лучу николь световой конус исчезает или ослабляется два раза при полном повороте. Таким образом, луч оказывается (частично) поляризованным.

Тот же опыт сделаем с сильно разбавленным раствором какого-либо флюоресцирующего вещества, напр., сернокислого хирина, щелочного флюоресценна, эозина и т. п. При поворачивании николя ослабления света не обнаружится. Следовательно, флюоресцирующий свет, в противоположность свету конуса Тиндаля, не поляризован.

Опыт 79. Сила помутнения и степень дисперсности. Опыт и теория говорят, что в каждой системе интенсивность помутнения является наибольшей при средней степени раздробления дисперсной фазы. При этом максимум лежит в области не коллоидов, а более грубо дисперсных систем.

Нальем по два стакана свежеприготовленного гидрозоля мастики, трехсернистого мышьяка или красного гидрозоля золота, при чем в один из стаканов добавим несколько капель HCl или BaCl_2 . Если

¹⁾ См., напр., B. H. von Oettingen, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 1 (1900); J. Friedländer, там же 38, 385, 413 (1901); C. Benedicks, Koll-Zeitschr. 7, 204 (1910); Th. W. Richards, Proc. Amer. Ac. 30, 385 (1904); Amer. Chem. Journ. 31, 235 (1914); 35, 510 (1906); R. C. Wells там же 35, 100 (1906); E. Schlesinger, Berl. Klin. Wochenschr., 48, Heft 42 (1911) и т. д.; далее для более точных измерений в особенности W. Steubing, Üb. d. opt. Eigenschaften Kolloider Goldlösungen. Diss. Greiswald. (1908); Ann. d. Physik 26, 329 (1909); W. H. Keesom, Ann. d. Physik 35, 591 (1911); Comm. phys. Lab. Leiden, Nr. 104 (1910); W. Mecklenburg и S. Valentiner, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 34, 209 (1914); далее Koll-Zeitschr. 15, 99 (1914); 16, 97 (1915); F. Sekera, Koll-Zeitschr. 27, 28 (1921); H. Kleinmann, там же 27, 236 (1921).

²⁾ Например, колориметр Willh. Ostwald-Donnan'a (см. справочник Hand- und Hilfsbuch. 3. изд., 1910, 358).

сравнить теперь, напр., при помощи конуса Тиндаля интенсивность помутнения в обоих стаканах, то оно окажется значительно сильнее в том, где происходит коагуляция.

Тот же опыт удастся с разбавленным конгорубином, который в чистом виде едва дает световой конус, но по прибавлении электролита $[HCl, BaCl_2, Ba(OH)_2$ и т. д.] параллельно с изменением окраски в сине-фиолетовую обнаруживает постепенно усиливающееся помутнение.

После окончательной коагуляции этих систем отдельные грубо дисперсные частицы видны при взбалтывании очень ясно, но сумма излучаемого ими света меньше, чем в начальной стадии.

Явления помутнения в сольватизированных коллоидах

Изменения силы помутнения могут быть вызваны не только изменениями степени дисперсности, но и степени сольватации. Ибо в каждом боковом излучении, безразлично вызвано ли оно преломлением, отражением или диффракцией, имеется разница в оптическом состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды. Эта разница тем меньше, чем больше сольватация или набухание дисперсной фазы; напротив, разница увеличивается, если во время какого-либо изменения состояния коллоида происходит уменьшение степени сольватации или набухания дисперсной фазы. Часто изменение степени дисперсности и растворения происходят одновременно. Нередко заметные изменения силы помутнения происходят под влиянием с виду совершенно незначительной перемены во внешних условиях.

Опыт 80. Изменение помутнения смесей желатины и воды при изменении концентрации. Приготовим из возможно очищенной ¹⁾ желатины ряд растворов следующих концентраций; при этом берем горячий раствор желатины и горячую воду ²⁾:

6 4 3 2 1,5 1 0,5%.

Охладив эти растворы и оставив их, по возможности, в продолжение ночи на льду, заметим, что максимум мутности оказывается не у наиболее концентрированного раствора, а при средней концентрации, напр., в 2 — 3%. Чем чище желатина и чем ниже температура, тем сильнее и резче виден максимум мутности (К. Дерё). Опыт лучше всего удастся при употреблении больших масс желатины и в толстом слое, напр., в (одинаковых) стаканах или эрленмейеровских колбах. Однако, и в обыкновенных пробирках явление достаточно заметно.

Дадим возможно толстому листку желатины или прозрачной (коричневой) таблетке клея набухнуть наполовину, поставив их в неполный стакан. Сравнив по прошествии нескольких часов набухшую часть с неизменной, увидим, что мутность при набухании заметно увеличилась. Или же высушим кусок концентрированного 30%-го студня желатина в эксикаторе над крепкой серной кислотой или в теплом месте (над калорифером или в сушильном шкафу), избегая, в особенности вначале, высоких температур, чтобы не вызвать разжижения. В то время как первоначальный 30%-ый студень является весьма мутным, при постепенном высыхании он проясняется и к концу, при условии подходящей толщины слоя, становится совсем прозрачным.

¹⁾ Желатину очищаем 2—3 дневным промыванием в текущей или часто сменяемой дистиллированной воде, при чем определяем вес ее до и после набухания; следим, чтобы при мытье не пропал ни один кусочек ее. Чтобы избежать последнего, автор с успехом применял прокипяченные мешочки из пористой ткани. Иногда и с неочищенной желатиной также получают удовлетворительные результаты.

²⁾ Исходя из 20%-го раствора готовим по 20 см³ 6 и 4%-ых растворов и далее разбавляем их вдвое; также поступаем с полученными 3 и 2%-ми и т. растворами

Таким образом оказывается, что смеси воды с желатиной различных концентраций имеют два максимума мутности.

Опыт 81. Помутнение гелей кремневой кислоты при обезвоживании. Приготовим, как описано в опыте 25, прозрачный, богатый водой гель кремнекислоты, смешав, напр., две части 2 N уксусной кислоты с одной частью воды и осторожно прибавив по охлаждению одну часть 10%-го растворимого стекла ¹⁾. Смешивание производим в большом стакане, дно которого должно быть покрыто всего на несколько сантиметров в высоту, чтобы образующиеся пузырьки газа легко могли удаляться. Если теперь положить достаточно большие куски полученного геля в эксикатор с концентрированной серной кислотой, то он обычно обезвоживается за 1—2 недели со скоростью, которую можно установить путем периодического взвешивания. При среднем содержании воды в 35—55% можно заметить, что куски геля, сначала прозрачные или, в крайнем случае, заключающие в себе отдельные пузырьки газа, начинают мутнеть. Обычно в середине куска появляется опалесценция, постепенно распространяющаяся и усиливающаяся. Это явление по предложению И. М. фан-Беммелена наз. поворотом геля кремнекислоты. При продолжении обезвоживания помутнение вновь исчезает, а куски геля становятся прозрачными и твердыми, как стекло ²⁾. Если такие сильно обезвоженные куски геля поместить в хорошо закупоривающуюся бутылку с влажной фильтровальной бумагой, то твердые куски обычно сразу с заметным треском распадаются на меньшие кусочки. При обработке последних водой снова обнаруживается поворот геля, хотя по большей части менее ясно.

Опыт 82. Желатинизация и помутнение. Возьмем 2—3%-ый раствор желатины и дадим части его застыть при комнатной температуре, другой части—на льду; остаток же сохраним в жидком состоянии при 30—40°. При сравнении трех растворов отметим, что застывший быстро при низкой температуре значительно мутнее других. Далее, застывший при комнатной температуре студень также мутнее теплого жидкого раствора.

Дадим двум порциям одного и того же 2—3%-ного раствора желатины в стаканах или пробирках застыть на льду, затем одну из них снова распустим, поставив ее в горячую воду минут на 20—30. Застывший студень значительно мутнее разжиженного.

Опыт 83. Распознавание возраста по помутнению. Оставим приготовленный по опыту 75 1%-ный раствор крахмального клейстера на льду. В то время как свежеприготовленный раствор при наблюдении простым глазом обладает лишь слабым голубовато-беловатым блеском, при стоянии он значительно мутнеет и в большинстве случаев по прошествии 2—3 недель белеет. Имея под рукой сравнительную шкалу из гидрозоль мастики (см. стр. 51), можно в большинстве случаев уже по прошествии 24 часов установить определенное увеличение помутнения.

Опыт 84. Влияние электролитов на помутнение студней желатины. Приготовим по опыту 80 порядочное количество раствора желатины той концентрации, которая обнаружила максимальное помутнение (обычно 2—3%). Разольем по 10 см³ еще теплого раствора по пробиркам одинакового диаметра и прибавим по одной капле 2 N HCl, 2 N NaOH, 2 N KI, 2 N KCNS, 2 N KCl, 2 N Na₂SO₄ так, чтобы получились приблизительно 0,01 N смеси. Затем ставим эти пробирки и еще две

¹⁾ Уксусная кислота обычно дает более прозрачные гели, чем соляная.

²⁾ Автор не ручается за обязательный успех этого опыта, как и фан-Беммелен, который отметил, что, по неизвестным пока причинам, поворот иногда вообще отсутствует. Автору иногда удавалось наблюдать это явление просто при высушивании промытых гелей кремнекислоты, приготовленных при помощи HCl; он нашел, что применение невысоких температур успешнее ведет к цели. В других же случаях, несмотря на одинаковые внешние условия опыта, поворота не было, или же он происходил незамеченным ночью.

контрольные без добавлений на лед. После 1—2-дневного стояния найдем следующий ряд убывающего помутнения:

(без добавок) KJ, KCNS, KCl, Na₂SO₄, HCl, NaOH

Таким образом, оказывается, что все электролиты вызывают просветление раствора; сильнее всех — щелочи и кислоты.

Опыт 85. Критические помутнения. При разделении двух ограниченно растворимых друг в друге жидкостей наблюдаются интересные максимумы помутнений в средней стадии разделения (М. Фридлендер, В. Ротмунд). Приготовим, напр., смесь из приблизительно 36 частей возможно бесцветного твердого фенола и 64 частей воды. При комнатной температуре получаются два жидких слоя, не смешивающихся друг с другом молекулярно-дисперсно. При нагревании мутной эмульсии до 70° при постоянном взбалтывании они просветляются. Если теперь начать медленно охлаждать, точно также взбалтывая, получится прежде всего чрезвычайно тонкая муть, обнаруживающаяся невооруженному глазу в виде опалесценции (см. стр. 45). В этой стадии мы имеем дело с эмульсоидом, т. е. коллоидным раствором двух жидких фаз, что можно, между прочим, доказать измерениями вязкости, ультрамикроскопическими наблюдениями и т. д.¹⁾ При дальнейшем охлаждении муть значительно увеличивается; образуется грубо дисперсное молоко, постепенно вновь разделяющееся на два более недиспергированных друг в друге слоя.

Ультрамикроскопия

Теория микроскопии говорит, что можно получить геометрически подобные изображения лишь тех частиц, которые больше длины волны света, и, далее, что лишь те частицы могут быть в проходящем свете оптически различаемы друг от друга, расстояние между которыми больше половины длины волны. Так как диаметр коллоидных частиц по определению начинается лишь с меньшей величины, а именно 0,1 μ , то отсюда следует, что коллоидные растворы не обнаружат своей неоднородности при рассмотрении обыкновенным микроскопом. Однако, и коллоидные частицы возможно увидеть раздельно, хотя от правильного геометрического изображения их следует отказаться. При этом приходится вместо просвечивания производить наблюдения в темном поле при возможно интенсивном боковом освещении. При таком устройстве даже частицы, значительно меньше длины световой волны, становятся раздельно видимыми, так как они всесторонне рассеивают свет и, таким образом, сами становятся светящимися (подобно тому, как звезды на темном небе). Словом, ультрамикроскоп представляет собою просто установку для получения возможно интенсивного конуса Фарадея-Тиндалля (который может иметь не только призматическую, но также форму и круглого светового пятна), снабженную приспособлением для микроскопического исследования этого конуса.

Описание конструкции и способа употребления ультрамикроскопов разных исследователей и различных фирм можно найти в проспектах соответствующих фирм. В особенности рекомендуется щелевой ультрамикроскоп (по Зидентопф-Зигмонди, фирма К. Цейсса в Иене), который может быть особенно многосторонне и удобно использован: затем параболоид и кардиоид-конденсоры той же фирмы (из них последний имеет особенно большую увеличительную силу); далее, ультра-

¹⁾ См., напр., W. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. 7 u. 8. изд. (Dresden, 1922), 72 и сл.

конденсоры Ф. Нентцша (фирма Е. Лейтц-Ветцлар); зеркальный конденсор К. Рейхерт, Вена; иммерсионный ультрамикроскоп по Зигмонди (фирма Р. Винкель, Геттинген) и т. д. При употреблении конденсоров обычно можно пользоваться штативами обыкновенных микроскопов.

Ультравода. Ультраводу, т. е. воду с возможно меньшим количеством оптических загрязнений, можно получить проще всего, поставив большое количество обыкновенной дистиллированной воды в большом сосуде на продолжительное время в помещении с равномерной температурой, напр., в погреб; при этом загрязнения осядут (Р. Зигмонди). Потом осторожно отбирают воду сверху сифоном. Стекланные и твердые каучуковые пробки всегда дают много „оптической“ грязи. Поэтому рекомендуются парафинированные или обернутые станионом пробки. Ультрафильтрация значительно очищает воду, но в этом случае очистка должна производиться при полном отсутствии воздуха. Но в большинстве случаев присутствие небольшого количества пылинок, очень легко распознаваемых, мешает весьма мало.

Щелевой ультрамикроскоп с кюветкой легче содержать „оптически чистым“, чем конденсоры с микроскопическими камерами.

Опыт 86. Типические ультраизображения. Щелевой ультрамикроскоп (К. Цейсс), правда, не имеет столь большой увеличительной силы, как, напр., кардиоид-конденсор, но зато он допускает столь разнообразное применение, что автор, в особенности для введения в изучение ультрамикроскопии, предпочитает его всем другим системам. При помощи его мы можем наблюдать целый ряд изображений. При этом удобно то, что можно рассматривать в нем много коллоидных растворов один за другим, просто споласкивая кюветку; затем можно, не меняя жидкости, наблюдать изменения коллоидного состояния, химические реакции, сопровождаемые коллоидно-химическими явлениями, и т. д. Проходящий через щель интенсивный пучок лучей хорошо пригоден, без изменения аппаратуры, для наблюдения эффекта Тиндала (см. опыты 77—85); наконец, щелевой ультрамикроскоп также может быть применен к изучению явления электрофореза коллоидных частиц (см. главу V).

Суспензии. При ультрамикроскопическом исследовании суспензионных коллоидов следует особенно обратить внимание на то, чтобы, для возможно совершенного различения отдельных частиц, расстояние между ними было достаточно велико. Частицы должны выделяться на темном фоне; если они расположены на слишком близких расстояниях, то они освещают одна другую, и картина получается размытая. Поэтому следует работать с чрезвычайно разбавленными растворами.

Гидрозоль мастики. Приготовленный по опыту 1 сильно разбавленный гидрозоль мастики дает картину целой массы частиц, ярко светящихся беловатым светом и находящихся в оживленном броуновом движении. Прибавляя попеременно концентрированный раствор и чистую воду, убедимся, что слишком тесно расположенные частицы сливаются, и далее, что для ясного распознавания отдельных частиц особенно важен темный фон.

Черная тушь дает аналогичную картину, только фон, даже при сильном разбавлении, по большей части не кажется совсем черным (присутствие сольватизированных или „микроскопических“ защитных коллоидов). Заметим, что как „черные“, так и „белые“ (бесцветные) частицы рассеивают белый, т. е. неразложенный свет.

Гидрозоль золота. Сравним ультраизображения красных и синих золь золота, полученных по опытам 2—7. Обычно в красных золях частицы кажутся отчетливо меньшими, чем в синих. Исключения бывают, если, напр., красный золь золота получен в присутствии защитных коллоидов. Тогда и в красных золях попадают большие частицы, очевидно

агрегаты из меньших. — Встречаются также и столь высокодисперсные красные золи, напр., приготовленные при большом разбавлении, что получается не ультрамикроскопическое изображение, а только размытый „гранулированный“ световой конус; эти золи золота „амикроскопичны“. — Заметим, что броуновое движение сильнее у малых частиц.

Об ультрамикроскопических цветах см. ниже, стр. 50.

Другими благодарными для опытов материалами среди суспензоидных коллоидов являются, напр., коллоидное серебро (продажное или же приготовленное по опыту 10, а также другие, тоже продажные золи металлов ¹⁾, далее, берлинская лазурь, сернистые металлы; из органических красителей, напр., индиго, щелочная голубая, ализарин (в форме пасты) и др.

По величине и яркости световых пятен нельзя количественно судить о размерах частиц. О методах для приближенного суждения об их величине см. Г. Зидентопф и Р. Зигмонди, *Ann. d. Phys.* **10**, 16 (1903); Г. Вигнер. *Koll. Beih.* **2**, 213 (1911). Частицы микроскопических размеров, т. е. больше 0,2 μ в диаметре, дают различные сложные световые фигуры, в роде концентрических кругов, конусов в форме V или U и т. д. Типично коллоидные суспендированные частицы характеризуются равномерно светлыми, приблизительно круглыми световыми пятнышками.

Эмульсоиды. Не сольватизированные эмульсоиды, напр., гидрозоли масел по опыту 1, дают ту же картину в ультрамикроскопе, как и суспензоиды. Однако, при увеличивающемся растворении исчезает разница между оптическими свойствами дисперсной фазы и дисперсионной среды, необходимая для ультрамикроскопической видимости частиц. Получается не дифференцированный световой конус, ослабевающий по мере сольватации и могущий практически совершенно исчезнуть; из этого чисто отрицательного явления нельзя, однако, заключить, что здесь мы имеем перед собой малые частицы. Напротив, следует проводить строгое различие между такой оптической амикроскопичностью и амикроскопическим размером. Поэтому отрицательный результат ультрамикроскопического исследования сам по себе еще не дает права заключить о высокой степени дисперсности соответствующей системы. Часто встречаются растворы, определенно коллоидные по своим свойствам, диффузии, диализу и ультрафильтрации и тем не менее дающие в ультрамикроскопе отрицательное или размытое изображение. Хорошим примером является крахмальный клейстер (см. ниже).

Гидрозоль гидрата окиси железа. Хотя золи эти являются переходными между суспензоидами и эмульсоидами, они, однако, лучше пригодны для иллюстрации ультраизображения эмульсоида, чем яичный белок, желатина и т. д., так как обычно содержат меньше грубых загрязнений. Эти золи, будучи типично коллоидными при исследовании путем диализа или ультрафильтрации, тем не менее дают равномерно освещенный конус, в котором даже при большом разбавлении нельзя различить отдельных частиц. Для этого опыта годится продажный гидрозоль, но еще лучше приготовленный по опытам 21 или 22.

Растворы белка, желатины, кремнекислоты, оловянной кислоты и т. д. тоже, по большей части, дают размытое изображение, но они содержат, как уже было упомянуто, много „оптической грязи“ ²⁾. Сравнительно чистые 0,5—1,0%-ные растворы картофеля и крахмала, подвергнутые приблизительно 30-минутному нагреванию при 100°. По большей части они дают особенно определенное размытое световое пятно, в котором лишь изредка попадает небольшое количе-

¹⁾ См. приведенные в отделе IX препараты.

²⁾ Оптическая и химическая чистота вовсе не обязательно совпадают. Напр., свежеприготовленный из металлического натрия, при соблюдении всех необходимых предосторожностей, химически чистый натр может оказаться оптически значительно грязнее, чем старый, долговременный в лаборатории, успевший отстояться от загрязнений.

ство загрязняющих частиц. Даже слабо оклейстеризованные золи крахмала, подвергавшиеся лишь короткому, напр., 5—10-минутному нагреву при 100°, дают беловато-серое размытое пятно, хотя частицы крахмала еще столь грубы, что при стоянии клейстера самопроизвольно оседают на дно. Это — хорошая иллюстрация вышеупомянутого явления, что по недифференцированному ультраизображению нельзя судить об амикроскопичности размеров. В настоящем примере частицы крахмала так сильно набухли (в особенности во внешних слоях) и притом столь тесно расположены, что оптический переход от дисперсной фазы к дисперсионной среде происходит практически незаметно. Красители, подходящие под данный отдел, каковы сафранин, ночная голубая и т. д., в большинстве случаев содержат столько загрязнений, что последние мешают получению типичной картины нераздельного светового пятна.

Оптически пустыми системами на практике являются: свежеприготовленный золь кремнекислоты, сильно разбавленный и с большим избытком кислоты; далее, растворы сыворотки и яичного альбумина, к которым добавлено несколько капель концентрированной уксусной кислоты или едкого натра (см. также следующие опыты).

Ультрамикроскопия изменений состояния

Большинство описанных в предыдущем отделе (77—85) опытов с явлениями помутнения, в особенности те из них, где происходит какое-либо изменение состояния коллоидного раствора, пригодны и для ультрамикроскопического исследования.

Опыт 87. Ультрамикроскопия желатинирования. Для изучения этого явления при возможно благоприятных условиях особенно существенным является подбор подходящей концентрации желатины. Автор по собственному опыту рекомендует, во-первых, применять возможно чистую, промывавшуюся в течение нескольких дней желатину, а во-вторых, употреблять такие концентрации, при которых по опыту 80 наступает первый максимум помутнения, т. е. обычно 2—3‰.

Наблюдая тепловатый ¹⁾, но еще не успевший застыть раствор, увидим беловато-серый размытый конус с большим количеством загрязнений, находящихся еще в броуновом движении. Вынимаем кюветку при закрытом кране и ставим ее вместе с содержимым на лед, приблизительно на сутки. Чтобы кварцевые окошечки кюветки не помутнели, ополаскиваем их спиртом. Ультрамикроскопическое изображение прежде всего покажет определенное усиление всего светового конуса; кроме того, обнаруживается появление „хлопьев“, т. е. агрегатов, повидимому, закономерного соединения в более грубую структуру (с равномерным распределением темных пятен по изображению).

Для контроля снова расплавим желатину, поливая в течение нескольких минут кюветку водой, нагретой не выше 40—50° (из промывалки), или же, что еще проще, поставив ее на калорифер или в сушильный шкаф. Исследование под ультрамикроскопом покажет снова заметное ослабление светового конуса, исчезновение грубых хлопьев и возобновление броунова движения, хотя для полного расплавления получившихся при желатинизации крупных агрегатов требуется более или менее продолжительное стояние при повышенной температуре. Если имеются две кюветки, то сравнение жидкого и застывшего растворов, конечно, легче и нагляднее ²⁾. При исследовании желатинирования аппаратами большей светосилы

¹⁾ При повышенных температурах отделяются приклеенные к нижнему покровному стеклу кюветки.

²⁾ После этих опытов следует особенно тщательно вымывать кюветки, применяя теплые растворы подистого, пианистого или роданистого калия, являющихся особенно хорошими растворителями желатины.

(напр., кардиоидконденсором) можно ясно наблюдать переход броунова движения в мерцательное и затем полное прекращение его и образование хлопьев (В. Менц, В. Бахман).

Опыт 88. Ультрамикроскопическое изучение влияния возраста на крахмальный клейстер. Параллельно вискозиметрическому изучению изменений, происходящих в 1%-ном крахмальном клейстере при стоянии (опыт 75), и наблюдению за усиливающимся при этом помутнением (опыт 83), будем изучать раствор и ультрамикроскопически. Кроме появления более или менее крупных агрегатов в постоявшем золе, особенно важно наличие частиц с заметным броуновым движением, которые в свежем (охлажденном) клейстере вовсе или почти отсутствуют.

Опыт 89. Ультрамикроскопия коагуляции. Наполним кюветку сильно разбавленным гидрозолем мастики или черной туши, исследуем его при помощи ультрамикроскопа, стараясь хорошо запомнить получаемое изображение, и подсчитаем число частиц в некоторой части поля зрения, напр., ограниченной одной из клеток сетки окуляра; при этом следует брать среднее из возможно большего количества отсчетов. Затем добавим в кюветку несколько капель HCl или BaCl_2 и перемешаем содержимое ее, переливая весь раствор в маленький стаканчик и обратно. В большинстве случаев сразу после этой операции, во всяком случае через несколько минут, обнаруживается уменьшение Броунова движения и появление больших, неправильной формы, хлопьев. Новый подсчет частиц, при котором неправильные иногда сильно светящиеся агрегаты считаются за 1 частицу, дает уменьшение их числа.

Тот же опыт с красным золем золота, кроме увеличения частиц и уменьшения их числа, дает еще изменение цвета (см. опыт 106).

Особенно поучительна коагуляция разбавленного гидрозоля гидрата окиси железа, напр., каплей едкого натра. Неопределенное до того или лишь слабо гранулированное световое пятно распадается на многочисленные, отчетливо отдельные частицы, вскоре соединяющиеся в большие хлопья. Столь же отчетливую картину коагуляции дает раствор 0,01%-ного конгорубина, напр., с BaCl_2 ; далее, приготовленный по опыту 13 гидрозоль сернистой сурьмы.

Вращение плоскости поляризации коллоидными растворами

Сольватизированные коллоиды, напр., белки, желатина, танин, картофельный крахмал и т. д., вращают плоскость поляризации света; некоторые из них в чрезвычайно сильной степени. Эти явления тем интереснее, что до сих пор еще подробно не изучены. Для ознакомления с ними пригоден простой сахариметр с натриевым пламенем; только вследствие обычной мутности этих растворов желательна сильная горелка (напр., горелка Бекмана с бомбой кислорода). Что касается способа употребления поляриметров, то лучше всего обратиться к справочникам (напр., Оствальд-Лютер-Друкер, *Hand- und Hilfsbuch*, Кольрауш, *Praktische Physik* и т. д.).

Опыт 90. Оптическое вращение растворами желатинны (Г. Трункель). Вращение, вызываемое растворами желатинны, кажется почти столь же изменчиво, как и их вязкость (см. Г. Трункель, *Biochem. Zeitschrift* 26, 493, 1910; В. Оствальд, *Koll. Zeitschrift* 17, 113, 1915). Оно возрастает с увеличением концентраций, падением температуры и с течением времени, т. е. с увеличением возраста раствора. Изучение влияния последнего фактора наиболее просто. Наполним трубку на 200 мм свежеприготовленным раствором желатинны, при чем избираем наивысшую концентрацию, допускаемую силой источника света, т. е. степенью мутности раствора. Работаем при комнатной температуре или, еще лучше

(если имеется под рукой поляриметрическая трубка, снабженная муфтой), при более низкой постоянной температуре воды из водопровода. Вначале производим измерение примерно каждый час, при чем обнаружится крутой подъем оптического вращения, достигающий своего максимума всего через 2—4 дня (при комнатной температуре). Следующая таблица представляет собою пример измерения, сделанного самим автором.

5%-ный раствор чрезвычайно прозрачной желатины; 2 дм трубки; натриевый свет; комнатная температура.

t (время в часах)	α (вращение)		Δ в процентах
	найдено °	вычислено °	
0,47	7,67	7,67	0
0,72	7,94	7,94	0
2,48	9,72	9,49	+0,23
3,72	10,15	10,09	+0,06
4,47	10,27	10,40	- 0,13
5,55	10,63	10,79	-0,16

Вычисление производилось по формуле $\alpha = kt^n$, где — t —время, k и n — константы (см. Оствальд, loc. cit.).

Путем нагревания желатины вращение вновь может быть уничтожено.

Опыт 91. Оптические свойства гидрозоль пятиокси ванадия (по Г. Диссельхорсту и Г. Фрейндлиху). В свежеприготовленном состоянии этот золь, как описано в опыте 33, не обладает никакими особыми оптическими свойствами. Но если только он постоит несколько недель, то при помешивании стеклянной палочкой в отраженном свете покажутся желтые блестящие полосы, кажущиеся в проходящем свете темными. Поместив золь, который можно разбавить до светлорычного цвета, в кюветку между двух скрещенных николей, увидим наступающее при помешивании просветление поля зрения, при чем все-таки видны темные облака. Как только золь перестаем помешивать, поле зрения вновь темнеет. Один золь, простоявший 6 месяцев, оказался столь чувствительным, что даже малейшее движение кюветки вызывало просветление. Таким образом, золь ведет себя так же, как „кристаллическая жидкость“.

Цвета коллоидных растворов

Цветовые явления в коллоидных растворах могут быть подразделены на 2 категории. С одной стороны, коллоидные частицы, как и все тела, обладают свойством избирательного поглощения, т. е. свойством ослаблять световые лучи определенной длины волны при прохождении смешанного, т. е. белого света. С другой стороны, приходится снова указать на уже прежде (стр. 40) упомянутый факт, что коллоидные частицы, вследствие своих малых размеров относительно длины волны света, отклоняют значительную часть падающего на них света. Ввиду того, что и это излучение избирательно, т. е. разные коллоиды своеобразно отклоняют различно окрашенный свет, то отсюда следует второй цветовой фактор коллоидов. Он является причиной столь часто встречающегося среди коллоидов явления дихроизма, т. е. различной окраски в проходящем и отраженном свете. В первом приближении цвет в проходящем свете зависит от избирательного поглощения, а в отраженном — от избирательного бокового излучения. Нередко при этом, но точно также в первом приближении и не строго закономерно, цвет отраженный оказывается дополнительным к проходящему.

Наряду с избирательным поглощением и боковым излучением важную роль в вопросе окраски коллоида играет степень дисперсности, расстояние частиц одной от другой, а может быть также форма и масса их.

Цвета „бесцветных коллоидов“

Как известно, бесцветными коллоидами называются те, которые поглощают лучи только в инфракрасной или ультрафиолетовой части спектра. При коллоидном растворении подобных веществ в также бесцветной дисперсионной среде обнаруживается, независимо от других свойств, явление опалесценции. Такие золи имеют в проходящем свете желтоватую до красноватой окраску (при наблюдении против источника света), а в отраженном — голубоватую до фиолетовой (при наблюдении на темном фоне). Наилучший пример подобной опалесценции — безоблачное небо при восходе и закате солнца (проходящий свет) и днем (отраженный свет на фоне темного мирового пространства). Опалесценция происходит потому, что коллоидные частицы представляют большее препятствие для световых лучей малой длины волны, т. е. синих и фиолетовых, чем для лучей большей волны — желтых и красных. В то время как последние при прохождении через коллоид особых препятствий со стороны его частиц не встречают, первые испытывают большее отклонение, что и вызывает боковое излучение. Соответственно белый свет оказывается разложенным, так что часть с более длинными волнами проходит через коллоид (цвет в проходящем свете), часть же — с короткими волнами — отклоняется в бок (цвет в отраженном свете).

По сравнению с флюоресценцией опалесценция характеризуется тем, что ее свет всегда поляризован в противоположность флюоресцирующему.

Опыт 92. Опалесцирующие растворы. Прекрасную опалесценцию можно получить по одному из следующих способов: около 50 см^3 разбавленного, напр., 0,1%-ного, спиртового раствора мастики или канифоли вливаем в 200—300 см^3 дистиллированной воды. Или же приготовляем по опыту 11 золь серы.

Прибавляем к 100—200 см^3 кипящей дистиллированной воды маленькими порциями 50 см^3 0,5—1%-ного профильтрованного раствора высушенного альбумина в физиологическом растворе поваренной соли.

Для приготовления гидрозоля из свежего яичного белка (применяемого также и в опыте 103) последний следует сбить в пену, дать отстояться и отделить прозрачную жидкость от оставшихся в пене пленок. Эту жидкость разбавляем (в 4 раза) физиологическим раствором поваренной соли и медленно вливаем в 300 см^3 кипящей воды.

Другие еще более красивые краски бесцветных дисперсоидов представляют собою так наз. цвета преломления Христиансена, наблюдаемые в приготовленном по опыту 27 геле хлористого натрия; далее, в этиловом эфире коричной кислоты, во многих жидких кристаллах, в тонких суспензиях стекла, кварца, NaCl и т. п. в смесях органических растворителей, при чем все они имеют почти одинаковый коэффициент преломления (см., напр., Б. Христиансен, *Ann. d. Physik* 23, 298, 1884; 24 439, 1885). Простейший пример этого явления представляет собой водный насыщенный раствор H_2S в состоянии разложения. В первых стадиях помутнения из-за выпадающей элементарной серы можно заметить явственно фиолетовый цвет раствора в проходящем и зеленовато-желтый в отраженном свете. Для геля хлористого натрия эти два цвета — желтый и синезеленый; для коричневого эфира при комнатной температуре — зеленый и красный, а при нагревании — желтый и синий и т. д.

Цвета коллоидных металлов

Коллоидные растворы обладают чрезвычайным многообразием цветов, зависящим, как показали еще опыты М. Фарадея, главным образом, от степени дисперсности или какого-либо параллельного ей фактора.

Опыт 93. Многоцветность (полихромия) золей золота. Относительно приготовления красных, фиолетовых, синих и зеленых золей золота см. опыты 2—7; о разноцветных золях золота в твердой дисперсионной среде см. также главу IX. В очень простом опыте, исходящем из описанного в опыте 3 золь, приготовленного при помощи спирта, можно наблюдать почти все указанные цвета друг за другом. Возьмем достаточно большой объем кипящей воды, напр., 100—150 см³, вливаем в нее, как было описано, 5—10 см³ 0,01%-ного раствора соли золота и столько же спирта и затем нагреваем до полного развития красной окраски. Отливаем пробу горячего золя в маленькую эрленмейеровскую колбу, затем к продолжающей кипеть главной массе прибавляем по каплям еще раствора соли золота, но уже без спирта. Смотря по прибавленному количеству и по продолжительности нагревания получаются золи от фиолетового до голубоватого цвета; от них точно также отливаем пробы. Для получения зеленых золей надо, наконец, прибавить большое количество, напр., 10—20 см³ раствора соли золота к оставшимся 50—100 см³ горячего золя. Отметим в этом ряду разноцветных золей золота, полученных из одного и того же исходного материала, возрастание помутнения в направлении от красного к зеленому.

Опыт 94. Многоцветность золей серебра. Приготовим очень разнообразный ряд разноцветных золей серебра, начиная с бледножелтого и до всевозможных оттенков от красного до синего и кончая, наконец, иссиня черным цветом, по следующему методу (П. Вольский). Прежде всего изготовляем следующие три раствора: 0,01N AgNO₃, 0,001 N C₆H₄(OH)₂ (гидрохинон) и 0,01N лимоннокислый натрий, последний, напр., путем титрования 0,5N лимонной кислоты равным объемом 0,5N едкого натра до появления розовой окраски (индикатор фенолфталеин). Все растворы, и особенно азотнокислое серебро, должны быть нейтральными, а раствор гидрохинона всегда свежеприготовленным. Для осуществления восстановления требуется небольшой избыток щелочи. Чтобы установить нужное количество последней, предпримем следующий предварительный опыт: к 2 см³ раствора азотнокислого серебра прибавим 2 см³ гидрохинона и 4 см³ лимоннокислого натрия. Если смесь по прошествии 10—15 секунд не начинает понемногу желтеть, то следует прибавить к 100 см³ раствора лимоннокислого натрия одну каплю разбавленного аммиака и затем возобновить опыт. В случае, если и теперь раствор не пожелтеет через 10—15 секунд, прибавляем еще вторую каплю аммиака и т. д. до получения желаемой реакции. При этом следует остерегаться избытка аммиака, так как это повредило бы красоте цвета и вызвало бы преждевременную коагуляцию.

Когда раствор лимоннокислого натрия установлен, возьмем 10 хорошо вымытых (кислотой и т. д.) пробирок, нальем в них по 2 см³ азотнокислого серебра и, кроме того, следующие количества гидрохинона и лимоннокислой соли, предварительно смешав последние в нужных отношениях:

О п ы т №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Гидрохинон . . .	5 кап.	7 кап.	10 кап.	14 кап.	1 см ³	1,4	2	2,8	4	5,6 см ³
Лимоннокислая соль	16 см ³	11	8	5,6	4	2,8	2	1,4	1 см ³	14 кап.

Если в первых 2—3-х пробирках реакция не начнется скоро, к ним (но и только к ним) можно без вреда прибавить еще по одной капле разбавленного аммиака. Все смеси сначала становятся желтоватыми или красноватыми, но постепенно в последних пробирках окраска переходит в синюю. По простейшим приблизительно 3 часов содержащее пробирок оказывается окрашенным в следующие цвета: 1—светложелтый, 2—желтый, 3—желтооранжевый, 4—оранжевый, 5—краснооранжевый, 6—красный, 7—краснофиолетовый, 8—фиолетовый, 9—синефиолетовый, 10—синий. Последние золи приходится разбавлять водой, чтобы сделать окраску явственной. Золи эти могут стоять в продолжение нескольких дней, но при этом все цвета сдвигаются в сторону синего.

Зеленых золь не удастся получить по такому методу на холоду. Все вышеописанные смеси, если их тотчас по составлении, т. е. еще до изменения окраски, нагреть до кипения, дают желтые золи. Если нагреть раствор 10, который должен стать синим, в тот момент, когда он еще окрашен в бледнокрасный цвет, то получим зеленый золь. Если золь получается слишком желтого оттенка, то это значит, что нужно ждать еще, прежде чем начать нагревание; если же, напротив, оттенок синеватый, то значит слишком долго ждали. Таким путем, после нескольких опытов можно приготовить любые оттенки зеленого между синим и желтым. Здесь также отметим возрастание помутнения (особенно ясно при эффекте Тиндалля) в ряду от желтого к синему. В этом примере интересен постепенный сдвиг оттенка от желтого и до синего, соответствующий в первом приближении переходу максимума поглощения от волн меньшей к волнам большей длины по мере уменьшения степени дисперсности (правило окрасок в связи со степенью дисперсии; см. также следующие опыты).

Опыт 95. Многоцветность золь серы (Р. Ауэрбах). Смешаем 10 см³ 1,33%-ной фосфорной кислоты (напр., 10 см³ обыкновенной продажной 20%-ной Н₃РО₄, d = 1,15, разбавленной до 150 см³) с 10 см³ 0,05 N гипосульфита натрия (Na₂SO₃)₈. Через несколько минут смесь окрашивается в желтый цвет в проходящем свете (в отраженном—в синий), затем становится красной (в отраженном свете с этого момента и до конца она является мутной, беловатосерой), далее фиолетовой, темносиней, иногда также зеленой и, наконец, коагулирует в виде беловатых грубо дисперсных частиц.

Опыт 96. Изменение окраски золя золота в момент коагуляции. Особенно ясным указанием на связь между величиной частицы и окраской раствора является изменение цвета красного золя золота в синий или фиолетовый при добавлении электролитов, т. е. при начале коагуляции. Нальем в большие стаканы, или еще лучше в небольшие широкие эрленмейеровские колбы, равные объемы красного золя золота и прибавим в один каплю разбавленной соляной кислоты, в другой—каплю NaCl, в третий—BaCl₂ и т. д. В течение нескольких секунд красный цвет перейдет в фиолетовый или синий. Одновременно появляющееся сильное помутнение, видимое, например, в конусе Тиндалля, далее ультрамикроскопическая картина и, наконец, наступающая через некоторое время коагуляция указывают, что при перемене цвета золото соединилось в большие комплексы. Относительно обратимого изменения окраски коллоидного золота в присутствии казеина см. Р. Зигмонди, Nachr. d. Göttinger Ges. d. Wiss., январь, 1916.

Приготовленные по опыту 94 золи серебра при коагуляции их электролитами точно также меняют цвет в направлении к синему, но получающиеся при этом окраски обычно грязноваты.

Опыт 97. Изменение окраски раствора конгорубина. Этот краситель (можно получить у доктора Гюблер и К^о в Лейпциге, в более чистом виде Act. Ges. f. Anilinfabrikation, Берлин) стоит на гра-

нице между коллоидами и молекулярными дисперсоидами. Он обладает свойством изменять свою окраску в синюю или синефиолетовую не только, подобно другим индикаторам, при добавлении кислоты, но также—любых нейтральных солей и даже соединений со щелочной реакцией, каковы баритовая вода и сода. Одновременно с изменением окраски—раствор становится типично коллоидным до грубодисперсного (см. ниже опыт 98). Этот краситель во многих отношениях подобен красному золю золота, так что его почти можно назвать двойником его.

К тому же изменение цвета этого золя обратимо, напр., путем разбавления, повышения температуры, прибавления спирта и т. д., так что можно параллельно получить чрезвычайно разнообразные оттенки и степени дисперсности. Более подробно см. Вольфг. Оствальд *Kolloidchem., Beih.* 10, 179 (1919). Вот несколько примеров. В качестве исходного продукта служит 0,01%-ный раствор конгорубина, приготовленный при нагревании и охлажденный перед опытом.

Отберем в ряд пробирок по 10—20 см³ раствора и будем прибавлять в каждую из них по капле всех имеющихся в лаборатории реактивов. За исключением едких щелочей и аммиака, изменение окраски вызывается практически всеми электролитами, в частности, также баритовой водой.

При нагревании сине-фиолетовая жидкость, если к ней добавлено не слишком большое количество электролита, снова становится красной. Отольем половину нагретого раствора в пробирку и охладим его под струей холодной воды,—тогда окраска опять станет синей.

Возьмем гидрозоль конгорубина, свежеокрашенный в синий цвет прибавлением любого электролита, и будем приливать его по каплям и при помешивании в достаточно большой стакан с дистиллированной водой. По прошествии нескольких минут жидкость, окрашенная сначала в слабо-фиолетовый цвет, снова принимает сочный светлокрасный.

Прибавим к 2—3 см³ золя, окрашенного любым электролитом в синий цвет, столько же метилового или этилового спирта; одновременно с прояснением жидкости снова появится красная окраска.

Другие опыты с конгорубином см. опыты 159, 177, 179.

Опыт 98. Цвет и степень дисперсности. Уже из предыдущих опытов с разноцветными золями золота, серебра и конгорубина можно почерпнуть много указаний на тесную связь между окраской раствора и степенью дисперсности. В виду важности этого обстоятельства, особенно для теории цвета коллоидов (включая сюда и органические коллоидные красители), интересно ознакомиться еще с несколькими опытами, иллюстрирующими рассматриваемую связь особенно ясно.

Подвергнем фильтрации через ультрафильтры собственного изготовления (по опыту 57) красный, синий и зеленый золи золота, желтый, красный и синий золи серебра и, наконец, красный и синий золи конгорубина. Первые члены этих рядов почти всегда проходят через приготовленные по указанному методу 2—4%-ные коллоидные фильтры. Наоборот, последние члены, т. е. синие и зеленые золи, также почти без исключения задерживаются ультрафильтрами, в то время как отношение средних членов в разных случаях бывает различно.

Часто золь смешанного цвета разлагается ультрафильтрацией, так что фильтрат получается другого, более чистого цвета. Прибавим, напр., к раствору конгорубина немного сильно разбавленной кислоты (или какой-либо нейтральной соли, баритовой воды и т. п.) до получения фиолетовой окраски и ультрафильтруем. Проходит почти красный золь. Или же солем полученные по опыту 94 разноцветные золи серебра вместе на ультрафильтр. Из этой смеси, окрашенной в грязносерый цвет, через фильтр проходит высокодисперсный желтоватый золь серебра.

Выше уже была отмечена связь между цветом, степенью помутнения и ультрамикроскопической картиной золей. Сравним, например, изображение в ультрамикроскопе раствора красного и, после прибавления электролита, синего конгорубина.

Опыт 99. Ультрамикроскопические цвета. Цвет видимых в ультрамикроскоп частиц коллоида определяется не только избирательным поглощением (как обычно цвет в проходящем свете), но преимущественно, как уже было указано, избирательной дифракцией или рассеиванием. Чтобы различить этот „вторичный“ цвет коллоидных частиц, приходится наблюдать их при очень сильном разбавлении. При большей концентрации или большей толщине слоя лежащие выше светового конуса слои коллоида действуют как фильтры окраски. Таким образом излучаемый цвет отдельных частиц покрывается, и при этом изменяется окраска всего коллоида в проходящем свете.

Концентрированный золь гидрата окиси железа дает в ультрамикроскопе интенсивно коричневато-желтое световое пятно. При сильном разбавлении раствора пятно становится зеленовато-белым. Точно так же концентрированные красные золи золота дают нередко коричневатое, а при разбавлении чисто зеленое пятно; концентрированные золи берлинской лазури—фиолетовое, а разбавленные—коричневато-желтое.

Часто, но не обязательно, ультраокраска коллоидных частиц оказывается дополнительной к их цвету в проходящем свете, при чем сравнивать следует всегда только сильно разбавленные растворы. Красные золи золота дают в большинстве случаев зеленый конус, синие — коричневатожелтый и т. д.

Чрезвычайно красивые разноцветные ультраизображения получаются при наблюдении золей особенно грязного внешнего вида. Так, грязно-зеленовато-серый золь серебра, полученный, напр., смешением различно окрашенных золей, содержит частицы всевозможных цветов (белого, желтого, зеленого, синего, красного и т. д.), к которым еще прибавляются сложные цвета отраженного света от больших микроскопических частиц. Еще прекрасный пример — коричневатокрасный продажный коллоидный селен (Гейден-Радебейль), особенно после более или менее продолжительного стояния. В этих примерах мы имеем дело с „полидисперсными“ системами, т. е. смесями частиц различной величины, индивидуальные цвета которых в проходящем свете суммируются, давая грязный серый оттенок (подобно цвету, приобретаемому водой, в которой моются кисти при рисовании акварелью), в то время как цвета при боковом излучении мы видим в ультрамикроскопе в отдельности. Отметим, что и это явление снова указывает на близкую связь между окраской и степенью дисперсности.

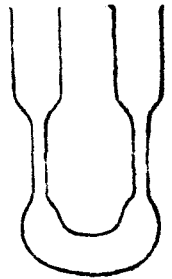
У. Электрические свойства

Коллоидные частицы в электрическом поле по большей части передвигаются в определенном направлении (электрофорез). Из этого следует, что они обладают электрическим зарядом. В то же время из этой способности переносить электричество вытекает, что коллоидные растворы обладают известной проводимостью, которая прибавляется к проводимости дисперсионной среды и содержащихся в последней электролитов. В противоположность ионам обыкновенных электролитов, типично коллоидные частицы содержат в большинстве случаев не несколько единиц электричества, а много, напр., 30—40. Также, противоположно ионам электролитов, знак заряда коллоидных частиц может быть как положительным, так и отрицатель-

ным; напр., коллоидное золото, гидрат окиси железа и т. д. могут являться то в качестве анионов, то катионов, чего не бывает в молекулярно-дисперсных системах ¹⁾. Точно так же изменения, напр., проводимости в зависимости от концентрации, температуры и т. д. происходят отчасти по другим законам, чем у молекулярно-дисперсных электролитов. Хотя и здесь конечно, существует ряд переходов (напр., переходные явления мы можем наблюдать по указаниям В. Паули и И. Матула в некоторых золях гидрата окиси железа), тем не менее „коллоидные электролиты“ (Мак-Бейн) следует отличать от „молекулярных“ и применять понятие „иона“ к электрически заряженной коллоидной частице в том более широком смысле, как оно применяется, напр., к заряженным частицам газа.

Методы исследования электрического заряда коллоидных частиц можно распределить по 3-м группам.

Методы с U-образной трубкой. Простейший прибор для определения знака электрического заряда коллоидных частиц представляет собой U-образно изогнутую стеклянную трубку, вышиной, напр., в 15–20 см, диаметром в 2–3 см. Electroдами служат 2 кусочка платиновой или серебряной проволоки, продетые через пробки и свернутые в горизонтальные спирали. Для выпуска могущих образоваться газов пробки снабжены отверстием посередине или сбоку. Наливаем в прибор исследуемый коллоид и включаем постоянный ток в 110 вольт, напр., из городской сети. Если коллоид окрашен, то уже по прошествии четверти часа можно непосредственно наблюдать электрофорез по просветлению в одном из колен и тем самым определить знак заряда. Если же коллоид не окрашен, то пропускаем ток в течение, напр., получаса, затем выключаем его, открываем пробки по возможности без сотрясения, отбираем пипеткой верхние 10–20 см³ из каждого колена и определяем концентрацию коллоида любым методом.



Фиг. 8.

Для более точных определений, напр., скорости электрофореза, следует предупреждать вредные воздействия поляризации и электролиза на электроды. В первом приближении эта цель достигается применением U-образной трубки, имеющей, как показано на фиг. 8, сужение посередине каждого колена. Наливаем испытуемый коллоид в нижнее расширение до верха обоих капилляров. Затем сворачиваем два тонких ролика из фильтровальной бумаги и вводим их в капилляры, так что последние закурпорируются, и сосуд можно перевернуть. После этого ополаскиваем верхние колена трубки дистиллированной водой. В качестве электролита наливаем или просто дистиллированную воду—в этом случае обычно проходит много времени до наступления явственного электрофореза вследствие малой проводимости воды—или же сильно разбавленный раствор какого-нибудь электролита, при чем, по возможности, выбираем электролит, участвовавший в приготовлении коллоида и потому уже содержащийся в нем в небольшом количестве. Так, при исследовании зольей иодистого серебра применяем разбавленные растворы иодистого калия или азотнокислого серебра; при исследовании золя гидрата окиси железа—напр., разведенный раствор FeCl_3 . Конечно, правильнее всего было бы применять ультрафильтрат соответствующего коллоида, получаемый часто без всяких затруднений в достаточном количестве при помощи описанных выше ультрафильтров.

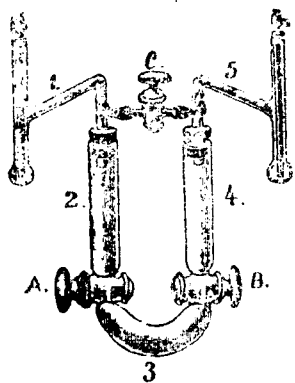
Электродная жидкость не должна доходить до самых пробок. В обоих коленах она должна стоять точно на одинаковом уровне. Удаляем осторожно пинцетом бумажные ролики; при точной работе получается резкая поверхность раздела в узких частях трубок. При употреблении трубок указанных

¹⁾ Исключение представляют так называемые амфотерные электролиты, каковы многие продукты разложения белка (лейцин, аланин и т. д.), далее некоторые алкалоиды, как кофеин, теобромин и т. д.

размеров (можно получить у Р. Гётце, Лейпциг) применяют ток в 80—110 вольт.

Для более точных исследований может служить, напр., изображенный на фиг. 9 прибор Ландштейнер-Паули и Михаэлиса. Нижнюю часть (3) наполняем испытуемым коллоидом так, чтобы его уровень был несколько выше кранов А и В. Затем закрываем оба крана и выполаскиваем катодное колено 2 и анодное 4. Далее наполняем оба эти колена соответствующей жидкостью, выбранной по тому же принципу, как и в случае с трубкой Биллица (т. е. ультрафильтраты, или раствор электролита соответственной концентрации). После этого вставляем части 1 и 5 при открытом кране С и также наполняем их той же электродной жидкостью. Для этого рекомендуется пользоваться пипеткой в 10 см³. По удалении пузырьков воздуха прибор может быть зажат в штатив, после чего закрываем кран С.

Для получения неполяризующихся электродов прибавляем в трубочку с катодом немного CuCl_2 (около 2 г), а в другую — около 1 г NaCl . Распределяем последний по всей анодной трубочке легкими движениями серебряного электрода. В трубочку же с CuCl_2 вводим кусочек листовой или проволоочной меди, покрытый парафином, кроме нижнего кончика. Благодаря такому предохранительному приспособлению электрический ток может проходить лишь там, где имеется растворенная соль меди. Перед включением тока открываем кран С, пока жидкости в обоих коленах не установятся на одном уровне, затем снова его закрываем. Открываем краны А и В и некоторое время наблюдаем, не происходит ли без тока сдвига средней жидкости. Если этого не происходит, ток может быть включен.



Фиг. 9.

Ультрамикроскопические методы исследования электрофореза. Некоторые измерения при изучении электрофореза, в частности измерение скорости передвижения

отдельных частиц, могут быть произведены посредством ультрамикроскопа. Для этого приготовим на предметном стекле, по Сведбергу, маленькую камеру, наклеив на нее при помощи пиццина по небольшому кусочку стекла справа и слева, а спереди и сзади — по прямоугольному покровному стеклышку. Ток подводится при помощи приклеенных справа и слева серебряных или платиновых листочков, которые, в свою очередь, зажимами соединены с подающими ток проволоками. Камера закрывается покровным стеклом. Освещение производится спереди, как в щелевом ультрамикроскопе. Достаточно напряжения в 4—6 вольт. Саму методику см. подробнее у Сведберга и Г. Андерсона *Koll. Zeitschr.*, 24, 156 (1919); там же описаны камеры другого рода при употреблении параболоидконденсора.

Скорость электрофореза отдельных частиц можно также наблюдать и измерять в соответственно приспособленной обыкновенной кюветке щелевого ультрамикроскопа, что значительно проще и притом в известной мере уменьшает влияние стенок камеры. Для этой цели кюветка прежде всего снабжается „боковым придатком“. Оттягиваем кончик стеклянной трубки приблизительно в 1,5 см диаметром так, чтобы оттянутый конец имел ширину выходного отверстия кюветки. Далее сгибаем оттянутое колено под прямым углом; обрезаем широкое колено трубки приблизительно на высоте воронки кюветки (около 5 см). Этот придаток плотно присоединяем к выходному отверстию кюветки при помощи небольшого кусочка каучуковой трубки, обмотав ее снаружи проволокой;

широкому колену при этом придаем вертикальное положение, так что теперь кюветка имеет с обеих сторон по воронке. Вводим осторожно с обеих сторон две гибких прокаленных платиновых или серебряных проволочки так, чтобы концы их находились по возможности в одной плоскости на расстоянии 0,5—1,0 см друг от друга. Применяемый ток должен иметь не более 10 V напряжения¹⁾ (аккумуляторы). Особенно важно избежать разогревания. Для этого включаем ток помощью нажимного рубильника на короткие промежутки времени, — электрофорез сказывается в том, что находящиеся в броуновском движении частицы по включении тока сразу же приобретают одностороннее движение. Для сравнения исследуем сначала приготовленный по опыту 1 гидрозоль мастики, который всегда заряжен отрицательно, и заметим себе направление его движения в ультрамикроскопе. Скорость движения измеряем прежде всего относительной мерой, определяя по секундомеру время прохождения какой-либо частицей данного пути, напр., одного деления окулярной сетки. Легкими покачиваниями кюветки приводим и другие части раствора в поле зрения, а также достигаем перемешивания возможных продуктов электролитического распада и тем обезвреживаем их.

Скорость электрофореза частиц вычисляем по формуле:

$$c = \frac{s}{z} = b \cdot \frac{P}{d},$$

где s — величина пройденного в z секунд пути в сантиметрах, P — разность потенциалов в вольтах, d — расстояние между электродами в сантиметрах, наконец, b — характерная для каждого золя постоянная, которую можно назвать „электрофоретической подвижностью“ соответствующих коллоидных частиц. Эту величину получаем экспериментально из формулы:

$$b = \frac{s \cdot d}{z \cdot P}.$$

Она обычно лежит между 1 и $10 \cdot 10^{-3} \frac{\text{см. см.}}{\text{сек. V}}$, т. е. является величиной приблизительно того же порядка, что и скорость обыкновенных электрических ионов.

Капиллярный метод для изучения электрофореза. Этот метод основан на различном отношении коллоидных растворов к всасыванию их фильтровальной бумагой. Он описан ниже (см. опыт 105).

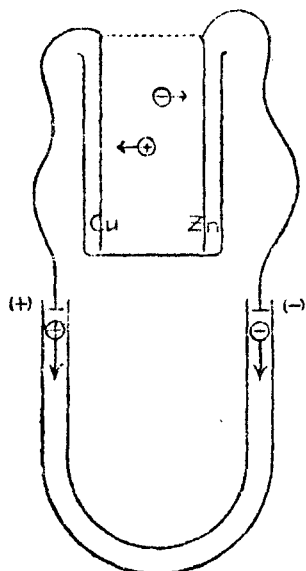
Гальванические зонды (по В. Бильцу). Спаяем вместе конец цинковой полоски в 7 см длины и 1 см ширины с концом такой же медной полоски; сгибаем обе полоски близ места спайки под прямым углом, так что получается гальванический зонд. Спускаем его в небольшой стакан с испытуемым коллоидом. Получается короткозамкнутый гальванический элемент. Суспензоидные золи очень быстро коагулируют, при чем положительно заряженные частицы выпадают на меди или близко от нее, а отрицательные — на цинке. В сильно гидратизированных системах — растворах белка и т. д. — электрофорез требует больше времени, но результаты получаются в конце концов те же.

Следует еще отметить, что знак и величина заряда коллоидных растворов часто бывают чрезвычайно изменчивы и чувствительны, что даже не раз приходилось наблюдать в одном и том же коллоиде частицы разноименно заряженные. Об этом следует помнить при постановке опытов по электрофорезу; иногда получаются неопределенные результаты, зависящие не всегда от методики, а часто от большой изменчивости и электрических свойств коллоидных частиц.

¹⁾ Чем ближе электроды друг к другу, тем меньшие напряжения можно и следует применять. Наоборот, при данном напряжении можно, конечно, увеличить эффект путем большего расстояния электродов.

Опыт 100. Положительные и отрицательные коллоиды. Исследуем при помощи U-образной трубки явление электрофореза в продажном или приготовленном по опытам 20—22 разбавленном гидрозоль гидрата окиси железа, подвергнутом диализу в пергаментном мешочке. Одновременно делаем тот же опыт с золем мастики, включив его параллельно. В первом случае по прошествии 10—15 минут находим явственное отталкивание от анода и притяжение к катоду: следовательно, продажный золь гидрата окиси железа заряжен положительно. Наоборот, в случае золя мастики происходит отталкивание от катода; значит, этот коллоид заряжен отрицательно.

Исследуем при помощи вышеописанного гальванического зонда знак заряда золей As_2S_3 и $Fe(OH)_3$ (приготовленных по опыту 12). Обтирая полосы фильтровальной бумагой (особенно внутреннюю их сторону), легко убедиться, что сернистый мышьяк притянут к цинковой полосе, а гидрат окиси железа к медной.



Фиг. 10.

Отметим в виде объяснения к явлениям электрофореза, что в таких короткозамкнутых элементах все положительно заряженные частицы как ионы, так и коллоиды, притягиваются к более благородному металлу, в данном случае к меди. Если такой элемент соединить в качестве источника тока с U-образной трубкой для электрофоретического опыта, то получится изображенное на фиг. 10 направление тока, так как соединенный с цинковым электродом платиновый электрод становится катодом, а соединенный с медным — анодом. Положительный золь $Fe(OH)_3$ стал бы в этом случае двигаться от анода к катоду.

Часто, но не обязательно (см. ниже), коллоидные гидраты окисей обладают положительным, а коллоидные металлы, сульфиды и т. д. отрицательным зарядом.

Опыт 101. Изменчивость знака заряда в зависимости от условий получения. Приготовим два золя иодистого или бромистого серебра следующим образом.

Золь А. 3 см³ 0,1 N KJ (или KBr) разбавим водой до 10 см³. Во втором сосуде разбавляем 5 см³ 0,1 N AgNO₃ до 40 см³. Медленно по каплям вливаем раствор KJ при встряхивании в раствор AgNO₃ (но не наоборот).

Золь В. 4 см³ 0,1 N AgNO₃ разбавляем до 15 см³, а в другом сосуде 5 см³ 0,1 N KJ до 40 см³. Здесь вливаем наоборот раствор AgNO₃ в раствор KJ.

При наблюдении этих золей в ультрамикроскопе золь А окажется положительным, а золь В отрицательным.

Теория (по А. Лоттермозеру) говорит, что тот ион образующегося коллоида, который вначале имеется в избытке, определяет собой заряд коллоида. При вливании иодистого калия в азотнокислое серебро сначала в избытке имеется положительно заряженный катион Ag⁺; он сообщает получающемуся иодистому серебру свой положительный заряд. При вливании азотнокислого серебра в иодистый калий, — наоборот, вначале имеется в избытке анион J⁻; он и сообщает коллоиду свой отрицательный заряд.

Опыт 102. Положительный и отрицательный гидрозоль гидрата окиси железа. Как продажный, так и полученный по опыту 21 гидрозоль гидрата окиси железа оказывается при электрофоретическом опыте (при помощи U-образной трубки) положительно заряженным.

Отрицательные золи гидрата окиси железа можно получить следующим образом. К 100 см³ приблизительно 10% = 2 N раствора углекислого аммония прибавляем по каплям и при помешивании концентрированного, напр., насыщенного раствора FeCl₃, пока образующийся сначала осадок не растворится в интенсивно-темно-красно-коричневую, но прозрачную жидкость. Когда жидкость начинает темнеть, следует переждать некоторое время, чтобы не влить избыточного FeCl₃. Так как коллоид во время диализа теряет свой заряд, а иногда даже меняет его знак, то его приходится исследовать в недиализованном состоянии (капиллярный метод, см. ниже, U-образная трубка).

Другой метод приготовления отрицательного гидрозоля гидрата окиси железа, пригодного также и для ультрамикроскопического исследования, следующий (Ф. Повис): 100 см³ 0,01 N раствора FeCl₃ вливаем в 150 см³ также 0,01 N раствора NaOH. Получается бледножелтый опалесцирующий золь, значительно менее гидратизированный, чем обычные золи гидрата окиси железа, а потому и подходящий для ультрамикроскопического исследования.

Опыт 103. Влияние ионов Н⁺ и ОН⁻ на знак заряда суспензии яичного белка (В. Гарди). Приготовляем по опыту 92 золь из свернувшегося от нагревания свежего яичного белка, который должен по возможности постоять в течение нескольких дней, после чего он лучше выносит добавление кислоты. Этот золь обычно оказывается практически нейтральным по отношению к лакмусовой бумажке и, по крайней мере в U-образной трубке, не обнаруживает обычно никакого заряда, иногда же — слабо отрицательный. Подкисляем часть золя уксусной кислотой до получения ясно кислой реакции на лакмусовую бумажку. Другую часть соответственно делаем щелочной при помощи NaOH. Подвергнув параллельно оба эти золя испытанию в двух U-образных трубках (или еще лучше, конечно, в приборах Михаэлиса), найдем в подкисленном золе (который к тому же быстро свертывается) явственное движение к аноду, т. е. отрицательный заряд, а в щелочном золе, наоборот, определенное движение по направлению к катоду, т. е. положительный заряд. Эти золи годятся также и для ультрамикроскопического исследования электрофореза.

Опыт 104. Изменение заряда гидрозоля гидрата окиси железа при фильтровании (Т. Малярский). Возьмем половину разбавленного, напр., 0,25%-ного диализованного продажного раствора гидрата окиси железа. Профильтруем его несколько, напр., пять раз, каждый раз через новый фильтр. Хорошо при этом наполнить плоский фильтр еще обрезками фильтровальной бумаги для повышения эффекта. Исследуем одновременно электрофорез фильтрованного и нефильтрованного раствора (при параллельном включении). Окажется следующее: в нефильтрованной жидкости по прошествии 20—30 минут обнаружится сильное, резкое, ограниченное проявление в анодном колене, а в фильтрованной его не будет вовсе или оно будет весьма неопределенное. В катодном колене в первом случае появится плотный темнокоричневый, а в последнем, наоборот, чрезвычайно объемистый беловато-голубоватый осадок.

По Т. Малярскому (Koll. Zeitschr. 23, 113 (1918)) фильтрование положительного золя через отрицательно заряженную фильтровальную бумагу сначала вызовет уменьшение заряда, а затем даже перемену знака. Таким образом, в зависимости от длительности и частоты фильтрации, мы получим более или менее определенные результаты.

Опыт 105. Распознавание знака электрического заряда коллоидных частиц путем капилляризации (Ф. Фихтнер, Н. Зальбом). Заставим ряд окрашенных гидрозолей капиллярно подниматься по подвешенной полоске фильтровальной бумаги. Результаты

окажутся различными, смотря по роду золя. Золи металлов и сернистых соединений обычно поднимаются без заметного разделения дисперсной фазы и дисперсионной среды. Напротив, у продажного или приготовленного по опыту 21 золь гидрата окиси железа мы ясно видим разделение. Бесцветная дисперсионная среда подымается все выше, в то время как дисперсная фаза после краткого подъема обычно останавливается, образуя резкую границу, концентрируется и коагулирует. По Фихтеру и Зальбом отрицательно заряженные коллоиды поднимаются без разложения, а положительные разлагаются капилляризацией. Объяснение этого различного отношения заключается, очевидно, в том, что фильтровальная бумага имеет в воде отрицательный заряд. В то время как одноименно заряженные коллоидные частицы проходят беспрепятственно по капиллярам, противоположно заряженные положительные частицы задерживаются и скопляются, так что забивают, в конце-концов, капилляры.

Капилляризуем параллельно продажный и приготовленный по опыту 94 (разбавленный) гидрозоль гидрата окиси железа. В то время как первый, заряженный положительно, подымается всего на 1—2 см, где выпадает в осадок на резкой, неправильной формы, границе, отрицательный золь подымается выше почти без разложения и со скоростью, почти равной скорости поднятия дисперсионной среды.

Капилляризуем 0,2%-ный раствор ночной голубой и 0,2%-ный раствор щелочной голубой. Разница между ними получается особенно ясной, если сравнить, напр., более концентрированный, напр., 1%-ный раствор щелочной голубой с более разбавленным раствором ночной голубой. Точно так же способствует лучшему выявлению разницы осторожное добавление NaOH к раствору щелочной голубой и HCl к ночной голубой. В то время как щелочная голубая будет подниматься вверх, обнаруживая таким образом свой отрицательный заряд, ночная голубая после краткого подъема выпадает в осадок, что указывает на положительный заряд.

Разницу в характере зольей можно обнаружить еще скорее, просто поместив каплю испытуемого гидрозоля на фильтровальную бумагу. При рассмотрении против света, например, оба гидрозоль гидрата окиси железа, после того, как капли всосались, дадут следующую картину: в положительном золе вокруг окрашенного внутреннего поля окажется широкое бесцветное кольцо; в отрицательном же все пятно до краев окрашено равномерно.

Опыт 106. Капилляризация предварительно обработанной фильтровальной бумагой. Пропитаем мягкую, хорошо впитывающую фильтровальную бумагу золем $Al(OH)_3$, приготовленным по опыту 32, и высушим ее в теплом месте. При капилляризации помощью такой обработанной фильтровальной бумаги окажется, что она теперь заряжена положительно. Поэтому в ней золь ночной голубой будет подниматься без разложения, а щелочная голубая выпадет в осадок у поверхности жидкости.

Как уже было упомянуто, знак и величина заряда почти столь же чувствительны, как степень дисперсности коллоидных растворов; по опыту 104 даже простого фильтрования достаточно для значительного изменения их. Поэтому применять методы капилляризации для распознавания знака заряда коллоидных частиц можно лишь с большой осторожностью. Носомненно, влияние концентрации коллоида и продолжительности опыта на результат связано с тем, что фильтровальная бумага и коллоид при подъеме меняют свой заряд, как это доказывается непосредственно фильтрованием.

VI Опыты со студнями

Студни представляют собой дисперсные системы, проявляющие одновременно свойства твердых и жидких веществ. Как и твердые тела, они обладают до известной степени постоянством формы и упругостью, в особенности в случае быстрых механических воздействий. С другой стороны, по отношению к механическим воздействиям большей продолжительности они ведут себя, как жидкости, принимая, напр., постепенно, под влиянием собственного веса форму сосуда, в котором находятся, обнаруживая явления поверхностного натяжения и т. д. Диффузия молекулярно дисперсных веществ имеет ту же скорость, что и в чистой дисперсионной среде.

Опыт 107. Механические свойства тест. Демонстрация переменчивых особенностей студней, подобных свойствам то твердых, то жидких тел, удастся удобнее и быстрее не на самих студнях, а на тестах. Смешаем в ступке 5 г обыкновенного картофельного крахмала приблизительно с 4 см³ воды. При наклонении ее над стеклянной пластинкой тесто вытекает непрерывной струей: небольшие количества приобретают при этом характерную для жидкости форму каплей. Если же быстро размешать тесто шпателем в ступке, оно распадется на отдельные куски с резким раковистым изломом. Таким образом, при медленных механических воздействиях тесто ведет себя, как жидкое, при быстрых, как твердое тело.

Студни получают при изменении концентрации или температуры коллоидных систем (напр., желатины), далее при изменении степени сольватации, сопровождающейся при большинстве случаев химическими явлениями (гидратация способных соединять воду веществ, имеющая следствием студнеобразование, желатинизация белка и уксусной кислоты); наконец, они получают в виде особых форм коагуляций и, наконец, в качестве осадка при некоторых химических реакциях, приводящих к образованию трудно (молекулярно) растворимых продуктов (напр., получения геля кремневой кислоты). Многие студни, особенно обладающие эластичностью формы и временной стойкостью (напр., желатина), могут рассматриваться как системы состава: жидкость + жидкость. Но, повидимому, имеются также студни состава: твердое + жидкость (или жидкость + твердое). Напр., студень кремневой кислоты вначале, повидимому, обладает эмульсионной, а позже суспензионной структурой, соответственно, с одной стороны, изменению эластичности вместе с возрастом, а с другой — появлению кристаллического характера рентгенографических изображений лишь в постоянных гелях. То же самое относится, повидимому, и к студням мыл и т. п.

А. Желатинирование

Под желатинированием в узком смысле разумеется студнеобразование сольватизированного эмульсоида при охлаждении, обратимое при нагревании. Внешним образом желатинирование выражается в сильном возрастании вязкости жидкого золь, сопровождаемом появлением некоторых свойств твердых тел, как, напр., постоянство формы и т. п. Явление желатинирования характеризуется следующими величинами: 1) время желатинирования; при данных концентрации и температуре — студнеобразование, как и всякое коллоидное явление, требует определенного времени; 2) концентрация в момент желатинирования; при данных температуре и времени студень образуется только выше определенных концентраций; 3) температура застывания; при данных концентрации и времени желатинирование имеет место лишь ниже определенной температуры.

В качестве четвертого пункта можно еще определять температуру размягчения студня, лежащую обычно выше температуры застывания, а не совпадающую с ней, как совпадают температуры плавления и замерзания кристаллических веществ.

Как упомянуто выше на стр. 42 и следующих, вискозиметрия разбавленных желатинирующихся растворов является удобным методом для ближайшего изучения этого явления; с помощью этого метода можно путем экстраполяции судить приблизительно о свойствах более концентрированных растворов. В качестве признаков желатинирования обычно дают концентрацию, температуру, время и т. д., при которых соответствующий коллоид не вытекает при опрокидывании сосуда (напр., пробирки).

Опыт 108. Определение концентрации и времени желатинирования. Приготовим по вышеописанному (стр. 42) методу 12%-ный раствор желатины и разбавим его водой для получения растворов в 12, 8, 6, 4, 3, 2, 1,5 и 1,0%. Разольем по 10 см³ в ряд пробирок. Поместим в пробирку с 4%-ым раствором термометр и быстро охладим, напр., при помощи холодной воды, все пробирки до комнатной температуры или до 10°¹), что оказывается особенно удобным, и затем будем отмечать время желатинирования. Осторожным нагибанием пробирок, лучше всего всех вместе в общем штативе, устанавливаем время, по прошествии которого в отдельных пробирках образовался не вытекающий больше студень. Получаем при этом серию изменяющихся времен желатинирования при различных концентрациях. Наносим результаты на кривую. По этой кривой можно обратно интерполировать, при какой концентрации раствор желатины образует студень в продолжение, напр., часа. Повторим тот же опыт, нагрев пробирки (снабженные этикетками) на водяной бане или калорифере до разжижения и затем поместив их с термометром в сосуд со смесью льда и воды. Начертим соответствующую кривую (концентрация и время желатинирования) и дальше интерполируем снова по ней, какая концентрация дает студень в продолжение часа.

Нормальная концентрация желатинирования, т. е. та, при которой раствор застывает в студень в течение часа, значительно колеблется в зависимости от примененного препарата. В большинстве случаев она при 12° ближе к 2%, а при 0° — к 1%.

Произведем тот же опыт с агар-агаром, который, в противоположность желатине, является не белковым веществом, а углеводом. Ее нормальная концентрация желатинирования по большей части ниже, чем у желатины. Таким же образом можно исследовать растворы мыла, капроновой кислоты и т. д.

Опыт 109. Определение температуры застывания и размягчения. Температура, при которой желатинирующийся раствор застывает или плавится, существенно зависит от скорости изменения температуры (охлаждения или нагревания). При медленном охлаждении студень застывает при более высокой температуре, чем при быстром; наоборот, студень плавится при тем более низкой температуре, чем медленнее происходит повышение нагревания. Чтобы получить сравнимые результаты, следует установить „нормальную скорость“ изменения температуры. Естественнее всего принять за таковую повышение на 1° в минуту. Таким образом, скорость охлаждения с 40° до 30° в продолжение 10 минут следовало бы принять „нормальной“, а в продолжение 50 минут — „0,2 нормальной“ скоростью изменения температуры. По исследованиям автора именно такая, „0,2 нормальная“ скорость, то есть 1° за 5 минут оказалась наиболее подходящей для нижеописанных опытов.

Будем употреблять пробирки одинаковой величины, по возможности тонкостенные, или лучше всего металлические. Приготовим водяную

¹) Конечно более точные результаты получаются при употреблении термостата, например, просто возможно большого сосуда с водой.

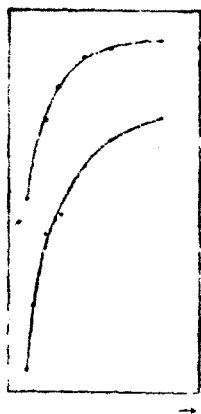
баню (напр., сосуд из под гальванического элемента в 2—3 литра емкостью) с мешалкой; ее наполняем водой приблизительно в 40°. На эту баню кладем род моста из твердого картона или жести с проделанными в нем отверстиями такой величины, чтобы вставленные пробирки удерживались в них. Разжижаем приведенные в предыдущем опыте 8 растворов желатинины, подержав их с полчаса в 60—70°-ой воде, и затем вносим их в указанную баню при температуре в 40° и оставляем в ней на некоторое время. При помощи вставленного в одну из пробирок термометра с делениями в $\frac{1}{10}$ определяем моменты, когда температура растворов сравнялась с температурой бани. Держим наготове сосуд с ледяной водой, содержащей кусочки льда, а другой сосуд с горячей водой (напр., нагретую промывательную колбу). Отмечаем время, когда температура в пробирках и в бане сравняется, и затем станем при постоянном помешивании охлаждать воду в бане на 2° в 5 минут, регулируя подливанием ледяной и горячей воды. Часто вынимая пробирки, устанавливаем температуру застывания каждой из них. Начертим кривую температуры застывания в зависимости от концентрации.

Для определения температуры разжижения оставляем все пробирки в течение ночи на льду и начинаем на следующий день с температурой водяной бани, напр., в 5°. Когда пробирки приняли температуру бани, начинаем повышать температуру точно также со скоростью 2° в 5 минут. Таким же точно образом, как выше, определяем температуру разжижения и снова вычерчиваем кривую. При сравнении кривых температур застывания и разжижения в зависимости от концентраций оказывается, что последняя проходит выше первой. (См. фиг. 11).

Следующая таблица представляет собой результаты собственных измерений автора (стр. 60).

В случае студней агар-агара разница между температурами застывания и разжижения еще значительнее.

Опыт 110. Влияние предварительной термической обработки на желатинирование. Разделим 12%-ный раствор желатинины на две части. Одну из них ставим на лед, а другую, напр., в эрленмейеровской колбе с корковой пробкой и капиллярной трубкой (на случай испарения) в теплое место (сушильный шкаф, калорифер и т. п.) ¹⁾. По прошествии приблизительно 24 часов доводим оба раствора до 40°, с одной стороны, быстро нагрев образовавшийся на льду студень до разжижения, а с другой, так же быстро охладив горячий раствор. Если теперь снова определить по опытам 108 и 109 время желатинирования, а также температуру застывания и размягчения, то между обоими растворами окажется большая разница. Раствор, сохранившийся горячим, имеет более высокую концентрацию и большее время желатинирования, а также более низкую температуру застывания и размягчения, чем раствор, сохранившийся на холоду. Чтобы оценить важность этого явления, достаточно проделать опыт с 2—3%-ным раствором, показавшим в предварительном опыте желатинирование при комнатной температуре. Растворы, подвергнувшиеся предварительной обработке и затем охлажденные до комнатной температуры, обнаруживают явственную разницу во времени желатинирования: в то время как сохранившийся на холоду раствор застывает, напр., в продолжение 1—2 часов, раствор равной концентрации, но сохранившийся горячим, часто требует времени в несколько раз большего.



Фиг. 11.

¹⁾ В этом же направлении действует краткое нагревание до кипения и затем тщательное укутывание в большое количество ваты, бумаги, стружек и т. д.

Концентрация в %-тах	З а с т ы в а н и е		Р а з ж и ж е н и е		W — S (интерполи- ровано графически)
	Темпера- тура засты- вания=S	Время застывания в минутах	Темпера- тура разжи- жения=W	Время разжижения в минутах	
12	21,5	0	27,6	63	6,1
8	19,9	8	26,9	60	7,0
6	17,9	18	26,3	55	8,3
4	14 (?)	37	24,1	45	9,5
3	12,5	49	21,4	30	10,8
2	6,9	73	19,0	19	11,9
1,5	1,8	98	15,4	0	13,6
1	—	—	—	—	—

Опыт 111. Влияние кислот и щелочей на желатинирование. Приготовим следующие растворы желатины:

- A. 9 см³ 3%-ного раствора желатины + 1 см³ H₂O
 B. 9 " " " " + 1 см³ $\frac{N}{20}$ HCl
 9 " " " " + 1 см³ 2N HCl
 C. 9 " " " " + 1 см³ $\frac{N}{10}$ NaOH
 9 " " " " + 1 см³ 2N NaOH.

Ставим все пробирки на 10—20 минут в водяную баню приблизительно 40° температуры; отмечаем время; соответственно предыдущим опытам устанавливаем или время, или температуру желатинирования.

Окажется, что все названные примеси действуют задерживающе на желатинирование (М. Г. Фишер), хотя добавки еще меньших концентраций по опыту 71 вызывают увеличение вязкости.

В настоящее время трудно сказать, можно ли каким-нибудь другим, более чувствительным методом обнаружить такое же благоприятное влияние названных малых примесей и на желатинирование; возможно, что в данном случае не совсем правильно экстраполировать от вискозиметрических измерений к явлениям желатинирования.

Опыт 112. Влияние солей на желатинирование. Приготовим ряд смесей желатины с солями, состоящих, напр., из 10 см³ 6%-ого раствора желатины и 10 см³ нормальных растворов следующих солей: соли калия — серникоислая, лимонноислая, щавелевоислая, уксусноислая, хлорноватая ¹⁾, хлористая, углекислая, азотноислая, бромистая, цианистая, роданистая, иодистая, салициловая и т. д.; соли серной кислоты: калия, натрия, аммония, магнезия, кальция ²⁾, алюминия, цинка, меди, железа и т. д.

Определим проще всего время желатинирования, для чего все пробирки сначала доводим равномерным нагреванием в течение 10—20 минут до 40°, затем охлаждаем до комнатной температуры и отсюда измеряем время до застывания. Получаем, напр., следующий ряд, расположенный по возрастанию времени желатинизации.

Калийные соли действуют на время желатинирования в написанном выше порядке, при чем соли, помещенные до карбонатов, ускоряют; стоящие за ними — замедляют желатинирование по сравнению со скоростью застывания без всяких примесей; цианистые, роданистые, иодистые и салициловокислые соли названной концентрации, и более высоких,

¹⁾ Так как KClO₃ не особенно растворим, надо в 20 см³ 0,5 N раствора KClO₃ растворить 0,6 г желатины.

²⁾ Насыщенный раствор CaSO₄ = 0,030 N при 20°.

практически совершенно препятствуют желатинированию. Этот ряд практически сохраняет свое значение как для слабо кислой, так и слабо щелочной желатины.

Влияние катионов (при анионе $\text{SO}_4^{''}$) значительно меньше; кажется, напр., нет сульфата, который бы мог при данной концентрации совершенно воспрепятствовать желатинированию. В отдельных случаях ряд катионов варьирует как в зависимости от концентрации, так и от реакции желатины. Так, напр., в одном опыте со слабо кислой желатиной получился ряд:

Na , Ca , Zn , Mg , Cu , K , NH_4 , Al , Fe ,

а для слабо щелочной:

Ca , Zn , Cu , Na , Mg , NH_4 , Al , Fe , K ,

при чем CaSO_4 применялся в насыщенном растворе (= около 0,2%), остальные же соли при концентрации 0,5 N.

Эти ряды ионов весьма часто выступают не только в коллоидной, но и в общей физической химии. Они носят название ионных рядов Гофмейстера.

Опыт 113. Влияние неэлектролитов на желатинирование. Определим время желатинирования следующих смесей (С. Я. Левитес)

А. 9 см ³ 6%-ного раствора желатины	{	+ 1	2 мочевины
		+ 1	" тиомочевины
		+ 1	" фурфуrolа
		+ 1	" хлоралгидрата
В. " " " "	{	+ 1	" метилового спирта
		+ 1	" этилового спирта
		+ 1	" пропилового спирта
		+ 1	" изобутилового спирта
С. " " " "		+ 1	" тростникового сахара
Д. " " " "			без примеси (для контроля).

Оказывается, что все примеси серии А увеличивают время желатинирования (по сравнению с контрольной пробой); в серии В высшие спирты также действуют задерживающе; сахар же указанной концентрации вызывает заметное ускорение желатинирования (см. опыты 85 и 87).

Б. Набухание

Под набуханием в типичных случаях следует понимать впитывание жидкости твердым телом, ведущее к образованию студня. Как и всякое изменение состояния коллоидов, набухание требует времени; имеется определенная скорость набухания, наибольшая вначале и затем постепенно убывающая. Тело, вообще способное набухать, не может воспринимать неограниченное количество жидкости; есть определенный максимум набухания. Явления набухания далее часто связаны с определенными температурами, по переходу за которые набухание уступает место коллоидному растворению, так, напр., в кипящей воде желатина растворяется, не образуя студня. Весьма важным является то обстоятельство, что часто и при более низких температурах небольшая часть набухающего тела так же переходит в раствор. Для набухания какого-либо тела между ним и средой должна быть определенная, иногда очень мало еще выясненная связь: желатина в воде набухает, в хлороформе нет; каучук — наоборот. Примеси также влияют как на скорость набухания, так и на его максимум.

Опыт 114. Качественная иллюстрация явления набухания. Вырежем из тонкой вулканизированной холодным способом каучуко-

вой пластинки, употребляемой для хирургических целей, прямоугольник и разрежем его посредине, но не до конца (см. фиг. 12¹⁾). Одно колено погружаем в пробирку с хлороформом, эфиром, бензолом, кумолом и т. п. Уже по прошествии нескольких минут эта часть значительно набухнет и увеличится в размерах, как показывает рис. 12 В. Этот опыт удастся также с листом желатины, подкрашенным красным конго или щелочной голубой. Только нельзя выбирать слишком тонкого листа, так как желатин в набухом состоянии слишком легко рвется. Кроме того, скорость набухания у нее обычно не столь велика, как у каучука.

Очень показательно также частичное набухание таблетки клея, погруженной в нижней своей части на сутки в сосуд с водой.

Для наблюдения явления набухания при помощи проекционного фонаря лучше подходит опыт с „нитью“, описанный на стр. 91.

Опыт 115. Качественная иллюстрация набухания в парах. Положим на стол возможно тонкий, окрашенный и предварительно высушенный в теплом месте лист желатины и подышем на него. Лист обыкновенно быстро сворачивается так, что набухающая от дыхания сторона оказывается снаружи, а сухая не набухающая — внутри. Оставим лист полежать, разница в набухании уничтожится, и лист сам по себе разглаживается.

Или же прикрепим лист той же желатины в висячем положении в штативе и подышем на него с одной стороны. Лист сначала отодвигается в направлении дыхания и останется некоторое время в таком косом положении, но затем понемногу возвращается в прежнее положение.

Опыт 116. Демонстрация теплоты набухания. Размещаем в стакане, или лучше в сосуде Дьюара, около 50 г хорошо высушенной приблизительно при 105° картофельной муки с 50 см³ воды. Термометр в несколько минут показывает повышение температуры на 10° и более.

Простейшие методы количественного исследования набухания покоятся на определении изменения веса, объема или приблизительно пропорциональной последнему величины, напр., линейных размеров тела. Для некоторых целей удобнее измерение давления набухания, т. е. силы, с которой происходит поглощение жидкости, или которую нужно прило-

жить, чтобы воспрепятствовать ему (см. об этом Е. Позняк, Kolloid chem. Beihefte 3, 417, 1912).

1. Весовой метод (Ф. Гофмейстер); приготовление набухания. При измерении набухания по изменению веса исходят из тел, возможно одинаковых по форме и весу. Напр., для изучения набухания желатины приготовляем следующие тела: полученный по стр. 42 возможно концентрированный, напр., 40—50%-ный, раствор желатины разливаем, когда он уже начал охлаждаться, но еще не застыл, на стеклянную доску, края которой снабжены вертикальной полоской картона, приклеенного накануне также при помощи концентрированной желатины и затем подсушенного. Еще удобнее возможно большие ванны, применяемые в фотографии, лишь бы у них было горизонтальное дно. Слой желатины должен

¹⁾ Примеч. ред. Любая тонкая пластинка вулканизированного каучука может быть использована с одинаковым успехом.

быть в 0,5—1,0 см высоты. Если взяты такие фотографические ванны, то можно их поставить, по возможности строго горизонтально, на калорифер или в сушильный шкаф, чтобы часть воды скорее испарилась. В случае стеклянных досок с приклеенными краями можно при этом применять лишь умеренно повышенные температуры; при большем нагреве отклеиваются края. Когда раствор настолько высох, что даже при выбранной температуре сушки образует твердый студень, вырезаем последний одним или несколькими кусками из чашки и кладем на чистое стекло. Если у нас достаточно материала и желательно иметь круглые одинаковые тела для набухания, то можно вырезать круглые пластины при помощи большого сверла для пробок. При этом целесообразно в качестве подкладки брать не стекло, а деревянную доску. Более экономно и быстро получаются квадратные пластинки, которые можно вырезать, применяя линейку и острый нож. Полученные тем или иным способом пластинки для набухания в большинстве случаев еще мягки и содержат много воды. Поэтому еще сушим их при повышенной температуре, избегая приближения к температуре размягчения. Слишком быстрое высыхание невозможно вследствие появляющегося при этом сморщивания, т. е. получения неправильных краев. Этого можно избежать, применяя более низкую температуру высыхания. Во время сушки следует часто поворачивать пластинки. Сушка закончена, когда они делаются прозрачными и больше не теряют заметно в весе. В зависимости от желаемой величины пластинок приготовление их длится от 2 до 5 дней. Пластинки в 0,5 г, достаточные для большинства опытов, изготавливаются в течение одного-двух дней. Следует заготавливать себе сразу некоторый запас, так как хорошо высушенные пластинки держатся практически неограниченно долго. Для количественных опытов надо применять пластинки возможно одинакового начального веса, при чем, конечно, при вычислении результатов должен быть принят во внимание индивидуальный вес пластинки. Лучше всего взвесить по изготовлении пластинок весь материал, поделить его на группы с разницей веса не более 0,05 г и затем сохранять эти группы в отдельных коробочках. Если при набухании желательно различать кислую или щелочную реакцию в набухающем веществе, то можно добавить в раствор желатины какого-нибудь не диффундирующего, значит коллоидного, красителя, напр., красного конго.

Вносим пластинки в чашки с соответственной жидкостью, через определенное время вынимаем их, осторожно обсушиваем фильтровальной бумагой или еще лучше пористой тканью и взвешиваем.

Весовым методом можно также исследовать набухание не в жидкости, а в парах ее (И. М. Беммелен). Для этой цели удобнее применять набухающее вещество в порошкообразном виде. Помещаем его на плоское часовое стекло и ставим в эксикатор, содержащий пары соответствующей жидкости известной плотности. Для изучения набухания в водяных парах применяем смеси воды с серной кислотой различного состава. Зависимость относительного напряжения паров (=дробь от напряжения паров чистой воды, считая последнее=1) от содержания серной кислоты дает нижеследующая таблица (по И. Р. Катцу) (стр. 64).

2. Объемный метод (М. Г. Фишер). Если испытуемое на набухание тело можно получить в порошкообразном виде (желатина, агар-агар, фибрин, крахмал и т. д.), то весьма удобно произвести это испытание путем измерения увеличения объема, которое претерпевает при набухании порошок, насыпанный в трубочку определенного (или постоянного) диаметра. Для этого вещество нужно предварительно истереть в ступке возможно тонко и равномерно и размешать его. Во время набухания следует повторно встряхивать трубку. Предварительно калибруем трубки и наклеиваем сбоку полоски миллиметровой бумаги; по ней, или же просто миллиметровой линейкой, определяем высоту набухшего осадка. Последняя может служить в первом приближении мерой набухания.

Еще проще в употреблении трубки Эсбаха, применяемые для количественного определения белка, или же готовые калиброванные пробирки.

3. Метод нитей. Очень легко поставить опыт набухания, если соответствующее тело имеет нитевидную форму. Тогда удлинение его является непосредственной мерой набухания. Увеличением поперечного

Удельный вес при 15° С	Содержание серной кис- лоты в %	Относительн. давление паров
1,746	81,2	0,020
1,659	73,7	0,048
1,559	65,1	0,122
1,479	57,8	0,208
1,426	52,7	0,306
1,374	47,4	0,420
1,329	42,5	0,525
1,289	38,0	0,620
1,242	32,4	0,718
1,202	27,5	0,793
1,162	22,5	0,857
1,113	16,1	0,915
1,052	7,8	0,965
1,000	0,0	1,000

сечения нити можно пренебречь, так как легко подготовить себе нить, напр с длиной, превышающей сечение в 100 раз. Этот метод экономен как в отношении набухающего вещества, так и среды набухания, и кроме того, требует мало времени. Вот пример постановки опыта при изучение набухания нитей каучука.

Вырезаем из обыкновенных каучуковых нитей (напр., резиновых колец) не толще 1 мм, лучше даже тоньше, возможно равномерно прямые куски длиной в 5 см; вводим их в тонкостенные стеклянные трубки, приблизительно в 10—12 см длины и с внутренним диаметром, примерно вдвое шире толщины нити (напр., 2,3 мм). Эти трубки служат для сообщения прямо линейного направления набухающей нити. Накладыванием на линейку определяем первоначальную длину нити, затем вводим нашу трубочку в небольшую пробирку, подобную трубкам накаливания, напр, (12—15 см длиной и 1 см внутреннего диаметра), осторожно вливаем жидкость, служащую средой набухания, так чтобы она наполняла первую трубочку, не сдвигая нити из середины, плотно закрываем пробирку пробкой и кладем весь прибор (см. фиг. 13) горизонтально. Путем накладывания или прикладывания к линейке или же с помощью приклеенной полоски миллиметровой бумаги измеряем удлинение нити в обе стороны.

4. Осмотический метод и набухание золь. Для измерения набухания золь можно пользоваться обыкновенным осмометром, состоящим из камеры с непронускающей коллоиды мембраной (напр., из коллодия) и с одной или двумя трубками для подъема жидкости. В качестве основы для коллодийной мембраны можно пользоваться приготовленными по опыту 54 диализаторными гильзами, проволоочными или глиняными сетками. Применяются также чистые коллодийные мембраны, а также пергаментные гильзы. Но они имеют тот недостаток, что при более или менее продолжительном пользовании не сохраняют постоянной емкости.

Пергаментные гильзы (так наз., рыбы пузыри) понемногу растягиваются, коллодийные же мешечки, напротив, стягиваются. Особенно практичны камеры из медной или серебряной проволоки, диаметром около 30 мм и высотой 90 мм. Нанесение коллодийной мембраны на такую сетку производится следующим образом: опускаем сухую сетчатую камеру в обыкновенный раствор коллодия (D. A. B. V.) и затем коагулируем последний после краткого высушивания в воде. По стекании воды наносим внутри и снаружи второй слой, который после 5—10 минутного высушивания вновь коагулируем. В случае глиняных сеток нанесение коллодия может быть произведено, как обычно (опыт 54), непосредственно на сырую стенку.

Камеры закупориваем каучуковыми пробками, через которые проводим трубки для подъема жидкости (приблизительно в 4 мм диаметром); трубки эти должны заканчиваться точно у края пробки, как показывает фиг. 14. Для уплотнения затвора вызываем в местах прохождения трубок через пробки набухание последних путем смачивания их бензолом. Кроме того, место соприкосновения камеры с пробкой уплотняется коллодием.

Практичным является применение второй короткой трубки, снабженной стеклянным краном. Камера может быть наполнена еще в открытом состоянии, после чего вставляется пробка, и жидкость, благодаря этому, несколько выдавливается кверху в обеих трубках; или же закрываем ее еще пустой и затем наполняем жидкостью через подъемную трубку до появления ее и в другой трубке. Осторожным всасыванием в последней доводим жидкость в подъемной трубке до нуля шкалы.

Камера ставится в возможно большой стакан так, чтобы он едва касался дна, — для избежания какого-либо давления на пробку. Конечно, в более точных опытах следует укреплять осмометр в термостате.

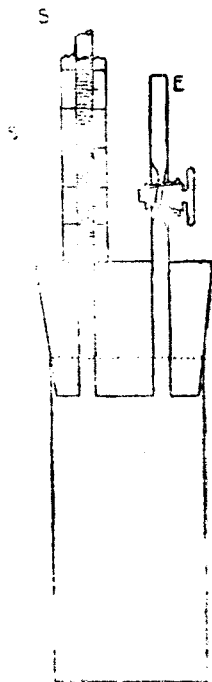
Опыт 117. Скорость и максимум набухания. Чтобы освоиться с методикой измерений набухания, сделаем следующие три опыта.

а) Определяем увеличение в весе двух пластинок желатины в воде в зависимости от времени (весовой метод). Определение максимума набухания по этому методу затруднительно, так как в этот момент набухшая желатина очень нежна и легко может при сушке поломаться. В большинстве случаев графическая экстраполяция дает значение максимума набухания с достаточным приближением.

б) Выберем в несколько разных, не слишком широких, напр., 1,5 см, новых пробирок по 25 см³ воды при помощи пипетки и расставим их в штативе в ряд по высоте уровня воды в них. Применяем для экспериментов по объемному методу лишь те пробирки, которые при этом испытании оказались практически одного диаметра. Прибавляем в наполненные водой пробирки по 0,2—0,5 г порошкообразной желатины, агар-агара, фибрина и т. д. (см. стр. 63), при чем лучше всего насыпать порошок на поверхность воды, а затем путем равномерного постукивания дать ему опуститься на дно. Обратим внимание, чтобы частицы не оставались у стенок; далее, что особенно важно, взбалтываем, главным образом, в начале опыта. Этот метод удобен для определения не столько скорости набухания,



Фиг. 13



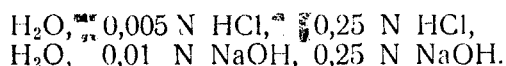
Фиг. 14

сколько его максимума. По прошествии, напр., суток измеряем высоту набухшего столба масштабом, при чем измерение повторяем несколько раз, взбалтывая при этом раствор и давая вновь отстояться; затем берем среднее.

с) Заставим по вышеописанному методу нитей (стр. 91) набухнуть нить каучука в эфире, хлороформе, ксилоле, толуоле и т. д. В большинстве случаев этим методом одинаково легко (при подходящем диаметре трубочек, содержащих нить) определять как скорость, так и максимум набухания. По большей части последний наступает уже по прошествии 1—2 часов.

д) Измеряем „осмотическим“ методом набухание 0,5%-ного раствора желатины в 0,2 N HCl и вычерчиваем кривую набухания во времени. Она оказывается подобной полученным в опытах 117 а и 118.

Опыт 118. Влияние кислот и щелочей на набухание желатины (или фибрина). Прежде всего установим весовым методом набухание пластин желатины в следующих жидкостях:



Кладем пластины одновременно во все эти жидкости, отмечаем время и устанавливаем по вышеописанному методу их веса через определенные промежутки времени. При сухом весе пластин больше 1 г достаточно, напр., взвешивания через каждый час; чаще взвешивать — менее целесообразно. Прежде всего заметим значительное увеличение скорости набухания как в кислотах, так и в щелочных растворах по сравнению с водой. Но в то же время выясняется, что максимум набухания не повышается вместе с увеличением концентрации кислоты или щелочи; растворы средней степени разбавления, оказывается, впитали наибольшее количество жидкости в течение суток. При сравнении с влиянием кислот и щелочей на вязкость разбавленных растворов желатины (опыт 71) видим, что вязкость и набухание изменяются параллельно друг другу.

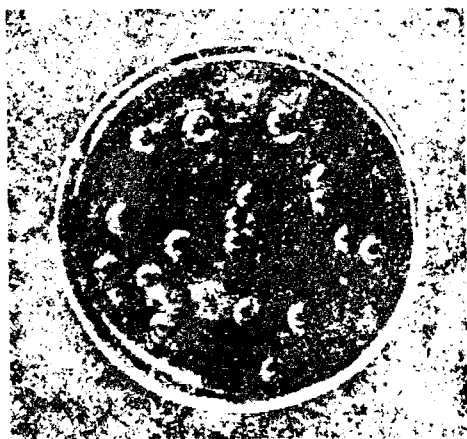
В виду того, что вследствие хрупкости и растекаемости пластин в высших стадиях набухания трудно определить максимум набухания, сделаем тот же опыт с порошком желатины (объемный метод), причем целесообразно исследовать также концентрации, лежащие между указанными. Относительно получающейся довольно сложной кривой набухания в зависимости от концентрации см. В. Оствальд. *Pflügers Arch. f. Physiologie*, 108, 563 (1905).

Исследуем далее влияние 0,1 норм. растворов различных кислот, напр., соляной, азотной, уксусной, серной, борной и т. д. и затем влияние различных оснований, напр., едкого кали, натра, извести, аммиака. Окажется, что максимумы набухания убывают в указанном порядке, так что, напр., слабо диссоциированная уксусная кислота при данной концентрации более способствует набуханию, чем сильно диссоциированная серная. Отсюда следует, что на набухание оказывает влияние не только концентрация ионов H, но и анионы.

Опыты с фибрином (по объемному методу) дают аналогичные результаты (М. Фишер).

Опыт 119. Местное набухание; опыты к теории уколов насекомыми (М. Г. Фишер). Наливаем 6%-го раствора желатины в кристаллизационную чашку, или чашку Петри и даем ему застыть. Наносим на студень уколы при помощи шприца или же простой стеклянной трубочки с капиллярным концом, наполненными концентрированной муравьиной или уксусной кислотой, так что в желатину попадают небольшие количества кислоты. Затем наливаем сверху воды. Уже по прошествии 1—2 часов желатина при сливании воды оказывается в уколотых местах сильнее набухшей, как видно на фиг. 15.

Опыт 120. Влияние солей на набухание желатины. Тем же способом, что и в предыдущих опытах, исследуем влияние на набухание желатины растворов тех солей, которые в опыте 71 были испытаны со стороны влияния их на вязкость разбавленных растворов желатины. Весьма важно при этом иметь в виде исходного материала возможно нейтральную желатину. Далее здесь особенно важна концентрация растворов. Напр., если все время употреблять 0,125 молярные растворы, то окажется, что максимум набухания от прибавления солей — серной, уксусной, винной, щавелевой и т. д. кислот понижается, а от солей — азотной, соляной, бромисто- и иодисто-водородной кислот и т. д., напротив, повышается. Таким образом, здесь вновь появляется ионный ряд Гофмейстера; и действительно, этот ряд найден Гофмейстером в 1890 г. именно, главным образом, на основании подобных опытов с набуханием. Если взять разные концентрации солей, то получаются сильно запутанные кривые, относительно которых см. подробнее у В. Оствальда Pflügers Arch. 111 581



Фиг. 15

(1906). Для примера определим кривую набухания порошка желатины в зависимости от концентрации прибавленного NaCl.

Опыт 121. Влияние смесей кислот, щелочей и солей на набухание желатины или фибрина (М. Г. Фишер). Приготовим ряд смесей солей с кислотами и щелочами, взяв, напр., по 50 см³ 0,1N HCl и NaOH, и затем прибавим к этим растворам по 50 см³ различных 1N растворов солей. Окажется, что все эти смеси, в противоположность действию средних солей на (приблизительно) нейтральную желатину, заметно понижают набухание. Здесь также имеет место ряд Гофмейстера: как в кислом, так и в щелочном растворе соли серной, уксусной и т. д. кислот сильнее понижают набухание, а хлористые, бромистые и иодистые соли — слабее. Для этих опытов точно также особенно пригоден объемный метод.

Опыт 122. Влияние неэлектролитов на набухание. Исследуем влияние 10%-го раствора сахара и 5%-го раствора мочевины на набухание желатины — весовым или объемным методом. Первый раствор вызывает понижение, а второй повышение набухания.

Опыт 123. Набухание и коллоидное растворение. Как видно уже из предыдущих опытов определения максимума набухания, набухшие в области максимального впитывания жидкости становятся — одни хрупкими, другие мягкими или „мажущимися“. Явление это особенно ярко выражено в случае набухания в щелочных растворах при более или менее высоких концентрациях, напр., хлоридов щелочноземельных металлов,

в растворах иодистых и роданистых солей и т. д., а также в растворах мочевины. При повышенной температуре характер этих явлений становится несколько более выпуклым, так что принципиально весьма важно производить опыты по набуханию при возможно низкой температуре. Эти, а также и другие явления указывают, что происходит не только вбирание жидкости набухающим телом, но и наоборот, — частичное коллоидное растворение последнего в среде набухания.

По окончании вышеописанных опытов с набуханием желатины можно обнаружить перешедшие из нее в раствор части действием танина или ртутно-иодистого калия. В первом случае поступаем так: к 10 см^3 (подкисленного) раствора прибавляем 3 капли свежеприготовленного 10%-го раствора танина; получается белесоватое помутнение. При выборе второго реактива слабо подкисляем 5 см^3 раствора 1 каплей серной кислоты и добавляем две капли названного концентрированного реактива (напр., полученного у Б. В. Мерка, Дармштадт)¹⁾. В случае очень малой концентрации желатины молочная муть становится заметной лишь после отстаивания выпадающей в осадок иодистой ртути. По Г. Трункелю²⁾ проба танином позволяет открыть присутствие желатины при концентрациях в 1:50 000, а проба ртутно-иодистым калием даже при 1:125 000.

Часто увеличение набухания влечет за собой также увеличение коллоидной растворимости. Так, при набухании в кислоте или в щелочи в растворах иодистых солей, мочевины и т. д. в раствор переходит значительно больше желатины, чем в чистой воде или в растворе сернокислых солей. Однако, при более тщательном изучении обнаруживается, что между набуханием и растворимостью нет полной параллельности, но что оба эти процесса имеют свою закономерность (М. Г. Фишер). Это становится понятным, если принять во внимание, что набухание заключается в сольватации, а растворение в дисперсии уже сольватизированных коллоидных частиц.

Опыт 124. Набухание каучука в различных жидкостях. Определим при помощи вышеописанного метода набухание нитей каучука в следующих жидкостях: вода, этиловый спирт, ацетон, амиловый спирт, анилин, эфир, бензол (толуол, ксилол), хлороформ. В то время как в воде и этиловом спирте не обнаруживается вовсе, или же очень мало, набухания, в амиловом спирте оно уже совершенно явственно и далее возрастает, примерно, в указанном порядке. За исключением стоящего в стороне хлороформа, в этом же порядке убывает диэлектрическая постоянная; все хорошие среды набухания для каучука представляют собой в то же время жидкости с малой диэлектрической постоянной (приблизительно 5 или меньше).

В. Синерезис

Синерезисом называется самопроизвольное выделение жидкости (сыворожки) из студня при стоянии (фиг. 16). Пожалуй наиболее известным примером этого явления может служить разделение кислого молока на творог и сыворожку; первоначально однородный студень с течением времени стягивается, выделяя при этом зеленоватую сыворотку. Так как и другие студни, обладающие более простым составом, показывают то же явление, то по всей вероятности оно присуще всем вообще студням. Сыворотка состоит не только из воды или вообще соответственной дисперсионной среды, но содержит обычно, кроме солей, еще небольшие количества коллоида.

¹⁾ О собственном приготовлении реактива см. ниже стр. 109.

²⁾ Г. Трункель, *Biochem. Zeitschr.* 26, 462 (1910).

Опыт 125. Синерезис гелей желатины, агар-агара и крахмала. Приготовим следующие студни и поместим их в эрленмейеровские колбы с хорошо закупоривающимися пробками:

6,	3	1,5	и 1,00%-ная желатина;
3,	1,5	1,0	и 0,75%-ная агар-агар ¹⁾ ;
8,	4	2	%-ный крахмал.

Гели желатины и агар-агара можно готовить, исходя из концентрированных растворов и разбавляя их затем теплой водой, при чем для лучшего перемешивания целесообразно еще подвергнуть эти растворы краткому нагреванию. Крахмальный клейстер готовим, протирая кисточкой отвешенные количества крахмала через частое сито прямо в небольшие объемы воды (в стаканах); при этом стаканы постоянно взбалтываются; затем доливаем сколько нужно воды и тогда только нагреваем около получаса на кипящей водяной бане ²⁾.

Для предотвращения размножения бактерий прибавляем в еще горячие растворы по несколько крупинок тимола. Студни следуют сохранять на холоду.

По прошествии нескольких дней, а в гелях агар-агара и крахмала обычно даже через 24 часа, замечаем отделение прозрачной жидкости, при том в наибольшей степени у разбавленных студней, тогда как у более концентрированных этого почти не наблюдается. Содержание коллоида в сыворотке можем обнаружить у желатины пробой таннином или ртутно иодистым калием (стр. 96), у агар-агара — таннином с добавлением нескольких капель HCl, наконец, у крахмала — иодной реакцией.

Опыт 126. Синерезис гелей кремневой кислоты. Приготовим следующий ряд гелей:

1.	50 см ³	приблизительно 10%-ного растворимого стекла в 3 см ³ 2N HCl; щелочн.
2.	"	" " " " " 4 " " " "
3.	"	" " " " " 5 " " " к-ся.
4.	"	" " " " " 6 " " " "
5.	"	" " " " " 3 " $\frac{2}{3}$ N HCl "

Растворимое стекло перед смешиванием подкрашиваем несколькими каплями фенолфталеина. Указанные количества, в частности соляной кислоты, следует рассматривать только как приблизительные, потому что различные пробы продажного растворимого стекла содержат весьма различные количества свободной соды. Поэтому прежде всего приготовляем приблизительно нейтральную смесь № 2 и затем уже варьируем количества кислоты, увеличивая или уменьшая. Все смеси должны застыть немедленно или по прошествии немногих часов.

Через 24 часа, но еще лучше через несколько дней, мы найдем в № 1 и № 4 наиболее сильное выделение жидкости, наименьшее в № 2. Таким образом, синерезис оказывается сильнее при слабо кислой или щелочной



Фиг. 16

¹⁾ Ввиду того, что агар-агар с трудом дает студни без нерастворимого остатка, который лучше всего отделять фильтрованием через холст, указанные концентрации следует считать только приблизительными.

²⁾ При внесении крахмала сразу в кипящую воду с трудом можно избежать образования комков.

реакции, чем при приблизительно нейтральной. Далее замечаем, что даже в случае слабо-кислого раствора и бесцветного студня выделенная сыворотка оказывается окрашенной в красноватый цвет, т.-е. слабо-щелочной. Итак, при синерезисе студень и сыворотка могут иметь различные реакции.

Сравнение смеси № 1 со смесью № 5 показывает, что в противоположность желатине, агар-агару и т. п. синерезис кремнекислоты сильнее при более высоких концентрациях.

Обнаруживаем присутствие SiO_2 в сыворотке прибавлением нескольких капель аммиачного раствора окиси меди.

Опыт 127. Синерезис геля каучука во время вулканизации (М. Крегер). Прибавляем при комнатной температуре к 30 см³ приблизительно 1%-ного раствора каучука (лучше всего Nevea stère I) в бензоле 0,6 см³ S_2Cl_2 и хорошо взбалтываем. Приблизительно через 40 минут гель готов; а еще через 20 начинается синерезис. Указанная продолжительность реакции сильно варьирует в зависимости от сорта каучука.

Г. Реакции осаждения в студнях и родственные явления

Если вести химические реакции, приводящие к образованию осадков, не в водном растворе, а в студне, то могут получаться чрезвычайно разнообразные явления. Вместо законченных кристаллов со всеми гранями образуются иногда глобулиты, сферолиты и т. д.; в других случаях, наоборот, получаются особенно красиво развитые кристаллы. Можно заставить два реагирующих друг с другом раствора встретиться в студне путем диффузии; подбирая определенные качественные и количественные условия опыта, можно достичь получения периодических слоев осадка вместо сплошного слоя. Пузыри газов, образующихся в студнях, часто имеют не шарообразную, а чечевицеобразную форму. Из большого количества относящихся сюда явлений, в большинстве случаев исследованных лишь качественно и поэтому не всегда легко воспроизводимых, выбираем следующие эксперименты, которые почти всегда удаются.

Опыт 128. Кольца Лизеганга. Приготовим студень из 4 г желатины, 120 г воды и 0,12 г двуххромовокислого калия и далее раствор 8,5 г азотнокислого серебра в 100 см³ воды. Если заставить диффундировать этот раствор в указанный студень, то получится осадок трудно растворимого хромовокислого серебра не в виде сплошного слоя, а периодическими полосами. Опыт можно производить в трех видах — в плоских чашках, в трубках и в больших сосудах.

В первом случае наливаем на стеклянные пластины (или чашки Петри) тонкий слой раствора бихромата калия в желатине и даем ему застыть. Затем помещаем на средину его каплю раствора азотнокислого серебра и покрываем всю систему во избежание слишком быстрого испарения воды. По мере продвижения диффузии получается ряд концентрических колец, как показано на фиг. 17. Если опыт производится на предметном стеклышке, то за ним легко следить при помощи микроскопа.

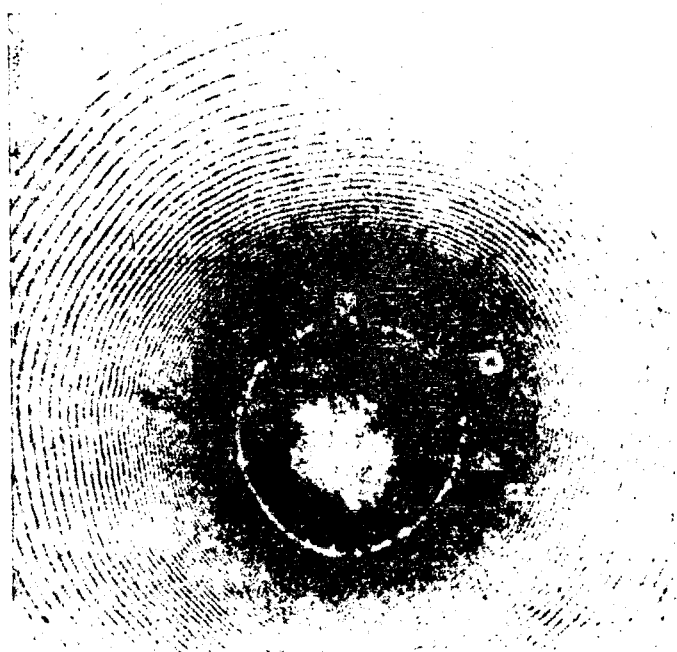
В опытах второго вида наливаем желатину приблизительно на 15 см высоты в пробирку и, после застывания, доливаем сверху еще на высоту 5 см раствора азотнокислого серебра. Образующийся по мере диффундирования этой соли осадок хромовокислого серебра выделяется в виде тонких горизонтальных слоев, расстояния между которыми, по мере продвижения реакции, все увеличивается.

В опытах третьего рода наливаем в стакан некоторое количество желатины, содержащей двуххромовокислый калий, и для хорошего застывания ставим ее на сутки на лед. После этого осторожно извлекаем студень, опустив стакан на короткое время в горячую воду, или просто вырезаем его ножом, переносим его в больший стакан, содержащий столько раствора азотнокислого серебра, чтобы студень был покрыт со всех сторон. Так как удельный вес его меньше окружающего раствора, то на него

можно положить, например, стеклянную пластинку; впрочем, ничего не значит, если часть его и будет выступать из жидкости. По прошествии 1—2 дней (большие куски студня требуют и больше времени) вынимаем студень из раствора, промываем его холодной водой снаружи и помещаем в стеклянную чашку. При разрезывании его острым ножом получаются куски, красиво прослоенные концентрическими кольцами, весьма похожими на кольца агата.

В целях сохранения полученных препаратов для демонстраций лучше всего годятся опыты в плоских чашках. Оба других вида препаратов с течением времени становятся равномерно темнокоричневыми и некрасивыми.

По опытам автора описанными способами кольца получаются в наибольшем количестве и резче всего при комнатной температуре, не выше и не ниже.



Фиг. 17.

Вместо довольно дорогих колец хромовокислого серебра можно получить, правда, гораздо медленнее, но зато чрезвычайно красивые наслоения гидрата окиси магния следующим образом (К. Попп). Дадим набухнуть 3 г желатины (порошкообразной или мелколистовой) в 30 см³ воды; далее растворим 10 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 20 см³ H_2O . Затем обливаем желатину 50 см³ горячей воды и по растворении ее прибавляем к ней раствор MgCl_2 . Получается 3%-ый раствор желатины, 1 N по отношению к MgCl_2 .

Разольем его по пробиркам, дадим застыть и нальем сверху концентрированного аммиака. Через несколько часов ниже образующегося у поверхности раздела плотного осадка появляется первое кольцо, через 1—2 дня 2—3 следующих кольца, разделенных друг от друга промежуточными в несколько сантиметров.

Опыт 129. Формы осадков металлического свинца в студнях. Как известно, при введении цинковой палочки в растворы уксусно-азотнокислого свинца последний выпадает в осадок, причем выделяется на цинке в губчатой или плоскокристаллической форме (свинцовое дерево). Если производить эту реакцию в присутствии кремнекислоты, желатины

и т. п., иногда удается изменить форму осадка в довольно значительной мере. Приготовим, например, ряд пробирок со смесями следующего состава:

1. 20 см³ воды + 2 см³ насыщенного раствора уксуснокислого свинца;
2. 20 см³ кремнекислоты + 2 см³ насыщ. раствора уксуснокислого свинца; кремнекислоту готовим прибавлением около 10 см³ 2 N уксусной кислоты к 30 см³ 5—6%-ного раствора силиката натрия, подкрашенного несколькими каплями фенолфталеина в красный цвет; смесь должна совершенно обесцветиться, т.-е. иметь кислую реакцию; она застывает в течение 1—2 часов;
3. 20 см³ 2—3%-ного раствора желатинны + 2 см³ насыщенного раствора уксуснокислого свинца;
4. 20 см³ 0,5—1,0%-ного раствора агар-агара + 2 см³ насыщенного раствора уксуснокислого свинца.

В чисто водной среде получается немного губчатого свинца и длинные агрегаты кристаллов с хорошо развитыми плоскостями; в кремнекислоте — длинные острые иглы и разветвленные на подобие еловых ветвей агрегаты; в желатине — корогкие плотные кристаллические друзы или маленькие „деревца“; в геле агар-агара — красивые, ветвистые кристаллы, как в SiO₂ и т. д. Таким образом, ясно видно, что присутствие студней значительно влияет на внешний вид кристаллических осадков.

Опыт 130. Формы осадков силикатов металлов. Нальем в ряд пробирок 15%-ного раствора силиката Na и бросим в каждую из них по кусочку следующих солей величиной с булавочную головку, но не меньше (постукиваем при этом, чтобы зернышки эти попали на дно): хлористые железо, кальций, медь; хлористые или азотнокислые никель и кобальт; хлористые марганец, цинк и т. д. Хлористые, азотнокислые и бромистые соли более подходящи в данном случае, чем сернокислые, уксуснокислые и т. д. Уже по прошествии короткого времени можно видеть, как со дна сосуда начинают расти вверх осадки соответствующих силикатов самой разнообразной формы; некоторые из них растут быстро, другие медленно, третьи с замечательно периодичной скоростью. Те образования, которые растут вверх сразу же после попадания их в раствор, строятся на поднимающихся пузырьках газа. Более медленно растущие образования являются продуктом, с одной стороны, выпадающего в виде полупроницаемых пленок осадка, с другой — осмотических влияний, которые заставляют воду втягиваться в эти пленки, причем последние рвутся и вновь образуются, — и, наконец, действия гидростатической силы, которая заставляет содержимое пленок, обладающее меньшим удельным весом, чем раствор силиката, стремиться вверх. Морфологически основная форма всех этих образований — трубка с периодическим увеличением и уменьшением ее толщины, ветвистостью, пузырчатыми кончиками и т. д.

Несмотря на общеизвестность и (к сожалению) теоретическую переоценку описанных явлений („искусственные растения“ и т. п.), они имеют большой научный интерес. Оказывается, напр., что каждая соль при одинаковых внешних условиях дает безусловно одинаковый морфологический тип. Так, хлорное железо в 15%-ном растворе силиката Na всегда дает толстые искривленные стволы с широкими разветвлениями; азотнокислый кобальт — всегда длинные тонкие формы и т. д. Таким образом, кажущееся на первый взгляд громадное многообразие форм определяется, как показывает ближайшее рассмотрение, физико-химическими свойствами соответствующей соли металла, из которой образуется осадок. Какие именно физикохимические свойства являются причиной описанных явлений, еще неизвестно и было бы весьма важно изучить их.

Опыт 131. Образование древовидного глинозема. Очистим кусок листового алюминия непродолжительным промыванием в едком кали и дистиллированной воде и затем положим его минут на 5 в насыщенный раствор сулемы, разбавленный в 10 раз. После ополаски-

вания водой и обсушивания из лежащего на воздухе листа начинают вырастать белые нити окиси алюминия, при чем самый лист разогревается. Микроскопическое исследование этих нитей обнаруживает структуры сильно напоминающие структуры растительных клеток (Г. Вислиценус). Этот гель обладает сильной адсорбирующей способностью.

Опыт 132. Клетки Траубе. Нальем в небольшой, но высокий стакан 2N или насыщенного раствора железистосинеродистого калия и спускаем из капельницы осторожно на поверхность его капли насыщенного раствора сернокислой меди. Капли должны оставаться на поверхности раствора. При этом на них образуется сначала совершенно прозрачная кожица, а именно, студнеобразная пленка железистосинеродистой меди. В продолжение приблизительно часа структура этой пленки изменяется — она утолщается и грубеет до такой степени, что капли сернокислой меди кажутся заключенными в мешечке, сначала еще просвечивающем, но затем становящемся непрозрачно коричнево-красным.

Произведем тот же опыт с 3—6%-ным раствором желатинны, лишенным способности желатинизации посредством кипячения в течение нескольких часов на водяной бане; прибавляем этот раствор по каплям к 5%-ному водному раствору танина. Получаются сначала бесцветные или белые мешечки, которые по прошествии нескольких часов становятся темными и не эластичными.

Эти и другие подобные пленки из осадков, — на коллоидно-химическом языке — тонкие слои студней, — являются прототипами тех „полумили избирательно-проницаемых перепонок“, которые играли и продолжают играть столь обширную роль в теории осмотического давления и в общей физиологии.

Опыт 133. Пузырьки газа в студнях. Прибавим к 20 см³ приблизительно 10% раствора силиката натрия несколько капель разбавленного углекислого аммония и вольем в этот раствор равный объем ледяной уксусной кислоты. Получится особенно прозрачный золь, застывающий в несколько часов, при чем во время его застывания образуются пузырьки газа.

Или же нагреем золь кремнекислоты незадолго до его застывания, чтобы таким путем получить большие пузыри газа. Пригодными для этого опыта являются также 10—15%-ные гели желатинны, в которых образуются пузырьки газа после застывания, если в них заранее прибавить какой либо углекислой соли, а затем заставить диффундировать в уже готовый студень уксусную кислоту (Е. Гачек)¹⁾.

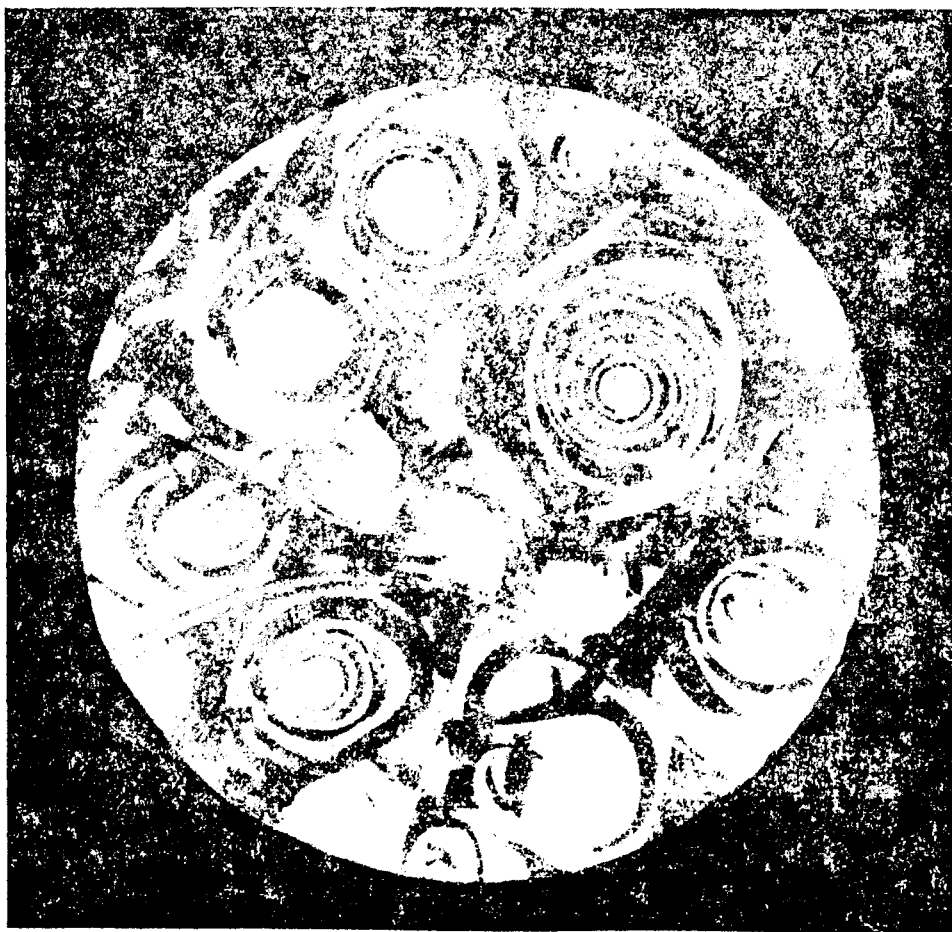
Отчасти уже во время их образования, но еще яснее по прошествии некоторого времени становится заметно, что пузырьки не обладают преимущественно круглой формой, но встречаются и в форме чечевиц с острыми краями, далее в форме то симметрично, то несимметрично изогнутых пластинок и т. д.

Причина такого отклонения заключается, вероятно, в особой форме излома таких гелей и происходящих от этого разностей давлений при разрыве геля образующимися пузырями. Если дать таким препаратам постоять, то окажется, что чечевицеобразные пузырьки газа постепенно приближаются к форме шара. При ближайшем рассмотрении, однако, видно, что прежнее чечевицеобразное пространство сохранилось и заполнено частью жидкостью, частью сывороткой. Нередко также замечается увеличение этих пустот (отчасти также благодаря синерезису), так что пузырьки газа в них движутся вверх и вниз при наклонениях пробирки.

¹⁾ По собственному опыту автора эксперимент этот удается и с 3—6%-ными гелями к которым, напр., прибавлено для застывания несколько капель 2N раствора углекислого аммония, а затем поверх него налит слой уксусной кислоты.

Д. Явления, сопровождающие высыхание и застывание студней

Опыт 134. Трещины при высыхании яичного белка (О. Бючли, М. Г. Фишер). Нальем в маленькую стеклянную чашку с плоским дном несколько кубических сантиметров свежего яичного белка так, чтобы дно было покрыто примерно на 0,5—1 см высоты. Затем дадим белку высохнуть на воздухе или в эксикаторе. Получаются, с одной стороны, многоугольные куски, а с другой — в этих кусках чрезвычайно тонкие спиральные трещины (фиг. 18), дающие при рассмотрении в микроскоп через николь такие же цветные явления, как и зерна крахмала.



Фиг. 18.

Опыт 135. Явления при высыхании растворов желатины. Смажем несколько больших покровных стекол, напр., 6 $\frac{1}{16}$ -ным раствором желатины и положим их в теплое место для высыхания (хотя бы на асбестовую сетку, подогреваемую маленькой горелкой). Заметим, что сначала стекла под влиянием сморщивающейся желатины изгибаются, а при более сильном высыхании ломаются. Нальем небольшое количество того же раствора на довольно толстую стеклянную пластинку и поместим последнюю в сушильный шкаф при 110°. По высыхании желатины снова растворим ее небольшим количеством едкого кали или несколькими каплями насыщенного раствора цианистого калия или салициловокислого

натрия и хорошо отмоем пластинку щеткой. Окажется, что желатина при высыхании вырвала из стекла большие куски с раковистым изломом.

В большинстве случаев, еще лучше желатины действуют растворы столярного клея. Для удаи опыта важно хорошее сцепление со стеклом, которое можно увеличить, сделав поверхность последнего шершавой. напр., обработав его плавиковой кислотой.

Опыт 136. Кристаллы льда в студнях желатины. Налеем на хорошо вымытые стеклянные пластинки несколько кубических сантиметров горячего 6—10%-ного раствора желатины и дадим избытку стечь, так чтобы образовался лишь очень тонкий слой желатины (Р. Е. Лизе-ганг). По застывании переносим пластинку в помещение, где температура на несколько градусов ниже точки замерзания: зимой целесообразно поставить ее на ночь за окно. Для хорошего образования кристаллов льда существенно медленное вымерзание. Выкристаллизовывающаяся в форме хорошо известных узоров вода сдвигает желатину так, что одновременно получается „псевдоморфоз“ желатины по льду, т. е. его негатив. Если теперь перенести желатину в комнатную температуру, то вода испарится, а желатина сохранит запечатленные на ней формы. Изображение особенно красивого препарата подобного рода имеется у В. Оствальда, „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 7 и 8 изд. 1922, стр. 90“.

По Г. Амбронну в этом опыте желатина может быть также заменена гуммиарабиком.

VII. Адсорбция

Адсорбцией называются повышения и понижения концентрации дисперсных фаз на поверхностях раздела. При этом повышение концентрации или положительная адсорбция является значительно более распространенным случаем, чем противоположное явление. Молекулярнодисперсные, коллоиднорастворенные и грубодисперсные фазы, — все могут быть адсорбированы, т. е. концентрироваться на поверхностях. Адсорбция может происходить на поверхностях весьма различного рода. Если адсорбируемое вещество состоит из дисперсной фазы с жидкой дисперсионной средой, то адсорбция может происходить при соприкосновении его с твердыми телами (напр., с углем), с жидкостями (напр., при встряхивании с хлороформом) и наконец с газом (напр., на свободной поверхности дисперсида). Для того, чтобы явление адсорбции имело большее распространение, соответственная поверхность должна быть возможно больше. В особенности важна величина удельной поверхности адсорбирующего вещества, т. е. отношение поверхности к его объему (или весу). Поэтому твердые адсорбирующие тела выбираются часто в виде порошка, жидкие—в форме капель, а газообразные—в форме пузырьков. Посредством встряхивания достигается более равномерная и быстрая передача изменения концентрации внутри всей системы ¹⁾.

¹⁾ По накоплении молекулярнодисперсного вещества на поверхности может начинаться его диффундирование внутрь адсорбирующего вещества. Последнее явление обычно носит название „адсорбции“. Так, например, иод сначала адсорбируется углем, а при продолжительном стоянии адсорбируется (Девис). В качестве охватывающего термина для всех явлений этого класса предложено общее выражение „сорбция“ (В. Мак-Бейн), которое и употреблялось автором в нужных случаях. Но если принять во внимание, что всякая адсорбция начинается с адсорбции, то можно также защищать взгляд, что адсорбция—более общее явление, так как оно всегда имеет место, хотя бы лишь в качестве переходной стадии. Следовательно, можно также считать правильным употребление слова „адсорбция“ для всего класса относящихся сюда явлений, если помнить при этом о комплексном характере их. Поэтому автор снова отказался от пользования словом „сорбция“ и применил к терминологии большинства своих коллег.

А. Адсорбция на поверхности раздела жидкости и твердого тела

Опыт 137. Качественная иллюстрация адсорбции. Приготовим ряд эрленмейеровских колбочек, в которые наливаем по 50 см³ сильно разбавленных окрашенных растворов, напр., хлорного железа, аммиачного раствора окиси меди, двуххромовокислого калия, фуксина, кристалл.-виолета, брильянтовой зеленой, метил виолета и т. д. (молекулярнодисперсные системы); далее — гидрата окиси железа, серебра, золота, графита, берлинской лазури, красного конго, ночной голубой и т. д. (коллоидные системы). В каждую колбочку добавим около 1 г кровавого или костяного угля (напр., 2 роговых ложки). После многократного взбалтывания фильтруем смеси через обыкновенные фильтры. Получатся бесцветные фильтраты, если только растворы не были слишком концентрированными.

Для целей демонстрирования можно также все смеси слить вместе на большой фильтр, чтобы скорее получить большие массы бесцветного фильтрата. Можно также наполнить углем фильтр, а еще лучше стеклянную трубку в 20 см длины и 3 см диаметра, снабженную внизу стоком, затем смочить уголь и фильтровать окрашенные жидкости одну за другой.

Опыт 138. Доказательство присутствия адсорбированного красителя на поверхности раздела. Исчезновение окрашенных тел при взбалтывании с углем не может быть рассматриваемо, как окончательное доказательство факта, что здесь дело идет в первую очередь о накоплении их на поверхности раздела угля и раствора. Возможно, что обесцвечивание происходит из-за химического разложения красителя углем, что иногда и бывает в действительности. Однако, можно качественно доказать, что не во всех случаях адсорбции по типу опыта 137 дело заключается в разложении красителя. Взболтаем 50 см³ 0,01%-ного раствора брильянтовой зелени с таким количеством угля, чтобы раствор совершенно обесцветился (0,5—1 г), и профильтруем. Перенесем часть угля с фильтра в пробирку с водой, а другую — в пробирку со спиртом и взболтаем. В то время как вода в первой пробирке останется бесцветной, во второй — спирт окрасится в зеленый цвет. Таким образом, ясно, что обесцвечивание не явилось результатом химического разложения, а действительно краситель сохранился на поверхности угля, откуда и был извлечен подходящим растворителем. См. также опыт 142.

Опыт 139. Окраска поверхности адсорбированных красителей (Г. Фрейндлих). Признак действительно чрезвычайно высокой концентрации, которой могут достигнуть красители при адсорбции их углем, можно видеть в появлении окраски на поверхности, напр., бронзового отлива на увлажненном угле, поглотившем краситель. Взболтаем для примера 100 см³ 1%-ного раствора кристалл виолета или кристалл понсо с 1 г угля и профильтруем. Еще влажный уголь на фильтре обладает коричневатым или зеленоватым бронзовым отливом, какой обычно замечается на поверхности сухого красителя. Сравним этот уголь с другим, отфильтрованным после взбалтывания с чистой водой.

Опыт 140. Адсорбция азотнокислого свинца животным углем. Взбалтываем 50 см³ 0,07%-го раствора (= около 0,002 молярного) азотнокислого свинца с 1 г животного угля, после чего уголь отфильтровываем. В то время как раствор до адсорбции давал при действии двуххромовокислого калия объемистый осадок, а при действии сероводорода — темное окрашивание, фильтрат после адсорбции осадка двуххромовокислого свинца не дает, а с сероводородом получается, в крайнем случае, желтая окраска. Следовательно, в приведенных условиях азотнокислый свинец практически совершенно адсорбируется.

Опыт 141. Адсорбция алкалоидов силикатами алюминия. Природные силикаты алюминия, каковы каолин, обыкновенная глина, сукновальная глина, белая сиенская земля и т. д., обладают ярко выраженной способностью адсорбировать алкалоиды. Из них, например, особенно сильно адсорбируется сернокислый хинин. В виду того, что адсорбирующая способность силиката алюминия подвержена сильным колебаниям в зависимости от взятого препарата, очень затруднительно дать количественные данные об отношениях количеств адсорбирующего и адсорбируемого веществ. Особенно действительным в этом отношении препаратом, специально для этой цели изготовленным, является, например, алкалоид-реактив Дж. Ю. Ллойда, Цинцинати Сев.-Ам. Соед. Шт. ¹⁾. Этого препарата достаточно в количестве 6 г для столь полной адсорбции 0,5 г сернокислого хинина из 100 г раствора, что фильтрат не дает помутнения при действии ртутно-подистого калия (реактив Мейера) ²⁾. Впрочем продажная сукновальная или обыкновенная глина по исследованиям автора также энергично адсорбирует алкалоиды. Взболтаем, например, 50 см³ 0,1%-ного раствора сернокислого хинина с 10 г порошкообразной воздушносухой глины, фильтруем и обнаруживаем адсорбцию пробой фильтрата на ртутно-подистый калий.

Опыт 142. Влияние разбавления; обратимость адсорбции (уксусная кислота с углем). Наливаем в 4 эрленмейеровских колбы по 50 см³ приблизительно 0,05 N уксусной кислоты. В №№ 1 и 2 добавляем, кроме того, по 50 см³ воды. В №№ 3 и 4 даем по 3 г угля и взбалтываем минут 5. Затем добавляем в № 3 50 см³ воды и вновь взбалтываем в течение 5 минут. Фильтруем содержимое колбочек 2, 3 и 4, затем отбираем из колбы 1 и из фильтратов 2 и 3 по 50 см³, а из фильтрата 4—25 см³ и титруем их 0,1 N NaOH в присутствии фенолфталена. В общем виде этот опыт можно представить следующей таблицей, цифры которой являются результатом собственного измерения автора.

	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
0,05 N см ³ уксусной кислоты	50	50	50	50
Прибавленная вода в см ³	50	50	0	0
Прибавленный уголь в г; взбалтывать!	0	3	3	3
Вновь добавленная вода в см ³ ; взбалтывать! .	0	0	50	0
Фильтровано	—	+	+	+
Отобрано и отфильтровано (куб. см)	50	50	50	25
Результаты в 0,1 N см ³ NaOH	12,24	5,41	5,45	4,14
Адсорбированные количества	0	6,83	6,79	8,10

Прежде всего из этого опыта явствует (№№ 2 и 4), что адсорбируемое тремя граммами угля количество уксусной кислоты зависит не только от абсолютного количества адсорбируемого вещества. В обоих опытах налицо равное количество уксусной кислоты, но во втором опыте оно растворено во вдвое большем количестве воды, чем в опыте 4, т. е. количество одно и то же, но концентрация вдвое меньше. Оказывается, что последний фактор, т. е. концентрация влияет на адсорбируемое количество в том смысле, что из одного и того же абсолютного количе-

¹⁾ Небольшие количества этого препарата автор охотно предоставит своим коллегам, пока хватит имеющегося у него запаса.

²⁾ Приготавливают эту соль прибавлением по каплям концентрированного раствора KJ к насыщенному раствору HgCl₂ до растворения образующегося сначала осадка.

ства уксусной кислоты при большем разбавлении (№ 2) абсолютно меньше адсорбируется, чем из концентрированного раствора (№ 4); абсолютные адсорбированные количества относятся между собой, как 8,10 к 6,83. Еще важнее результаты сравнения опыта 2 и 3. В опыте 3 сначала адсорбция происходит из более концентрированного раствора, но по установлении равновесия (как показывает опыт 4) было прибавлено столько воды, что окончательная концентрация сравнялась с концентрацией опыта 2. Оказывается, что не только часть уже адсорбированной уксусной кислоты при последующем разбавлении снова переходит в раствор (обратимость этого рода адсорбции), но и абсолютно количество адсорбированного вещества одно и то же при равных конечных концентрациях (6,83 и 6,79). Таким образом, адсорбированное количество зависит только от конечной концентрации, независимо от того, были ли перед тем в данной смеси какие-либо другие концентрации.

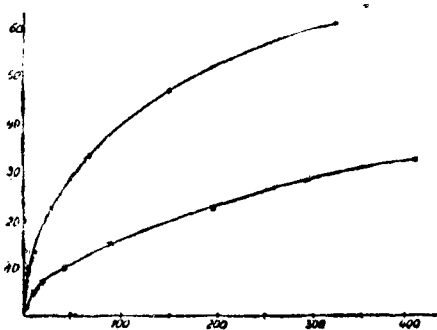
Опыт 143. Количественная адсорбция уксусной кислоты. Разольем в 6 эрленмейеровских колбочек следующие количества разбавленной уксусной кислоты приблизительно указанных концентраций, получаемых разбавлением, например, 2N кислоты:

N	1	2	3	4	5	6
—	150	150	150	125	110	105 см ³
—	0,012 N	0,025 N	0,05 N	0,1 N	0,2 N	0,4 N

Точное содержание уксусной кислоты определяем путем титрования 0,1N раствором NaOH в присутствии фенофталеина, при чем из колбочки № 6 отбираем пипеткой 5 см³, из № 5—10 см³, № 4—25 см³ и № 3—1 по 50 см³, так что во всех колбочках остается по 100 см³ жидкости.

Прибавляем в каждую колбочку по 1, 3 или 5 г животного угля, взбалтываем все минут 5—10, фильтруем каждую в отдельности и затем путем титрования отобранных из фильтратов вышеуказанных количеств определяем оставшуюся уксусную кислоту. Приводим пример собственного измерения для иллюстрации результатов.

На рисунке 19 результаты переданы графически, при чем абсциссами служат концентрации равновесия ($c-x$), а ординатами адсорбированные количества (x) в уятеренном масштабе.



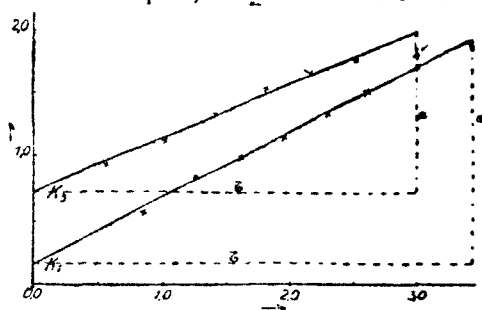
Фиг. 19.

Полученные кривые („кривые адсорбции“ или проще „кривые адсорбции“) показывают, что из разбавленных растворов адсорбировано относительно больше, чем из более концентрированных, и что при высших концентрациях адсорбированное количество стремится к некоторому максимуму адсорбции.

Особенно характерная начальная часть кривой следует довольно близко формуле $x = k(c-x)^n$ (формула адсорбции), где x —адсорбированная данным

весовым количеством угля уксусная кислота; c —начальная концентрация; $c-x$ —концентрация равновесия, т. е. конечная после адсорбции; наконец k и n —две константы. Для исследования этой формулы и подсчета результатов опыта логарифмируем это уравнение и получаем: $\lg x = \lg k + n \lg(c-x)$. Это уравнение прямой, пересекающей ось $\lg x$ -ов на расстоянии $\lg k$ от начала координат и наклоненной к оси $\lg(c-x)$ под углом, тангенс которого $= n$. Наносим в координатной системе в ка-

честве абсцисс значения $\lg(c-x)$, а в качестве ординат — значения $\lg x$, как это сделано на фиг. 20. Если уравнение верно, то наносимые точки должны приблизительно лежать на прямой, что и видно на рисунке. Прямую вычерчиваем так, чтобы возможно большее число точек оказалось на возможно меньшем расстоянии от нее. Для возможности численного пользования формулой прежде всего должны быть определены константы k и n . $\lg k$, как уже упомянуто, равен отрезку, отсекаемому прямой на оси $\lg x$ -ов, как показывает фиг. 20, в данном примере эти значения равны 0,17 и 0,72, т. е. сами числа $k=1,48$ и $k_3=5,18$. Тангенсы углов наклона равны отношениям длин a к b (см. фиг.), которые для большей точности следует брать возможно большими; в данном случае, $n=0,49$, $n_3=0,43$. Теперь можно подставить найденные константы в данную выше логарифмическую формулу и подсчитать из нее x .



Фиг. 20.

Если фиг. 20 начертить в очень большом масштабе¹⁾, то вычисленные значения $\lg x$ можно брать прямо с чертежа. В наблюдаемых точках прямо восстанавливаются перпендикуляры к оси $\lg(c-x)$, которые пересекают вычерченную прямую; ординаты точек пересечения = вычисленному $\lg x$.

Важно отметить, что эта простая формула, называемая „адсорбционной формулой Бедекера“, дает правильные количественные соотношения только в случаях сравнительно разбавленных растворов.

Угля — 1,00 г; количество жидкости — 100 см³

с	с — x	x				
Начальная концен- трация в см ³ 0,1N NaOH на 100 см ³ раствора	Концентрация рав- новесия по окон- чанию адсорбции в см ³ 0,1N NaOH на 100 см ³ филь- тра	Адсорбирован- ное количество в см ³ 0,1N NaOH на 100 см ³ рас- твора	$\lg(c-x)$	$\lg x$	Найдено	Вычис- лено
12,0	7,3	4,7	0,863	0,672	4,7	4,5
26,0	18,9	7,1	1,277	0,851	7,1	7,1
52,3	42,3	10,0	1,626	1,000	10,0	10,5
105,2	90,5	14,7	1,957	1,167	14,7	15,3
220,8	198,2	22,6	2,297	1,354	22,6	22,4
444,8	411,7	33,1	2,615	1,520	33,1	32,1

$k = 1,48$; $n = 0,49$

Угля — 3,00 г. Количество жидкости — 100 см³

12,2	3,6	8,6	0,556	0,934	8,6	9,0
24,4	10,8	13,6	1,033	1,134	13,6	14,4
49,4	27,0	22,4	1,431	1,350	22,4	21,4
100,4	66,8	33,6	1,825	1,526	33,6	31,6
198,5	151,5	47,0	2,180	1,672	47,0	45,0
385,8	326,6	59,2	2,514	1,772	59,2	62,6

$k = 5,18$; $n = 0,43$.

Экспериментально и теоретически оказывается, что при средних и высших концентрациях наблюдаемая разность концентраций при установившемся

¹⁾ Для этой цели особенно пригодны листы миллиметровой бумаги, наклеенные на картон слабым раствором клея. Наносить полученные значения на эти листы следует слегка и притом мягким карандашом, чтобы их легко можно было снова стереть.

равновесии ($c-x$) не является мерой действительно адсорбированного количества; верной же оказывается другая, более сложная формула:

$$\frac{N}{m}(c_0 - c_1) = kc^n(100 - c),$$

где N —масса раствора в граммах, m —масса адсорбирующего вещества в граммах, c_0 —начальная концентрация и c —концентрация в момент равновесия по окончании адсорбции; та и другая в процентах (В. Оствальд и Р. Изагирр). По этому уравнению максимум разностей концентраций („кажущегося“ адсорбированного количества) имеет место при средней концентрации, при чем „кажущаяся“ адсорбция $= 0$ в 100%-ом растворе. Однако, и этим уравнением представлен едва ли встречающийся практически случай, когда адсорбция распространяется только на растворенное вещество, не затрагивая растворителя. Между тем, последнее всегда имеет место. О получающихся закономерностях при принятии во внимание этого обстоятельства см. В. Оствальд и Р. Изагирр, Koll. Zeitschr. 30, 279 (1922).

Опыт 144. Адсорбция кристаллонсо и метиленовой сини шерстью, Л. Пеле-Жоливе (электрохимическая адсорбция). Исходим из 0,2%-го водного раствора кристаллонсо и 0,05%-го раствора метиленовой сини и приготовляем следующие смеси:

Кристаллонсо	1.	10 см ³	раствора	
"	2.	"	"	+ 10 капель 2N HCl
"	3.	"	"	" " " NaOH
Метиленовая синь	4.	"	"	"
"	5.	"	"	" HCl
"	6.	"	"	" NaOH.

В эти смеси (в пробирках или на часовых стеклах) вносим по несколько белых шерстяных ниток, оставляем их минут 20—30 при комнатной температуре и затем хорошенько вымоласкиваем холодной водой. Обнаружится следующее: шерсть в кристаллонсо не окрасилась ни в нейтральном, ни в щелочном растворе, а только в кисл.м. Наоборот, в метиленовой сини в кислом растворе нет заметной окраски, в нейтральном уже заметная, в щелочном, наконец, весьма интенсивная.

Для объяснения этих явлений можно привести электрические, т. е. электрохимические основания (Л. Пеле-Жоливе). В присутствии избытка ионов OH^- шерсть заряжается отрицательно; в присутствии же ионов H^+ положительно, подобно тому, как это вообще бывает и с другими индиферентными веществами. С другой стороны, кристаллонсо — кислый, а метиленовая синь — основной краситель. Поэтому при ясно выраженном положительном заряде шерсти (то есть при избытке кислоты) преимущественно адсорбируется противоположно заряженный окрашенный анион кислого красителя кристаллонсо. Обратно, при избытке щелочи, т. е. при определенно отрицательном заряде шерсти, преимущественно поглощается положительно заряженный окрашенный катион основного красителя метиленовой сини. Сама по себе шерсть по Л. Пеле-Жоливе имеет слабо кислую реакцию, т. е. в воде она подобна огромному аниону, отщепляющему положительный ион H^+ . Поэтому в „нейтральной“ среде шерсть относительно обоих красителей приближается в своем действии к щелочной реакции, как и показывает опыт ¹⁾. В противоположность адсорбции уксусной кислоты углем такая „электрохимическая адсорбция“ необратима (Л. Михаэлис).

Вместо шерсти можно также пользоваться полосками фильтровальной бумаги, только в этом случае время реакции должно быть сокращено

¹⁾ Подробнее см. у Л. Пеле-Жоливе с сотрудниками в Koll.-Zeitschr. 2,225 (1908); там же указана соответствующая литература; далее, того же автора „Теория крашения“ (Theorie der Färbvorgänge, Дрезден, 1910).

или же растворы слабее, так как иначе различие результатов не будет выступать столь рельефно.

Опыт 145. Избирательная адсорбция красителей гелями кремнекислоты или гидрата окиси алюминия. В качестве геля SiO_2 удобнее всего пользоваться продажным чистым препаратом „осмозилем“ (можно получить в Elektro-Osmose-Gesellschaft, Berlin), в качестве геля $\text{Al}(\text{OH})_3$ — также продажным „древовидным глиноземом“ по Г. Вислиценусу (можно получить Е. Мерк, Дармштадт). Или же приготавливаем оба геля сами: один вливанием растворимого стекла в концентрированную соляную кислоту, другой — хлористого алюминия в аммиак; оба геля хорошо промываем. Наливаем каждого из этих гелей в две пробирки и исследуем отношение каждого из них к 0,01%-ым растворам метиленовой сини и патентованной голубой. После некоторого стояния и декантации или же промывания на фильтре окажется, чтогель кремнекислоты энергично и притом необратимо адсорбировал метиленовую синь, патентованную же голубую совсем не адсорбировал или весьма слабо. Наоборот, гидрат окиси алюминия сильно поглощает патентованную голубую, слабо или вовсе не поглощает метиленовую синь.

Б Адсорбция на поверхности раздела двух жидкостей

Опыт 146. Адсорбция коллоидной сернистой меди на границе воды и хлороформа. Приготовим по переработанному и расширенному методу В. Бильца два гидрозольа сернистой меди следующим образом:

а. Прибавляем при взбалтывании к смеси 90 см^3 воды и 10 см^3 свеженприготовленной насыщенной сероводородной воды 1—2 см^3 сильно разбавленного, напр., 0,1 молярного, раствора сернокислой или хлористой меди до появления слабой мутности от образующегося темнокоричневого зольа серы.

б. К той же смеси воды с сероводородной водой добавляем по каплям 1—2 см^3 разбавленного аммиачного раствора окиси меди; последнюю приготавливаем прибавлением разбавленного аммиака к раствору сернокислой меди, применявшемуся в предыдущем опыте, до полного растворения образующегося сначала осадка. По этому методу точно так же получается темнокоричневый золь, но, в противоположность предыдущему, он кажется совершенно прозрачным.

Взбалтываем по 15 см^3 каждого из означенных зольа с 2—3 см^3 хлороформа. Оказывается, что золь А очень быстро, в несколько секунд, совершенно обесцвечивается; сернистая медь адсорбируется на границе воды и хлороформа и вместе с последним спускается вниз. Напротив, золь В даже при более продолжительном взбалтывании не обесцвечивается или же обесцвечивается очень мало.

Причина этого явления кроется в реакции зольа. Золь А по приготовлении своему имеет кислую, золь В — щелочную реакцию. Если золь В совсем слегка подкислить (так, чтобы даже по прошествии 1—2 часов не наступало заметной коагуляции), то он будет адсорбироваться подобно зольа А.

Если желательно иметь этот золь в концентрированном виде не на дне сосуда, а на поверхности его, то можно тот же опыт произвести, заменив хлороформ бензолом.

Опыт 147. Адсорбция желатинны на границе воды и бензола. Приготовим разбавленный раствор желатинны, еще дающий определенную реакцию с таннином (10 см^3 раствора + 1 см^3 10%-го раствора желатинны + 1 см^3 разбавленной H_2SO_4), напр., подходящей концентрацией желатинны является 0,001 %-ый раствор. Взбалтываем 15 см^3 этого раствора с 5 см^3 бензола (или ксилола) по крайней мере в течение 5 минут и затем фильтруем полученную белую эмульсию через смоченный водой

фильтр ¹⁾. Если теперь прозрачный фильтрат вновь подвергнуть пробе на танин, то окажется, что реакция если еще не совсем исчезла, то во всяком случае стала значительно слабее, чем до взбалтывания. Следовательно, произошла адсорбция желатинны на поверхности капель бензола.

Опыт 148. Адсорбция грубодисперсного порошка (угля) на поверхности раздела 2-х жидкостей. Приготовим приблизительно 1%-ную водную суспензию животного угля, при чем целесообразно предварительно растереть уголь в ступке. Суспензия эта отстаивается очень медленно. При взбалтывании около 15 см³ ее с бензолом, ксилолом, хлороформом, четыреххлористым углеродом в короткое время происходит почти полная адсорбция частиц угля на границе воды с названными жидкостями.

Опыт 149. Разделение грубодисперсных смесей путем избирательной адсорбции на поверхности раздела двух жидкостей (флотация). Приготовим смесь животного угля с каким-либо силикатом алюминия (глиной и т. п.), растерев в ступке 9 весовых частей глины с 1 частью угля. 2—3 г этой смеси взбалтываем со 100 см³ воды; получаем эмульсию, при чем приходится одно- или двукратной декантацией освобождаться от более грубых частиц глины. Суспензия должна быть черной или, в крайнем случае, черносерой. Если теперь взболтать эту суспензию с одной из вышеназванных жидкостей, напр., с бензолом, то уголь поглощается на границе воды и бензола, глина же нет. В пробирке, напр., смесь делится на два строго ограниченных слоя, из которых верхний (бензол) окрашен в черный цвет, благодаря восприимчивому им поверхностно (но не внутри) уголю; нижний водный слой окрашен оставшейся глиной в беловато-серый цвет. Таким образом происходит строгое разделение смеси.

Этот опыт иллюстрирует собой явление, на котором основан целый ряд технических приемов, получивших за последние годы большое значение и развитие под названием „флотации“. Так, графит можно освободить от землистых примесей и очистить путем взбалтывания, напр., с дешевыми углеводородами. Точно также сернистые руды концентрируются на границе двух жидкостей, а иногда жидкости и газа, в то время как пустая порода остается в водной дисперсионной среде. Для такого отделения необходимо хорошее предварительное измельчение материала. Этим способом можно даже обрабатывать получающиеся на металлургических заводах шлаки.

Следующий опыт иллюстрирует основное явление флотации еще проще и убедительнее.

Опыт 150 Флотация кусочков печатной и чистой бумаги. Нарежем из печатной проклеенной бумаги несколько кусочков чистых с обеих сторон и несколько с печатным текстом на одной стороне. Взбалтываем их в эрленмейеровской колбе с водой, пока они не погрузятся на дно. Если теперь налить на воду тонкий слой керосина, легких минеральных масел, ксилола или другого растворителя липяной кислоты (дисперсионной среды типографской краски) и хорошенько все взболтать, то после разделения слоев окажется, что печатные кусочки плавают на поверхности, притом печатная сторона обращена кверху, в то время как чистые бумажки остались на дне.

В. Адсорбция на поверхности раздела жидкости и газа

Опыт 151. Пленки пептона. Отвесим 0,1 г пептона (Pept. Siccum, Е. Мерк, Дармштадт, Доктор Грюблер и К^о, Лейпциг) и растворим его в 200 см³ воды; получается 0,05%-ный раствор. Половину его отольем

¹⁾ Если фильтр не смочен, то бензол закупоривает поры и сильно замедляет фильтрацию.

в кристаллизационную чашку диаметром в 15 см. Часть остатка разбавим в 10 раз ($= 0,005\%$) и точно так же перелеем в кристаллизационную чашку одинаковой величины. В каждую из чашек кладем по тонкой, по возможности, новой швейной игле; при этом их нужно брать сухими пальцами по середине; слегка окунуть кончики пальцев и отпустить иглу, — тогда она будет плавать на поверхности. Если теперь осторожно приблизить к иголкам обыкновенный магнит, не касаясь их, а затем быстро отнять его, то иголки приобретут вращательное движение. Они поворачиваются на угол в несколько градусов в ту или другую сторону и затем останавливаются. Конечно, для этого необходимо, чтобы иглы сами не обладали магнетизмом и не принимали полярного положения.

Оставим иглы плавать 20—30 минут на поверхности раствора пептона и затем повторим опыт с магнитом. Окажется, что иглы по-прежнему приобретают при приближении магнита вращательное движение. Однако, если импульс не был слишком силен, то иглы не остаются в новом положении, а возвращаются в начальное. Это явление основано не на том, что при обратном вращении достигается полярное положение (см. ниже); объясняется это скорее тем, что на границе раствора пептона и водяного пара пептон собирается в столь большой концентрации, что поверхностный слой принимает качества эластичной кожицы, т. е. тонкого студнеобразного слоя. Кожица эта настолько тонка и прозрачна, что невидима простым глазом.

Образование ее скорее происходит в более концентрированном растворе, но ее можно наблюдать и в разбавленном, если, напр., дать последнему постоять 24 часа. По прошествии этого времени на $0,05\%$ -м растворе образуется такая толстая кожица, что иголка приходит в движение только при очень близком положении магнита, и то в большинстве случаев движение замечается только в направлении длины, но не боковое или вращательное. Если кожицу разорвать, напр., круговыми движениями стеклянной палочки около иглы, то последняя будет вести себя, как в начале опыта. Кожица не видна даже и по прошествии 24 часов.

В другой модификации этого опыта исходим из намагниченной трением иголки, которая на свежеприготовленном растворе принимает полярное положение при любом поворачивании чашки. По прошествии 20—30 минут она передвигается медленнее и не столь точно. Через 24 часа кожица, по большей части, уже столь крепка, что можно сосуд повернуть в любое положение без того, чтобы иголка была в состоянии принять полярное положение.

VIII. Коагуляция, пептизация и другие родственные явления

Под коагуляцией разумеется уменьшение степени дисперсности коллоидных растворов, приводящее к появлению микроскопических и больших частиц (хлопьев). Обычно это явление сопровождается осаждением или же всплыванием ставшего грубодисперсным коллоида. Также обычно при коагуляции происходит уменьшение количества дисперсионной среды, которую коллоидные частицы связали или восприняли в себя перед выпадением. В противоположность некоагулированному коллоиду — „золю“ — грубодисперсный коллоид называют „гелем“, или лучше „коагелем“. Подобно тому как коллоидный раствор можно получить различными методами, так и коагуляция коллоидных систем может произойти от весьма различных причин. Наиболее изучены явления коагуляции, вызванные прибавлением электролитов.

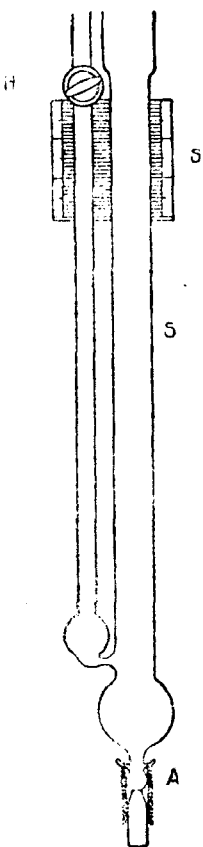
Из того факта, что между коллоидными и грубодисперсными частицами возможны, и действительно существуют, разные переходные стадии,

следует, что в сущности критерий того, с какой величины частиц считать золь коагулированным, является более или менее произвольным. К этому нужно прибавить, что коагуляция, как и всякое изменение коллоидного состояния, требует времени, при чем скорость ее может сильно варьировать в зависимости от условий опыта. Таким образом, для определения коагуляции никогда не бывает достаточно указания одного данного (точка коагуляции, концентрация, время, температура и т. д.) так же, как, напр., и при желатинировании. Теоретически правильным приемом измерения коагуляции является определение кривых скорости изменения величины частиц и степени их сольватации во время коагуляции.

Таким непосредственным методом является ультрамикроскопический подсчет частиц в данном объеме золя во время коагуляции (см. выше стр. 42); конечно, этот метод строго применим только в случае золь, вполне различных под ультрамикроскопом. В то время, как этот метод, таким образом, лишь редко бывает выполнен, другие косвенные методы имеют более широкое поле применения. Очень простой принцип кинетического определения явлений коагуляции заключается в наблюдении оседания свертывающихся систем. При наполнении двух колен U-образной трубки равными объемами жидкостей разного удельного веса столбы жидкостей обратно пропорциональны их плотностям. Таким образом, при изменении плотности одной из жидкостей разность высот будет изменяться до тех пор, пока плотности обеих не сравняются.

Такое измерение плотности бывает, напр., когда в оседающей системе в вышестоящей жидкости происходит обеднение дисперсной фазы. По этому принципу, использованному впервые Г. Вигнером для измерения явлений оседания, работает изображенный на фиг. 21 прибор так называемый двухколенный измеритель коагуляции¹⁾. Он состоит из U-образной трубки приблизительно в 130 см длины; форма изображена на рисунке. Узкое колено (около 3,7 мм диаметр), называемое контрольной трубкой, имеет на верхнем своем конце кран, а на нижнем шарик, переходящий в сужение перед соединением с широкой „зольной трубкой“ (6 мм диаметром). Благодаря этому приспособлению затрудняется смешение между собой жидкостей в обоих коленах. Трубка, содержащая исследуемый золь, точно также снабжена расширением несколько ниже впадения соединительной трубочки, а еще ниже имеет грушевидной формы (8 см длины и 8–10 мм ширины) выход с притертой пробкой. Верхний конец зольной трубки несколько расширен, чем облегчается наполнение ее без пузырьков. Отсчеты производятся по зеркальной шкале, находящейся на высоте 1 м от соединения обоих колен прибора и кончающейся на высоте 130 см.

Способ работы следующий: сначала наполняем прибор контрольной жидкостью (например, дистиллированной водой) так, чтобы она в обоих коленах доходила до деления 120 см. Затем закрываем кран контрольной трубки и открываем пробку нижнего выходного отверстия. Жидкость из зольной трубки вытечет, а в то время как из контрольной она не выливается, благодаря суженной соединительной трубочке. Спласкиваем зольную трубку испытуемым золем и затем наполняем ее последним до деления 115 см. После



Фиг. 21.

этого открываем кран, наблюдаем за сдвиганием менисков и отмечаем через известные промежутки времени, смотря по скорости коагуляции

¹⁾ W. Ostwald und F. V. v. Hahn, Ueber kinetische Flockungsmesser. Koll.-Zeitschr. 30, 62 (1922).

и соразмерно желательной точности, разность уровней, т.-е. вычисляем ее по высоте уровня в контрольной трубке. О дальнейших подробностях для более точных измерений см. loc. cit. Еще чувствительнее (главным образом, по отношению к температурным колебаниям) „одноколенный измеритель коагуляции“, о конструкции и способе употребления которого см. loc. cit.

В качестве примера приводим следующую таблицу результатов измерения коагуляции золя сернистой ртути двухколенным измерителем:

Время после прибавления коагулятора в минутах	Высота в зольной трубке в мм	Высота в контрольной трубке в мм	Разность
2	1272,4	1312,2	39,8
4	1272,4	1312,2	39,8
6	1272,4	1312,2	39,8
7	1272,4	1312,2	39,8
8	1272,4	1312,2	39,8
9	1273,2	1310,4	37,2
10	1273,6	1309,6	36,0
12	1274,1	1308,7	34,6
15	1275,1	1306,9	31,8
18	1275,7	1305,8	30,1
22	1276,8	1303,8	27,0
26	1277,4	1302,6	25,2
30	1277,9	1302,5	23,6

Более многосторонними, а часто и более простыми являются косвенные методы определения скорости коагуляции, основанные на изменениях какого-либо физического свойства во время ее; такие свойства,—например, степень мутности (стр. 37), поверхностное натяжение (стр. 27), вязкость (стр. 32) и т. д.; примеры изменения этих свойств в течение коагуляции уже даны в соответствующих местах.

Так как методы такого кинетического измерения явлений, сопровождающих коагуляцию, еще мало разработаны, то и теперь еще часто ограничиваются приемами приблизительного определения точек коагуляции. Например, определяют концентрацию примеси, при которой данный золь по прошествии данного промежутка времени (например, 1—2 или 24 час.) начинает едва заметно мутнеть по сравнению с начальным состоянием, при котором начинается микроскопическое появление хлопьев, или когда дисперсная фаза явственно задерживается бумажными фильтрами с определенной величиной пор; или, наконец, когда коагулирующая система достигает окраски и степени мутности произвольного постоянного контрольного раствора и т. д.

А. Коагуляция суспензоидных коллоидов.

Коагуляция типичных суспензоидов электролитами, имеющая особенно важное значение, характеризуется, по большей части, весьма малой величиной концентраций последних; эта величина часто равна нескольким миллимолям электролита на литр золя. Далее, большое значение имеет валентность ионов коагулирующих электролитов; в общем (хотя и не обязательно и не всегда), многовалентные ионы коагулируют при значительно меньших концентрациях, чем одновалентные. Наконец, важен знак электрического заряда коллоида; в случае положительно заряженного коллоида решающую роль в коагуляции играет значность и природа отрицательно заряженного аниона; обратно, у отрицательных коллоидов глав-

ное значение принадлежит катионам. Абсолютные значения осаждающих концентраций изменяются в зависимости от условий приготовления зольей, их степени дисперсности, возраста, концентраций и т. д., иногда также в значительной мере от температуры, так что строго сравнимыми между собой являются лишь те измерения, которые произведены с одним и тем же золем. Коагуляции в большинстве случаев, но не обязательно, необратимы.

Опыт 152. Качественная иллюстрация коагуляции суспензий электролитами. Нальем в два одинаковых больших сосуда, цилиндрической или лучше призматической (например, четырехугольной) формы, золь мастики, легко получаемый по опыту 1, или же разбавленную черную тушь. В один из сосудов прибавляем несколько кубических сантиметров концентрированного, например, насыщенного раствора квасцов, перемешиваем и оставляем в покое. Через 20—30 минут в сосудах с добавлением электролита появляются крупные хлопья, белые в первом и черные во втором случае. Если желательно видеть быстрый протекающий процесс коагуляции, то возьмем возможно прозрачный золь As_2S_3 по опыту 12, или еще достаточно прозрачный раствор продажного колларгола. Прибавление большого количества квасцов в обоих случаях вызывает немедленно или по прошествии нескольких минут появление явственного помутнения. При наблюдении с помощью проекционного фонаря изображение, по прибавлении электролита, постепенно темнеет, в то время как наблюдение при боковом освещении обнаруживает усиление излучаемого света.

Качественной иллюстрацией коагуляции может также служить при наличии достаточных количеств чувствительного красного золя золота изменение его цвета при добавлении нескольких кубических сантиметров HCl или квасцов. Еще удобнее воспользоваться приблизительно 0,01%-ным раствором конго-рубина, который в соответствии с опытом 97 изменяет окраску практически от прибавления любого электролита и затем по прошествии нескольких часов выпадает крупными хлопьями.

Опыт 153. Коагуляция (отрицательного) сернистого мышьяка электролитами. Исходим из приготовленного по опыту 12 возможно прозрачного золя As_2S_3 , при чем готовим его сразу в достаточно большом количестве, например, 500 $см^3$. Отбираем пипеткой по 10 $см^3$ в ряд хорошо очищенных и возможно одинакового диаметра пробирок. В другой ряд пробирок отмеряем при помощи ручных бюреток в 5 и 10 $мл$ смеси с водой различных электролитов, например, HCl , KCl , $CaCl_2$, $AlCl_3$, K_2SO_4 , $K_3C_6H_5O_7$ (лимоннокислый калий) так, чтобы общий объем снова составлял 10 $мл$. Вливаем теперь каждую из этих смесей в одну из пробирок с золем As_2S_3 и хорошо перемешиваем. Во всех случаях получаются реакционные смеси с половинной концентрацией золя и электролита. Приводим в виде примера следующий ряд смесей.

Золь As_2S_3 , полученный из 1%-ного раствора As_2O_3 5-минутным пропусканием H_2S в 500 $см^3$ раствора.

А. HCl

2,5 $см^3$ 0,1 N	$HCl + 7,5 \text{ } см^3 \text{ } H_2O + 10 \text{ } см^3 \text{ } As_2S_3$ — золь =	12,5 мл.
5,0 " "	+ 5,0 " "	= 25 "
1,0 " 1 N	$HCl + 9,0 \text{ } см^3 \text{ } H_2O + 10 \text{ } см^3 \text{ } As_2S_3$ — золь =	50 "
2,0 " "	+ 8,0 " "	= 100 "

В. KCl

5,0 $см^3$ 0,1 мол.	$KCl + 5 \text{ } см^3 \text{ } H_2O + 10 \text{ } см^3 \text{ } As_2S_3$ — золь =	25 мл.
0,5 " 2,0 " "	+ 9,5 " "	= 50 "
1,0 " " "	+ 9,0 " "	= 100 "
2,0 " " "	+ 8,0 " "	= 200 "

С. $CaCl_2$

0,5 $см^3$ 0,01 мол.	$CaCl_2 + 9,5 \text{ } см^3 \text{ } H_2O + 10 \text{ } см^3 \text{ } As_2S_3$ — золь =	0,25 мл.
1,0 " " "	+ 9,0 " "	= 0,50 "
1,0 " " "	+ 8,0 " "	= 1,0 "
4,0 " " "	+ 6,0 " "	= 2,0 "

D. AlCl_3

0,5 см ³	0,001 мол.	AlCl_3	+	9,5 см ³	H_2O	+	10 см ³	As_2S_3	— золь =	0,025	мл.
1,0	"	"	"	+	9,0	"	"	"	=	0,050	"
2,0	"	"	"	+	8,0	"	"	"	=	0,10	"
4,0	"	"	"	+	6,0	"	"	"	=	0,20	"

E. $\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$

0,5 см ³	1,0 N	K_2SO_4	+	9,5 см ³	H_2O	+	10 см ³	As_2S_3	— золь =	25	мл.
1,0	"	"	+	9,0	"	"	"	"	=	50	"
2,0	"	"	+	8,0	"	"	"	"	=	100	"
4,0	"	"	+	6,0	"	"	"	"	=	200	"

F. $\frac{1}{3} \text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (лимоннокислый)

0,6 см ³	2,0 N	$\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	+	9,4 см ³	H_2O	+	10 см ³	As_2S_3	— золь =	62,5	мл.
1,25	"	"	+	8,75	"	"	"	"	=	125	"
2,5	"	"	+	7,5	"	"	"	"	=	250	"
5,0	"	"	+		"	"	"	"	=	500	"

За концентрацию коагуляции принимается, например, та концентрация, которая вызывает явственное помутнение сразу же или по прошествии 1 часа. Так, в приведенном примере с хлористым калием золь при 25 миллимолях его „тотчас“ не мутнеет, при 50 же появляется явственное помутнение; значит сама коагулирующая концентрация лежит между этими двумя значениями и может быть точнее определена уменьшением интервалов между концентрациями.

Как показывают написанные жирным шрифтом цифры приведенного примера, отношение коагулирующих концентраций у треххлористых солей приблизительно равно 80 : 0,8 : 0,08 или 1 000 : 10 : 1, при чем трехвалентный ион Al^{+++} оказывается во много раз сильнее других, т. е. коагулирует в наинизшей концентрации. С другой стороны, K_2SO_4 и лимоннокислый калий действуют совершенно подобно хлористому калию; их величины коагулирующих концентраций приблизительно одного и того же порядка. Соляная кислота тоже не на много сильнее коагулирует и остается при этом далеко позади CaCl_2 и AlCl_3 . Из этих результатов следует, что значения коагулирующих концентраций отрицательного сернистого мышьяка преимущественно зависят от катионов, т. е. положительно заряженных ионов, и далее, что сила действия катионов быстро возрастает с валентностью. Сведения о значениях коагулирующих концентраций других электролитов дает нижеследующая таблица. Из рассмотрения ее видно, что не только валентность катиона имеет решающее значение. Определим для примера коагулирующую концентрацию одновалентного хлористого морфия (молекулярный вес 321,5).

Подобно золю As_2S_3 ведут себя и другие золи сульфидов, отрицательно заряженные золи металлов, золи мастики и т. д.

Опыт 154. Коагуляция гидрозоль сернистой меди электролитами. Приготовим золь сернистой меди, как описано на стр. 115, прибавлением по каплям разбавленного аммиачного раствора окиси меди в разбавленную сероводородную воду и отберем, например, 20 см³ полученного золя в эрленмейеровскую колбу. Если перенести при помощи стеклянной палочки несколько капель этого раствора на фильтровальную бумагу, то получится равномерно окрашенное светлорусноватое пятно (отношение отрицательных зольей, см. опыт 105). Если капля не расплывается равномерно, а оставляет „зеркало“ (маленькое пятно с резкими краями в большом кружке), то золь, значит, слишком грубодисперсен и не годится для опыта. Прибавляем из бюретки с нормальным раствором KCl или MgCl_2 последовательно небольшие, определенные порции электролита, все время взбалтывая, при чем после каждого добавления производим указанную пробу по капельному методу. Уже довольно быстро получится концентрация, при которой золь перестанет равномерно распро-

Коагуляция золь As_2S_3

Электролит	По	По С. Е. Лин-	По
	Г. Шульце	деру и Г. Пиктову	Г. Фрейнд- лиху

Одновалентные катионы, c = миллимолей в литре.

(Уксусная кислота	14900)	—	—
($\frac{1}{3}$ H_3PO_4	1290)	—	—
($\frac{1}{2}$ щавелевая кислота	373)	—	—
($\frac{1}{2}$ H_2SO_3	257)	—	—
$\frac{1}{3}$ K_3 лимоннокислый	—	—	>240
Уксуснокислый калий	—	—	110
$\frac{1}{2}$ Li_2SO_4	—	124,4	—
$LiNO_3$	—	109,0	—
$LiCl$	185,4	—	58,4
$\frac{1}{4}$ $K_4Fe(CN)_6$	181,2	—	—
Уксуснокислый натрий	154,3	—	—
$\frac{1}{2}$ K_2SO_4	151,0	123,1	65,6
$\frac{1}{2}$ щавелевокислый калий	131,2	—	—
KNO_3	117,6	104,7	50,0
$\frac{1}{2}$ Na_2SO_4	109,0	137,4	—
KJ	107,3	102,2	—
NaJ	—	117,0	—
$\frac{1}{2}$ виннокислый калий	104,3	—	—
$\frac{1}{3}$ $K_3Fe(CN)_6$	100,5	—	—
$NaNO_3$	100,4	110,8	—
KCl	97,9	[97,9]	49,5
$KClO_3$	92,7	—	—
NH_4NO_3	90,5	73,9	—
NH_4J	—	73,9	—
NH_4Br	—	73,9	—
NH_4Cl	90,3	62,9	42,3
KBr	81,5	101,0	—
$NaBr$	—	109,0	—
$NaCl$	80,6	103,5	51,0
$\frac{1}{2}$ $(NH_4)_2SO_4$	80,4	95,8	—
$\frac{1}{2}$ H_2SO_4	80,0	92,4	30,1
HNO_3	57,5	57,5	—
HCl	49,4	58,7	30,8
HJ	—	57,5	—
HBr	—	56,0	—
Азотнокислый гуанидин	—	—	16,4
$\frac{1}{2}$ Tl_2SO_4	8,36	1,60	—
Азотнокислый стрихнин	—	—	8,0
Хлористый анилин	—	—	2,52
Хлористый парахлоранилин	—	—	1,08
Хлористый морфий	—	—	0,425
Новофуксин	—	—	0,114

Двухвалентные катионы, c = миллимолей в литре.

$MgSO_4$	3,16	2,10	0,810
$[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$	3,03]	—	—
$MnSO_4$	2,31	2,02	—
$FeSO_4$	2,77	2,02	—
$CoSO_4$	—	1,96	—
$ZnSO_4$	1,86	1,63	—
$NiSO_4$	1,88	1,65	—

Электродит	По Г. Шульце	По С. Е. Лин- деру и Г. Пиктону	По Г. Фр лиху
CaSO_4	2,61	1,60	—
NiCl_2	—	1,52	—
CdCl_2	—	1,46	—
FeCl_3	—	1,42	—
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	—	1,37	—
ZnCl_2	—	1,34	0,685
CaCl_2	2,06	1,31	0,649
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	1,95	—	—
CaBr_2	—	1,31	—
MgBr_2	—	1,31	—
CoCl_2	—	1,29	—
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	—	1,29	—
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	—	1,29	—
SrCl_2	—	1,23	0,635
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	—	1,23	—
BaCl_2	1,68	1,18	0,691
MgCl_2	1,05	1,14	0,717
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1,84	1,14	0,687
CdCl_2	—	1,01	—
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	—	—	0,642
CdBr_2	—	0,954	—
CdSO_4	—	0,924	—
CuSO_4	—	0,911	—
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	—	0,899	—
HgCl_2	—	0,322	—
PbCl_2	—	0,225	—

Трехвалентные катионы.

$\frac{1}{2} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	—	0,216	—
$\frac{1}{2} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	—	0,154	—
CrCl_3	0,316	—	—
FeCl_3	0,123	0,136	—
$\frac{1}{2} \text{Di}_2(\text{SO}_4)_3$	—	0,080	—
$\frac{1}{2} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,112	0,074	—
$\frac{1}{2} \text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	—	0,074	—
$\frac{1}{2} \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	—	0,074	0,092
AlCl_3	0,090	0,062	0,093
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	—	—	0,095
$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	—	0,102	—
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$	0,141	0,092	—
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	0,077	0,040	—
$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$	0,063	—	—
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$	—	0,040	—

страняться на бумаге, а даст „зеркало“ с резкими краями, окруженное кольцом бесцветной дисперсионной среды. Эта концентрация может быть рассматриваема, как коагулирующая концентрация.

Если приготовить, как в опыте 153, одновременно целый ряд смесей, то можно также установить величину коагулирующей концентрации, подвесив над ними полоски фильтровальной бумаги с доходящим до жидкости нижним краем и затем отмечая момент, когда в поднявшемся растворе образуется резкая граница.

Опыт 155. Коагуляция золя золота электролитами. Металлы в коллоидном состоянии, особенно часто в виде первой ступени коагуляции, меняют свою окраску. Так, например, красное коллоидное золото становится синефиолетовым до синего; желтое или коричневое кол-

лоидное серебро — красным или же синим и фиолетовым (см. стр. 47). Вслед за этим изменением окраски регулярно наступает через некоторое время выпадение грубодисперсных хлопьев. Таким образом, и этот момент может быть принят за первый признак коагуляции.

По способу опыта 153 определим концентрации KCl , $MgCl_2$ и $AlCl_3$, при которых, напр., в течение 10 минут красный золь золота претерпевает определенную перемену окраски на синефиолетовую.

Опыт 156. Коагуляция конгорубина электролитами. Значительно удобнее изучение коагуляций, начало которых обнаруживается переменной окраски на зольях не золота, а конгорубина, служащих „заменной золота“ (см. опыт 48). Конгорубин, напр., в 0,01%-ном растворе меняет свою окраску в синефиолетовую, как уже было указано в опыте 97, при добавлении почти любого электролита подходящей концентрации. Убедимся, в особенности при действии едкого барита или насыщенного раствора соды, что здесь не просто химическая реакция свободной кислоты вызывает изменение окраски и появление осадка, как это можно было бы предполагать при добавлении минеральных кислот. Конечно, эта реакция не может иметь места в присутствии больших концентраций иона OH' . Тем не менее происходит перемена окраски и осаждение.

Для количественного определения коагулирующей концентрации отбираем пипеткой, как в случае золя As_2S_3 (опыт 153), равные объемы чистого раствора конгорубина, напр., по 1,0 $см^3$ 0,1%-ного раствора, и помещаем их в ряд чистых пробирок. При помощи ручных бюреток готовим в другом ряде пробирок смеси солей, напр., тех же или близких концентраций, как в опытах с зольями As_2S_3 и золота, при чем дополняем эти растворы, напр., до 9 $см^3$. Затем смешиваем растворы красителя и соли многократным переливанием из одной пробирки в другую и обратно и считаем коагуляцию наступившей, напр., при той концентрации, когда по прошествии часа окраска заметно переходит в красно- или синефиолетовую. Когда после некоторой практики удастся уже с достаточной точностью устанавливать границы перехода, тогда можно приготовить контрольную жидкость смешением метилвиолета или азоголубой с фуксином С, при чем образцом берется раствор конгорубина, в котором уже произошел требуемый переход.

Хотя определенные этим способом абсолютные значения коагулирующей концентрации колеблются в зависимости от примененного препарата красителя, они, однако, находятся относительно друг друга приблизительно в том же положении, как и в случае неорганических зелей. Следующая таблица дает несколько примеров этому явлению ¹⁾.

Электролит	Коагулирующая концентрация в миллимолях на литр	Молярная сила коагуляции ²⁾ (в литрах)
KCl	95,9	10,4
$MgCl_2$	1,67	597,7
$AlCl_3$	0,245	4082
$\frac{1}{2} Na_2SO_4$	61,2	16,1
$MgSO_4$	0,394	2538
$\frac{1}{2} Al_2(SO_4)_3$	0,030	33333

Здесь точно так же, как и в случае золя As_2S_3 , выступает преимущественное значение для коагуляции катионов, — многовалентные катионы обычно

¹⁾ Подробнее см. Kolloidchem. Beih. 12, 94 (1920).

²⁾ Под молярной силой коагуляции следует понимать число литров данного коллоида коагулируемого одним молем электролита.

коагулируют сильнее. С другой стороны, здесь не следует также пренебрегать значением анионов: напр., сернокислые соли явственно коагулируют сильнее хлористых.

Опыт 157. Коагуляция гидрозоль гидрата окиси железа. Исходим из приготовленного по опыту 22 или продажного (положительного) золь гидрата окиси железа, который освобождаем от избыточного иона хлора путем диализа при нагревании. Теми же методами, что и в предыдущих опытах, в особенности же в опыте 153, определим значения коагулирующих концентраций растворов NaOH, KCl, CaCl₂, AlCl₃, K₂SO₄, K₃C₆H₅O₇ (лимоннокислого калия). Следующие цифры представляют собой результаты собственных опытов автора.

Золь Fe(OH)₃ по Грэму, очищенный диализом, содержит Fe₂O₃=0,506%.

A. NaOH

1,0 см ³	0,01 N NaOH	+ 9,0 см ³ H ₂ O	+ 10 см ³ золь Fe(OH) ₃	= 0,5 миллимоля
2,0	"	+ 8,0	"	= 1,0 "
4,0	"	+ 6,0	"	= 2,0 "
8,0	"	+ 2,0	"	= 4,0 "

B. KCl

0,5 см ³	2 N KCl	+ 9,5 см ³ H ₂ O	+ 10 см ³ золь Fe(OH) ₃	= 50 миллимоля
1,0	"	+ 9,0	"	= 100 "
2,0	"	+ 8,0	"	= 200 "
4,0	"	+ 6,0	"	= 400 "

C. 1/2CaCl₂

0,5 см ³	2 N CaCl ₂	+ 9,5 см ³ H ₂ O	+ 10 см ³ золь Fe(OH) ₃	= 50 миллимоля
1,0	"	+ 9,0	"	= 100 "
2,0	"	+ 8,0	"	= 200 "
4,0	"	+ 6,0	"	= 400 "

D. 1/3AlCl₃

2,0 см ³	3 N AlCl ₃	+ 8,0 см ³ H ₂ O	+ 10 см ³ золь Fe(OH) ₃	= 300 миллимоля
4,0	"	+ 6,0	"	= 600 "
8,0	"	+ 2,0	"	= 1200 "

E. K₂SO₄

1,0 см ³	0,01 мол. K ₂ SO ₄	+ 9,0 см ³ H ₂ O	+ 10 см ³ золь Fe(OH) ₃	= 0,5 миллимоля
2,0	"	+ 8,0	"	= 1,0 "
4,0	"	+ 6,0	"	= 2,0 "
8,0	"	+ 2,0	"	= 4,0 "

F. K₃C₆H₅O₇

1,0 см ³	0,01 моль K ₃ C ₆ H ₅ O ₇	+ 9,0 см ³ H ₂ O	+ 10 см ³ золь Fe(OH) ₃	= 0,25 миллимоля
2,0	"	+ 8,0	"	= 0,5 "
4,0	"	+ 6,0	"	= 1,0 "

Если сравнить эти цифры с полученными ранее для золь As₂S₃ (опыт 153), то увидим во многих отношениях противоположные результаты. Хлористый калий в обоих случаях коагулирует приблизительно при величинах концентраций одного порядка. Но в то время как в случае золь As₂S₃ величины концентраций у двузначного CaCl₂ и в особенности трехзначного AlCl₃ значительно падают, для золь Fe(OH)₃ значение коагулирующей концентрации CaCl₂ почти то же, что и KCl, а для AlCl₃, напротив, повышается. Далее, тогда как у золь As₂S₃ найденные величины K₂SO₄ и лимоннокислого калия того же порядка, что и KCl, в случае Fe(OH)₃ эти соли коагулируют при значительно меньших концентрациях. В то время как As₂S₃ сильно коагулируется FeCl₃, здесь, наоборот, NaOH особенно активен. Подводя итоги сравнению, можем сказать, что у положительного золь Fe(OH)₃ величины коагулирующих концентраций зависят главным образом от анионов, а у отрицательного As₂S₃ — главным образом катионов; наконец, конгорубин, хотя и приближается скорее к золь As₂S₃,

однако, уже позволяет заметить одновременное влияние обоих ионов коагулирующего электролита.

Подобно гидрозоль гидрата окиси железа ведет себя и гидрозоль гидрата окиси алюминия.

Опыт 158. „Неправильные ряды“ у золь мастики. Под этим названием разумеется явление, заключающееся в том, что один и тот же электролит может, в зависимости от своей концентрации, коагулировать или не коагулировать данный коллоид. Казалось бы, электролит, коагулирующий в малых концентрациях, должен тем сильнее действовать в больших концентрациях. Между тем такое заключение оказывается совершенно неправильным, в особенности для многовалентных электролитов; после коагулирующих концентраций (первая коагуляционная зона) следуют концентрации, при которых коагуляция не происходит (некоагуляционная зона), затем снова происходит (вторая коагуляционная зона) и т. д.

Приготовим золь мастики вливанием 10 см³ 5%-ного спиртового раствора мастики в 90 см³ воды. Разбавим этот концентрированный золь в 10 раз (= 0,05% мастики) и профильтруем. Отберем пипеткой по 5 см³ этого золь в ряд очень чистых пробирок. Затем отмерим в 10 см³-овой мензурке 10 см³ 1 мол. хлористого алюминия. Половину его отливаем в первую пробирку с золем мастики и хорошо взбалтываем смесь. Дополняем мензурку с раствором AlCl₃ снова до 10 см³, благодаря чему раствор разбавляется вдвое; отсюда снова отливаем 5 см³ во вторую пробирку с золем мастики и т. д. Приводим пример на следующей таблице.

Начиная с самых малых концентраций AlCl₃, по мере повышения концентрации коагулятора появляется „первая коагуляционная зона“ между 0,008 и 0,064 миллимолями. Затем приблизительно до 4 миллимолей следует зона некоагуляционная. Наконец, при более высоких концентрациях снова наступает коагуляция (вторая коагуляционная зона)¹⁾.

Коагуляция 0,05%-ного гидрозоль мастики раствором AlCl₃ варьирующей концентрации

№	Концентрация AlCl ₃ в смеси миллимолей в литре	Коагуляция через 24 часа	№	Концентрация AlCl ₃ в смеси миллимолей в литре	Коагуляция через 24 часа
1	500	Вполне коагулирован	12	0,250	Не коагулирован
2	250	"	13	0,125	"
3	125	"	14	0,064	Коагулирован
4	64	"	15	0,032	Вполне коагулирован
5	32	"	16	0,016	"
6	16	"	17	0,008	Легкое помутнение
7	8	Слабо коагулирован	18	0,004	Не коагулирован
8	4	Легкое помутнение	19	0,002	"
9	2	Не коагулирован	20	0,001	"
10	1	"	21	0,0005	"
11	0,5	"	22	0,00025	"

Проведем к теории этого замечательного явления электрофоретический эксперимент, наилучше по ультрамикроскопическому методу (стр. 74); с одной стороны, берем золь без примесей, с другой — золь + AlCl₃ из некоагуляционной зоны. Окажется, что чистый золь заряжен

¹⁾ Отметим, что при повторениях этого опыта, конечно, абсолютные значения концентраций могут сдвигаться.

отрицательно, золь же из некоагуляционной зоны положительно ¹⁾. Таким образом, прибавление золя AlCl_3 средней концентрации меняет знак заряда золя мастики. Итак при низких концентрациях AlCl_3 золь мастики ведет себя подобно отрицательному золю As_2S_3 , а при высших концентрациях подобно положительному золю гидрата окиси железа.

Опыт 159. Влияние температуры на коагуляцию конгорубина (ср. опыт 97). Прибавим к 50 см^3 0,01%-ного раствора конгорубина $5-10 \text{ см}^3$ нормального раствора KCl и разольем полученную смесь по 3 пробиркам. Одну из них ставим в смесь воды со льдом, другую оставляем стоять при комнатной температуре, третью помещаем на водяную баню 50° . Окажется, что перемена окраски быстрее всего наступает при 0° , затем при комнатной температуре, а при 50° очень не скоро, чаще всего даже вовсе не происходит.

Обратимость коагуляции суспензоеидов

Большинство электролитов коагулирует типические суспензоеиды необратимо. По большей части невозможно бывает путем вымывания электролита перевести коагель вновь в состояние золя. Однако, бывают случаи, показывающие, что необратимость коагуляции является скорее свойством не коллоида, а коагулирующего его электролита. Так, напр., азотнокислый аммоний обратимо коагулирует коллоидное серебро по С. Одену и Е. Олону (*Zeitschrift f. physik. Chem.* 82, 78, 1913), а большинство щелочных солей обратимо коагулирует серу, стоящую, правда, на границе типичных эмульсоеидов и суспензоеидов. Легче всего продемонстрировать обратимость подобных коагуляций опять-таки на конгорубине, как уже было описано в опыте 97.

Между прочим укажем, что явления пептизации путем промывания коагелей, описанные, напр., в опытах 30—34, также являются примером обратимости коагуляции суспензоеидных коллоидов электролитами.

Опыт 160. Коагуляция суспензоеидных коллоидов при диализе. Как уже упомянуто при описании явлений коллоидных растворов (стр. 17), для стойкости большинства суспензоеидов необходимо наличие определенных, обычно очень малых, количеств электролита. При уменьшении концентрации „золеобразующего“ иона ниже оптимальной, точно так же происходит коагуляция коллоида. Поэтому очень часто нельзя вести диализ слишком далеко. Особенно подходящими примерами коагуляции при длительном диализе являются: гидрозоль сернистой ртути (приготовленный из $\text{Hg}(\text{CN})_2$ по опыту 14), гидрозоль сернистой меди (приготовленный из аммиачного раствора окиси меди по опыту 146), гидрозоль сернистого кадмия (по опыту 31); из положительных зоей — в особенности золь гидрата окиси железа (по Грэмму). Подвергаем, напр., диализу по $40-50 \text{ см}^3$ этих зоей в аналитических диализаторах по опыту 54. При сравнении их с недиализированными зоеями, сохранившимися при той же температуре, в большинстве случаев уже по прошествии суток в диализаторе становится заметной коагуляция. В случае более концентрированных зоей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ часто образуются студнеобразные осадки.

Опыт 161. Коагуляция электрическим током. Почти в каждом электрофоретическом опыте при большей продолжительности его можно заметить, что коллоид, притянутый к электроду, выпадает из нем. Это явление очень наглядно обнаруживается при ультрамикроскопическом рассмотрении электрофореза. Если, напр., наблюдать электрофорез золя серебра или мастики, включая контакт на несколько минут,

¹⁾ Повидимому, положительный золь некоагуляционной зоны легко отдает свой заряд. В первые 20—30 секунд по включении тока замечается несомненное движение к стороне катода, но часто по прошествии 1—2 минут направление движения изменяется.

то довольно скоро можно заметить появление грубодисперсных, сильно светящихся хлопьев одновременно с темными, т. е. свободными от коллоида местами в поле зрения.

О коагуляции, как следствии адсорбции, см. выше опыт 146.

Б. Коагуляция эмульсоидных коллоидов

Коагуляция эмульсоидных, в особенности сольватизированных коллоидов прежде всего характеризуется значительно более высокими концентрациями коагуляторов, в частности средних солей, по сравнению со значениями концентраций коагуляции суспензоидных коллоидов. Главная причина этой разницы заключается в том, что здесь коагулирующее вещество должно не только соединить частицы в большие комплексы, но одновременно или, вернее, предварительно произвести десольватацию коллоидных частиц, т. е., хотя бы частично, отнять связанную ими дисперсионную среду.

Опыт 162. Качественная иллюстрация коагуляции суспензоидов и эмульсоидов. Нальем в две эрленмейеровских колбы, с одной стороны, 50 см³ возможно прозрачного золя As₂S₃, а с другой, 50 см³ также возможно прозрачного раствора яичного белка (напр., свежего природного продукта, в 5 раз разбавленного 0,7%-ным раствором поваренной соли, или же 2%-ного раствора сушеного альбумина в 0,7%-ном растворе поваренной соли). Если к золю As₂S₃ прибавить около 5 капель насыщенного раствора сернокислого аммония, то он сейчас же помутнеет. В растворе яичного белка подобное же добавление помутнения не вызовет. Надо взять весьма значительные количества сернокислого аммония, напр., 20—30 см³, чтобы вызвать помутнение и коагуляцию.

Способность, в особенности присущая электролитам, отнимать воду у гидратизированных частиц является специфическим свойством отдельных солей, закон которого еще неизвестен. Вторая же часть явления, а именно — агрегация и конденсация обедневших водой частиц, — зависит, по крайней мере в водной дисперсионной среде, от электрических, вернее от электрохимических, факторов. Правда, электрический заряд здесь сам по себе имеет еще меньшие значения, чем в случае суспензоидов. Так, напр., электрически нейтральные белковые золи, в роде альбумина кровяной сыворотки, коагулируют при прибавлении спирта (В. Паули).

Если рассмотреть явления коагуляции электролитами золь белков, которые по отдельности дают весьма запутанные результаты, то все же можно извлечь следующие общие заключения: имеется два класса белков, которые можно назвать изостабильными и изолабильными. Изостабильные золи характеризуются тем, что они в так называемой изоэлектрической точке, т. е. при полной электрической нейтральности, являются стойкими. К этим белкам принадлежат альбумин кровяной сыворотки и яичного белка, гемоглобин, желатина. Изолабильные белки — это те, которые в электрически нейтральном состоянии перестают быть коллоидно растворимыми и свертываются. Таковы, напр., глобулин и казеин, стойкие лишь в слабо щелочной среде¹⁾. Далее, большинство золь белков амфотерны, т. е. один и тот же золь может выступать то с положительным, то с отрицательным зарядом. Эти коллоиды поэтому приобретают гораздо легче, чем суспензоиды, определенный заряд просто при добавлении небольших количеств щелочей или кислот. В случае прибавления щелочи получаются отрицательные, а кислоты — положительные золи. Свойства таких золь с определенным зарядом приближаются в некото-

¹⁾ Свойство названных вначале золь белков соответствует из неорганических веществ, напр., золям сульфидов, в то время как золь альбумина кровяной сыворотки имеет неорганическим аналогом кремневую кислоту.

рых, хотя и не во всех случаях к свойствам суспензoidных зoлей. Абсолютные величины концентраций коагуляции первых становятся меньше, влияние разноименно заряженных ионов определеннее, коагуляция часто необратимой и т. д. В то время как у нейтрального, напр., природного альбумина в опытах коагуляции ионные ряды Гофмейстера часто выступают весьма несовершенно (в особенности ряд катионов), они вновь появляются у белковых зoлей, обладающих ясно выраженным зарядом (Р. Гёбер). При этом ряды эти получаются в прямом или обратном порядке в зависимости от того, имеем ли мы дело с основным (отрицательным) или кислым (положительным) золем.

В дальнейшем приводим лишь несколько примеров из большого количества этих явлений, теоретическая связь между которыми до сих пор лишь частично установлена. Отдельные подробности можно найти, в особенности в работах В. Паули и его учеников, у Р. Гёбера, далее у Л. Михаэлиса, докладах Гофмейстера, в *Biochem. Zeitschr.*, в архиве Пфлюгера и т. д.; полные работы по этому вопросу представляют: W. Pauli, *Kolloidchemie der Eiweisskörper* 1 o. (Dresden, 1920); H. Handovsky, *Fortschritte in der Kolloidchemie der Eiweisskörper* (Dresden, 1911); *Einführung in die Kolloidchemie f. Biologen* (Dresden, 1922); R. Höber, *Physikalische Chemie der Zelle und Gewebe* (4. Aufl, 1914); H. Bechhold, *Die Kolloide in Biologie und Medizin* (2. Aufl. 1919).

Опыт 163. Коагуляция зoля казеина кислотами и щелочами (пример изoстабильного зoля белка). Прибавляем к 100 cm^3 0,01 N раствора NaOH около 3—5 г порошка казеина (по Гаммарстену, Е. Мерку-Дармштадт, Кальбауму-Берлин и т. д.). смесь хорошо избалтываем и оставляем стоять 24 часа. „Насыщенный“ зoль казеина, освобожденный от нерастворившегося казеина путем фильтрования, дает лишь совсем слабую щелочную реакцию на фенолфталеин. Отбираем пипеткой в ряд пробирок по 2 cm^3 зoля казеина и определяем обычным способом концентрации HCl и NaOH, при которых зoль мутнеет или свертывается. Исходим, напр., из 0,01 N HCl. Оказывается, что первая коагуляция кислотой наступает при смешивании 2 cm^3 зoля казеина с [3,0 cm^3 0,01 N HCl + 5 cm^3 H_2O]. Таким образом, первая величина коагулирующей концентрации равна приблизительно 0,0025 мол. При этой концентрации достигается изoэлектрическая точка (по Михаэлису точно при концентрации ионов H^+ около $2,4 \times 10^{-5}$ г на литр), и изoлабильный зoль казеина коагулирует. При более высоких концентрациях кислот и щелочей наступает вторая коагуляция. Для HCl она наступает около 0,25 мол., т. е. приблизительно в 100 раз больше первой, а для NaOH около 5 мол. Определим обе последние величины точнее, исходя из 1 N HCl и 8 N NaOH.

Опыт 164. Коагуляция гемоглобина нейтральными солями (пример изoстабильного белкового зoля)¹⁾. Берем 2 г продажного гемоглобина (лучше всего препарата в порошке, напр., Е. Мерка, Дармштадт; в случае употребления гемоглобина „in lamellis“—его нужно сначала растереть в ступке), растворяем его в 100 cm^3 воды, при чем сначала смешиваем порошок в ступке с небольшим количеством воды, как при получении крахмального клейстера, во избежание образования комков. Еще лучше протереть гемоглобин кисточкой через тонкую

¹⁾ По опыту автора коагуляция растворов гемоглобина особенно пригодна для введения в эту важную главу коллоидной химии белков. Материал легко можно достать и притом достаточно постоянный по качеству. Он сравнительно легко дает прозрачные растворы, значительно более стойкие, чем альбумин кровяной сыворотки или яичного белка. Его можно растворять в любой концентрации, можно слегка добавлять кислот или щелочей, не вызывая коагуляции. Значения концентраций коагуляции довольно низки, так что благодаря этому избегается работа с сильно концентрированными растворами солей или даже с твердыми солями. Значения коагулирующих концентраций легко определить с большой точностью и т. д.

сито прямо над стаканом с водой; последний при этом непременно взбалтываем круговыми движениями. Раствор фильтруем. В соответствии с прежде описанными опытами отбираем пипеткой по 2 см³ его в целый ряд пробирок; в другом ряде готовим растворы солей, дополняемые до 8 см³. Сливаем вместе растворы гемоглобина и солей, как и раньше. В качестве признака наступившей коагуляции принимаем немедленное помутнение после смешивания по сравнению с контрольной пробой. Определим значения коагулирующих концентраций солей для природного, приблизительно нейтрального, а также для слабо кислого или щелочного гемоглобина. Следующие результаты собственных измерений автора дают порядок величин, которые должны получиться ¹⁾.

А. Коагуляция электролитами (практически нейтрального) гемоглобина

$K_3C_6H_5O_7$ (лимоннокислый калий), 2 N = 0,66 мол.

2 см³ гемоглоб. + [2 см³ $K_3C_6H_5O_7$ + 6 см³ H_2O] = 0,134 мол.
 „ „ + [4 „ „ + 4 „ „] = 0,267 „

K_2SO_4 , 1 N = 0,5 мол.

2 см³ гемоглоб. + [4 см³ K_2SO_4 + 4 см³ H_2O] = 0,2 мол.
 „ „ + [8 „ „ + 0 „ „] = 0,4 „

CH_3COOK (уксуснокислый калий), 2 N = 2 мол.

2 см³ гемоглоб. + [2 см³ укс. калия + 6 см³ H_2O] = 0,4 мол.
 „ „ + [4 „ „ + 4 „ „] = 0,8 „

KCl, 4 N = 4 мол. — насыщенный

2 см³ гемоглоб. + [4 см³ KCl + 4 см³ H_2O] = 1,6 мол.
 „ „ + [6 „ „ + 2 „ „] = 2,4 „
 „ „ + [8 „ „ + 0 „ „] = 3,2 „

KNO_3 , 4 N = 4 мол. — насыщенный

2 см³ гемоглоб. + 8 см³ KNO_3 = 3,2 мол. Коагулирующая концентрация > 3,2 мол.

KCNS, насыщенный — около 14 мол.; не коагулирует и т. д.

Три другие сернокислые и хлористые соли дали следующие результаты:

$(NH_4)_2SO_4$ = 0,09 мол.

Na_2SO_4 = 0,8 „

Li_2SO_4 = 2,0 „

$CaCl_2$ = 0,004 мол.

$MgCl_2$ = 0,004 „

$AlCl_3$ = > 2,4 „

Если расположить полученные цифры в порядке их величины, то для солей калия получится ряд — лимоннокислая, сернокислая, уксуснокислая, хлористая, азотнокислая, роданистая соли. Ряд катионов сернокислых солей будет: NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ . В ряду хлористых солей особенно бросается в глаза малая величина коагулирующих значений солей щелочных земель.

Б. Коагуляция щелочного (отрицательного) гемоглобина

Конечная концентрация = 0,03 N NaOH.

2 см³ гемогл. + [2 см³ насыщ. = около 4 мол. $(NH_4)_2SO_4$ + 6 см³ H_2O + 6 капель 1 N NaOH] = 0,8 мол.; тотчас коагулирует;

2 см³ гемогл. + [8 см³ насыщ. = около 8 мол. NH_4CNS + 6 капель 1 N NaOH] = около 6 мол.; не коагулирует.

В. Коагуляция кислого (положительного) гемоглобина

2 см³ гемогл. + [2 см³ мол. $(NH_4)_2SO_4$ + 6 см³ H_2O + 6 капель 1 N HCl] = 0,2 мол.; тотчас коагулирует;

2 см³ гемогл. + [2 см³ 0,2 мол. NH_4CNS + 6 см³ H_2O + 6 капель 1 N HCl] = 0,04 мол.; тотчас коагулирует;

¹⁾ Насколько автору известно, более подробных исследований коагуляции гемоглобина нейтральными солями еще не производилось, хотя это было бы чрезвычайно интересно. В вышеприведенном примере цифры, напечатанные жирным шрифтом, являются лишь приближительными.

Опыты со щелочным и кислым альбумином дают для отрицательного золя следующие значения: сернокислая соль = 0,8, роданистая > 6, а для положительного — сернокислая = 0,2, роданистая = 0,04. Значит, в первом случае сульфат действует значительно сильнее роданида, а во втором, наоборот, роданид сильнее сульфата. Это и есть уже упоминавшееся явление обращения ионных рядов Гофмейстера в зависимости от знака заряда золя [ср. отношение зольей As_2S_3 и $Fe(OH)_3$, опыты 140 и 144]. — Определим, напр., коагулирующие значения приведенного выше ряда 0,03 N солей калия в кислой и щелочной средах.

Следующая таблица представляет собою обзор найденных Ф. Гофмейстером значений коагулирующих концентраций солей натрия с растворами белка ¹⁾.

Коагулирующие значения		
С о л ь	Гемоглобин (соли K) Мол./литр	Яичный белок (соли Na) Мол./литр
Лимоннокислая	0,27	0,56
Виннокислая	—	0,78
Сернокислая	0,4	0,80
Уксуснокислая	0,8	1,69
Хлористая	2,4	3,62
Азотнокислая	> 3,2	5,42
Хлорнокислая	—	5,52
Иодистая	около 5	очень велико
Роданистая	> 14	

Если определять соответственным образом ряд катионов для щелочного и кислого гемоглобина, то при анионе SO_4 , получим следующий порядок:

щелочной Li (1 Мол.) > NH_4 (0,8) > K (0,5),
кислый Li (0,13 Мол.) — NH_4 (0,04) — K (0,025).

Таким образом, вновь обнаруживается большая чувствительность кислого золя, но ряд катионов один и тот же при данной (0,03 N) концентрации щелочи и кислоты.

При очень высоких концентрациях щелочи и кислоты коагулируют гемоглобин и без добавления нейтральных солей.

Опыт 165. „Неправильные ряды“ у (диализированного) яичного белка. Для этого опыта годится лишь белок, хорошо очищенный от глобулина и солей путем диализа. Приготовим вышеописанным приемом (2 см³ белка + 8 см³ смеси воды с солью) путем последовательного разбавления вдвое молярного раствора азотнокислого свинца следующие смеси:

2 см³ белка + 8 см³ мол. $Pb(NO_3)_2$ = 0,8 мол.
2 „ „ + [4 см³ мол. $Pb(NO_3)_2$ + 4 см³ H_2O] = 0,4 мол. и т. д.

Проба со старым препаратом дала после 2-часового стояния:

0,8	молей	↑	Сильное помутнение	6,4	миллимолей	}	Прозрачное
0,4	„			3,2	„		
0,2	„	}	Помутнение	1,6	„	}	Слабое помутнение
0,1	„			0,8	„		
0,05	„	}	Прозрачно	0,4	„	}	Слабое помутнение
0,025	„			0,2	„		
0,0125	„			0,1	„	}	Прозрачно

¹⁾ Цитировано по Р. Гёберу, *Physikal. Chemie der Zelle* (4. изд. 1914), 308.

Опыт 166. Влияние температуры на коагуляцию раствора желатины электролитами. Прибавим к 50 см³ 0,5—1%-ного раствора желатины столько насыщенного раствора сернокислого аммония, чтобы при комнатной температуре чуть появлялась слабая муть. Растворяем эту муть прибавлением нескольких капель воды. Разделяем раствор по трем пробиркам. Ставим № 1 в сушильный шкаф, № 3 — на лед, № 2 оставляем при комнатной температуре. По прошествии 24 часов окажется, что раствор при повышенной температуре остался совершенно прозрачным, при комнатной появилось легкое помутнение, а на льду — сильная муть и коагуляция. Нагреем пробирки 2 и 3; они вновь просветлеют. Или же прибавим к раствору желатины столько сернокислого аммония, чтобы через 5 минут появились грубые хлопья. При нагревании на бунзеновской горелке хлопья эти вновь растворяются, давая лишь слабо мутный раствор, выделяющий вновь крупные хлопья при охлаждении. Ср. совершенно параллельный этому опыт 159 с конгорибином.

Опыт 167. Коагуляция гидратизированного глобулина путем отнятия электролита. Как известно, яичный белок содержит наряду с альбумином, главным образом, глобулин. Последний, подобно многим суспензоидам, коллоидно растворим лишь в присутствии определенных небольших количеств электролитов, при чем дисперсии способны не только ионы Н⁺ или ОН⁻, но в особенности нейтральные соли. Приготовим следующие смеси натурального яичного белка с дистиллированной водой:

5 см ³	яичного	белка	+ 5,0	см ³ Н ₂ О
2,5 "	"	"	7,5	" "
1,25 "	"	"	8,75	" "
0,6 "	"	"	9,4	" "

Окажется, что по мере разбавления растворов увеличивается их мутность. При 10-кратном разбавлении выпадает практически весь глобулин.

Внесем несколько см³ свежего прозрачного яичного белка в аналитический диализатор в закупоренном сосуде, при чем добавим хлороформа для дезинфекции. После 1—2-дневного диализа (при достаточно частой смене воды) внутри диализатора обнаружатся хлопья глобулина. — Ср. также аналогичный опыт с землем гидрата окиси железа (опыт 160).

Опыт 168. Обратимая и необратимая коагуляция яичного белка. Коагулируем натуральный яичный белок (2 см³ белка + 8 см³ раствора соли), с одной стороны, сернокислым аммонием (около 1 мол.), с другой, насыщенным хлористым кальцием. Дадим хлопьям отстояться, после чего декантируем дистиллированной водой. Или же иначе, — отберем несколько капель мутной смеси в стакан с дистиллированной водой. В то время как осадок, выпавший от прибавления сернокислого аммония, вновь переходит в раствор, соли бария, кальция и стронция (но не магния) дают необратимую коагуляцию (В. Паули). Следовательно, и здесь аналогично коагуляции суспензоеидов обратимость или необратимость процесса менее обуславливается природой коллоида, чем природой коагулирующего вещества.

Если белку сообщить определенный заряд добавлением кислоты или щелочи, то коагуляция обычными солями щелочных металлов становится также необратимой. Повторим вышеописанный опыт с сернокислым аммонием, пользуясь слабо кислым или слабо щелочным белком; окажется, что по мере стояния коагуляция становится все труднее обратимой.

Опыт 169. Коагуляция белка спиртом. Определим значения коагулирующих концентраций этилового спирта относительно нейтрального гемоглобина [2 см³ 2%-ного гемоглобина + 8 см³ смеси воды со спиртом]. Результаты колеблются между 20 и 40 объемными процентами спирта. Проведем тот же опыт со слабо кислым (0,03 N) и слабощелочным (0,03 N) гемоглобином. Оказывается, что заряженный и в то же время

сильнее гидратизированный гемоглобин свертывается лишь при значительно высших концентрациях спирта или даже вовсе не свертывается.

Свертывание диализированного яичного белка при нагревании

Явление свертывания белков от нагревания основано на химическом изменении их (денатурация), сопровождающемся коллоиднохимическим явлением коагуляции. Главным основанием для такого воззрения служит возможность отделить химическое явление от коллоиднохимического. Дело в том, что можно при известных условиях денатурировать белок при нагревании без свертывания, при чем после охлаждения можно вызвать коагуляцию (В. Паули и Г. Гандовский).

Опыт 170. Свертывание диализированного белка + KCNS при нагревании. Прибавим к раствору яичного белка, освобожденного ¹⁾ путем диализа от глобулина и избыточных солей, столько роданистого калия, чтобы смесь содержала приблизительно 2N KCNS, и кипятим в течение нескольких минут. Раствор остается прозрачным. По охлаждении отливаем половину в аналитический диализатор, в котором часто сменяем внешнюю воду, особенно в первые часы. В большинстве случаев уже по прошествии нескольких часов в диализаторе происходит сильное помутнение, в то время как не подвергавшаяся диализу часть остается прозрачной. Вместо KCNS с тем же успехом может быть применен иодистый калий. — Таким образом, видим, что в присутствии роданистого калия денатурация произошла без коагуляции. Как только сильно диспергирующая соль удалена, сразу же наступает свертывание, подобно тому как коагулируется глобулин при диализе натурального яичного белка.

Опыт 171. Влияние электролитов на температуру свертывания диализированного яичного белка. Простейшим методом нахождения температуры свертывания является оптическое определение той температуры, при которой наступает помутнение. Но для точности этого метода существенно все, сказанное на стр. 83 по поводу определения подобных констант. Температура свертывания в особенности зависит от скорости нагревания, так же как в опытах с желатинированием; поэтому следует в настоящих опытах, как и в опыте 108, установить определенную и притом постоянную скорость нагревания. В данном случае рекомендуется большая скорость, например, „нормальная“ (1° в минуту), при чем наиболее удобно нагревать пробирки с раствором в стакане с водой. При некотором навыке удастся определение цифр с точностью по крайней мере в полградуса.

Определим температуру свертывания в присутствии нейтральных солей, например, применявшихся в опыте 153 солей калия конечной концентрации в 0,5, 0,25 и 0,125 N. Пример собственного измерения автора (цифры округлены ²⁾):

Без примеси	60°	Азотнокислый калий	65°
Лимоннокислый калий	78°	Бромистый „	62,5
Уксуснокислый „	78°	Иодистый „	60°
Хлористый „	67°	Роданистый „	60°

Оказывается, что все соли, поскольку они вообще влияют на температуру свертывания; повторяют ее (В. Паули) ³⁾. Далее, вновь выступает полный ряд Гофмейстера, при чем наибольшее повышение температуры вызывает лимоннокислая соль. Р. Гёбер ⁴⁾ нашел у видимо не-

¹⁾ С недиализированным белком, содержащим глобулин, опыт этот не удастся.

²⁾ Опыт производился над старым, сохранявшимся под слоем толуюла препаратом.

³⁾ Подобно тому, как все соли по опыту 84 уменьшают степень помутнения студней желатинны.

⁴⁾ Р. Гёбер, Hofmeisters Beiträge 11, 51 (1907).

диализированного белка при той же концентрации обратный ряд Гофмейстера, как показывают следующие цифры:

Уксуснокислый калий	62,0	Бромистый калий	66,5
Хлористый "	62,0	Иодистый "	76,5
Азотнокислый "	66,4	Роданистый "	77,2

При других концентрациях солей наблюдаются неправильности в ряду. У яичного белка при 0,15 N концентрации примесей получается даже обратный полный ряд (Р. Гёбер). При высоких концентрациях иодистых, цианистых, роданистых и т. п. солей вообще при повышении температуры свертывания не происходит.

Опыт 172. К теории осаждения эмульсоидов. Как известно, эмульсоидами называются коллоидные системы состава жидкость + жидкость. Обоснованность такого определения доказывается следующим характерным опытом (К. Спиро, В. Паули). Прибавим к горячему приблизительно 5%-ному раствору желатины порошкообразного сернокислого натрия до образования тяжелых молочнобелых хлопьев (например, 2—2,5 мол. на литр). Сосуд со смесью, например, высокая пробирка, сохраняется в вертикальном положении в сушильном шкафу или на водяной бане по возможности в продолжение 24 часов при температуре около 35—50°. Коагулированная желатина отстаивается на дне, но, благодаря высокому содержанию соды при указанных температурах, она образует совершенно однородный желтоватый слой, часто почти прозрачный, по крайней мере по краям. При наклонениях сосуда ясно видно, что полученный „осадок“— жидкость. Таким образом, при описанных условиях полученный коагель является жидким.

Еще легче получить жидкий коагель, если коагулировать 1—2%-ный раствор желатины 0,5 N сульфосалициловой кислотой и затем оставить его стоять минут 30 при 35—40°. Осадок, смотря по количеству коагеля, отстаивается на дне в виде капель или же стекается в однородный слой.

Так как не подлежит сомнению, что действие нейтральных солей отчасти заключается в дегидратации коллоидных частиц, то из этого опыта ясно вытекает, что дисперсная фаза этих коллоидов в некотором состоянии должна быть еще богаче водой, т. е., что она имеет характер жидких капель.

В. Взаимное влияние коллоидных растворов

1. Взаимная коагуляция двух коллоидов

По правилу Гарди взаимная коагуляция двух веществ, из которых одно является коллоидом, имеет место, главным образом, в случае разноименно заряженных частиц, независимо от того, является ли другое вещество грубодисперсным, также коллоидным или молекулярным. Таким образом, можно смешением двух противоположно заряженных коллоидов вызвать их одновременную коагуляцию. Характерно для такого рода коагуляции то, что она бывает естественной и полной лишь при вполне определенных средних относительных количествах составных частей, иногда даже в очень узких границах. Действительно, часто при практическом выполнении этих опытов приходится долго искать, пока не будет найден оптимум коагуляции, при котором стоящая над осадком жидкость совершенно обесцветится. Приготовим, например, 12 смесей ночной голубой и красного конго в произвольных, но известных отношениях. По опыту автора среди этих смесей практически никогда не встречается коагулирующей. Для определения оптимума коагуляции нужно действовать более систематично.

Подобная взаимная коагуляция коллоидов, конечно, может рассматриваться, как взаимная адсорбция. Получающиеся при этом осадки

представляют собой особенно важный класс адсорбционных соединений. Они отличаются от осадков в обыкновенных химических реакциях тем, что их составные части соединяются в стехиометрическом соотношении только в исключительных случаях (см. также опыты 178 и 179).

Опыт 173. Взаимная коагуляция золь сернистого мышьяка и гидрата окиси железа. Исходим лучше всего из золя As_2S_3 , полученного из 0,5%-ного As_2O_3 , каким пользовались в опыте 153 при определении коагулирующих концентраций. Золь гидрата окиси железа берем диализованным по Грэму. Для этой смеси золь сравнительно легко определить оптимум коагуляции. Следующая таблица представляет результат собственных измерений автора (промежуток времени—24 часа).

Золь As_2S_3 ; содержание 0,5% (в пересчете на As_2O_3);
Золь $Fe(OH)_3$; содержание 0,506% (в пересчете на Fe_2O_3).

1 см ³ As_2S_3	+ 9 см ³ $Fe(OH)_3$	совсем светло-коричневый
2,5 "	+ 7,5 "	слабо мутный
5,0 "	+ 5,0 "	мутный
7,5 "	+ 2,5 "	осадок, сверху мутная коричневая жидкость
9,0 "	+ 1,0 "	вполне коагулирован, сверху прозрачная, совершенно бесцветная жидкость
9,5 "	+ 10 капель "	осадок, сверху мутная, желтая жидкость
10 "	+ 5 "	осадок, сверху мутноватая, желтая жидкость
10 "	+ 2 "	тонкий осадок
10 "	+ 1 "	прозрачный желтый раствор.

Опыт 174. Взаимная коагуляция красного конго ¹⁾ и ночной голубой (Бэкстон и Тиг). Приготовим следующие четыре раствора красного конго и 8 растворов ночной голубой, при чем целесообразно исходить из 0,1%-ных растворов:

красное конго: 0,0125; 0,0100; 0,0033; 0,0063%
 ночная голубая: 0,0333; 0,0250; 0,0200; 0,0167%
 0,0125; 0,0100; 0,0083; 0,0063%.

Прибавляем к каждому 5 см³ красного конго по 5 см³ ночной голубой по следующей схеме:

Красное конго	Н о ч н а я г о л у б а я					
0,0125	0,0333	0,0250	0,0200	0,0167	0,125	
100	0,0250	0,0200	0,0167	0,0125	0,100	
83	0,0200	0,0167	0,0125	0,0100	0,083	
63	0,09167	0,1250	0,0100	0,0083	0,063	

В одном из собственных опытов автора получилась полная коагуляция с совершенно бесцветной жидкостью над осадком в двух смесях, напечатанных жирным шрифтом. Соотношения при максимальной коагуляции могут сдвигаться в зависимости от взятых препаратов и содержания в них солей.

Бэкстон и Тиг особенно рекомендуют для этого опыта комбинацию красителей: зеленый янус и ночной голубой.

Опыт 175. Взаимное титрование двух красителей (Л. Пеле-Жоливе). Предыдущий опыт можно выполнить в несколько

¹⁾ Не смешивать с конгорубином.

измененном виде и притом значительно скорее, применяя „капельный метод“. Дело в том, что если поместить каплю смеси обоих красителей в состоянии неполной коагуляции на фильтровальную бумагу, то находящийся в избытке краситель обнаружится в окраске „зеркала“, т. е. сильно окрашенного внутреннего кружка. Например, если в избытке конго, то зеркало или его край будет красным; при избытке ночной голубой — синим. Таким образом можно титровать по капельному методу два взаимно коагулирующих красителя, как это и было выполнено Л. Пеле-Жоливе и Гарути; см. L. Pelet - Jolivet. Die Theorie des Färbeprozesses (Дрезден, 1910), стр. 49. Следующие примеры собственных измерений автора могут служить для ориентировки.

5 см³ 0,01%-ного красного конго титровано 0,033%-ной ночной голубой

3,0 см ³ ночной голубой	красное зеркало
5,0 „ „ „	тоже, но слабое
6,0 „ „ „	тоже, еще слабее
6,2 „ „ „	безразличное зеркало
6,5 „ „ „	слабо синее зеркало
7,0 „ „ „	явственное синее зеркало.

В этом примере отношение количеств 6,2 части ночной голубой на 5 частей конго = 1,24. При титровании 5 см³ 0,0063%-ного красного конго 0,33%-ной ночной голубой получилось отношение 61 части ночной голубой на 50 частей красного конго — 1,22. В большом количестве подобных опытов, выполненных в лабораторной практике (5 см³ 0,01%-ного красного конго, титрованного 0,01%-ной ночной голубой, в фарфоровой чашке со стеклянной палочкой), всегда получалось отношение взятых количеств от 1,2 до 1,3; при титровании более разбавленных растворов — около 2,0. Таким образом, весовые количества, соединяющиеся при этой взаимной адсорбции, не оказываются независимыми от концентрации, как при обычном образовании солей.

Особенно удобной парой красителей являются также метиленовая синь и кристаллинсо.

II. Защитные коллоиды

Небольшие количества сольватизированных эмульсоидов могут, как нашел еще М. Фарадей, сообщить суспензoidalным коллоидам значительно большую стойкость относительно электролитов. На действие таких „защитных коллоидов“ указывалось еще при описании получения коллоидных растворов ¹⁾. Это явление основано не на увеличении вязкости дисперсионной среды, так как часто достаточно бывает минимальных количеств защитного коллоида. Имеющийся материал скорее указывает на то, что во многих случаях имеет место соединение суспензoidalных и эмульсоидных частиц, дающее в результате распространение стойкости защитных коллоидов на весь комплекс. Обволакиваются ли суспензoidalные частицы богатыми жидкостью каплями защитного коллоида, или же последний таким же способом „улавливает“ прибавляемый электролит, — еще не установлено.

Подобными защитными коллоидами являются, например, желатина, рыбий клей, альбумин, казеин, гемоглобин, трагант, далес кислые и основные продукты распада белка, лизальбиновая и протальбиновая кислоты, танин и т. д.; из неорганических коллоидов — в особенности свежеприготовленная оловянная кислота. Подробности об органических защитных коллоидах можно найти в работах А. Гутбира и его учеников в *Kolloid-Zeitschrift* 1916 — 1922.

Опыт 176. „Числа золота“ (Р. Зигмонди). Исходим из чувстви-

¹⁾ См. для демонстраций опыты 45 и 46.

тельного к электролитам красного золя золота, например, золь, приготовленного по опыту 3 при помощи спирта. По рецепту Р. Зигмонди (Kolloidchemie, 2 изд. 1918 г., стр. 174, далее Zeitschr. f. analyt. Chem. 40, 697, 1901) помещаем в ряд маленьких стаканчиков 0,01, 0,1, 1,0 и т. д. см³ испытуемого раствора защитного коллоида и по 1 см³ красного чувствительного золя золота. Через 3 минуты вливаем при взбалтывании в каждый стакан по 1 см³ 10%-ного раствора поваренной соли. Путем систематического сужения границ устанавливаем, какого минимального количества защитного коллоида достаточно для предотвращения перехода окраски в синюю. Эти цифры, выражаемые по Р. Зигмонди в миллиграммах защитного коллоида, или, пожалуй, что более целесообразно, в процентах, называются „числами золота“. Они равны в возрастающем порядке:

желатина	0,00005—0,0001 %
оксигемоглобин	0,0003—0,0007 %
казеинат натрия	0,0001 %
альбумин	0,001—0,002 %
крахмал	около 0,25 %.

Числа эти могут дать полуколичественное представление о защитном действии эмульсионных коллоидов. Их следует рассматривать только, как относительные, но не абсолютные цифровые константы, так как их величина заметно меняется не только в зависимости от свойств золя золота (степень дисперсности, концентрация, способ приготовления и т. д.), но также от коллоидно-химических свойств защитного коллоида. Подобным же образом определим „числа серебра“, при чем исходим из приготовленного по опыту 10 коричневокрасного золя его и избираем признаком перемену цвета в серофиолетовый. Или же определим „числа As₂S₃“, принимая за точку перехода появление помутнения непосредственно после перемешивания.

Опыт 177. „Числа конгорубина“. Особенно хорошо пригоден для полуколичественного исследования защитного действия коллоидов конгорубин, который, таким образом, и в этом отношении может быть употреблен, как „замена золота“. Исходим из 0,1%-ного раствора красителя, отбираем пипеткой по 1 см³ в ряд пробирок (или стаканчиков), прибавляем различные количества защитного коллоида, дополняем водой до 5 см³ и, наконец, добавляем к каждой смеси по 5 см³ 0,5 раствора KCl. Определим концентрацию защитного коллоида, при которой, например, по прошествии 10 минут можно установить явственную разницу с контрольным раствором без KCl (той же степени разбавления). Найдем следующие цифры:

казеинат натрия	0,004 %
гемоглобин	0,008 %
альбумин	0,020 %
желатина	0,025 %
растворимый крахмал	около 0,1 %
крахмал	0,2 %

Опыт 178. Кассиев пурпур. Прибавим к разбавленному, например, 0,05%-ному раствору хлорного золота несколько кубических сантиметров сильно разбавленного, например, 0,01%-ного раствора хлористого олова (SnCl₂ + 2H₂O). Образуется золь коричневатого до пурпурно-красного цвета, коагулирующийся при добавлении какой-либо нейтральной соли. Этот так называемый „кассиев пурпур“ представляет собой смесь или „адсорбционное соединение“ коллоидного золота и коллоидной оловянной кислоты, как это предполагал еще М. Фарадей. Добавление к подобно приготовленному золю золота с таннином (опыт 2) хлористого олова влияет в двух отношениях: оно путем восстановления вызывает образование коллоидного золота и в то же время, благодаря глубокому гидролизу при большом разбавлении, образует коллоидную оловянную кислоту, служащую защитным коллоидом.

Правильность этих заключений подтверждается тем обстоятельством, что, как показал Р. Зигмонди, приготовленная не одновременно, а последовательно, смесь коллоидного золота и оловянной кислоты вполне подобна кассиеву пурпуру. Прибавим к красному золю золота, напр., 10—20 объемных процентов приготовленного по опыту 39 (из хлористого олова) золя оловянной кислоты и, напр., KCl , $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$. В противоположность исследуемой параллельно пробе чистого золя золота, смесь золота с оловянной кислотой не меняет своей окраски на синефиолетовую. Эта смесь скорее обладает коллоидными свойствами золя оловянной кислоты, так как выделяет грубые (а не тонкие) красные хлопья. — Следует отметить, что старые препараты оловянной кислоты иногда обладают лишь малыми защитными свойствами.

Коллоидное серебро и платина дают с оловянной кислотой подобные же адсорбционные соединения.

Опыт 179. Рубиновый пурпур. Еще лучше удается защитное действие оловянной кислоты не с золем золота, а с конгорубином. К 10 $см^3$ свежеприготовленного 0,01%-ного раствора конгорубина в дистиллированной воде, свободной от углекислоты, прибавим около 2—3 $см^3$ золя оловянной кислоты, полученного по опыту 39 ¹⁾. К контрольной пробе добавляем столько же воды. В то время как прибавление нескольких капель 0,01N серноокислого аммония к контрольной пробе вызывает в течение немногих секунд перемену цвета на темносиний до фиолетового, золь, защищенный оловянной кислотой, остается красным. Нетрудно также приготовить смеси, остающиеся красными даже при большом избытке соли и при стоянии в течение многих часов. Однако, и здесь постепенно выпадает красный осадок, аналог кассиева пурпура, который может быть назван „рубиновым пурпуром“.

Г. Пептизация и диссолюция

Процесс, обратный коагуляции, т. е. переход грубодисперсного осадка снова в коллоидное состояние, называется, как уже было упомянуто в главе I, пептизацией. В простейших случаях, когда осадок растворяется самопроизвольно при обратном изменении коагулирующих условий, например, при разбавлении или промывании, говорят также об обратимой (коллоидной) растворимости. Об этом уже говорилось подробнее на стр. 18. Для явлений пептизации, в более узком смысле слова, заключающихся обычно в обработке осадков растворами электролитов, уже давался ряд примеров в главе I, опыты 30—39.

Опыт 180. Явления пептизации. Коагулируем при помощи лимоннокислого калия приготовленный по Грэму гидрозоль гидрата окиси железа, при чем сразу готовим себе целую серию различных концентраций для нахождения оптимума коагуляции ²⁾. Если теперь декантировать или промыть полученный коагель (лучше всего на центрифуге) и прибавить к нему весьма небольшое количество аммиака, то он легко вновь переходит в коллоидный раствор (В. Б. Гарди).

Коагулируем достаточно большое количество золя серебра азотно-кислым аммонием и промываем, как выше сказано. Если взмутить его в дистиллированной воде, к которой также прибавлены следы аммиака, то обычно растворяется, правда, лишь часть его, но все же достаточная, чтобы получилась желтовато-коричневая прозрачная стойкая жидкость. Таким же образом промываем кассиев пурпур, полученный, например, при осаждении хлористым калием и взбалтыванием его в воде. При добавлении небольшого количества аммиака он снова полностью коллоидно растворяется.

¹⁾ Нужное количество прибавляемой кислоты варьирует, конечно, в зависимости от ее концентрации, но оно легко может быть установлено опытом.

²⁾ Коагуляция золя $Fe(OH)_3$ лимоннокислым калием дает „неправильный ряд“.

Этот же опыт удастся и с рубиновым пурпуром.

Вещества в коллоидном состоянии при действии соответствующих химических реактивов, конечно, так же разлагаются, как если бы они вступали в реакцию в еще более грубодисперсном состоянии. По крайней мере, теоретически нет причин, почему бы коллоидное серебро не растворилось азотной кислотой так же, как серебро в металлическом состоянии.

Такое химическое изменение коллоидных фаз, приводящее к молекулярнодисперсным, может быть названо диссолюцией. Практически оказывается, что явления диссолюции далеко не всегда протекают просто; часто на них сказывается влияние особенностей коллоидного состояния.

Опыт 181. Диссолюция красного золя золота при помощи цианистого калия (К. Пааль). Прибавим к золю золота несколько капель 2 N раствора цианистого калия. При слабом нагревании золь обесцвечивается немедленно, а при комнатной температуре в продолжение 5 минут.

Этот опыт представляет собой наглядный пример повышенной реакционной скорости коллоидных систем соответственно так называемому закону Венцеля в применении к дисперсным системам. Ибо, если оставить кусок золота порядочной величины в соприкосновении с KCN, то только через некоторое время небольшое количество его перейдет в раствор.

Опыт 182. Отношение золь серебра к азотной кислоте. Прибавим к достаточно концентрированному коричневокрасному золю серебра несколько капель азотной кислоты. Золь меняет свой цвет на серофиолетовый или черный и коагулируется. Затем, после продолжительного взбалтывания и стояния, он постепенно растворяется.

Опыт 183. Коагуляция и диссолюция золь бромистого серебра при помощи аммиака (по Р. Ауэрбаху). Приготовим свежий золь бромистого серебра следующим образом: к 80 см³ дистиллированной воды прибавляем 12 см³ 0,1N раствора KBr и затем 8 см³ 0,1N AgNO₃ (непременно в указанном порядке!). Разливаем полученную окись в четыре пробирки, по 10 см³ в каждую, и затем добавляем:

в пробирку	1	:	10 см ³	дистиллированной воды
"	2	:	2,5 "	2 N аммиака, 7,5 см ³ дистилл. воды
"	3	:	10 "	"
"	4	:	10 "	4 N " или еще более крепкого.

Все пробирки сразу после добавления примесей взбалтываем. Пробирка 1 служит для сравнения. Во 2-ой немедленно после прибавки наступает усиление помутнения, в 3-ей сначала усиленное помутнение, затем проявление, т. е. диссолюция, наконец, в пробирке 4 — сразу же растворение.

Вопрос, происходит ли при добавлении к золю диссолювирующего электролита сначала коагуляция или сразу же немедленное растворение, — очевидно, находит ответ при сравнении скоростей обоих явлений. У золя серебра скорость коагуляции больше скорости диссолюции. Если же, например, прибавить к золю As₂S₃ — NaOH или к (положительному) золю Fe(OH)₃ немного HCl, то диссолюция происходит так быстро, что не удастся наблюдать предшествующей ей коагуляции, теоретически далеко не являющейся невозможной. В самом деле, при добавлении HCl большей концентрации к золю Fe(OH)₃ сначала тоже наступает коагуляция. Наконец, опыт с бромистым серебром иллюстрирует собой все три возможности.

IX. Продажные коллоиды и прочий материал для демонстраций

В продаже имеется много коллоидов, при том как „природных“, так и приготовленных фабричным путем. Сольватизированные эмульсии

обычно продаются в виде твердых гелей, которые могут быть растворены. Ими можно пользоваться для демонстрации и для коллоиднохимических опытов как в этом состоянии, так и в диспергированной форме, растворив их в подходящей дисперсионной среде. Суспензионные коллоиды точно также изготавлиются и продаются в твердом виде, но они тогда снабжаются защитными коллоидами. Некоторые золи, в особенности полученные электрическими методами, можно также достать в растворенном виде. Из большого числа продажных коллоидных препаратов назовем следующие.

А. Неорганические продажные коллоиды

Коллоидные металлы ¹⁾

Золото

1. *Aurum colloidalе „Heyden“* („коллаурин“); темнокрасные блестящие пластинки. Цвет раствора чернометаллический с красноватым оттенком, в проходящем свете — пурпуровокрасный. Содержание Au около 75%.

2. Электроколлоидный раствор золота, *Solutio Auri electrocolloidalis „Heyden“*. „Аурофермент“. Цвет раствора в отраженном свете красноваточерный; в проходящем свете — фиолетовокрасный. Содержание Au около 0,03%.

3. Коллоидный раствор золота, *Solutio colloidalis „Heyden“* (раствор Зигмонди). Цвет раствора в отраженном свете темнокрасный; в проходящем свете — пурпуровокрасный (реактив на спинномозговую жидкость). Содержание Au около 0,005%.

Платина, палладий

1. *Platinum colloidalе „Heyden“*; черные, блестящие пластинки. Цвет раствора в отраженном свете совершенно черный; в проходящем свете — темнокоричневый. Содержание Pt около 60%.

2. Электроколлоидный раствор платины, *Solutio Platini electrocolloidalis „Heyden“*. Цвет раствора в отраженном свете — черный; в проходящем свете — темнокоричневый. Содержание Pt около 0,04%.

3. Электроколлоидный раствор палладия, *Solutio Palladii electrocolloidalis „Heyden“*. Цвет раствора — зеленоватокоричневый. Содержание Pd в растворе около 0,08%.

Серебро

В первую очередь называем препараты фирмы фон Гейден, Дрезден-Радебейль.

1. Колларгол, *Argentum colloidalе „Heyden“*; пластинки с металлическим блеском с зеленоватоголубым отливом. Цвет раствора в отраженном свете — чернокоричневый; в проходящем свете — темнокоричневый. Содержание Ag 75%.

2. Электроколларгол, *Solutio Argenti electrocolloidalis „Heyden“*. Цвет раствора в отраженном свете — чернокоричневый; в проходящем свете — темнокоричневый. Содержание Ag 0,06%.

3. Электроколларгол, концентрированный в десять раз, *Solutio Argenti electrocolloidalis concentr. „Heyden“*. Цвет раствора в отраженном свете совершенно черный; в проходящем свете — чернокоричневый. Содержание Ag 0,6%.

¹⁾ Перечисляем металлы приблизительно в порядке их напряжения; менее благородные металлы в водном растворе несомненно дают, кроме элементарного металла, также продукты его окисления. Приготовление коллоидных металлов является специальностью фирмы фон Гейдена (Дрезден-Радебейль), изготавливающей по заказу и другие препараты.

4. Скиапан, *Solutio Argenti colloidalis concentr. „Heyden“*. 10%-ный стойкий стерильный раствор 90%-ного коллоидного серебра. Применяется в рентгенодиагностике, особенно пизелографии. Содержание Ag около 9%.
Далее здесь еще следует назвать *Choleval* фирмы Е. Мерка в Дармштадте: коллоидное серебро с галленовокислыми солями в качестве защитного коллоида.

Ртуть

1. *Hydrargyrum colloidalе „Heyden“* („Гирголь“). Тяжелые серочерные куски с металлически блестящей поверхностью. Цвет раствора: в отраженном свете серочерный; в проходящем свете — темнокоричневый. Содержание Hg около 75%.

2. Твердая электроколлоидная ртуть, *Hydrargyrum electocolloidalе „Heyden“* („Гиргофермент“). Серочерные, блестящие, тяжелые куски. Цвет раствора в отраженном свете серый; в проходящем свете серокоричневый. Содержание Hg около 55%.

3. Электроколлоидный раствор ртути, *Solutio Hydrargyri electocolloidalis „Heyden“* (Гиргофермент, жидкий). Цвет раствора в отраженном свете — серый; в проходящем свете — коричневый. Содержание Hg около 0,09%.

Медь

Электроколлоидная медь, *Solutio cupri electocolloidalis „Heyden“*. Цвет раствора в отраженном свете — черный; в проходящем свете — темнокраснокоричневый. Содержание Cu около 0,22%.

Мышьяк

Arsenium colloidalе „Heyden“. Синеваточерные блестящие пластинки. Цвет раствора в отраженном свете краснокоричневосерый; в проходящем свете — темнокраснокоричневый. Содержание As около 33%.

Сурьма

Stibium colloidalе „Heyden“. Черные, блестящие пластинки. Цвет раствора в отраженном свете — черносерый; в проходящем свете — темнокраснокоричневый. Содержание Sb около 20%.

Ванадий

Электроколлоидный раствор ванадия, *Solutio Vanadii colloidalis „Heyden“*. Цвет раствора в отраженном свете серочерный; в проходящем свете — зеленоватосерый. Содержание V около 0,07%.

Олово

Электроколлоидный раствор олова, *Solutio Stanni electocolloidalis „Heyden“*. Цвет раствора в отраженном свете серочерный; в проходящем свете — серокоричневый. Содержание Sn около 0,3%.

Титан

Электроколлоидный раствор титана, *Solutio Titani electocolloidalis „Heyden“*. Цвет раствора в отраженном свете серозеленый; в проходящем свете — коричневозеленый. Содержание Ti около 0,6%.

Свинец

Электроколлоидный раствор свинца, *Solutio Plumbi electocolloidalis „Heyden“*. Цвет раствора в отраженном свете серочерный; в проходящем свете — темнокоричневый. Содержание Pb около 0,11%.

Никкель

Электроколлоидный раствор никкеля, *Solutio Nicoli electro-*

colloidalis „Heyden“. Цвет раствора в отраженном свете черный; в проходящем свете — темнокоричневый. Содержание Ni около 0,05%.

Кобальт

Электроколлоидный раствор кобальта, *Solutio Cobalti electrocolloidalis* „Heyden“. Цвет раствора в отраженном свете чернокоричневый; в проходящем свете — темнокоричневый. Содержание Co около 0,03%.

Кадмий

Solutio Cadmii electrocolloidalis „Heyden“. Цвет раствора в отраженном свете серый; в проходящем свете — темнокоричневый. Содержание Cd около 0,03%.

Железо ¹⁾

1. *Ferrum colloidalе* „Heyden“; темнокрасные пластинки или красный порошок. Цвет раствора красный. Содержание Fe около 12—13%.

2. Электроферрол. *Solutio ferri electrocolloidalis* „Heyden“. Цвет раствора в отраженном свете черный; в проходящем свете — темнокраснокоричневый. Содержание Fe около 0,5%.

Хром

Электроколлоидный раствор хрома, *Solutio Chromi colloidalis* „Heyden“. Цвет раствора в отраженном свете красноватосерый; в проходящем свете — темнокраснокоричневый.

Марганец

Manganum colloidalе „Heyden“; черные блестящие пластинки или серый порошок. Цвет раствора в проходящем свете темнокраснокоричневый; в отраженном свете — серочерный. Содержание Mn около 12%.

Молибден

Электроколлоидный раствор молибдена, *Solutio Molybdaeni electrocolloidalis* „Heyden“. Цвет раствора в отраженном свете чернокоричневый; в проходящем свете — красноватокоричневый. Содержание Mo около 0,04%.

Вольфрам

Электроколлоидный раствор вольфрама, *Solutio Wolfami electrocolloidalis* „Heyden“. Цвет раствора в отраженном свете черный; в проходящем свете — темнокраснокоричневый. Содержание Wо около 0,033%.

Уран

Электроколлоидный раствор урана, *Solutio Urani electrocolloidalis* „Heyden“. Цвет раствора в отраженном свете серочерный; в проходящем свете — темнокоричневый. Содержание U около 0,1%.

Другие элементы

Сера

1. Сульфидаль, *Sulfur colloidalе* „Heyden“; серобелый порошок. Цвет раствора в отраженном свете молочнозеленый; в проходящем свете — голубоватый. Содержание S около 75%.

2. Коллоидная сера для инъекции, *Sulfur colloidalе* „Heyden“ *pro injectione*; серобелые пластинки. Цвет раствора в отраженном

¹⁾ См. примечание ¹⁾ на стр. 156.

свете молочнобелый; в проходящем свете — красноватосиний. Содержание S около 6%.

Селен

1. *Selenium colloidalе „Heyden“*; темнокраснокоричневые тяжелые пластинки. Цвет раствора в отраженном свете мутный кирпично-красный; в проходящем свете — кровавокрасный. Содержание Se около 52%.

1. Электроколлоидный раствор селена „Heyden“, *Solutio selenii electrocolloidalis „Heyden“*. Цвет раствора в отраженном свете кирпичнокрасный; в проходящем свете — кровавокрасный. Содержание Se около 0,01%.

Углерод

Коллоидный графит, напр., графит Эксона „aquadag“ с таннином в качестве защитного коллоида; более грубодисперсная форма „гредаг“. Далее, немецкие коллоидные или, во всяком случае, высокодисперсные препараты графита, напр., „коллаг“ фирмы де-Гаен, Зельце у Ганновера; коллоидный графит продается также в растворе в минеральном масле в качестве дисперсионной среды (ойльдаг). Затем „электроколлоидный углерод“ (*Sol. carbonis electrocolloidalis*) фирмы фон-Гейдена, Дрезден-Радебейль, чернокоричневая жидкость.

Коллоидные соединения

Сернистая ртуть

Hydrargyrum sulfuratum colloidalе „Heyden“; блестящие пластинки. Цвет раствора в отраженном свете черный; в проходящем свете — коричневочерный. Содержание HgS около 65%.

Сернистая сурьма

Stibium sulfuratum colloidalе „Heyden“; блестящие пластинки с краснокоричневыми до серозеленых переливами. Цвет раствора в отраженном свете зеленый и красный; в проходящем свете — кровавокрасный. Содержание Sb_2S_3 около 75—77%.

Трехсернистый мышьяк

Auripigmentum colloidalе „Heyden“; желтокоричневые пластинки. Цвет раствора: в отраженном свете — светложелтый; в проходящем свете — темножелтый. Содержание As_2S_3 около 6,6%.

Сернистое серебро

Argentum sulfuratum colloidalе „Heyden“; черножелтые пластинки. Цвет раствора в отраженном свете серочерный; в проходящем свете — коричневочерный. Содержание Ag_2S около 35%.

Сернистый цинк

Zincum sulfuratum colloidalе „Heyden“; коричневые блестящие пластинки. Цвет раствора в отраженном свете желтоватосерый в проходящем свете — коричневожелтый. Содержание ZnS около 20%.

Хлористое серебро

Argentum chloratum colloidalе „Heyden“; серобелые блестящие пластинки. Цвет раствора в отраженном свете молочнобелый; в проходящем свете — коричневатый. Содержание $AgCl$ около 77%.

Бромистое серебро

Argentum bromatum colloidalе „Heyden“; желтоватые блестящие пластинки. Цвет раствора в отраженном свете желтоватосерый;

в проходящем свете — красноватокоричневый. Содержание AgBr около 87%.

Иодистое серебро

Иодколларгол, *Argentum iodatum colloidalе* „Heyden“; желтые пластинки. Цвет раствора в отраженном свете желтомолочный; в проходящем свете — красноватожелтый. Содержание Ag около 31,7%, I — 37,3%.

Хлористая ртуть (каломель)

Hydrargyrum chloratum colloidalе „Heyden“ („каломель“); серожелтый порошок. Цвет раствора в отраженном свете молочносерый; в проходящем свете — коричневатый. Содержание Hg_2J_2 около 75%.

Бромистая ртуть

Hydrargyrum bromatum colloidalе „Heyden“; желтокоричневые пластинки. Цвет раствора в отраженном свете молочносерый; в проходящем свете — коричневатожелтый. Содержание Hg_2Br_2 около 80%.

Иодистая ртуть

Hydrargyrum iodatum colloidalе „Heyden“; желтоватокоричневые пластинки. Цвет раствора в отраженном свете интенсивно желтый; в проходящем свете — оранжевожелтый. Содержание Hg_2J_2 около 87 — 88%.

Иодное железо

Solutio Ferri iodati electrocolloidalis „Heyden“; цвет раствора в отраженном свете черный; в проходящем свете — темнокрасно-коричневый. Содержание Fe_2J_6 около 0,5%.

Хромовокислосеребро

Argentum chromicum colloidalе „Heyden“; красноваточерные блестящие пластинки. Цвет раствора кирпичнокрасный. Содержание $Ag_2Cr_2O_7$ около 70%.

Хромовокислая ртуть

Hydrargyrum chromicum colloidalе „Heyden“; черные пластинки со слабым блеском. Цвет раствора в отраженном свете серо-зеленый; в проходящем свете — коричневый. Содержание Hg_2CrO около 64%.

Мышьяковистокислосеребро

Ferrum arsenicosum colloidalе „Heyden“; рубиновокрасные блестящие пластинки. Цвет раствора в отраженном свете красный; в проходящем свете — оранжевокрасный. Содержание Fe_2O_3 около 30,6%, As_2O_3 около 35 — 39%.

Салициловокислая ртуть

Hydrargyrum salicylicum colloidalе „Heyden“; серожелтые блестящие пластинки. Цвет раствора серый. Содержание салициловой кислоты около 60%.

Гидрат окиси железа

Фармацевтическое *Ferrum oxydatum dialysatum (simplex* — около 5, *duplex* — около 10%), по большей части содержащее еще значительное количество Cl¹. Особенно пригодный для медицинских целей препарат: *Solutio Ferri hydr. oxydati colloidalis* „Heyden“. Цвет раствора в отраженном свете красночерный; в проходящем свете — красный. Содержание Fe_2O_3 около 0,55%.

Гидрат окиси алюминия

Solutio Aluminiumi hydr. oxyd. colloidalis „Heyden“; цвет раствора водянистомутный до голубоватого. Содержание Al_2O_3 около 1%. Особенно интересный гель гидрата глинозема представляет собой так называемый „древовидный глинозем“ по Г. Вислиценусу (Е. Мерк, Дармштадт).

Кремневая кислота

Очень чистую, нейтральную по отношению к лакмусу кремнекислоту можно получить у Электро-Осмотического (граф Шверин) Общества, Берлин SW68, например, в виде 2,6%-ного прозрачного как стекло раствора („токсорбен“), далее в виде геля („осмозиль“); последний препарат даже в холодной дистиллированной воде растворяется в значительной мере. Другой препарат: *Solutio Silicii oxydati colloidalis „Heyden“*. Цвет раствора: водянистопрозрачная жидкость. Содержание SiO_2 — около 2%.

Окись цинка

Solutio Zincii oxydati electrocolloidalis „Heyden“. Цвет раствора в отраженном свете серожелтый; в проходящем свете — коричневожелтый. Содержание ZnO около 0,06%.

Перекись марганца

1. *Manganum peroxydatum colloidalis „Heyden“*; черные блестящие пластинки. Цвет раствора в отраженном свете темнокоричневый; в проходящем свете — черный. Содержание MnO_2 около 40%.

2. *Solutio Manganii peroxydati colloidalis „Heyden“*. Цвет раствора: в отраженном свете черный; в проходящем свете — темнокрасно-коричневый. Приблизительно 2%-ный раствор 50%-ного коллоидного MnO_2 .

Далее отметим технические препараты вроде берлинской лазури, железной и хромовой охры и т. д.

Неорганические коллоиды в твердой дисперсионной среде

В первую очередь назовем здесь стекла, окрашенные коллоидными металлами или металлическими соединениями.

Золото-рубиновое стекло. Встречаются почти бесцветные стекла, в которых золото, напр., нельзя обнаружить ультрамикроскопическим путем; следовательно, оно находится в них в молекулярном состоянии; далее известные красные до фиолетовых рубины; наконец, особенно интересные испорченные куски, в проходящем свете синие, в отраженном желтокоричневые и сильно мутные; золото в них уже коагулировано.

Медное стекло. По Р. Зигмонди (*Kolloidchemie*, 2 изд., стр. 199). Окраска зависит от металлической меди в коллоидном состоянии.

Серебряное стекло (авентурин). Бывают стекла желтого, красного, фиолетового, зеленоватого и т. д. цветов, соответственно возрастающей мутности и возрастающей величине частиц коллоидного серебра.

Селеновое стекло. Желтого, красного, фиолетового и т. д. цветов, соответственно содержанию и величине частиц коллоидного элемента.

В других окрашенных стеклах точно также содержатся коллоидные красители, например, фтористый кальций в молочном стекле, соединения хрома и железа в стеклах зеленых, фиолетовых и т. д.

Источник: небольшие образцы поставляют заводы Цейсса в Иене.

Коллоидный натрий в каменной соли. Окраска продающейся в магазинах, специально торгующих минералами (напр., у д-ра Ми-

хаэлиса, Дрезден-Блазевиц, Schubertstrasse, или К. Дроопа, Дрезден-Плауен), голубой каменной соли, по всей вероятности, зависит от коллоидного металлического натрия. Заводы Цейсса в Йене изготавливают голубую каменную соль синтетически, путем нагревания бесцветной каменной соли с металлическим натрием (по Зидентопфу).

Б. Органические продажные коллоиды

Из большого числа органических гелей, переходящих в раствор просто при обрабатывании их подходящей дисперсионной средой, назовем следующие.

Белковые вещества и т. п.: клей, желатина, рыбий клей, сушеный альбумин белка и кровяной сыворотки, гемоглобин, казеин, растительные белки, напр., кристаллизующийся эдестин (Е. Мерк, Дармштадт; д-р Грюблер и К^о, Лейпциг).

Углеводы: агар-агар (δ -галактан), крахмал, гуммиарабик, вишневый клей, трагант, растительные слизи, каковы карраген, исландский мох, слизь семени айвы и т. д. Растворимый крахмал и декстрины, в виде переходных систем к молекулярнодисперсным растворам.

Другие органические коллоиды: мыла (в водном растворе коллоиды, в разбавленном спиртовом — молекулярнодисперсны), каучук (в виде геля и бензолосоля), целлюлоза и ее производные, как, напр., коллодий, вискоза (щелочная целлюлоза — сероуглерод в воде), растворы фильтровальной бумаги в аммиачном растворе окиси меди и концентрированном хлористом цинке, целлулоид (твердый раствор камфоры и производных клетчатки), далее, растворы смол и смоляных мыл в минеральных маслах и т. д. Танин в водном растворе, в качестве переходной системы.

Красители: типично коллоидные красители в водном растворе: ночная голубая, диаминовая голубая, иммедиаль-голубая, анилиновая голубая, щелочная голубая, индиго, индулин, красный конго, бензопурпурин.

Переходные системы, напр., конгорубин и азоголубая.

Молекулярнодисперсны в водном растворе, напр., метилвиолет, кислый фуксин С, сафранин, метиленовая синь, бриллиантовая зелень и т. д. (см. также опыт 48).

Специальные органические коллоидные препараты

Хлорофилл в водном растворе* (Chlorophyllum purum, Solutio aquosa, без каротина. Е. Мерк, Дармштадт).

Indigo colloidalis „Heyden“. Черные куски. Цвет раствора в отраженном свете черносиний; в проходящем свете — индиговосиний. Содержание индиго около 50%.

Cholesterinum colloidalе „Heyden“. Янтарножелтые пластинки. Цвет раствора в отраженном свете молочный; в проходящем свете — красноватый. Содержание холестерина около 20%.

Phenolphthaleinum colloidalе „Heyden“. Желтокоричневые блестящие пластинки. Цвет раствора в отраженном свете молочно-белый; в проходящем свете — красноватый. Содержание фенолфталина 50%.

Коллоидный деготь, Pix Abietinum colloidalis „Heyden“, темнокоричневые блестящие чешуйки. Цвет раствора в отраженном свете грязносерый; в проходящем свете — красноватосерый. Содержание дегтя около 20%. Также и др. препараты.

Дальнейший материал для демонстраций

1. Серии дисперсиондов варьирующей степени дисперсности. Как известно, новейшая коллоидная химия принимает, что

коллоидные системы по величине частиц стоят между грубодисперсными и молекулярнодисперсными и связаны с ними непрерывными переходами. Для наглядной иллюстрации такого представления удобнее всего воспроизвести серию дисперсоидов, в которой одно и то же вещество выступало бы в возможно различных степенях дисперсности. Примеры таких серий:

С е р а:

1. Большие кристаллы серы;
2. Сера в палочках (микrokристаллическая);
3. Серный цвет (микроскопические глобулиты);
4. Серное молоко (*Sulfur praecipitatum*, на самой границе грубодисперсных и коллоидных систем; взмученное в воде отчасти проходит через обыкновенную фильтровальную бумагу);
5. Коллоидная сера в водном растворе, приготовленная по опыту 11, или препарат Гейдена;
6. Раствор серы в парафиновом масле (отчасти коллоидный по И. Аманну);
7. Молекулярнодисперсный раствор серы в сероуглероде.

Хлористый натрий:

1. Каменная соль в крупных кристаллах;
2. Кристаллическая поваренная соль,
3. Молотая столовая соль;
4. Студень поваренной соли (по оп. 27);
5. NaCl-бензолосоль (по оп. 26);
6. Молекулярнодисперсный водный раствор поваренной соли.

Очень удобной серией с твердой дисперсионной средой является золото-рубиновое стекло в его трех состояниях, описанных на стр. 160: бесцветное до светложелтого (молекулярнодисперсное состояние); красное до фиолетового (коллоидное); синее, мутное, желтоватокоричневого цвета в проходящем свете (грубодисперсное).

Далее следует отметить, что по Бенедиксу и др. (см. В. Оствальд „Мир обойденных величин“, перев. с 10-го нем. изд., НХТИ, 1930, стр. 264 и след.) сталь представляет собой твердую дисперсионную среду, в которой большинство примесей (чистое железо, или феррит, карбид железа или тростит, наконец, углерод) находится в коллоидном состоянии. В других сортах нечистого железа примеси находятся как в более грубодисперсном, так и в молекулярнодисперсном состоянии; так, например, на ряду с коллоидным углеродом встречается грубодисперсный графит и молекулярнодисперсный углерод и т. д. Таким образом, серия проб железа с различной величиной частиц примесей точно так же годится для иллюстрации дисперсоидов с непрерывно изменяющейся степенью дисперсности.

2. Систематика дисперсных систем по агрегатному состоянию их фаз. Подходящими объектами для иллюстрации отдельных классов дисперсных систем являются, например, следующие:

а) жидкость + твердое¹⁾. Водные суспензии кварца, животного угля, каолина и т. д. (грубодисперсны); коллоидное золото, серебро и т. д. (суспензионные коллоиды); водный раствор поваренной соли [молекулярнодисперсен²⁾];

¹⁾ Дисперсионная среда всегда помечена первой.

²⁾ Здесь следует указать на то, что понятие агрегатного состояния, очевидно, терпит смысл, когда говорится о молекулярнодисперсных частицах.

б) жидкость + жидкость. Грубые эмульсии масел в воде, например, продажная эмульсия рыбьего жира (грубодисперсна).

I. Несольватизированные эмульсоиды; коллоидная эмульсия минерального масла в воде, приготовленная по опыту 1, или коллоидная сера — по опыту 11;

II. Сольватизированные эмульсоиды; водные растворы желатины, крахмального клейстера, бензольного раствора каучука, раствора коллодия и т. д.

Раствор спирта в воде [молекулярнодисперсный ¹⁾];

в) жидкость + газ. Пены, приготовленные взбалтыванием растворов мыла и сапонины, белка и т. д. (грубодисперсны); коллоидные пены еще мало исследованы; критические явления при сжижении газов (опалесценция); углекислая вода [молекулярнодисперсна ²⁾];

г) твердое + твердое: коагулированное золото в рубиновом стекле, грубодисперсные лигатуры металлов, многие минералы, как, например, гранит (грубодисперсен); стекла с коллоидными красителями (см. стр. 162), сталь, голубая каменная соль, дымчатый кварц и др. окрашенные минералы (коллоидно); твердые растворы в смысле Ван'т Гоффа, например, смешанные кристаллы, как квасцы, нашатырь + хлористое железо и т. д. (молекулярнодисперсны);

д) твердое + жидкость: минералы с микроскопическими жидкими включениями, например, молочный кварц; кристаллы с включением маточного раствора или окклюзированной воды (грубодисперсны); твердые системы с включениями коллоидных жидкостей до сих пор едва ли известны; в так наз. цеолитах, могущих подвергнуться обезвоживанию без потери формы, вода, вероятно, находится в высокодисперсном состоянии, но не в форме отдельных коллоидных капелек, а в виде связанной фазы; в кристаллах с кристаллизационной водой приходится принимать, по меньшей мере, молекулярные размеры частиц воды в твердой системе;

е) твердое + газ: лавы, морская пена, пемза (грубодисперсны); коллоидные системы этого характера еще до сих пор не изучались; растворы газов в твердых телах, например, раствор водорода в палладии (молекулярнодисперсный);

ж) газ + твердое: дым, например, сажа, полученная сжиганием бензола в спиртовой лампочке; пары нашатыря, полученные при вливании нескольких капель дымящей соляной кислоты и аммиака в пустую литровую колбу. Степень дисперсности этих и подобных систем весьма изменчива; однако, известно, что, например, в пламени слабо горящей бунзеновской горелки образуются продукты сгорания в коллоидных размерах (Т. Зенфтлебен);

з) газ + жидкость: туманы жидкостей, например, водяной пар, облака и тучи и т. д. „Дымящая“ соляная кислота, пожалуй, простейший пример типичного тумана.

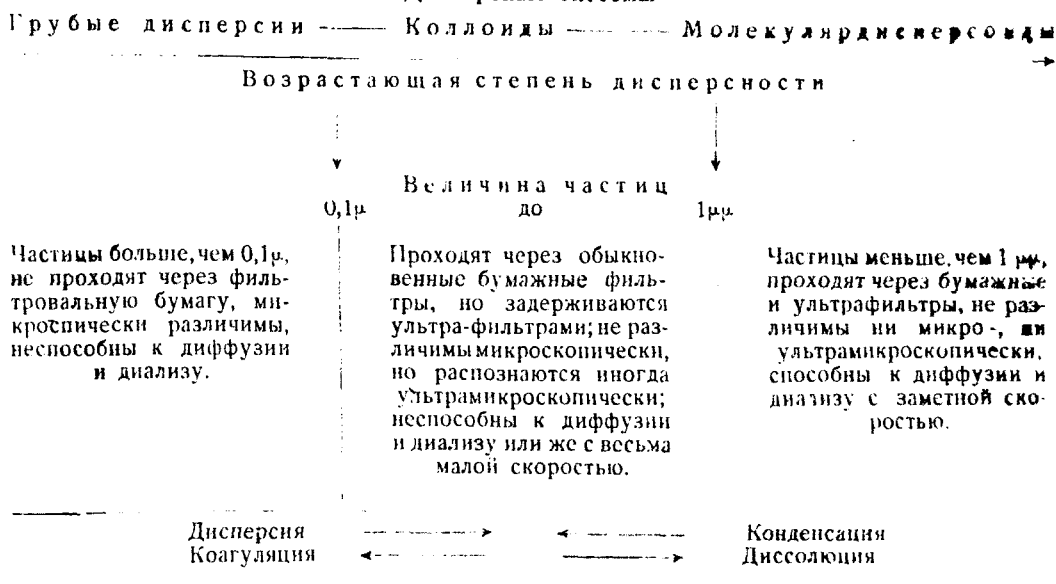
Табличный материал можно найти в учебниках. В зависимости от подхода лектора к предмету и целей, преследуемых им, он может быть весьма различным.

Часто применяется следующая таблица для обзора некоторых основных определений и основных свойств коллоидной химии:

¹⁾ См. предыдущее примечание.

²⁾ См. примечание I.

Дисперсные системы



Х. Анализ дисперсоидов

Одним из наиболее частых и важных вопросов анализа является следующий: не обладает ли данная неизвестная система (напр., какой-нибудь жидкий раствор) коллоидными свойствами, или не содержит ли она коллоидно растворенных веществ. Лишь в случае положительного ответа на этот вопрос имеет смысл обращение к коллоидно-химическим точкам зрения и методам. Для решения его следует поставить несколько возможно простых и быстро выполнимых опытов дисперсоидно-аналитического характера, напр., исследование путем диализа, диффузии, ультрафильтрации, ультрамикроскопии и т. д. Даем схему более или менее систематического хода анализа такого рода:

А. Общее определение степени дисперсности

1. Вещество химическим анализом признано однородным.

- | | |
|---|----------------------|
| 1. По оп. 77, 78 и 86 оптически однородные жидкости, гилотропно превратимы без остатка, определенные температуры кипения и замерзания, нормальная молекулярная поверхностная энергия и т. д. | Нормальные жидкости. |
| 2. Физические смеси веществ одинакового аналитического состава, но с разными физико-химическими свойствами, каковы температуры плавления и кипения, удельный вес, растворимость и т. д., смеси изомерных, полимерных, аллотропических веществ, сильно ассоциированных жидкостей и т. д. | |

II. Вещество химическим анализом признано неоднородным. При попытке гилотропного превращения (выпаривание, перегонка, замораживание) обнаружены две или больше составных частей различного химико-аналитического состава.

- | | |
|--|----------------------------------|
| 1. По оп. 77, 78 и 86 оптически однородно. Хорошо диффундирует по оп. 48, способно к диализу по оп. 52, 53 и 54. | Молекулярно-дисперсные растворы. |
|--|----------------------------------|

2. Оптически (после микроскопического исследования) неоднородные жидкости.

- | | |
|---|--|
| <p>а) Макроскопически и микроскопически неоднородны, составные части разделяются фильтрованием через обыкновенные фильтры, легко отстаиваются, напр., при помощи легкого центрифугирования, самопроизвольный отстой обычно легко взмучивается.</p> | <p>Грубые дисперсии (суспензии и эмульсии).</p> |
| <p>б) Макроскопически часто мутные, опалесцирующие (оп. 92) жидкости, положительная реакция Тиндаля (оп. 77 и 78, последний — для отличия от флюоресценции). Неспособны, или же лишь в малой степени способны к диффузии (оп. 48), неспособны к диализу по оп. 52, 53 или 54.</p> | <p>Коллоидные растворы.</p> |

Б. Специальный коллоидный анализ

- | | |
|--|--|
| <p>1. Внутреннее трение немногим больше, чем у дисперсионной среды (стр. 49 и след.), легко коагулируют при добавлении электролитов (оп. 153—158). Самопроизвольно ультрафильтруются (оп. 57 и след.).</p> | <p>Суспензоиды.</p> |
| <p>2. Внутреннее трение больше, чем у дисперсионной среды, труднее коагулируют при добавлении нейтральных солей. Разлагаются при самопроизвольной ультрафильтрации (оп. 57 и след.). Ультрамикроскопически, по большей части, различимы.</p> | <p>Несольватизированные эмульсоиды.</p> |
| <p>3. Внутреннее трение значительно больше, чем у дисперсионной среды, в особенности даже при малых концентрациях; большой температурный коэффициент вязкости (оп. 70). Трудно коагулируются средними солями, т. е. лишь большими количествами их, иногда даже только при насыщении (оп. 162). Дисперсионная среда и дисперсная фаза не вполне разделимы самопроизвольной ультрафильтрацией. Ультрамикроскопически отдельные частицы неразличимы, дают только конус Тиндаля.</p> | <p>Сольватизированные эмульсоиды.</p> |

Таблица нормальных растворов,

упоминавшихся в настоящем руководстве

Приводимые в таблице концентрации (г на литры и т. д.) относятся к солям уже с кристаллизационной водой в указываемых соотношениях. Например, молярный раствор BaCl_2 содержит в литре 208,3 г безводной соли; но так как обычная продажная соль имеет 2 молекулы кристаллизационной воды, то соответственно нижеследующей таблице следует отвешивать 244,3 г и растворять в 1 л воды и т. д. Цифры в скобках означают, что данный молярный или нормальный раствор не может быть приготовлен вследствие слишком малой растворимости, что можно также вывести из графы 3. Приводимые данные для насыщенных растворов относятся, если нет оговорок, к комнатной температуре (15°). Здесь цифры также относятся к препарату с кристаллизационной водой. Рекомендуются, если возможно, заготавливать себе 2-молярные растворы и иметь их в запасе.

Вещество	Молярный раствор г/л	Нормальный раствор г/л	Насыщен- ный раствор г/100 г раствора
AgNO ₃	169,9	169,9	64,9
AlCl ₃	133,5	44,5	41,1
Al ₂ (SO ₄) ₃ + 18H ₂ O	666,7	111,1	50,4
BaCl ₂ + 2H ₂ O	244,3	122,2	31,0
CaCl ₂	111,0	55,5	41,0
CaCl ₂ + 6H ₂ O	219,1	109,6	80,9
CaSO ₄	(136,1	68,1)	0,20
CaSO ₄ + 2H ₂ O	(172,2	86,1)	0,25
CdSO ₄ + 8/8 H ₂ O	256,5	128,3	92,6
CuCl ₂	134,5	67,2	43,0
CuSO ₄ + 5H ₂ O	249,7	124,9	25,3
FeCl ₂ + 4H ₂ O	198,8	99,4	63,1
FeCl ₃	162,2	54,1	46,4
FeCl ₃ + 6H ₂ O	270,3	90,1	77,3
FeSO ₄ + 7H ₂ O	278,0	139,0	35,4
Мочевина, CO(NH ₂) ₂	60,1	—	42,0
Лимонная кислота, H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + H ₂ O	210,1	70,0	64,8
HgCl ₂	(271,5	135,8)	6,54
Hg(CN) ₂	(252,6	126,3)	7,4
KAl(SO ₄) ₂ + 12H ₂ O	(474,5	118,8)	8,75
KBr	119,0	119,0	38,9
KCN	65,1	65,1	—
KCNS	97,2	97,2	67,5
K ₂ CO ₃	138,2	69,1	52,5
KCl	74,6	74,6	24,4
KClO ₃	(122,6	122,6)	5,79
K ₂ C ₆ H ₅ O ₇ + H ₂ O (лимоннокислый)	324,3	108,1	64,7 (30°)
K ₄ Fe(CN) ₆ + 3H ₂ O	(422,6)	105,7	20,6
KJ	166,0	166,0	58,4
KNO ₃	101,1	101,1	20,7
K ₂ SO ₄	(174,3)	87,1	9,25
Li ₂ SO ₄	109,9	55,0	25,7
MgCl ₂	95,2	47,6	35,1
MgCl ₂ + 6H ₂ O	203,3	101,7	75,1
MgSO ₄ + 7H ₂ O	246,5	123,2	51,0
NH ₄ CNS	76,1	76,1	60,7
NH ₄ Cl	53,5	53,5	26,0
(NH ₄) ₂ SO ₄	132,1	66,1	42,6
NaCl	58,5	58,5	26,4
NaC ₇ H ₅ O ₈ (салициловокислый)	160,0	160,0	52 (при 20°)
Na ₂ SO ₄	142,1	71,0	11,7
Na ₂ S ₂ O ₃ + 5H ₂ O	248	124	62
Na ₂ SO ₄ + 10H ₂ O	322,2	161,1	26,5
Щавелевая кислота, C ₂ H ₂ O ₄ + 2H ₂ O	(126,06)	63,03	10,2
Уксуснокислый Pb + 3H ₂ O	379,3	189,7	ок. 30
PbCl ₂	(278,1	139,1)	0,9
Pb(NO ₃) ₂	331,2	165,6	33,5
ZnSO ₄ + 7H ₂ O	287,5	143,8	60,0

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие к первому изданию	3
„ к четвертому изданию	4

I. Приготовление коллоидных растворов 6—19

- А. Методы конденсации. Конденсация путем понижения растворимости — 6. Конденсация путем химических методов осаждения. Элементы в коллоидном состоянии — 6. Коллоидное золото — 6. Коллоидное серебро — 8. Коллоидная сера — 8. Коллоидные сернистые металлы — 9. Гидрозоли хлоридов и цианидов — 10. Гидрозоли окисей и гидратов окисей — 10. Коллоидные растворы солей щелочных и щелочно-земельных металлов — 12.
- Б. Дисперсионные методы. Образование коллоидного раствора механической дисперсией — 13. Химические методы дисперсии — 13. а) Химическая дисперсия путем вымывания — 14. б) Химическая дисперсия путем пептизации — 15. Электрические методы дисперсии — 16. Иллюстрации к теории образования коллоидных растворов — 17. Стойкость и молекулярная растворимость коллоидных систем — 18. Образование коллоидных растворов в присутствии защитных коллоидов — 18.

II. Диффузия, диализ, ультрафильтрация 19—26

Д и ф ф у з и я — 19. Д и а л и з — 20. Ф и л ь т р а ц и я — 23. У л ь т р а ф и л ь т р а ц и я — 23.

III. Поверхностное натяжение и внутреннее трение 26—36

П о в е р х н о с т н о е н а т я ж е н и е — 26. В н у т р е н н е е т р е н и е — 28. Вискозиметрические опыты с растворами желатины — 29. Вискозиметрия изменений физического состояния — 32.

IV. Оптические свойства 36—59

О п т и ч е с к а я н е о д н о р о д н о с т ь — 36. Я в л е н и я п о м у т н е н и я в сольватизированных коллоидах — 38. У л ь т р а м и к р о с к о п и я — 40. Ультрамикроскопия изменений состояния — 43. Вращение плоскости поляризации коллоидными растворами — 44. Цвета коллоидных растворов — 45. Цвета „бесцветных коллоидов“ — 46. Цвета коллоидных металлов — 47.

V. Электрические свойства 50—56

VI. Опыты со студнями 57—75

- А. Желатинирование — 57.
 Б. Набухание — 61.
 В. Синерезис — 68.
 Г. Реакции осаждения в студнях и родственные явления — 70.

VII. Адсорбция 75—83

- А. Адсорбция на поверхности раздела жидкости и твердого тела — 76.
 Б. Адсорбция на поверхности раздела двух жидкостей — 81.
 В. Адсорбция на поверхности раздела жидкости и газа — 82.

VIII. Коагуляция, пептизация и другие родственные явления . . 83—105

- А. Коагуляция суспензионных коллоидов — 85. Обратимость коагуляции суспензионных — 93.
- Б. Коагуляция эмульсионных коллоидов — 94. Коагуляция электролитами гемоглобина — 96. Коагуляция щелочного гемоглобина — 96. Коагуляция кислого гемоглобина — 96. Свертывание диализованного яичного белка при нагревании — 99.
- В. Взаимное влияние коллоидных растворов — 100. I. Взаимная коагуляция двух коллоидов — 100. II. Защитные коллоиды — 102.
- Г. Пептизация и диссолюция. — 104.

IX. Продажные коллоиды и прочий материал для демонстраций 105—115

- А. Неорганические продажные коллоиды — 106. Коллоидные металлы — 106. Другие элементы — 108. Коллоидные соединения — 109. Неорганические коллоиды в твердой дисперсионной среде — 111.
- Б. Органические продажные коллоиды — 112. Специальные органические коллоидные препараты — 112. Дальнейший материал для демонстраций — 112.

X. Анализ дисперсоидов 115—116

- А. Общее определение степени дисперсности — 115.
- Б. Специальный коллоидный анализ — 116.

Таблица нормальных растворов, упоминавшихся в настоящем руководстве — 116. 116